

Prevención y control integrados de la contaminación (IPPC).

Documento de referencia de Mejores Técnicas Disponibles
en la Industria Química Orgánica de gran Volumen de Producción (LVOC)

Documento BREF



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE
Y MEDIO RURAL Y MARINO



Comisión Europea

Prevención y control integrados de la contaminación (IPPC)

Documento de referencia
sobre Mejores Técnicas Disponibles
en la Industria Química Orgánica de Gran Volumen
de Producción (LVOC)

Documento BREF



Comisión Europea

2008

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Versión: Febrero 2003

Traducción al español realizada por el
Ministerio de Medio Ambiente

Edita: Centro de Publicaciones
Secretaría General técnica
Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino ©

ISBN: 978-84-8320-434-4
NIPO: 310-08-034-8
NIPO INTERNET: 310-08-035-3

Depósito Legal: M. 12.344-2008
Maquetación: ARTEGRAF, S.A.

NOTA INTRODUCTORIA

El 1 de julio de 2002 se aprobó la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, que incorpora a nuestro ordenamiento jurídico la Directiva 96/61/CE.

La ley exige un enfoque integrado de la industria en su entorno y el conocimiento por parte de todos los implicados -industria, autoridades competentes y público en general de las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs), con el fin de reflejar todos estos aspectos en la Autorización Ambiental Integrada que otorgan las CC.AA.

Se establece, en el marco de la Unión Europea, un intercambio de información entre los Estados miembros y las industrias para la elección de estas MTDs que deben servir de referencia común para los Estados miembros a la hora de establecer el objetivo tecnológico de aplicación a las diferentes actividades.

A tal efecto, la Comisión Europea a través de la Oficina Europea de IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau), ha organizado una serie de grupos de trabajo técnico que, por epígrafes y actividades, proponen a la Comisión Europea los Documentos de Referencia Europeos de las Mejores Técnicas Disponibles (BREFs).

Los BREF informarán a las autoridades competentes sobre qué es técnica y económicamente viable para cada sector industrial, en orden a mejorar sus actuaciones medioambientales y, consecuentemente, lograr la mejora del medio ambiente en su conjunto.

El Grupo de Trabajo correspondiente a la Industria de Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción (LVOC) comenzó sus trabajos en el año 1999 y el documento final fue aprobado por la Comisión en febrero de 2003: *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*. Está disponible en versión española en la página web del Registro EPER-España (www.eper-es.com) y en versión inglesa, en la web de la Oficina Europea de IPPC (<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>), así como en la de la Comisión Europea (<http://europa.eu.int/comm/environment/pubs/industry.htm>).

El Ministerio de Medio Ambiente ha asumido la tarea, de acuerdo con los mandatos de la Directiva IPPC y de la Ley 16/2002, de llevar a cabo un correcto intercambio de información en materia de Mejores Técnicas Disponibles; este documento, en cumplimiento de las exigencias legales, obedece a una serie de traducciones emprendidas por el Ministerio de Medio Ambiente sobre documentos BREF europeos.

Se pretende dar un paso más en la adecuación progresiva de la industria española a los principios de la Ley 16/2002, cuya aplicación efectiva debe conducir a una mejora del comportamiento ambiental de las instalaciones afectadas, que las haga plenamente respetuosas con el medio ambiente.

RESUMEN EJECUTIVO

El BREF (Documento de referencia sobre Mejores Técnicas Disponibles) sobre Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción (LVOC = Large Volume Organic Compounds) refleja un intercambio de información realizado bajo el Artículo 16 (2) de la Directiva Consejo 96/61/CE. Este Resumen Ejecutivo - que está previsto para ser leído en conjunción tanto con la introducción estándar a los capítulos sobre MTD como con las explicaciones de objetivos, uso y condiciones legales del Prefacio del BREF - describe las conclusiones principales, las conclusiones principales sobre MTD y los niveles asociados de emisiones y consumos. Puede leerse y entenderse como un documento independiente pero, al ser un resumen, no presenta todas las complejidades del texto completo del BREF. Por lo tanto, no debe ser usado en sustitución del texto completo del BREF como instrumento en la toma de decisiones sobre MTD.

Ambito y organización del documento: A los efectos del intercambio de información sobre MTD, la industria química orgánica ha sido dividida en los sectores de "Compuestos Orgánicos de Gran Volumen", "Polímeros" y "Compuestos de Química Fina". La directiva de IPPC no usa el término "Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción", por lo que no es de ayuda en su definición. La interpretación del Grupo de Trabajo, sin embargo, es que cubre las actividades de las secciones 4.1(a) a 4.1(g) del Anexo 1 a la Directiva con un volumen de producción de más de 100 kt/año. En Europa, aproximadamente 90 productos químicos orgánicos cumplen estos criterios. No ha sido posible realizar un intercambio de información detallado sobre cada proceso de LVOC, ya que el ámbito del sector de LVOC es demasiado grande. El BREF contiene por lo tanto una mezcla de información genérica y detallada sobre procesos de LVOC:

- **Información genérica:** Los procesos aplicados a los LVOC se describen tanto en términos de los procesos, operaciones e infraestructuras individuales ampliamente usados (Capítulo 2), como mediante breves descripciones de los procesos principales de LVOC (Capítulo 3). El Capítulo 4 indica los orígenes genéricos y la posible composición de las emisiones de LVOC, y el Capítulo 5 describe las técnicas disponibles de prevención y control de las emisiones. El Capítulo 6 concluye identificando las técnicas que se consideran MTD genéricas para el sector de LVOC en su conjunto.
- **Información detallada:** El sector de LVOC ha sido dividido en ocho subsectores (basándose en su química funcional) y, de estos, se han seleccionado "procesos ilustrativos" para mostrar el uso de las MTD. Los siete procesos ilustrativos se caracterizan por su gran importancia industrial, aspectos ambientales significativos y utilización en una serie de plantas europeas. No hay procesos ilustrativos para los subsectores de LVOC que cubren el azufre, el fósforo y los compuestos organometálicos, pero para otros subsectores son:

Subsector	Proceso ilustrativo
Olefinas bajas	Olefinas bajas (por el proceso de cracking) – Capítulo 7
Compuestos aromáticos	Compuestos aromáticos de benceno / tolueno / xileno (BTX) Capítulo 8
Compuestos oxigenados	Oxido de etileno y etilenglicoles – Capítulo 9 Formaldehído – Capítulo 10
Compuestos nitrogenados	Acrilonitrilo – Capítulo 11 Diisocianato de tolueno – Capítulo 13
Compuestos halogenados	Dicloruro de etileno (EDC) y Cloruro de vinilo monómero (VCM) – Capítulo 12

También puede encontrarse información valiosa sobre procesos de LVOC en otros BREF. De importancia particular son los "BREF horizontales" (especialmente los de sistemas comunes de tratamiento / gestión de aguas y gases residuales en la industria química, y de sistemas de almacenaje y refrigeración Industrial) y los BREF verticales para procesos relacionados (especialmente Grandes Plantas de Combustión).

Información general (Capítulo 1)

El sector de LVOC abarca una amplia gama de sustancias químicas y procesos. En términos muy simplificados puede describirse como la toma de productos de refinería y su transformación, mediante una combinación compleja de operaciones físicas y químicas, en una variedad de productos químicos "de base" o "de gran volumen", normalmente en plantas de operación continua. Los productos de LVOC se venden por lo general por sus especificaciones químicas más que por su marca, ya que raramente son productos de consumo por sí mismos. Los productos de LVOC se utilizan más comúnmente en grandes

cantidades grandes como materias primas en la síntesis ulterior de productos químicos de mayor valor (ej. disolventes, plásticos, medicamentos).

Los procesos de LVOC por lo general se realizan en grandes instalaciones de producción sumamente integradas que confieren las ventajas de flexibilidad de proceso, optimización de energía, reutilización de subproductos y economía de escala. Las cifras de producción europeas están dominadas por un número relativamente pequeño de sustancias químicas fabricadas por empresas grandes. Alemania es el mayor productor de Europa, pero hay industrias bien establecidas de LVOC en Holanda, Francia, Reino Unido, Italia, España y Bélgica.

La producción de LVOC tiene una importancia económica significativa en Europa. En 1995 la Unión Europea era un exportador de productos químicos de base, siendo los EE.UU. y países de la AELC los destinatarios principales. El mercado para compuestos químicos de gran volumen es muy competitivo, y el coste de producción desempeña una parte muy grande, y la cuota de mercado se considera a menudo en términos globales. La rentabilidad de la industria europea de LVOC es tradicionalmente muy cíclica. Esto se ve acentuado por elevados gastos de inversión y plazos de entrega largos para la instalación de nuevas tecnologías. Como consiguiente, las reducciones en los costes de fabricación tienden a ser progresivas y muchas instalaciones son relativamente antiguas. La industria de LVOC tiene también un consumo muy intensivo de energía, y la rentabilidad suele estar unida a los precios de petróleo.

Los años 90 vieron una mayor demanda de productos y una tendencia de las principales compañías químicas a crear alianzas estratégicas y empresas conjuntas. Esto ha racionalizado la investigación, la producción y el acceso a mercados, y ha aumentado la rentabilidad. El empleo en el sector de productos químicos sigue disminuyendo y se ha reducido en un 23 % en el período de diez años desde 1985 hasta 1995. En 1998, un total de 1,6 millones de personas trabajaban en el sector de productos químicos de la Unión Europea.

Proceso de producción genérico de LVOC (Capítulo 2)

Aunque los procesos para la producción de LVOC son sumamente diversos y complejos, normalmente se componen de una combinación de actividades y equipos más simples que están basados en principios científicos y técnicos similares. El Capítulo 2 describe cómo se combinan y modifican los procesos unitarios, las operaciones unitarias, la infraestructura de la planta, el control de energía y los sistemas de gestión para crear una secuencia de producción para el producto de LVOC deseado. La mayor parte de procesos de LVOC pueden ser descritos en términos de cinco pasos distintos, a saber: suministro de materia prima / preparación, síntesis, separación / refino del producto, manipulación / almacenaje del producto, y eliminación de las emisiones.

Procesos y técnicas genéricos aplicados (Capítulo 3)

Dado que la gran mayoría de procesos de producción de LVOC no se ha beneficiado de un intercambio detallado de información, el Capítulo 3 ofrece descripciones muy breves (concisas) de unos 65 procesos de LVOC importantes. Las descripciones se limitan a una breve descripción del proceso, sus emisiones significativas, y las técnicas particulares para la prevención / control de la contaminación. Dado que las descripciones pretenden dar una descripción inicial del proceso, no describen necesariamente todas las vías de producción, y puede ser necesaria información adicional para alcanzar una decisión sobre MTD.

Emisiones genéricas de los procesos de LVOC (Capítulo 4)

Los niveles de consumos y emisiones son muy específicos de cada proceso y son difíciles de definir y cuantificar sin un estudio detallado. Estos estudios se han emprendido para los procesos ilustrativos, pero, para otros procesos de LVOC, el Capítulo 4 da indicadores genéricos de posibles contaminantes y sus orígenes. Las causas más importantes de emisiones de proceso son [InfoMil, 2000 #83]:

- Los contaminantes de las materias primas pueden pasar por el proceso sin alterarse y salir como residuos.
- El proceso puede usar aire como oxidante, y esto crea un gas residual que requiere ventilación.
- Las reacciones del proceso pueden dar agua u otros subproductos que requieren separación del producto.
- Los agentes auxiliares pueden ser introducidos en el proceso y no totalmente recuperados.
- Posibles materias de entrada sin reaccionar que no puedan ser económicamente recuperadas o reutilizadas.

El carácter exacto y la magnitud de las emisiones dependerán de factores como: edad de planta; composición de las materias primas; tipo de producto; naturaleza de los productos intermedios; uso de materiales auxiliares; condiciones de proceso; grado de prevención de las emisiones en el proceso; técnica de tratamiento postproducción (end of pipe); y el escenario operativo (es decir, rutina, no rutina,

emergencia). Es también importante entender la importancia ambiental real de factores como: definición de los límites de la planta; grado de integración de proceso; definición de base de emisiones; técnicas de medición; definición de residuo; y ubicación de la planta.

Técnicas genéricas a considerar en la determinación de las MTD (Capítulo 5)

El Capítulo 5 proporciona una descripción de técnicas genéricas para la prevención y control de las emisiones del proceso de LVOC. Muchas de las técnicas se describen también en BREF horizontales relevantes. Los procesos de LVOC por lo general consiguen la protección del medio ambiente usando una combinación de técnicas de desarrollo y diseño del proceso, diseño de planta, técnicas integradas en el proceso y técnicas de postproducción. El Capítulo 5 describe estas técnicas en términos de sistemas de gestión, prevención de contaminación y control de contaminación (para atmósfera, agua y residuos).

Sistemas de gestión. Los sistemas de gestión se considera que tienen un papel central en la reducción al mínimo del impacto ambiental de los procesos de LVOC. El mejor comportamiento ambiental se consigue por lo general mediante la instalación de la mejor tecnología y su operación en el modo más eficaz y eficiente. No hay ningún Sistema de Gestión Ambiental (SGA) definitivo, pero su fortaleza es mayor cuando son parte inherente de la gestión y operación de un proceso de LVOC. El SGA típicamente aborda aspectos de estructura organizativa, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos para desarrollo, realización, consecución, revisión y monitorización de la política ambiental [InfoMil, 2000 #83].

Prevención de la contaminación. La IPPC presupone el uso de técnicas preventivas antes de cualquier consideración de técnicas de control de postproducción. Hay muchas técnicas de prevención de contaminación que pueden ser aplicadas a procesos de LVOC, y la Sección 5.2 las describe en términos de iniciativas de reducción en origen (prevención de residuos derivados de modificaciones en productos, materias de entrada, equipo y procedimientos), reciclaje y minimización de residuos.

Control de contaminantes atmosféricos. Los principales contaminantes atmosféricos de los procesos de LVOC son Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), pero también las emisiones de gases de combustión, gases ácidos y partículas pueden ser significativas. Las unidades de tratamiento de gases residuales están expresamente diseñadas para una cierta composición de gases residuales y pueden no ofrecer tratamiento para todos los contaminantes. Se presta atención especial a la emisión de componentes tóxicos / peligrosos. La Sección 5.3 describe técnicas para el control de grupos genéricos de contaminantes atmosféricos.

Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los COV provienen típicamente de las ventilaciones del proceso, el almacenaje / transferencia de líquidos y gases, fuentes fugitivas y ventilaciones intermitentes. La eficacia y los costes de la prevención y control de COV dependerán de las especies de COV, así como de su concentración, caudal, fuente y nivel de emisión objetivo. Los recursos suelen concentrarse en las ventilaciones de proceso de elevado caudal y alta concentración, pero hay que tener en cuenta asimismo el impacto acumulativo de las emisiones difusas de baja concentración, especialmente a medida que las fuentes puntuales son cada vez objeto de mayor control.

Los COV de ventilaciones de proceso, cuando es posible, se reutilizan dentro del proceso, pero esto depende de factores tales como la composición de los COV, las restricciones a la reutilización y el valor de los COV. La siguiente alternativa es recuperar el contenido calorífico de los COV utilizándolos como combustible y, si no, puede ser necesaria su eliminación. Puede ser necesaria una combinación de técnicas, por ejemplo: pretratamiento (para eliminar humedad y partículas); concentración de una corriente diluida de gas; eliminación primaria para reducir concentraciones altas, y por último limpieza para conseguir los niveles de emisión deseados. En términos generales, la condensación, la absorción y la adsorción ofrecen oportunidades de captura y recuperación de COV, mientras que las técnicas de oxidación implican la destrucción de los COV.

Los COV de emisiones fugitivas son causados por fugas de vapor del equipo a consecuencia de la pérdida gradual de la hermeticidad proyectada. Las fuentes genéricas pueden ser las empaquetaduras de válvulas / válvulas de control, bridas / conexiones, extremos abiertos, válvulas de seguridad, juntas de bombas / compresores, bocas de inspección del equipo y puntos de muestreo. Aunque las pérdidas fugitivas de los equipos individuales son en general pequeñas, hay tantas partes en una planta típica de LVOC que la pérdida total de COV puede ser muy significativa. En muchos casos, el uso de equipo de mayor calidad puede causar reducciones significativas de las emisiones fugitivas. Esto no aumenta generalmente los costes de inversión en plantas nuevas, pero puede ser significativo en plantas existentes, por lo que el control se basa más en procedimientos de Detección y Reparación de Fugas (LDAR). Los factores generales que se aplican a todo el equipo son:

- Minimización del número de válvulas, válvulas de control y bridas, consecuente con la operatividad segura de la planta y las necesidades de mantenimiento.
- Mejora del acceso a los componentes que puedan tener fugas para permitir su mantenimiento eficaz;
- Las pérdidas por fugas son difíciles de determinar y un programa de monitorización es un buen punto de partida para llegar a comprender bien las emisiones y las causas. Esto puede ser la base de un plan de acción;
- La eliminación eficaz de las pérdidas por fugas depende mucho tanto de las mejoras técnicas como de aspectos de dirección, ya que la motivación del personal es un factor importante;
- Los programas de eliminación pueden reducir las pérdidas no eliminadas (calculadas según factores de emisión medios de la EPA estadounidense) en un 80 - 95 %;
- Debe prestarse especial atención a objetivos a largo plazo;
- La mayoría de emisiones fugitivas son calculadas y no monitorizadas, y no todos los formatos de cálculo son comparables. Los factores de emisión medios son generalmente mayores que los valores medidos.

Las *unidades de combustión* (hornos de proceso, calderas de vapor y turbinas de gas) producen emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas. Las emisiones de óxidos de nitrógeno se reducen generalmente mediante modificaciones de la combustión que reducen las temperaturas y por tanto la formación de NO_x térmico. Las técnicas incluyen quemadores bajos en NO_x, recirculación de gases de combustión, y precalentamiento reducido. Los óxidos de nitrógeno pueden ser también eliminados después de haberse formado mediante la reducción a nitrógeno por Reducción No Catalítica Selectiva (RNCS) o Reducción Catalítica Selectiva (RCS).

Control de contaminantes del agua. Los contaminantes principales del agua de los procesos de LVOC son mezclas de petróleo / compuestos orgánicos biodegradables, compuestos orgánicos recalcitrantes, compuestos orgánicos volátiles, metales pesados, efluentes ácidos / alcalinos, sólidos en suspensión y calor. En plantas existentes, la opción de técnicas de control puede restringirse a medidas de control integradas en proceso (en planta), tratamiento en planta de corrientes individuales separadas y tratamiento de postproducción (end of pipe). Las nuevas plantas pueden proporcionar mejores oportunidades de mejorar el comportamiento ambiental mediante el uso de tecnologías alternativas para evitar la producción de aguas residuales.

La mayoría de los componentes de las aguas residuales de los procesos de LVOC son biodegradables y suelen tratarse biológicamente en plantas centralizadas de tratamiento de aguas residuales. Esto depende de si primero se trata o recupera alguna corriente de agua residual que contenga metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables mediante, por ejemplo, oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (por vapor), hidrólisis (para mejorar la biodegradabilidad) o pretratamiento anaerobio.

Control de residuos. Los residuos son muy específicos del proceso, pero los contaminantes claves pueden derivarse del conocimiento del proceso, materiales de construcción, mecanismos de corrosión / erosión y materiales de mantenimiento. Las auditorías de residuos se utilizan para reunir información sobre el origen, composición, cantidad y variabilidad de todos los residuos. La prevención de residuos implica típicamente la prevención de la producción del residuo en su origen, la reducción al mínimo de su producción y el reciclaje de cualquier residuo generado. La opción de la técnica de tratamiento es muy específica del proceso y el tipo de residuos producidos y se suele subcontratar a empresas especializadas. Los catalizadores están a menudo basados en metales caros y son regenerados. Al final de su vida, los metales se recuperan, y el soporte inerte es desechado en vertedero. Los medios de purificación (ej. carbón activado, tamices moleculares, medios de filtrado, desecantes y resinas de intercambio iónico) son regenerados si es posible, pero también pueden desecharse en vertedero o mediante incineración (en condiciones apropiadas). Los residuos orgánicos pesados de las columnas de destilación y lodos de recipientes etc. pueden ser usados como material de alimentación para otros procesos, o como combustible (para aprovechar el valor calorífico) o ser incinerados (en condiciones apropiadas). Los reactivos consumidos (ej. disolventes orgánicos) que no pueden ser recuperados o usados como combustible son normalmente incinerados (en condiciones apropiadas).

Las *emisiones de calor* pueden reducirse mediante técnicas 'de hardware' (ej. combinación de calor y energía eléctrica, adaptaciones de proceso, intercambio de calor, aislamiento térmico). Los sistemas de gestión (ej. atribución de costes de energía a las unidades de proceso, informes internos de consumo / eficacia de energía, pruebas de referencia externa, auditorías energéticas) se utilizan para identificar las áreas donde el hardware es mejor empleado.

Las técnicas para reducir *vibraciones* incluyen: selección de equipo con vibración intrínsecamente baja, montajes antivibración, desconexión de las fuentes de vibración de sus alrededores y consideración en la etapa de diseño de la proximidad de receptores potenciales.

El *ruido* puede provenir de equipos como compresores, bombas, antorchas y ventilaciones de vapor. Las técnicas incluyen: la prevención de ruido mediante una construcción adecuada, amortiguadores acústicos, cabinas de control de ruido / encapsulado de las fuentes de ruido, disposición de las naves para la reducción del ruido, y consideración en la etapa de diseño de la proximidad a receptores potenciales.

Pueden usarse diversas *herramientas de evaluación* para seleccionar las técnicas de prevención de emisiones más apropiadas y técnicas de control para procesos de LVOC. Entre estos instrumentos de evaluación se incluyen análisis de riesgo y modelos de dispersión, métodos de análisis en cadena, instrumentos de planificación, métodos de análisis económico y métodos de ponderación ambiental.

MTD genéricas (Capítulo 6)

Las partes componentes de las MTD Genéricas se describen en términos de sistemas de gestión, prevención / minimización de la contaminación, control de contaminantes atmosféricos, control de contaminantes del agua y control de desechos y residuos. Las MTD genéricas se aplican al sector de LVOC en su conjunto, sin tener en cuenta el proceso o producto. Sin embargo, las MTD para un proceso de LVOC particular se determinan considerando los tres niveles de MTD en el orden siguiente de preferencia:

1. MTD específicas para el proceso (si existen)
2. MTD Genéricas para LVOC; y por último
3. Cualquier MTD Horizontal relevante (especialmente de los BREF sobre gestión y tratamiento, almacenaje y manipulación de aguas y gases residuales, refrigeración industrial, y monitorización).

Sistemas de gestión: Los sistemas de gestión eficaces y eficientes son muy importantes para la consecución de un buen comportamiento ambiental. La MTD para sistemas de gestión ambiental es una combinación apropiada o selección de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Una estrategia ambiental y un compromiso de seguir la estrategia.
- Estructuras organizativas para integrar aspectos ambientales en la toma de decisiones.
- Procedimientos escritos o prácticas para todos los aspectos ambientalmente importantes de diseño de planta, operación, mantenimiento, montaje y desmantelamiento.
- Sistemas de auditoría interna para examinar la aplicación de políticas ambientales y verificar el cumplimiento de los procedimientos, normas y requisitos legales.
- Prácticas contables que tengan en cuenta la totalidad de costes de materias primas y residuos.
- Planificación financiera y técnica a largo plazo para inversiones medioambientales.
- Sistemas de control (hardware / software) para el proceso principal y equipo de control de contaminación para asegurar una operación estable, un alto rendimiento y un buen comportamiento ambiental en todos los modos operativos.
- Sistemas para asegurar la conciencia y formación ambiental de los operarios.
- Estrategias de inspección y mantenimiento para optimizar el funcionamiento del proceso.
- Procedimientos de respuesta definidos a episodios anormales.
- Ejercicios continuos de minimización de residuos.

Prevención y minimización de la contaminación: La selección de MTD para procesos de LVOC, para todos los medios, es tener en consideración las técnicas según la jerarquía:

- a) eliminar las emisiones de todas las corrientes de residuos (gaseosos, acuosos y sólidos) mediante el desarrollo y diseño del proceso, en particular mediante pasos de reacción de alta selectividad y catalizadores apropiados.
- b) reducir las corrientes residuales en origen mediante cambios integrados en el proceso en materias primas, equipos y procedimientos.
- c) reciclar las corrientes residuales mediante reutilización directa o recuperación / reutilización.
- d) recuperar cualquier recurso valioso de las corrientes residuales.
- e) tratar y desechar las corrientes residuales mediante técnicas de postproducción (end of pipe).

La MTD para el diseño de nuevos procesos de LVOC, y para las modificaciones importantes de procesos existentes es la selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

- Realizar las reacciones químicas y procesos de separación de forma continua, en equipos cerrados.
- Someter las corrientes de purga continua de los vasos de proceso a la jerarquía de: reutilización, recuperación, combustión en equipo con control de contaminación, y combustión en equipo no específico.
- Minimizar el consumo de energía y maximizar la recuperación de energía.
- Uso de compuestos con presión de vapor baja o muy baja.
- Dar consideración a los principios de la "química verde".

La MTD para la prevención y control de **emisiones fugitivas** es la selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Un programa formal de Detección y Reparación de Fugas (LDAR = Leak Detection and Repair) concentrado en los puntos de fugas en conducciones y equipos que proporcionen una mayor reducción de emisión por unidad de gasto.
- Reparar las fugas en conducciones y equipos por fases, realizando reparaciones inmediatas menores (a menos que esto sea imposible) en puntos con pérdidas por encima de un cierto umbral bajo y, si las fugas están por encima de un cierto umbral más alto, realizar una reparación puntual intensiva. El umbral exacto de fuga en el cual se realizarán las reparaciones dependerá de la situación de la planta y del tipo de reparación requerida.
- Sustituir el equipo existente por equipo de superiores características para fugas grandes que no puedan controladas de otro modo.
- Construir nuevas instalaciones con especificaciones más estrictas para emisiones fugitivas.
- El siguiente equipo de alto rendimiento, o equipos igualmente eficaces:
 - **Válvulas:** válvulas de bajo nivel de fugas con doble guarnición. Juntas de fuelle para aplicaciones de riesgo elevado.
 - **Bombas:** sellos dobles con barrera de líquido o gas, o bombas sin sellos.
 - **Compresores y bombas neumáticas:** sellos dobles con barrera de líquido o gas, o compresores sin sellos, o tecnología de sellos simples con niveles de emisión equivalentes.
 - **Bridas:** Minimizar su uso, utilizar juntas eficaces. Utilizar enjuague de circuito cerrado en los puntos de muestreo de líquido; y, para los sistemas de muestreo / analizadores, optimizar el volumen y la frecuencia de muestreo, minimizar la longitud de las líneas de muestreo o instalar recintos aislantes.
 - **Válvulas de seguridad:** instalar un disco de ruptura corriente arriba (dentro de las limitaciones de seguridad).

La MTD para **almacenaje, manipulación y transferencia** es, además de lo indicado en el BREF sobre Almacenaje, una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Techo flotante externo con sellos dobles (no para sustancias muy peligrosas), tanques de techo fijo con tapas internas flotantes y sellos de borde (para líquidos más volátiles), tanques de techo fijo con protección de gas inerte, almacenaje presurizado (para sustancias muy peligrosas u olorosas).
- Interconexión de los recipientes de almacenaje y contenedores móviles con tubos de equilibrado.
- Reducir al mínimo la temperatura de almacenaje.
- Instrumentación y procedimientos para prevenir un sobrellenado.
- Contención secundaria impermeable con una capacidad del 110 % del tanque más grande
- Recuperación de COV de las ventilaciones (por condensación, absorción o adsorción) antes de su reciclaje o destrucción por combustión en una unidad de producción de energía, incinerador o antorcha.
- Monitorización continua del nivel de líquido y de los cambios en el nivel de líquido.
- Tubos de llenado de tanques que se extienden bajo la superficie del líquido.
- Carga por el fondo para evitar salpicaduras.
- Dispositivos de detección en los brazos de carga para detectar un movimiento excesivo.
- Conexiones de manguera autosellantes / acoplamiento hermético.
- Barreras y sistemas de bloqueo para evitar el movimiento accidental o imprevisto de vehículos.

La MTD para la prevención y minimización de la emisión de **contaminantes al agua** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

- A. Identificación de todas las emisiones a las aguas residuales y caracterización de su calidad, cantidad y variabilidad.
- B. Minimización del aporte de agua al proceso.
- C. Minimización de la contaminación del agua de proceso con materias primas, productos o residuos.
- D. Maximización de la reutilización del agua.
- E. Maximización de la recuperación / retención de sustancias de los licores madre que no sean adecuadas para reutilización.

La MTD para **eficiencia energética** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas: optimizar la conservación de energía; aplicar sistemas de contabilidad; realizar frecuentes estudios energéticos; optimizar la integración de calor; minimizar la necesidad de sistemas de refrigeración; y adoptar sistemas de Cogeneración de Calor y Electricidad cuando sea económica y técnicamente viable.

La MTD para la prevención y minimización de **ruido y vibraciones** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

- Adoptar diseños que desconecten las fuentes de ruido / vibraciones de los receptores.
- Seleccionar equipos con niveles de ruido / vibraciones inherentemente bajos; utilizar montajes antivibración; utilizar amortiguadores acústicos o recintos aislantes.
- Estudios periódicos de ruido y vibraciones.

Control de contaminantes atmosféricos: La selección de MTD requiere la consideración de parámetros como: tipos de contaminantes y concentraciones de entrada; caudal de gas; presencia de impurezas; concentración de gases de escape permisible; seguridad; coste de inversión y operativo; configuración de la planta; y disponibilidad de servicios. Puede ser necesaria una combinación de técnicas para concentraciones de entrada altas o técnicas menos eficaces. La MTD genérica para contaminantes atmosféricos es una selección o combinación apropiada de las técnicas indicadas en la Tabla A (para COV) y la Tabla B (para otros contaminantes atmosféricos relacionados con el proceso).

Técnica	Valores asociados con las MTD ⁽¹⁾	Comentarios
Separación selectiva con membranas	Recuperación 90 - >99,9 % COV < 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo 1 - >10g COV/m ³ La eficacia puede verse afectada negativamente, por ejemplo, por productos corrosivos, gas polvoriento o gas cerca de su punto de rocío.
Condensación	Condensación: 50 - 98 % recuperación + eliminación adicional. Criocondensación: ⁽²⁾ Recuperación 95 - 99,95 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 100 - >100000 m ³ /h, 50 - >100g COV/m ³ . Para criocondensación: caudal 10 - 1000 m ³ /h, 200 - 1000 g COV/m ³ , 20 mbar-6 bar
Adsorción ⁽²⁾	Recuperación 95 - 99,99 %	Rango de aplicación indicativo para adsorción regenerativa: caudal 100 - >100000 m ³ /h, 0,01 - 10g COV/m ³ , 1 - 20 atm. Adsorción no regenerativa: caudal 10 - >1000 m ³ /h, 0,01 - 1.2g COV/m ³
Lavador ⁽²⁾	Reducción 95 - 99,9 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 50000 m ³ /h, 0.3 - >5g COV/m ³
Incineración térmica	Reducción 95 - 99,9 % COV ⁽²⁾ < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 1000 - 100000m ³ /h, 0,2 - >10g COV/m ³ . El rango de 1 - 20 mg/m ³ está basado en límites de emisión y valores medidos. La eficacia de reducción de los incineradores térmicos regenerativos o recuperativos puede ser inferior al 95 - 99 %, pero permiten alcanzar < 20 mg/Nm ³ .
Oxidación catalítica	Reducción 95 - 99,9 % COV < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 100000 m ³ /h, 0,05 - 3 g COV/m ³
Combustión en antorcha	Antorchas elevadas > 99 % Antorchas de suelo > 99,5 %	
1. Si no se indica otra cosa, las concentraciones hacen referencia a medias semihorarias / diarias para condiciones de referencia de gas de escape seco a 0°C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno de 3 % vol. (contenido de oxígeno del 11 vol% en el caso de oxidación catalítica / térmica).		
2. La técnica tiene efectos sobre otros medios que requieren consideración.		

Tabla A: Valores asociados con las MTD para la recuperación / eliminación de COV

Contaminante	Técnica	Valores asociados con las MTD ⁽¹⁾	Comentarios
Partículas	Ciclón	Reducción de hasta un 95 %	Depende mucho del tamaño de partícula. Normalmente sólo es MTD en combinación con otra técnica (ej. precipitador electrostático, filtro de manga).
	Precipitador electrostático	5 – 15 mg/Nm ³ Reducción 99 – 99,9 %	Basado en el uso de la técnica en distintos sectores industriales (distintos del de LVOC). Su eficacia depende mucho de las propiedades de las partículas.
	Filtro de manga	< 5 mg/Nm ³	
	Filtro de polvo de dos etapas	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtro cerámico	< 1 mg/Nm ³	
	Filtro absoluto	< 0,1 mg/Nm ³	
	Filtro HEAF	Reducción de hasta un 99 % de gotas y aerosoles	
	Filtro de neblina	Reducción de polvo y aerosoles hasta un 99 %	
Olor	Biofiltro de adsorción	95 - 99 % de reducción de olor y algunos COV	Rango de aplicación indicativo: 10000 - 200000 ou/Nm ³
Dióxido de azufre y ácidos gases	Lavado con caliza húmeda	Reducción 90 – 97 % SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Rango de aplicación indicativo para SO ₂ < 1000 mg/ m ³ en el gas crudo.
	Lavadores	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Concentraciones basadas en los límites de permisos austriacos.
	Inyección de absorbente semiseco	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 - 20 mg/Nm ³ HF < 1 - 5 mg/Nm ³	Rango de aplicación indicativo para SO ₂ < 1000 mg/ m ³ en el gas crudo.
Óxidos de nitrógeno	RNCS	Reducción NO _x 50 – 80 %	
	RCS	Reducción 85 - 95 % NO _x < 50 mg/m ³ . Amoníaco < 5 mg/m ³	Puede ser mayor cuando el gas residual contiene una alta concentración de hidrógeno.
Dioxinas	Medidas primarias + adsorción Catalizador de triple lecho	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	La generación de dioxinas en el proceso debe evitarse en la medida de lo posible.
Mercurio	Absorción	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ medido en una planta austriaca de incineración de residuos con filtro de carbón activado.
Amoníaco y aminas	Lavador	< 1 – 10 mg/Nm ³	Lavador ácido
Sulfuro de hidrógeno	Absorción (lavador alcalino)	1 - 5 mg/Nm ³	Absorción de H ₂ S del 99 %+. Una alternativa es la absorción en un lavador de etanolamina seguida de recuperación de azufre.
1. Si no se indica otra cosa, las concentraciones hacen referencia a medias de semihorarias / diarias para condiciones de referencia de gas de escape seco a 0°C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno de 3 % vol.			
2. Valor medio diario en condiciones normales. Los valores semihorarios son HCl < 30 mg/ m ³ y HBr < 10 mg/ m ³ .			

Tabla B: Valores asociados con las MTD para la eliminación de otros contaminantes atmosféricos de los LVOC

Los contaminantes atmosféricos emitidos de los procesos de LVOC tienen características ampliamente distintas (en términos de toxicidad, calentamiento global, creación de ozono fotoquímico, reducción del ozono estratosférico etc.) y se clasifican mediante una variedad de sistemas. En ausencia de un sistema de clasificación paneuropeo, la Tabla C presenta niveles asociados con las MTD que utilizan el sistema holandés NeR. El sistema NeR es consistente con un alto nivel de protección del medio ambiente, pero es sólo un ejemplo de práctica buena. Hay otros sistemas de clasificación igualmente válidos que pueden usarse para establecer niveles asociados con las MTD, algunos de los cuales se describen en el Anexo VIII del BREF.

Categorías **	Posibles soluciones de MTD (lista no exhaustiva)	Nivel de emisión asociado con las MTD (mg/Nm³) ***	Umbral (kg/h)
Sustancias extremadamente peligrosas			
Dioxinas y furanos	Integradas en el proceso: Buenas condiciones operativas y bajo nivel de cloro en materias de entrada / combustible.	0.1 (ng I-TEQ/Nm³)	No hay umbral
PCB's	Postproducción: Carbón activado, filtro de manga catalítico, incinerador.	0.1**** (ng PCB -TEQ/Nm³)	No hay umbral
Partículas			
Partículas	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Sustancias cancerígenas *			
Σ C1	Incinerador, lavador, filtro absoluto, carbón activado.	0,1	0,0005
Σ C1 + C2		1,0	0,005
Σ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Sustancias orgánicas (gas / vapor)*			
Σ gO1	Incinerador, (regenerativo) carbón activado, unidad de recuperación de vapor.	20	0,1
Σ gO1 + gO2		100	2,0
Σ gO1+ gO2+ gO3		100 - 150	3,0
Sustancias orgánicas (sólidas)*			
Σ sO1	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,1 < 0,1
Σ sO1 + sO2	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Σ sO1 + sO2 + sO3	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Sustancias inorgánicas (gas / vapor)			
gI1	Muchas soluciones distintas (ej. lavador químico, lavador alcalino, carbón activado)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		3,0	0,3
gI4	Lavador ácido / alcalino, R(N)CS, inyección de cal.	200	5
Sustancias inorgánicas (sólidas)*			
Σ sI1	Filtro de manga, lavador, precipitador electrostático	0,2	0,001
Σ sI1 + sI2		1,0	0,005
Σ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
*	Se aplica la regla de la suma (es decir, el nivel de emisión dado se aplica a la suma de las sustancias de la categoría relevante más las de la categoría inferior).		
**	La clasificación detallada de sustancias se da en el Anexo VIII: Sistemas de clasificación de contaminantes atmosféricos de los Estados Miembros.		
***	El nivel de emisión sólo se aplica cuando se rebasa el umbral de peso (de emisiones sin tratar). Los niveles de emisiones hacen referencia a medias semihorarias en condiciones normales (gas de escape seco, 0°C y 101,3 kPa). La concentración de oxígeno no se define en el NeR, pero es normalmente la concentración de oxígeno real (para incineradores, un 11 % vol de oxígeno puede ser aceptable).		
****	Los niveles de PCBs se dan en términos de TEQ. Para los factores correspondientes para calcular estos niveles, ver el artículo "Tóxico Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife". "Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Volume 106, No 12, December 1998"		

Tabla C: Niveles de emisiones a la atmósfera asociados con las MTD para ventilaciones de proceso en la industria de LVOC

La MTD para **combustión en antorcha** es una selección o combinación apropiada de, entre otros: diseño / operación de la planta para minimizar la necesidad de desecho de hidrocarburos en el sistema de antorcha. Cuando se utilicen antorchas elevadas, la MTD incluye pilotos permanentes / detección de llamas piloto, mezcla eficaz y monitorización remota mediante circuito cerrado de televisión. Los valores de reducción asociados con las MTD para COV son >99,5 para antorchas de suelo.

La MTD para **hornos de proceso** es la combustión a gas y una configuración de quemadores bajos en NOx para conseguir emisiones asociadas de 50 - 100 mg NOx /Nm³ (media horaria) para instalaciones nuevas y existentes. Las MTD para **otras unidades de combustión** (como calderas de vapor, turbinas de gas) pueden encontrarse en el BREF sobre Grandes Plantas de Combustión

La MTD para **emisiones de dióxido de carbono** es una mejora en la eficacia energética, pero un cambio a combustibles bajos en carbono (ricos en hidrógeno) o a combustibles fósiles sostenibles puede también considerarse MTD.

Control de contaminantes del agua: La MTD para contaminantes del agua es una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Recuperación o tratamiento separado de corrientes de aguas residuales que contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables mediante oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (vapor), hidrólisis o pretratamiento anaerobio, y tratamiento biológico subsiguiente. Los valores de emisión asociados con MTD en corrientes residuales tratadas individualmente son (como promedios diarios): Hg 0,05 mg/l; Cd 0,2 mg/l; Cu / Cr / Ni / Pb 0,5 mg/l; y Zn / Sn 2 mg/l.
- Las corrientes de aguas residuales orgánicas que no contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables son potencialmente adecuadas para tratamiento biológico combinado en una planta de baja carga (sujeto a la evaluación de biodegradabilidad, efectos inhibidores, efectos de deterioro del lodo, volatilidad y niveles de contaminantes residuales). El nivel de DBO en el efluente asociado con las MTD es de menos de 20 mg/l (como promedio diario).

Las aguas residuales del proceso de LVOC están fuertemente influenciadas, entre otros, por los procesos aplicados, la variabilidad del proceso operativo, el consumo de agua, las medidas de control en origen y el grado de pretratamiento. Sin embargo, según el juicio experto del Grupo de Trabajo, los niveles de emisiones (medias diarias) asociados con las MTD son: DQO 30 – 125 mg/l; AOX < 1 mg/l; y total nitrógeno 10 - 25 mg/l.

Control de residuos y desechos: La MTD para residuos y desechos es una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Regeneración / reutilización de catalizadores y, cuando estén agotados, recuperación del contenido de metales preciosos.
- Medios de purificación consumidos: regeneración a ser posible, si no desecho en vertedero o incineración.
- Residuos de proceso orgánicos: maximización de su uso como material de entrada o combustible, y si no incineración.
- Reactivos consumidos: maximización de su recuperación o uso como combustible, y si no incineración.

Proceso ilustrativo: Olefinas de bajo peso molecular (Capítulo 7)

Información general: Las olefinas bajas constituyen el mayor grupo de productos químicos de base dentro del sector de LVOC y se utilizan para una amplia gama de derivados. En 1998, la producción europea de etileno fue de 20,3 millones de toneladas, y la producción de propileno de 13,6 millones de toneladas. La vía del cracking al vapor es responsable de más del 98 % de la producción de etileno, y del 75 % de propileno. Actualmente hay unos 50 crackers al vapor en Europa. El tamaño medio de planta en Europa está alrededor de 400 kt/año, y los más grandes están cerca de un millón de toneladas por año. Las materias de entrada adecuadas para la producción de olefinas van desde gases ligeros (ej. etano y GLP) a los productos líquidos de refinería (nafta, gasóleo). Las materias de entrada más pesadas dan generalmente una proporción más alta de coproductos (propileno, butadieno, benceno) y necesitan plantas más grandes y complejas. Todas las olefinas bajas son vendidas sobre especificación de producto más que por su rendimiento, y esto promueve mercados internacionales donde el precio de venta es el factor dominante. Las plantas de cracking al vapor utilizan tecnología patentada que es concesión de un pequeño número de contratistas internacionales de ingeniería. Los diseños genéricos son similares, pero los detalles de proceso específicos, sobre todo en el área de horno, son dictados por la elección y las propiedades de las materias de entrada. La competencia mundial ha asegurado que ninguna tecnología dé una ventaja de rendimiento fundamental, y la selección de tecnología se realiza típicamente de acuerdo con la experiencia anterior, las circunstancias locales y el coste de inversión total de la instalación.

Proceso aplicado: El proceso de craqueo con vapor es muy endotérmico (15 a 50 GJ/t etileno), y las reacciones de "cracking" se producen en hornos de pirólisis a temperaturas por encima de 800 °C. Por contra, la recuperación y purificación subsiguientes de productos de olefinas implican la separación criogénica a temperaturas bajas de -150°C y presiones de 35 bares. Los diseños de planta son muy integrados, para la recuperación de energía. La naturaleza muy volátil e inflamable de las materias de entrada y de los productos exige un alto grado de integridad de contención de toda la planta, incluido el uso extenso de sistemas de alivio cerrados, lo que produce una pérdida total de hidrocarburos en el cracker de tan sólo 5 - 15 kg/t de etileno en las plantas con mejor funcionamiento.

Consumos / emisiones: La gran escala de las operaciones de cracking al vapor significa que las emisiones potenciales son considerables.

Atmósfera. Los hornos de pirólisis que queman gases bajos en azufre (que a menudo contienen hidrógeno) y las emisiones de combustión (CO_2 , CO, NO_x) representan la mayoría de las emisiones a la atmósfera del proceso. Las emisiones de dióxido de azufre y partículas se derivan del uso, como combustible, de productos menos valiosos de cracking (por ejemplo, en calderas auxiliares u otros calentadores de proceso) y de la combustión del coque depositado en los serpentines de horno. Las emisiones de COV pueden derivarse de procesos de combustión, pérdidas fugitivas y pérdidas puntuales de las ventilaciones a la atmósfera.

Agua. Además de los efluentes generales (ej. agua de alimentación de la caldera), hay tres corrientes de efluentes específicas, a saber: agua de proceso (purga del vapor de dilución), agua consumida cáustica y de rociado del tambor de descoque (si está instalado). Las corrientes que hayan estado en contacto con líquidos con hidrocarburos pueden contener contaminantes como hidrocarburos, sólidos inorgánicos disueltos y partículas, materiales con demanda química o biológica de oxígeno, y trazas de cationes metálicos.

Residuos sólidos. En el proceso de cracking al vapor se generan relativamente pocos residuos sólidos cuando el material de entrada es nafta o gas, aunque se generan lodos aceitosos cuando se utiliza alimentación de gasóleo. La mayoría de residuos sólidos son lodo orgánico y coque, pero los catalizadores consumidos, adsorbentes y diversos disolventes puede requerir desecho periódico.

Mejores Técnicas Disponibles:

Selección de proceso: El proceso de cracking al vapor es el único proceso a gran escala disponible actualmente para producir la gama completa de olefinas bajas, y generalmente es MTD. No hay un material de entrada MTD, aunque las emisiones que utilizan gas como material de entrada suelen ser menores que las de las plantas que utilizan nafta o gasóleo.

Emisiones a la atmósfera. La selección, mantenimiento y operación de hornos de pirólisis eficientes representa la MTD individual más importante para minimizar las emisiones atmosféricas. Los hornos modernos tienen eficacias térmicas del orden del 92 – 95 % y utilizan gas natural, o más típicamente gas residual (una mezcla de metano e hidrógeno). Los hornos incorporan sistemas de control avanzados para una gestión eficaz de la combustión y están equipados con quemadores ultrabajos en NO_x (dando emisiones asociadas con las MTD de 75 - 100 $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$ – media horaria) o unidades DeNox Catalíticas Selectivas (emisiones asociadas con las MTD de 60 - 80 $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$ – media horaria). Las emisiones de amoníaco asociadas con las MTD de las unidades modernas de RCS son $<5 \text{ mg/m}^3$ (media horaria) a altos índices de reducción de NO_x , pero pueden producirse emisiones más elevadas al envejecer el catalizador.

Los hornos de cracking deben ser sometidos periódicamente a descoque con una mezcla de aire y vapor. El gas de ventilación de descoque puede dirigirse a los hogares del horno o a un tambor de descoque separado, en el que pueden controlarse las emisiones de partículas hasta menos de 50 mg/Nm^3 (media horaria) mediante el uso de agua de rociado o sistemas de recuperación de ciclón.

Los chimeneas de antorchas elevadas de alta capacidad son una característica de las plantas de etileno, ya que proporcionan una vía de disposición segura para hidrocarburos en caso de una perturbación importante en la planta. La combustión en antorcha no sólo crea un impacto ambiental (visibilidad, ruido) sino que también representa una pérdida significativa de valor para la empresa. La MTD es por lo tanto reducir al mínimo la combustión en antorcha mediante el uso de diseños de planta y equipos probados, previsión de instalaciones de reciclaje para el material enviado a combustión en antorcha y rutas de disposición alternativas (ej. en otras partes de la corriente de proceso para las materias fuera de especificación). El desarrollo y uso de buenas prácticas de gestión para la operación y el mantenimiento de los activos también desempeñan un papel importante a la hora de mejorar el comportamiento y reducir con ello las emisiones al mínimo. La monitorización continua en circuito cerrado de televisión, la inyección de vapor automatizada controlada según la relación de caudales, y la detección de llama piloto son MTD para reducir al mínimo la duración y la magnitud de cualquier episodio de combustión en antorcha. En condiciones óptimas, la eficacia de combustión en antorchas es del 99%.

Los gases ácidos, incluidos el dióxido de carbono y el dióxido de azufre, son eliminados del gas de cracking mediante reacción con hidróxido sódico (en algunos casos habiendo reducido primero la carga

de gas ácido mediante lavado con aminas regenerables). Puede haber una emisión de gas amargo si la planta no es capaz de recuperar su corriente cáustica consumida, o utiliza técnicas de oxidación con aire húmedo para tratar la corriente antes de su descarga al efluente acuoso. Cuando el licor cáustico consumido es tratado por acidificación, se crea sulfuro de hidrógeno gaseoso que o bien es enviado a un incinerador adecuado (donde se combustiona a dióxido de azufre), o bien más raramente se envía a una unidad Claus próxima para la recuperación del azufre.

La MTD debe evitar el uso de ventilaciones a la atmósfera para el almacenaje y el manejo de hidrocarburos volátiles. La MTD para la minimización de emisiones fugitivas es un uso extenso de tuberías soldadas, la utilización de sistemas de alta hermeticidad para bombas y compresores, y de materiales de estanqueidad apropiados para válvulas de control y aislamiento, junto con sistemas de gestión eficaces para la monitorización de emisiones y su reducción mediante planes de mantenimiento.

Emisiones al agua. La MTD para efluentes acuosos es la aplicación de técnicas integradas en el proceso y el reciclaje o proceso ulterior para maximizar la recuperación antes del tratamiento final.

- La MTD para las corrientes de agua de proceso (efluente de la condensación del vapor de dilución utilizado en los hornos de cracking) es una instalación de generación de vapor de dilución, en la que el vapor es lavado para eliminar los hidrocarburos pesados, separado y revaporizado para su reciclaje a los hornos.
- La MTD para la corriente cáustica consumida puede ser recuperación, oxidación con aire húmedo, acidificación (más recuperación de azufre o incineración) o combustión en antorcha del gas amargo.
- La MTD para el tratamiento del efluente final incluye la separación física (ej. separador API, separador de placas corrugadas) seguido de limpieza (ej. oxidación con peróxido de hidrógeno o tratamiento biológico). Los niveles MTD para las emisiones al agua finales (medias diarias) son, entre otros: DQO 30 – 45 mg/l y TOC 10 - 15 mg/l (2 - 10 g/t etileno).

Subproductos / residuos. La MTD incluye: eliminación periódica de residuos orgánicos como lodos de los separadores API para su desecho por incineración utilizando un contratista especializado en desecho; desecho en vertedero de catalizadores consumidos y desecantes tras la recuperación de los metales preciosos; y finos de coque en forma inmovilizada para desecho en vertedero y/o incineración.

Proceso ilustrativo: Compuestos aromáticos (Capítulo 8)

Información general: El término "compuestos aromáticos" incluye benceno, tolueno, xileno, mezclas de xilenos, orto, meta y paraxileno (designados comúnmente como BTX). El benceno se utiliza para producir estireno, cumeno y ciclohexano. La mayoría del tolueno se utiliza para producir benceno, fenol y diisocianato de tolueno (TDI). El paraxileno se transforma en polietilentereftalato (PET), las mezclas de xilenos de utilizan principalmente como disolventes, y el ortoxileno se emplea en la producción de anhídrido ftálico

En 1998, la industria de compuestos aromáticos de Europa Occidental produjo más de 10 millones de toneladas, con un valor de 2.300 millones de \$. El mercado de los compuestos aromáticos es complejo y volátil, ya que se compone de seis productos principales que se producen a partir de procesos y materiales de partida muy diversos. Los precios en el mercado de los productos aromáticos están ligados entre sí y dependen asimismo del coste del petróleo crudo y de la nafta y de los tipos de cambio de divisas. Además, la Directiva de la Unión Europea sobre Gasolinas y Gasóleos de Automoción limita desde el 01/01/2000 el contenido de benceno de la gasolina a < 1%, y la necesidad subsiguiente de recuperar el benceno de los materiales de partida ha hecho que la producción de benceno de la UE aumente.

Proceso aplicado: Los compuestos aromáticos BTX se producen a partir de tres materias de partida principales: reformados de refinería, gasolina por pirólisis en cracker al vapor (pygas) y benzol del proceso de alquitrán de hulla. Las materias de partida son una mezcla de compuestos aromáticos que deben ser separados y purificados para el mercado químico.

- *Benceno:* En Europa, el 55% del benceno procede de pygas, 20% de reformados, un pequeño porcentaje de alquitrán de hulla y el resto del tratamiento químico de otros compuestos aromáticos. Europa tiene 57 unidades de producción con una capacidad combinada de 8100 kt/año.
- *Tolueno:* En Europa, los materiales de partida de pygas y reformados representan cada un 50 % de la producción de tolueno. Las 28 plantas de producción existentes tienen una capacidad combinada de 2760 kt/año.

- *Xileno:* El reformado es la fuente principal de xilenos. La producción de xilenos se centra normalmente en el paraxileno, pero la mayoría de productores también extraen orto y metaxileno. Europa cuenta con 11 plantas de producción con una capacidad combinada de 1850 kt/año.

La opción del proceso de producción es una decisión estratégica que depende de la disponibilidad y costes de las materias de partida, y de la demanda de productos aromáticos. Las variaciones de las materias de partida y productos deseados son tales que cada planta de productos aromáticos tiene una configuración casi única. Sin embargo, la producción de productos aromáticos a partir de materiales de partida petroquímicos utiliza parte o la totalidad de un conjunto de procesos unitarios estrechamente relacionados e integrados que permiten:

- La separación de compuestos aromáticos (de los no aromáticos) y el aislamiento de los productos puros, utilizando sofisticados procesos de separación física (ej. destilación azeotrópica, destilación extractiva, extracción líquido-líquido, cristalización por congelación, adsorción, complejo con BF_3/HF). El método más ampliamente usado es la extracción con disolventes, seguida de destilación.
- Conversión química a productos más beneficiosos con técnicas como:
 - de tolueno a benceno mediante hidroalquilación (THD o HDA)
 - de tolueno a benceno y xileno mediante desproporcionamiento de tolueno (TDP)
 - xileno y/o m-xileno a p-xileno por isomerización.

Las unidades de producción de compuestos aromáticos pueden estar localizadas físicamente en complejos de refinería o en complejos petroquímicos, y la integración de proceso permite el uso común de servicios, manipulación de subproductos e instalaciones comunes como sistemas de antorcha y tratamiento de aguas residuales. La mayor parte de los procesos aromáticos son construidos y diseñados por proveedores de tecnología internacionales. Hay más de 70 licencias de proceso y más de 20 otorgantes de licencias, cada uno con distintas materias de partida y características adaptadas a las condiciones locales.

Consumos / emisiones: El consumo de energía dependerá del contenido de compuestos aromáticos del material de partida, el grado de integración del calor y la tecnología. Los procesos de producción de compuestos aromáticos pueden ser exotérmicos (ej. hidrotratamiento) o con un uso intensivo de energía (ej. destilación), y hay muchas posibilidades de optimizar la recuperación y el consumo de calor.

Las emisiones de las plantas de compuestos aromáticos son principalmente debidas al uso de los servicios (ej. calor, electricidad, vapor, agua de refrigeración) necesarios por los procesos de separación. Los diseños de proceso no incorporan normalmente ventilación a la atmósfera, y las pocas emisiones del proceso principal son debidas a la eliminación de impurezas, corrientes residuales inherentes generadas durante el proceso y emisiones del equipo.

Mejores técnicas disponibles: No es posible identificar un proceso MTD, ya que la selección del proceso depende de las materias primas disponibles y de los productos deseados.

Emisiones a la atmósfera: La MTD es una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Optimización de la integración energética dentro de la planta de compuestos aromáticos y unidades circundantes.
- Para hornos nuevos, instalar quemadores ultra-bajos en NO_x (ULNB) o, para hornos más grandes, eliminación catalítica de NO_x (RCS). La instalación en hornos existentes dependerá del diseño, tamaño y configuración de la planta.
- Envío de las ventilaciones rutinarias del proceso y las descargas de las válvulas de seguridad a sistemas de recuperación de gas o a una antorcha.
- Uso de sistemas de muestreo de circuito cerrado para minimizar la exposición de los operarios y minimizar las emisiones durante el proceso de purga previo a la toma de muestras.
- Uso de sistemas de control con desconexión de calor para cortar el aporte de calor y parar las plantas de forma rápida y segura con el fin de minimizar las ventilaciones durante las perturbaciones en las plantas.
- Uso de sistemas de tuberías cerrados para el desagüe y ventilación de los equipos que contienen hidrocarburos antes del mantenimiento, particularmente si contienen >1% en peso de benceno o >25% en peso de compuestos aromáticos.
- En sistemas en los que la corriente de proceso contenga >1% en peso de benceno o >25% en peso de compuestos aromáticos, el uso de bombas de cámara o sellos simples con purga de gas o de sellos mecánicos dobles o bombas magnéticas.

- Para válvulas de vástago ascendente manuales o de control, acoplar fuelles y prensaestopas, o utilizar materiales de empaquetadura de gran integridad (ej. fibra de carbono) cuando las emisiones fugitivas puedan suponer un riesgo para los operarios.
- Utilizar compresores con sellos mecánicos dobles, o un líquido de sellado compatible con el proceso, o un gas de sellado, o modelos sin sellos.
- Quemar los gases de escape de hidrogenación en un horno con instalaciones de recuperación de calor.
- Disponer de almacenaje en gran volumen de compuestos aromáticos con tanques de techo flotante de doble sello según [EC DGXI, 1990 #16], o en tanques de techo fijo que incorporen un techo flotante interno con sellos de alta integridad, o en tanques de techo fijo con espacios de vapor interconectados y recuperación o absorción de vapor en una sola ventilación.
- Las ventilaciones de carga o descarga de compuestos aromáticos deberán ser sistemas de ventilación cerrados, con carga por el fondo y transferencia de los vapores generados a una unidad de recuperación de vapor, quemador o sistema de antorcha.

Emisiones al agua: La MTD es una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Minimización de la generación de aguas residuales y la maximización de la reutilización de agua.
- Recuperación de hidrocarburos (ej. mediante separación por vapor) y reciclaje de los hidrocarburos a combustible o a otros sistemas de recuperación, y tratamiento biológico de la fase acuosa (tras separación de aceite).

Residuos: La MTD es una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

- Recuperación y reutilización del contenido de metales preciosos de los catalizadores consumidos y desecho en vertedero del soporte de los catalizadores.
- Incineración de los lodos aceitosos y recuperación de calor.
- Desecho en vertedero o incineración de los adsorbentes de arcilla consumidos.

Proceso ilustrativo: Óxido de Etileno / Etilenglicol (Capítulo 9)

Información general: El óxido de etileno (EO) es un compuesto químico intermedio clave en la fabricación de muchos productos importantes. Su principal aplicación es en la fabricación de etilenglicoles (EG), pero otras aplicaciones importantes son etoxilatos, éteres glicólicos y etanolaminas.

La capacidad de producción total de la Unión Europea de EO (a la salida del reactor) es del orden de 2500 kt/año y se produce en 14 centros de fabricación. Aproximadamente el 40 % de este EO es convertido en glicoles (globalmente esta cifra es aproximadamente el 70 %). Las instalaciones europeas integran normalmente la producción tanto de EO como de EG. El EO y MEG son vendidos sobre especificaciones químicas, más bien que por su comportamiento en el uso, y la competencia está pues muy centrada en el precio.

El óxido de etileno es tóxico y un cancerígeno humano. El gas de EO es inflamable, incluso sin mezclarse con aire, y puede descomponerse espontáneamente de forma explosiva. Los etilenglicoles son líquidos estables, no corrosivos que pueden causar irritación ocular leve, o, con contacto repetido, irritación de la piel.

Proceso aplicado: El óxido de etileno se produce a partir de etileno y oxígeno (o aire) en una reacción en fase gaseosa sobre un catalizador de plata. El catalizador no es 100 % selectivo y parte del etileno es convertido a CO₂ y agua. El calor de reacción liberado en los reactores de EO se recupera generando vapor que se utiliza para calefacción en la planta. El EO es recuperado de efluente gaseoso del reactor mediante absorción en agua seguida de concentración en un separador. En el proceso de oxígeno, parte del gas reciclado del absorbedor de EO se pasa por una columna en la cual se elimina el dióxido de carbono por absorción (en una solución caliente de carbonato potásico) y posteriormente se quita de la solución de carbonato en un separador.

Los etilenglicoles se producen haciendo reaccionar EO con agua a una temperatura elevada (típicamente 150 - 250 °C). El producto principal es MonoEtilenGlicol (MEG), pero son coproductos valiosos el DiEtilenGlicol (DEG) y el TriEtilenGlicol (TEG). El MEG se utiliza principalmente para la fabricación de fibras de poliéster y polietilentereftalato (PET).

Consumo / emisiones: La selectividad del catalizador de EO puede tener un impacto significativo el consumo de materia prima y energía, así como sobre la producción de efluentes gaseosos y líquidos, subproductos y residuos. Los principales efluentes del proceso de EO / EG son:

- La **ventilación de CO₂** permite la purga del CO₂ (y trazas de etileno y metano) formado en el reactor de EO. Se recupera para su venta o se oxida térmica o catalíticamente.
- La **ventilación de compuestos inertes** permite la purga de los compuestos inertes presentes en los materiales de partida de etileno y oxígeno. Esta ventilación contiene principalmente hidrocarburos y se utiliza normalmente como gas combustible.
- La corriente de subproducto de **glicoles pesados** suele venderse a clientes.
- La **purga de agua** es el efluente acuoso combinado de toda la unidad de EO/EG y se envía a un tratamiento biológico para degradar las pequeñas cantidades de hidrocarburos solubles en agua (principalmente glicoles).
- La principal fuente de **residuos sólidos** es el catalizador de EO consumido (que es sustituido periódicamente a medida que decae su actividad y selectividad). El catalizador de EO consumido se envía a un recuperador externo para la recuperación de la plata, y el soporte inerte se desecha.

Mejores técnicas disponibles:

Vía de proceso: La vía de proceso MTD para el **óxido de etileno** es la oxidación directa del etileno con oxígeno puro (debido al menor consumo de etileno y menor producción de gas de escape). La vía de proceso MTD para etilenglicol está basada en la hidrólisis de EO (con condiciones de reacción para maximizar la producción de los glicoles deseados y reducir al mínimo el consumo de energía).

Emisiones a la atmósfera: Las técnicas para prevenir la pérdida de contención de EO, y con ello la exposición laboral al EO, son también MTD para proporcionar protección del medio ambiente.

La MTD para la ventilación de CO₂ es la recuperación del CO₂ para su venta como producto. Cuando esto no es posible, la MTD minimizar las emisiones de CO₂, metano y etileno aplicando un catalizador de oxidación más eficaz, reduciendo los niveles de metano y etileno antes de la separación del CO₂, y/o llevando la ventilación de CO₂ a una unidad de oxidación térmica o catalítica.

La MTD para la ventilación de inertes es su transferencia a un sistema de gas de combustión para recuperación de la energía, o su combustión en antorcha (con una reducción típica de los niveles de emisión de EO hasta < 1 mg EO/Nm³ – media horaria). Si la reacción de EO se realiza con aire en lugar de oxígeno puro, la MTD es transferir el exceso de inertes a un segundo reactor de oxidación para convertir la mayoría del etileno residual en EO.

La MTD para los gases de ventilación que contienen EO es:

- Lavado con agua hasta <5 mg EO/Nm³ (media horaria) y emisión a la atmósfera (para ventilaciones con un bajo contenido de metano y etileno).
- Lavado con agua y reciclaje al proceso (para corrientes de ventilación con un contenido apreciable de metano y etileno).
- Técnicas de minimización (ej. igualación de presiones y retorno de vapor en almacenaje / carga).

Emisiones al agua: La MTD para reducir las emisiones al agua es concentrar las corrientes contribuyentes parciales con recuperación de una corriente con fuerte contenido orgánico (para su venta o incineración) y dirigir el resto de la corriente de efluente a una unidad de tratamiento biológico. La aplicación de la MTD permite alcanzar un nivel de emisión de 10 - 15g TOC/t EO a la salida del reactor.

Subproductos y residuos:

- La MTD para glicoles pesados es minimizar su formación en el proceso y potenciar las posibles ventas, con el fin de minimizar su desecho (ej. mediante incineración).
- La MTD para el catalizador de EO consumido es la optimización de la vida del catalizador y luego recuperar el contenido de plata antes de su desecho apropiado (ej. en vertedero).

Proceso ilustrativo: Formaldehído (Capítulo 10)

Información general: El formaldehído se utiliza extensamente para la fabricación de numerosos productos (ej. resinas, pinturas), como polímeros al 100 % de formaldehído o como producto de reacción junto con otros productos químicos. La capacidad de producción total europea de 3100 kt/año es realizada por 68 plantas en 13 Estados Miembros. El formaldehído es tóxico y un posible cancerígeno en concentraciones altas, pero su fuerte efecto irritante significa que la exposición humana a concentraciones altas es auto-

restrictivo. Se han desarrollado asimismo estrictas prácticas operativas para limitar la exposición laboral de los trabajadores.

Proceso aplicado: El formaldehído se produce a partir del metanol, por oxidación catalítica con defecto de aire ("proceso de plata") o con exceso de aire ("proceso de óxido"). Hay opciones adicionales de diseño del proceso de plata para la conversión total o parcial del metanol. Todas las vías de proceso tienen ventajas y desventajas, y la capacidad de producción de formaldehído europea se divide aproximadamente a partes iguales entre las vías de plata y de óxido.

Consumos / emisiones: Electricidad y vapor son los dos servicios principales, y su consumo está directamente vinculado a la selectividad del proceso. La selectividad del proceso es, por su parte, función de la pérdida de carbono (en forma de CO y CO₂) en los reactores. Cuanto menor es la pérdida de carbono, más alta la selectividad. No obstante, la oxidación del carbono es muy exotérmica (comparada con las reacciones que producen el formaldehído), por lo que una pérdida alta de carbono produce más vapor. Un catalizador pobre produce por lo tanto grandes cantidades de vapor, pero va en detrimento del consumo de metanol.

Emisiones a la atmósfera: Tanto para el proceso de plata como de óxido, el gas de la columna de absorción de formaldehído es la única corriente continua de gas residual. Los contaminantes principales son formaldehído, metanol, CO y éter dimetilico. Puede haber emisiones adicionales de la respiración del almacenaje y emisiones fugitivas.

Emisiones al agua: En condiciones de funcionamiento rutinarias, los procesos de plata y de óxido no producen ninguna corriente residual líquida continua significativa. Muchas de las emisiones ocasionales pueden ser devueltas al proceso para diluir el producto de formaldehído.

Residuos: Hay poca formación de residuos sólidos en condiciones de funcionamiento normales, pero habrá catalizador consumido, acumulación de paraformaldehído sólido y filtros consumidos.

Mejores técnicas disponibles: La vía de producción MTD puede ser el proceso de óxido o de plata. La selección de proceso dependerá de factores como: consumo y precio del metanol; capacidad de producción de la planta; tamaño físico de la planta; consumo de electricidad; producción de vapor; y precio / duración del catalizador. La MTD es optimizar el balance de energía teniendo en cuenta el entorno circundante.

Emisiones a la atmósfera:

- La MTD para las ventilaciones de los sistemas de absorción, almacenaje y carga / descarga es la recuperación (ej. condensación, lavador de agua) y/o tratamiento en una unidad de combustión especial o central para conseguir una emisión de formaldehído de < 5 mg/Nm³ (media diaria).
- La MTD para los gases de escape del absorbedor en el **proceso de plata** es la recuperación de energía en un motor u oxidador térmico, para conseguir emisiones de:
 - Monóxido de carbono 50 mg/Nm³ como media diaria (0,1 kg/t formaldehído 100 %).
 - Óxidos de nitrógeno (como NO₂) 150 mg/Nm³, media diaria (0,3 kg/t formaldehído 100 %).
- La MTD para el gas de escape de reacción del **proceso de óxido** es la oxidación catalítica, para conseguir emisiones de monóxido de carbono de <20 mg/Nm³ como media diaria (0,05 kg/t formaldehído 100 %) y de óxidos de nitrógeno (como NO₂) de <10 mg/Nm³ como media diaria.
- La MTD para el diseño de tanques de almacenaje de metanol es reducir las corrientes de ventilación mediante técnicas como la ventilación de retorno durante la carga y descarga.
- Las MTD para las ventilaciones del almacenaje de metanol y formaldehído incluyen: oxidación térmica o catalítica, adsorción sobre carbón activado, adsorción en agua, reciclaje al proceso, y conexión a la extracción de aire del proceso.

La MTD para **aguas residuales** es maximizar su reutilización como agua de dilución para la solución del formaldehído producto o, si la reutilización no es posible, tratamiento biológico.

La MTD para **residuos de catalizador** es maximizar primero la duración del catalizador optimizando las condiciones de reacción, y luego recuperar el contenido metálico de los catalizadores consumidos.

La MTD para la acumulación de **paraformaldehído sólido** es prevenir su formación en el equipo de proceso optimizando el calentamiento, aislamiento y la circulación, y reutilizar las emisiones inevitables.

Proceso ilustrativo: Acrilonitrilo (Capítulo 11)

Información general: El acrilonitrilo es un monómero intermedio usado en todo el mundo para diversas aplicaciones. La mayor parte del acrilonitrilo europeo se utiliza en la producción de fibra acrílica, siendo el ABS el siguiente uso final más importante. La Unión Europea tiene siete instalaciones de producción en funcionamiento, con una capacidad de producción nominal de 1165 kt/año.

Proceso aplicado: El proceso BP/SOHIO representa el 95 % de la capacidad mundial de acrilonitrilo y se utiliza en todas las plantas de la Unión Europea. El proceso es una amonoxidación exotérmica en fase vapor del propileno con exceso de amoníaco, en presencia de un catalizador en lecho fluidizado por aire. Se producen varias reacciones secundarias y hay tres coproductos principales, a saber:

- Cianuro de hidrógeno, que es transformado en otros productos in situ; vendido como producto (si hay una aplicación disponible); desechado por incineración; o una combinación de los tres.
- Acetonitrilo, que es purificado y vendido como producto, y/o desechado por incineración.
- Sulfato amónico, que es recuperado como producto (ej. como fertilizante) o destruido en otra parte de la planta.

El consumo de materias primas y energía en el proceso de acrilonitrilo está influenciado por factores tales como la selección de catalizador, el precio de producción y la configuración de planta de recuperación. Propileno y amoníaco son las materias primas principales pero el catalizador "de relleno" es también un consumible significativo.

La amonoxidación del propileno es una reacción muy exotérmica. Las plantas de acrilonitrilo son generalmente exportadoras netas de energía cuando el calor de reacción se utiliza para generar vapor a alta presión que se suele emplear para propulsar compresores de aire y proporcionar energía a las unidades de separación / purificación posteriores. El rango de energía exportada es de 340 - 5700 MJ/t acrilonitrilo, por lo que la gestión de la energía en todo el centro es un aspecto clave.

En el paso de reacción se produce agua, y el rechazo del agua de proceso es una parte crítica del diseño de la planta. Hay muchas distintas técnicas y, en una ampliamente usada, el paso clave implica la concentración del contaminante en la corriente de agua mediante evaporación. La corriente contaminada concentrada puede quemarse o reciclarse a otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles (antes de quemar la corriente contaminada). La corriente de agua 'limpia' recuperada de los procesos de concentración es tratada ulteriormente, normalmente en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales.

Los gases de escape de reacción del absorbedor de proceso contienen compuestos no condensables (ej. nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propileno, propano) así como agua vaporizada y trazas de contaminantes orgánicos. Esta corriente puede tratarse por oxidación térmica o catalítica.

Una planta de acrilonitrilo puede tener instalaciones para incinerar residuos de proceso y quemar también cianuro de hidrógeno. La magnitud y la composición de los gases de combustión dependerán del uso de instalaciones externas y la disponibilidad de consumidores de cianuro de hidrógeno. No hay por lo general ningún tratamiento específico del gas combustión (excepto la recuperación de calor).

Debido a las propiedades peligrosas del acrilonitrilo y el cianuro de hidrógeno, las consideraciones de seguridad son muy importantes en su almacenaje y manipulación.

Mejores Técnicas Disponibles: El proceso MTD está basado en la amonoxidación de propileno en un reactor de lecho fluidizado, con la recuperación subsiguiente del acrilonitrilo. La recuperación para su venta de los coproductos principales (cianuro de hidrógeno, acetonitrilo y sulfato amónico) puede ser MTD según las circunstancias locales, pero se necesitan instalaciones auxiliares de recuperación / destrucción en todos los casos.

La MTD para el gas de escape del absorbedor es reducir el volumen mediante el desarrollo de un catalizador más eficaz y condiciones optimizadas de reacción y funcionamiento. La MTD es luego la destrucción de los compuestos orgánicos (a una concentración objetivo de acrilonitrilo de $<0,5 \text{ mg/Nm}^3$ – media horaria) en un oxidador térmico o catalítico específico, en un incinerador de uso general o en una planta de caldera. En todos los casos la MTD incluirá recuperación de calor (normalmente con producción de vapor).

La MTD para las corrientes de ventilación diversas es el tratamiento en el sistema de tratamiento del gas de escape del absorbedor o un sistema de antorcha común para la destrucción total de los compuestos orgánicos. Otras corrientes de ventilación pueden ser lavadas (a una concentración objetivo de acrilonitrilo de $<5 \text{ mg/Nm}^3$ – media horaria) para permitir el reciclaje de los componentes recuperados.

Las corrientes de efluentes acuosos contaminados incluyen el efluente de la sección de enfriamiento (que contiene sulfato amónico), corrientes de fondos de separador y corrientes discontinuas. La MTD incluye la cristalización del sulfato amónico para su venta como fertilizante.

La MTD para las corrientes de agua es el pretratamiento por destilación para reducir el contenido de hidrocarburos ligeros y concentrar o separar los hidrocarburos pesados, con objeto de reducir la carga de compuestos orgánicos antes del tratamiento final. La MTD para las corrientes de hidrocarburos ligeros y pesados recuperados es el tratamiento ulterior para recuperar componentes útiles (ej acetónitrilo) antes de su combustión con recuperación de energía.

La MTD para corrientes de aguas residuales es tratar la corriente de efluentes contaminados en una planta de tratamiento de aguas residuales específica, central o externa que incluya tratamiento biológico, aprovechando la alta biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos. El nivel de emisión asociado con la MTD es de $0,4 \text{ kg TOC/t acrilonitrilo}$.

Proceso ilustrativo: EDC / VCM (Capítulo 12)

Información general: El EDC (1,2 dicloroetano o dicloruro de etileno) se utiliza principalmente para la producción de VCM (Cloruro de Vinilo Monómero), y el VCM se utiliza casi exclusivamente en la fabricación de PVC (Cloruro de Polivinilo). El proceso de EDC/VCM está a menudo integrado con plantas de producción de cloro debido a las cuestiones de transporte del cloro y porque la cadena de EDC/VCM/PVC es el mayor consumidor individual de cloro. La Unión Europea tiene 30 plantas de producción de EDC/VCM con una capacidad total de VCM de 5610 kt/año .

Proceso aplicado: En el proceso a base de etileno, el EDC se sintetiza por cloración del etileno (mediante cloración directa a temperatura alta o baja) o por cloración del etileno con HCl y oxígeno (oxiclación). El producto de EDC crudo es lavado, secado y purificado, pasando los gases de escape a oxidación catalítica o térmica. El EDC puro y seco se descompone térmicamente en hornos de cracking para producir VCM y HCl, y el VCM se purifica por destilación (eliminación de HCl y EDC sin convertir).

Cuando todo el HCl generado en la descomposición del EDC se reutiliza en una sección de oxiclación, y cuando no se importa o exporta EDC o HCl, entonces la unidad de VCM se denomina una "unidad equilibrada". Usando tanto cloración directa como oxiclación para la producción EDC, las unidades equilibradas consiguen un nivel alto de utilización de subproductos. Hay oportunidades de recuperación de energía y reutilización debido a la combinación de reacciones muy exotérmicas (cloración directa y oxiclación) y usuarios de energía (descomposición de EDC, separaciones de EDC y VCM).

Consumos / emisiones: Las principales materias primas son etileno, cloro, oxígeno (aire) y, según la configuración del proceso, energía.

El VCM, como carcinógeno, es el contaminante atmosférico de mayor preocupación, pero hay otros posibles contaminantes como EDC e hidrocarburos clorados (ej. tetracloruro de carbono).

Los contaminantes principales del **agua** son compuestos orgánicos volátiles y no volátiles (ej. EDC), compuestos orgánicos y catalizador de cobre.

El tren de destilación de EDC genera **residuos líquidos** que contienen una mezcla de compuestos pesados (ej. compuestos cíclicos o aromáticos clorados incluidos componentes relacionados con las dioxinas (predominantemente el congénere de octoclorodibenzofurano de la oxiclación) con sales de hierro en suspensión de los catalizadores) y compuestos ligeros (hidrocarburos clorados C_1 y C_2).

Los principales **residuos sólidos** son catalizador de oxícloración consumido, residuos de cloración directa, coque de la descomposición térmica y cal consumida (usada en algunas plantas para neutralización de VCM).

Mejores Técnicas Disponibles: En cuanto a la **selección de proceso**, las siguientes son MTD:

- Para la producción global de EDC/VCM, la MTD es la cloración directa de etileno.
- Para la cloración de etileno, la MTD puede ser la cloración directa o la oxícloración.
- Para la cloración directa, la MTD puede ser las variantes a temperatura baja o alta.
- Para la oxícloración de etileno hay opciones de oxidante (el oxígeno es MTD para plantas nuevas y puede serlo para las plantas existentes a base de aire) y de tipo de reactor (lecho fijo y fluidizado son ambos MTD).
- Optimización del balance del proceso (fuentes y sumideros de EDC/HCl) para maximizar el reciclaje de corrientes de proceso y aspirar al pleno equilibrio del proceso.

Contaminantes atmosféricos: Las MTD para las principales ventilaciones del proceso son:

- Recuperación de etileno, EDC, VCM y otros compuestos orgánicos clorados por reciclaje directo; refrigeración / condensación; absorción en disolventes; o adsorción sobre sólidos.
- Uso de oxidación térmica o catalítica para conseguir concentraciones del gas de escape (medias diarias) de: EDC + VCM <1 mg/Nm³, dioxina < 0,1 ng iTEQ/Nm³, HCl <10 mg/Nm³.
- Recuperación de energía y HCl de la combustión de compuestos orgánicos clorados.
- Uso de monitorización continua en línea de las emisiones en chimenea de O₂ y CO, y muestreo periódico de C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl y Dioxina.

La MTD para emisiones fugitivas es usar técnicas que consigan emisiones de hidrocarburos clorados volátiles de <5 kg/h, EDC en la atmósfera de trabajo de <2 ppm, y VCM en la atmósfera de trabajo de <1 ppm.

Contaminantes del agua: Las MTD para el pretratamiento de aguas residuales es:

- Separación con vapor, o aire caliente, de compuestos orgánicos clorados hasta concentraciones de <1 mg/l, con envío del gas de escape a condensación y recuperación, o incineración.
- Floculación, sedimentación y filtración de los compuestos orgánicos clorados semivolátiles o no volátiles, que son adsorbidos sobre partículas.
- Precipitación alcalina y sedimentación (o electrólisis) a una concentración de cobre de <1 mg/l.

La MTD para el tratamiento final de efluentes es tratamiento biológico para alcanzar los siguientes niveles: hidrocarburos clorados totales 1 mg/l, cobre total 1 mg/l, DQO 125 mg/l (50 - 100 con nitrificación-desnitrificación doble), dioxinas 0,1 ng iTEQ/l, hexaclorobenceno + pentaclorobenceno 1 µg/l, hexaclorobutadieno 1 µg/l.

La MTD para subproductos (residuos) es minimizar su formación mediante la elección de catalizadores y condiciones operativas, y maximizar la reutilización de subproductos como materias de partida.

La MTD para residuos es su minimización y reciclaje al proceso. La MTD para el lodo del tratamiento de aguas residuales y coque de la descomposición de EDC es su incineración en un incinerador específico o multiuso para residuos peligrosos.

Proceso ilustrativo: Diisocianato de tolueno (Capítulo 13)

Información general: Los isocianatos, especialmente el diisocianato de tolueno (TDI), son comercialmente importantes en la producción de poliuretanos (ej. para espumas flexibles, plásticos y pinturas para mobiliario, coches y productos de consumo). En 1991 la capacidad de producción mundial de TDI se estimaba en 940 kt. La capacidad de producción europea en 2001 es de 540 kt/año, con plantas en Bélgica, Alemania, Francia e Italia.

Proceso aplicado: Los pasos de proceso en la fabricación de TDI son la nitración del tolueno, la hidrogenación del dinitrotolueno (DNT) y la fosgenación de la toluendiamina (TDA) resultante. La elección de las condiciones de reacción durante la fosgenación es importante debido a la reactividad de grupos isocianato y la posibilidad de reacciones laterales.

Consumos / Emisiones: Las entradas son principalmente tolueno y el ácido nitrante (para producir el DNT intermedio), hidrógeno (para la hidrogenación del DNT a TDA) y fosgeno (para la fosgenación de la TDA a TDI). Los disolventes y catalizadores del proceso son reutilizados en su mayoría. Los principales contaminantes atmosféricos son compuestos orgánicos (ej. tolueno, TDA, disolventes), NOx y HCl. Los principales contaminantes del agua son compuestos orgánicos (ej. nitroaromáticos) y sulfatos. El proceso de hidrogenación produce residuos de destilación y catalizadores consumidos. La unidad de fosgenación produce residuos de destilación, disolventes contaminados y carbón activado que son eliminados por incineración.

Mejores Técnicas Disponibles: El diseño de proceso MTD está basado en la fosgenación de tolueno.

MTD para consumo y reutilización:

- Optimizar la reutilización de cloruro de hidrógeno y ácido sulfúrico (fabricación de DNT).
- Optimizar la reutilización de la energía de la reacción exotérmica (sin comprometer la optimización del rendimiento) y de la incineración del gas residual (ej. incinerador recuperativo).

La MTD para gases residuales es el tratamiento con lavadores (en particular para la eliminación de fosgeno, cloruro de hidrógeno y COV) o la incineración térmica de compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno. Las concentraciones bajas de compuestos orgánicos pueden ser tratadas por otras técnicas como carbón activado. Los óxidos de nitrógeno pueden también reducirse al mínimo por oxidación parcial. Es también MTD toda combinación equivalente de métodos de tratamiento. Las concentraciones de emisión (medias horarias) asociadas con estas técnicas son: <0,5 mg/m³ para fosgeno, <10 mg/m³ para cloruro de hidrógeno y, para incineración, <20 mg de carbono total/m³.

Las MTD para el agua residual de la nitración son:

- Reducción de la emisión de aguas residuales y de nitratos / nitritos optimizando el proceso de DNT (volumen de aguas residuales < 1 m³/t).
- Maximizar la reutilización del agua de proceso.
- Eliminación de los compuestos nitroaromáticos (DNT, Di/Tri-Nitrocresoles) para reducir la carga orgánica (< 1 kg TOC /t DNT) y asegurar la biodegradabilidad (eliminación >80 % según test de Zahn-Wellens). Tratamiento biológico final para eliminar DQO/DBO y nitratos.
- Incineración (en lugar de pretratamiento y tratamiento biológico de las aguas residuales).

Las MTD para el agua residual de la hidrogenación son:

- Eliminación de los compuestos aromáticos mediante separación, destilación y/o extracción de los efluentes.
- Reutilización del agua de proceso pretratada. Volumen de aguas residuales < 1 m³/t TDA.
- Incineración (en lugar de pretratamiento y tratamiento biológico de las aguas residuales).

La MTD para el agua residual de la fosgenación es:

- Optimización del proceso para dar una carga de TOC de <0.5 kg/t TDI antes del tratamiento biológico.

La MTD para la seguridad de planta es la contención parcial de los elementos más peligrosos del proceso de fosgenación o medidas de mitigación (ej. cortina de vapor / amoniaco) para la emisión accidental de fosgeno.

Las **Observaciones finales (Capítulo 14)** del BREF consideran que el intercambio de información sobre LVOC tuvo en general mucho éxito. Se alcanzó un grado alto de consenso y no hay discrepancias en este documento. Se aportó gran cantidad de información y hubo un grado alto de la participación por parte de la industria y los Estados Miembros. Debido a la diversidad de procesos de LVOC, el BREF no da un examen muy pormenorizado de todo el sector de LVOC, sino que hace una primera aproximación a la definición de las MTD genéricamente y para los procesos ilustrativos escogidos.

Las fechas claves en el intercambio de información fueron el "Taller de París" de 1997, la reunión inicial del Grupo de Trabajo en abril de 1999 y la segunda reunión del Grupo de Trabajo en mayo de 2001. La redacción del borrador del BREF tomó más de lo previsto debido a retrasos experimentados por miembros del Grupo de Trabajo en la recopilación de datos y la confección de informes contributivos. Se publicó un primer borrador en julio de 2000, que recibió casi 800 comentarios del Grupo de Trabajo-todos ellos electrónicamente. Esto permitió una gestión mucho más fácil de los comentarios y, cuando posteriormente se puntualizaron con decisiones de la EIPPCB, esto también proporcionó un registro

transparente de cómo y por qué se habían aportado los comentarios. El segundo borrador del BREF fue publicado en diciembre de 2000 y recibió 700 comentarios.

Los puntos de discusión más significativos han sido el acuerdo sobre las MTD Genéricas para contaminantes atmosféricos y del agua, que es bastante flexible para cubrir todos los procesos de LVOC y al mismo tiempo bastante específico para la concesión de permisos. Esto se vio obstaculizado por una falta de datos de emisiones / costes y la redacción simultánea de BREF horizontales (más concretamente, el BREF sobre "Gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en la industria química").

Se presentaron más de 150 artículos de material técnico al intercambio de información, con una distribución generalmente buena de información sobre los diversos sectores industriales de LVOC. Los capítulos de procesos ilustrativos del BREF deben mucho a los informes presentados por el CEFIC y sus esfuerzos considerables en la coordinación de las revisiones de los procesos europeos (a menudo por primera vez). Se recibieron otras contribuciones significativas de los siguientes países (el orden no denota su importancia): Alemania, Austria, Finlandia, Holanda, Italia, Reino Unido y Suecia.

Más de 140 documentos de trabajo fueron enviados al Área de Trabajo de los Miembros del sitio web de la EIPPCB y, en la segunda reunión del Grupo de Trabajo (mayo de 2001), se había accedido a estos documentos, en total, en más de 1000 ocasiones. Esto demuestra una gran actividad del Grupo de Trabajo haciendo buen uso del foro de intercambio electrónico proporcionado por el Área de Trabajo de los Miembros.

El sector de LVOC utiliza procesos bien establecidos, y el capítulo sobre **Técnicas Emergentes (Capítulo 15)** no identifica ningún cambio tecnológico inminente. Parece no haber ninguna necesidad imperiosa para la revisión de este BREF, aunque esto debería decidirse en vista del uso del BREF (sobre todo el capítulo sobre MTD Genéricas). Se recomiendan una serie de temas a tener en consideración en futuros intercambios de información, a saber:

- Procesos ilustrativos: Debe darse consideración prioritaria a procesos para la producción de 2-etilhexanol, fenol, ácido adípico y los principales productos de LVOC como etilbenceno, estireno y óxido de propileno. Se recomiendan asimismo examinar la cobertura del proceso de TDI y considerar una metodología de selección para procesos ilustrativos.
- Interconexión con otros BREF: Revisión del BREF sobre LVOC para posibles ausencias o reiteraciones una vez se disponga de la serie completa de BREF horizontales y de la industria química.
- Evaluación completa de efluentes: Puede tener mayor valor para las aguas residuales de LVOC.
- Datos de emisiones y consumos: Recopilar más datos cuantitativos y establecer metodologías de referencia ambiental.
- Datos de costes: Recopilar más datos de costes y ayudar a desarrollar un método estándar de conversión de costes.
- Otros contaminantes / aspectos: Proporcionar más información sobre los temas de vibración, ruido, desmantelamiento y prevención de accidentes.
- Estrategia química: Considerar cómo encaja el BREF en la estrategia de reducción del riesgo químico de la Unión Europea.
- Separación de los documentos de procesos ilustrativos: Considerar si el BREF estaría mejor dividido en un documento principal "genérico" y una serie de documentos detallados sobre los diversos "procesos ilustrativos".
- Sistema de clasificación para contaminantes atmosféricos: Se recomienda a la DG de Medio Ambiente que considere la necesidad de un sistema estándar de clasificación europeo para contaminantes atmosféricos.
- Biotecnología: Se recomienda como un campo que merece investigación y desarrollo adicional.
- Umbrales de fugas para la reparación de pérdidas fugitivas: Consideración de las divergencias entre el CEFIC y Holanda con miras al establecimiento de un enfoque común.

La CE lanza y apoya, a través de sus programas RTD, una serie de proyectos sobre tecnologías limpias, tecnologías emergentes de tratamiento y reciclaje de aguas residuales y estrategias de gestión. Potencialmente, estos proyectos podrían aportar una contribución útil a futuras revisiones del BREF. Se invita por lo tanto a los lectores a informar a la EIPPCB de cualquier resultado de investigaciones que sea relevante al ámbito del presente documento (ver también el prefacio de este documento).

PREFACIO

1. Estatus del presente documento

Salvo que se indique lo contrario, las referencias a "la Directiva" en el presente documento deberán entenderse como referencias a la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). En la medida en que la Directiva se aplica sin perjuicio a las disposiciones comunitarias sobre higiene y seguridad en el trabajo, también lo hace este documento.

Este documento forma la parte de una serie que presenta los resultados de un intercambio de información entre los Estados Miembros de la UE y los sectores afectados sobre Mejores Técnicas Disponibles (MTD), monitorización asociada, y su evolución. Es publicado por la Comisión Europea conforme al Artículo 16(2) de la Directiva, y debe ser por lo tanto considerado de acuerdo con el Anexo IV de la Directiva a la hora de determinar las "mejores técnicas disponibles".

2. Principales obligaciones legales de la Directiva de IPPC y definición de MTD

A fin de ayudar al lector a comprender el contexto legal en el que se ha redactado el presente documento, se describen en este prefacio las disposiciones más importantes de la Directiva de IPPC, incluida la definición del término "mejores técnicas disponibles" (MTD). Se trata de una descripción inevitablemente incompleta, de carácter exclusivamente informativo. No tiene valor legal y no modifica ni menoscaba en modo alguno las disposiciones de la Directiva.

La Directiva tiene por objeto la prevención y el control integrados de la contaminación a través de las actividades relacionadas en su Anexo I, encaminadas a lograr un alto grado de protección del medio ambiente en su conjunto. Aunque el ámbito legal de la Directiva es exclusivamente la protección medioambiental, en su aplicación también deben tenerse en cuenta otros objetivos comunitarios, como garantizar la existencia de las condiciones necesarias para la competitividad de la industria comunitaria, contribuyendo con ello al desarrollo sostenible.

Más concretamente, en ella se establece un sistema de permisos para ciertas categorías de instalaciones industriales que exige que tanto sus titulares como las autoridades reguladoras realicen un análisis integrado y global del potencial de contaminación y consumo de la instalación. El objetivo global de un enfoque integrado de este tipo debe ser mejorar la gestión y el control de los procesos industriales, a fin de conseguir un alto grado de protección para el medio ambiente en su conjunto. Para ello es fundamental el principio general establecido en el artículo 3, por el que los titulares deben tomar todas las medidas adecuadas de prevención de la contaminación, en particular mediante la aplicación de las mejores técnicas disponibles que les permitan mejorar su comportamiento con respecto al medio ambiente.

En el apartado 11 del artículo 2 de la Directiva se define el término "mejores técnicas disponibles" 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 artículo 2(11) incluye a continuación la siguiente aclaración adicional de la citada definición:

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

"técnicas": la tecnología utilizada junto con la forma en que la instalación se diseña, construye, mantiene, explota y paraliza;

"disponibles": las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económica y técnicamente viables, tomando 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.

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". Estas consideraciones incluyen la información publicada por la Comisión de conformidad con el Artículo 16(2).

Las autoridades competentes responsables de la concesión de permisos deben tener en cuenta los principios generales establecidos en el artículo 3 a la hora de determinar las condiciones del permiso. Estas condiciones deben incluir los valores límite de emisión, en su caso complementados o sustituidos por parámetros o medidas técnicas equivalentes. De acuerdo con el Artículo 9(4) de la Directiva, estos valores límite de emisión, parámetros y medidas técnicas equivalentes deben basarse - sin perjuicio del cumplimiento de las normas de calidad medioambiental - 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 alto nivel de protección para el 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 mejores técnicas disponibles.

3. Objetivo del presente documento

El apartado 2 del artículo 16 de la Directiva obliga a la Comisión a organizar "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 a publicar 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 en el ámbito 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 de Medio Ambiente) ha creado un foro de intercambio de información (IEF) para contribuir al cumplimiento de las disposiciones del apartado 2 del artículo 16 y en este marco se han creado varios grupos de trabajo técnico. Tanto en el foro como en los grupos de trabajo participan representantes de los Estados Miembros y del sector, de acuerdo con lo establecido en el apartado 2 del artículo 16.

El objetivo de esta serie de documentos es reflejar con precisión el intercambio de información que ha tenido lugar con arreglo a las disposiciones del 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 concesión de los permisos. La importante información que estos documentos contienen con respecto a las mejores técnicas disponibles les convierte en instrumentos de gran valor para guiar el comportamiento en materia de medio ambiente.

4. Fuentes de información

En este documento se resume la información obtenida de diversas fuentes, que incluye en especial los conocimientos técnicos de los grupos creados para ayudar a la Comisión en su trabajo, y que ha sido verificada por los servicios de la Comisión. Se agradecen efusivamente todas las aportaciones realizadas.

5. Cómo entender y utilizar este documento

La información que contiene el presente documento tiene por objeto servir de punto de partida para el proceso de determinación de las MTD en casos específicos. A la hora de determinar las MTD y establecer condiciones para permisos basadas en las MTD, deberá tenerse siempre en cuenta el objetivo global de lograr el máximo grado posible de protección para el medio ambiente en su conjunto.

El resto del documento proporciona la siguiente información:

El Capítulo 1 proporciona información general sobre la economía y la logística del sector de Compuestos Orgánico de Gran Volumen de Producción (LVOC) sector para poner los capítulos siguientes en contexto.

El Capítulo 2 considera las actividades comunes (ej. procesos y operaciones unitarios) que se encuentran en muchos procesos de producción de LVOC.

El Capítulo 3 proporciona breves descripciones de procesos de producción para algunos de los productos principales de LVOC y considera las técnicas especiales que se utilizan para sus aspectos ambientales.

El Capítulo 4 describe los orígenes genéricos de las emisiones atmosféricas, al agua y de residuos, y su posible composición.

El Capítulo 5 describe, de una manera genérica, la reducción de emisiones y otras técnicas que se consideran las más relevantes para determinar la MTD y las condiciones de permiso basadas en MTD. Esta información incluye algunos niveles de emisiones alcanzables; una idea de los costes; los posibles efectos sobre otros medios; y el grado en cual la técnica es aplicable a la diversidad de instalaciones que requieren permisos de IPPC.

El Capítulo 6 presenta las técnicas y niveles de emisiones / consumos que se consideran MTD genérica para el sector de LVOC en su conjunto.

Los Capítulos 7 a 13 consideran, en detalle, "procesos ilustrativos" que se han escogido para explicar la aplicación de las MTD en el sector de LVOC.

El Capítulo 6 y las secciones de MTD de los Capítulos 7 a 13 presentan las técnicas, niveles de emisiones y niveles de consumos que se consideran compatibles con las MTD en un sentido general. El objeto que se persigue es proporcionar indicaciones relativas a los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado para ayudar en la determinación de las condiciones de permisos basadas en las MTD, o para el establecimiento de normas generales de obligado cumplimiento según el Artículo 9(8). No obstante, debe recalarse que este documento no propone valores límites de las emisiones. La determinación de condiciones de permiso apropiadas deberá tener en cuenta factores locales y específicos de cada lugar, como las características técnicas de la instalación en cuestión, su ubicación geográfica y las condiciones medioambientales locales. En el caso de instalaciones existentes, debe también tenerse en cuenta la viabilidad económica y técnica de su modernización. Incluso el mero objetivo de asegurar un elevado nivel de protección del entorno en su conjunto comporta a menudo que deban hacerse concesiones en la apreciación de distintos tipos de impacto medioambiental, y estas apreciaciones estarán muchas veces influenciadas por consideraciones locales.

Aunque se ha intentado tratar algunas de estas cuestiones, no es posible analizarlas con detalle en el presente documento. Por consiguiente, las técnicas y los niveles presentados en el Capítulo 6 y las secciones sobre Mejores Técnicas Disponibles de los Capítulos 7 a 13 no tienen por qué ser necesariamente apropiados para todas las instalaciones. Por otra parte, la obligación de garantizar un alto grado de protección medioambiental, incluida la máxima reducción de la contaminación transfronteriza o de larga distancia, implica que no es posible establecer las condiciones de concesión de los permisos con arreglo a consideraciones puramente locales. Por ello, es esencial que las autoridades competentes en materia de permisos tengan muy en cuenta la información que contiene el presente documento.

Como las mejores técnicas disponibles cambian con el tiempo, este documento está sujeto a revisión y actualización. Todo comentario o sugerencia debe enviarse a la Oficina Europea de IPPC (EIPPCB), emplazada en el Instituto de Estudios Tecnológicos Prospectivos, cuyas señas se indican a continuación:

Edificio Expo, C/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, España
Teléfono: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
e-mail: epiccb@jrc.es Internet: <http://eippcb.jrc.es>

**Documento de Referencia sobre Mejores Técnicas Disponibles en la Industria de
Compuestos Químicos Orgánicos de Gran Volumen de Producción**

RESUMEN EJECUTIVO.....	I
PREFACIO.....	XXVI
ÁMBITO Y ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO	XLIII
1 INFORMACIÓN GENERAL	1
2 PROCESOS GENÉRICOS DE PRODUCCIÓN DE LVOC.....	7
2.1 Procesos unitarios.....	8
2.1.1 Oxidación	9
2.1.2 Halogenación.....	10
2.1.3 Hidrogenación	10
2.1.4 Esterificación.....	11
2.1.5 Alquilación	12
2.1.6 Sulfonación.....	12
2.1.7 Deshidrogenación.....	13
2.1.8 Hidrólisis	13
2.1.9 Reformado.....	13
2.1.10 Carbonilación	14
2.1.11 Oxiacetilación.....	14
2.1.12 Nitración.....	14
2.1.13 Deshidratación.....	14
2.1.14 Amonolisis	14
2.1.15 Condensación	15
2.1.16 Desalquilación.....	15
2.1.17 Amonoxidación	15
2.2 Operaciones unitarias	16
2.2.1 Absorción	17
2.2.2 Destilación.....	17
2.2.3 Extracción.....	18
2.2.4 Separación de sólidos	19
2.2.5 Adsorción	19
2.2.6 Condensación	19
2.3 Equipo de proceso e infraestructura	20
2.3.1 Reactores	20
2.3.2 Eliminación de emisiones.....	21
2.3.3 Suministro de energía.....	22
2.3.4 Refrigeración.....	22
2.3.5 Refrigeración.....	23
2.3.6 Almacenaje y manipulación	23
2.3.7 Alivio de presión	24
2.3.8 Vacío	24
2.3.9 Bombas, compresores y ventiladores	24
2.3.10 Tuberías.....	25
2.3.11 Válvulas.....	25
2.3.12 Fluidos de servicio.....	26
2.4 Sistemas de gestión	26
3 PROCESOS Y TÉCNICAS GENÉRICOS APLICADOS.....	27
3.1 Productos químicos con una descripción de su proceso.....	28
3.2 Olefinas bajas	29
3.3 Compuestos Aromáticos.....	31
3.4 Compuestos oxigenados	34
3.4.1 Alcoholes.....	35
3.4.2 Aldehídos	41
3.4.3 Cetonas.....	41

3.4.4	Ácidos carboxílicos.....	42
3.4.5	Esteres.....	46
3.4.6	Acetatos.....	46
3.4.7	Éteres.....	47
3.4.8	Epóxidos.....	47
3.4.9	Anhídridos.....	48
3.5	Compuestos nitrogenados.....	51
3.5.1	Aminas.....	51
3.5.1.1	Aminas alifáticas.....	51
3.5.1.2	Aminas aromáticas.....	52
3.5.2	Amidas.....	53
3.5.3	Compuestos nitrosos / nitrogenados / nitratos.....	54
3.5.4	Nitrilos.....	55
3.5.5	Cianatos / isocianatos.....	55
3.5.6	Otros.....	56
3.6	Compuestos halogenados.....	59
3.7	Compuestos de azufre.....	62
3.7.1	Aspectos genéricos de la producción de compuestos de azufre.....	64
3.8	Compuestos fosforados.....	66
3.9	Compuestos organometálicos.....	66
4	EMISIONES GENÉRICAS.....	69
4.1	Contaminantes atmosféricos.....	69
4.1.1	Fuentes de emisiones.....	70
4.1.2	Tipos de contaminantes.....	71
4.1.2.1	Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).....	71
4.1.2.2	Partículas.....	72
4.1.2.3	Gases de combustión.....	72
4.1.2.4	Gases ácidos.....	73
4.1.2.5	Dioxinas.....	73
4.2	Contaminantes del agua.....	73
4.2.1	Fuentes de emisiones.....	73
4.2.2	Tipos de contaminantes.....	74
4.3	Residuos.....	75
4.3.1	Fuentes de emisiones.....	75
4.3.2	Tipos de contaminantes.....	76
4.4	Factores que influyen en el consumo y las emisiones.....	76
4.4.1	Definición de límites de una planta y grado de integración.....	76
4.4.2	Definición de base de emisiones.....	76
4.4.3	Técnica de medición.....	76
4.4.4	Definición de residuo.....	77
4.4.5	Ubicación de la planta.....	77
5	TÉCNICAS GENÉRICAS A CONSIDERAR EN LA DETERMINACIÓN DE LAS MTD.....	79
5.1	Sistemas de gestión.....	79
5.1.1	Compromiso de la dirección.....	80
5.1.2	Organización y responsabilidad.....	80
5.1.3	Formación.....	81
5.1.4	Diseño y desarrollo de procesos.....	81
5.1.5	Planificación industrial y logística.....	83
5.1.6	Control de proceso.....	83
5.1.7	Mantenimiento.....	84
5.1.8	Monitorización.....	84
5.1.9	Inspecciones / Auditorías.....	85
5.1.10	Conciencia de costes y financiación.....	85
5.2	Prevención de la contaminación.....	86
5.2.1	Reducción en origen.....	87
5.2.1.1	Cambios de productos.....	88
5.2.1.2	Cambios en las materias de partida.....	89
5.2.1.3	Cambios de tecnología.....	89
5.2.1.4	Buenas prácticas operativas.....	90
5.2.2	Reciclaje.....	91

5.2.3	Iniciativas de minimización de residuos.....	91
5.2.4	Ejemplos de medidas integradas en el proceso.....	92
5.3	Control de contaminantes atmosféricos.....	98
5.3.1	Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)	99
5.3.1.1	Ventilaciones de proceso.....	100
5.3.1.2	Almacenaje, manipulación y transferencia.....	103
5.3.1.3	Emisiones fugitivas	105
5.3.1.4	Ventilaciones intermitentes	112
5.3.2	Gases de combustión.....	112
5.3.3	Partículas	113
5.3.4	Eficacia de las técnicas de control de contaminantes atmosféricos.....	114
5.3.5	Monitorización de emisiones atmosféricas.....	114
5.4	Control de contaminantes del agua.....	115
5.4.1	Técnicas de prevención generales	115
5.4.2	Técnicas de eliminación	117
5.4.3	Monitorización de emisiones al agua	120
5.5	Residuos	121
5.5.1	Prevención de residuos.....	121
5.5.2	Control de residuos.....	121
5.6	Calor.....	122
5.7	Vibración.....	123
5.8	Ruido	123
5.9	Instrumentos para la evaluación de técnicas.....	124
5.10	Aplicación de técnicas a instalaciones existentes.....	125
6	MTD (MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES) GENÉRICAS.....	129
6.1	Introducción	129
6.2	Sistemas de gestión	130
6.3	Prevención y minimización de la contaminación	131
6.4	Control de contaminantes atmosféricos.....	134
6.5	Control de contaminantes del agua.....	138
6.6	Control de residuos y desechos	139
7	PROCESO ILUSTRATIVO: OLEFINAS BAJAS	141
7.1	Información general	141
7.1.1	Capacidad de producción	142
7.1.2	Materias primas	142
7.1.3	Factores económicos	144
7.2	Técnicas y procesos aplicados.....	148
7.2.1	Craqueo catalítico.....	148
7.2.2	Craqueo con vapor.....	148
7.2.2.1	Sección de pirólisis.....	149
7.2.2.2	Fraccionamiento primario y compresión.....	150
7.2.2.3	Fraccionamiento de productos.....	151
7.2.3	Consideraciones sobre materias primas.....	151
7.2.3.1	Gas.....	153
7.2.3.2	Nafta.....	153
7.2.3.3	Gasóleo.....	154
7.2.4	Otros factores que afectan el rendimiento	155
7.2.5	Separación de butadieno.....	156
7.2.6	Deshidrogenación catalítica de propano a propileno.....	157
7.2.7	Compuestos químicos y servicios auxiliares.....	158
7.3	Niveles de consumos y emisiones	158
7.3.1	Factores que influyen en los consumos y emisiones	158
7.3.1.1	Definición de límites de la planta y grado de integración	158
7.3.1.2	Aspectos de materias primas	159
7.3.1.3	Escala de operación	160
7.3.1.4	Antigüedad de la planta	160
7.3.2	Emisiones a la atmósfera.....	161
7.3.2.1	Área del horno (operación estable).....	161
7.3.2.2	Área del horno (operaciones de descoque).....	162
7.3.2.3	Antorchas	163

7.3.2.4	COV de fuentes puntuales.....	163
7.3.2.5	Emisiones fugitivas.....	164
7.3.3	Emisiones al agua.....	165
7.3.3.1	Agua de proceso.....	165
7.3.3.2	Sosa cáustica consumida.....	165
7.3.3.3	Corriente de efluente acuoso total.....	166
7.3.4	Residuos sólidos.....	167
7.3.5	Consumo de energía.....	168
7.3.5.1	Consumo global de energía.....	169
7.3.5.2	Emisiones de dióxido de carbono.....	169
7.3.5.3	Antigüedad de la planta.....	170
7.3.5.4	Tamaño de la planta.....	170
7.3.6	Plantas de ejemplo.....	171
7.3.6.1	Holanda.....	171
7.3.6.2	Alemania.....	172
7.3.6.3	Suecia.....	172
7.3.6.4	Banco Mundial.....	173
7.4	Técnicas a considerar en la determinación de las MTD.....	173
7.4.1	Procesos alternativos.....	173
7.4.2	Emisiones a la atmósfera.....	174
7.4.2.1	Hornos a gas y sobrecalentadores de vapor.....	175
7.4.2.2	Gas de ventilación de descoque.....	178
7.4.2.3	Combustión en antorcha.....	179
7.4.2.4	Emisiones de fuentes puntuales.....	180
7.4.2.5	Emisiones fugitivas.....	181
7.4.2.6	Desecho de gas amargo.....	181
7.4.2.7	Costes.....	181
7.4.3	Emisiones al agua.....	182
7.4.3.1	Agua de proceso.....	182
7.4.3.2	Corriente de sosa cáustica consumida.....	183
7.4.3.3	Lavado con aminas.....	183
7.4.3.4	Aceite verde.....	183
7.4.3.5	Otros efluentes.....	184
7.4.4	Residuos sólidos.....	184
7.4.5	Energía.....	184
7.4.6	Minimización del ruido, monitorización atmosférica e informes.....	185
7.5	Mejores Técnicas Disponibles.....	185
7.5.1	Selección de proceso.....	185
7.5.2	Diseño de la planta.....	186
7.5.3	Control y operación del proceso.....	187
7.5.4	Emisiones a la atmósfera.....	187
7.5.4.1	Hornos de cracking.....	187
7.5.4.2	Gas de ventilación del tambor de descoque.....	188
7.5.4.3	Combustión en antorcha.....	188
7.5.4.4	Emisiones puntuales.....	188
7.5.4.5	Gas amargo.....	189
7.5.4.6	Emisiones fugitivas.....	189
7.5.5	Emisiones al agua.....	189
7.5.5.1	Agua de proceso.....	189
7.5.5.2	Sosa cáustica consumida.....	189
7.5.5.3	Tratamiento final.....	190
7.5.6	Subproductos y residuos.....	190
7.6	Técnicas emergentes.....	190
7.6.1	Desarrollos con materias primas convencionales.....	190
7.6.2	Desarrollos con nuevas materias primas.....	192
8	PROCESO ILUSTRATIVO: COMPUESTOS AROMÁTICOS.....	193
8.1	Información general.....	193
8.1.1	Benceno.....	193
8.1.2	Tolueno.....	194
8.1.3	Xilenos.....	194
8.1.4	Ciclohexano.....	194

8.1.5	Capacidad de producción	195
8.1.6	Economía.....	196
8.2	Procesos y técnicas aplicados.....	198
8.2.1	Benceno a partir de pygas.....	202
8.2.2	Benceno y tolueno a partir de reformado o pygas	202
8.2.3	Benceno y para-xileno a partir de reformado	203
8.2.4	Ciclohexano.....	204
8.2.5	Compuestos químicos auxiliares	204
8.2.6	Unidades integradas de protección ambiental	205
8.3	Niveles de consumos y emisiones	205
8.3.1	Factores que influyen los consumos y emisiones	205
8.3.2	Consumo de energía y de materias primas	206
8.3.3	Emisiones a la atmósfera.....	207
8.3.4	Emisiones al agua.....	208
8.3.5	Residuos	209
8.4	Técnicas a considerar en la determinación de las MTD	210
8.4.1	Emisiones a la atmósfera.....	210
8.4.1.1	Emisiones de combustión	210
8.4.1.2	Emisiones de COV de fuentes puntuales.....	210
8.4.1.3	Emisiones fugitivas de COV	211
8.4.2	Emisiones al agua.....	212
8.4.3	Residuos sólidos.....	213
8.4.4	Técnicas específicas de proceso	213
8.4.4.1	Planta de pygas.....	213
8.4.4.2	Hidrodesalquilación de tolueno (HDA).....	214
8.4.4.3	Plantas de reformado	215
8.4.4.4	Plantas de ciclohexano	215
8.5	Mejores Técnicas Disponibles.....	216
8.5.1	Selección de proceso	216
8.5.2	Emisiones a la atmósfera.....	216
8.5.3	Emisiones al agua.....	217
8.5.4	Residuos	217
8.6	Técnicas emergentes	217
9	PROCESO ILUSTRATIVO: ÓXIDO DE ETILENO & ETILENGLICOLES	219
9.1	Información general	219
9.1.1	Capacidad de producción	220
9.1.2	Factores económicos	220
9.2	Técnicas y procesos aplicados.....	222
9.2.1	Química del proceso.....	222
9.2.2	Secuencia de producción	223
9.2.2.1	Reacción de EO, recuperación de EO y eliminación de dióxido de carbono	224
9.2.2.2	Eliminación de no condensables y purificación de EO	226
9.2.2.3	Reacción de glicoles y deshidratación.....	226
9.2.2.4	Purificación de glicoles	226
9.2.3	Equipos y productos químicos asociados.....	226
9.2.4	Otras vías de producción	227
9.2.4.1	Óxido de etileno	227
9.2.4.2	Etilenglicoles	227
9.3	Niveles de consumos y emisiones.....	228
9.3.1	Consumo de materia prima y energía.....	228
9.3.1.1	Influencia de la selectividad del catalizador	228
9.3.1.2	Consumo de materias primas.....	230
9.3.1.3	Consumo de energía	230
9.3.2	Emisiones a la atmósfera.....	230
9.3.2.1	Ventilación de la unidad de eliminación de dióxido de carbono	231
9.3.2.2	Ventilación de inertes.....	231
9.3.2.3	COV de torres de refrigeración	232
9.3.2.4	Gas de escape del lavador.....	232
9.3.2.5	Tanques de almacenaje.....	232
9.3.2.6	Emisiones fugitivas / no canalizadas	232
9.3.3	Emisiones al agua.....	232

9.3.4	Subproductos y residuos	233
9.3.5	Plantas de ejemplo	233
9.4	Técnicas a considerar en la determinación de las MTD.....	235
9.4.1	Principios de diseño del proceso.....	235
9.4.1.1	Proceso de producción de óxido de etileno.....	235
9.4.1.2	Proceso de producción de etilenglicol.....	236
9.4.1.3	Instalaciones de almacenaje.....	236
9.4.1.4	Instalaciones de carga de EO	236
9.4.2	Consumo de materias primas	236
9.4.3	Consumo de servicios	237
9.4.4	Emisiones a la atmósfera	237
9.4.4.1	Ventilación de dióxido de carbono	237
9.4.4.2	Ventilación de inertes	238
9.4.4.3	COV de torres de refrigeración abiertas.....	238
9.4.4.4	COV del lavado de los gases de escape de EO	239
9.4.4.5	Emisiones fugitivas.....	239
9.4.4.6	Almacenaje	240
9.4.5	Emisiones al agua	240
9.4.5.1	Efluente líquido de la sección de recuperación de EO	240
9.4.5.2	Sangrado de agua	240
9.4.6	Residuos sólidos	241
9.4.6.1	Catalizador consumido.....	241
9.4.6.2	Residuos líquidos de glicoles pesados	241
9.4.6.3	Residuo líquido de la sección de recuperación de EO	241
9.5	Mejores Técnicas Disponibles	241
9.5.1	Selección de proceso.....	241
9.5.2	Consumo de materias primas y energía	242
9.5.3	Diseño de la planta.....	242
9.5.4	Emisiones al aire.....	243
9.5.5	Emisiones al agua	243
9.5.6	Subproductos y residuos	244
9.6	Tecnologías emergentes.....	244
10	PROCESO ILUSTRATIVO: FORMALDEHÍDO	245
10.1	Información general.....	245
10.2	Procesos y técnicas aplicados	246
10.2.1	Proceso de plata (con conversión total de metanol).....	247
10.2.1.1	Vaporización de metanol	247
10.2.1.2	Conversión catalítica de metanol	247
10.2.1.3	Absorción de formaldehído.....	248
10.2.1.4	Control de emisiones.....	248
10.2.2	Proceso de plata (con conversión parcial de metanol)	248
10.2.3	Proceso de óxido	249
10.2.3.1	Vaporización de metanol	249
10.2.3.2	Conversión catalítica de metanol a formaldehído	250
10.2.3.3	Absorción de formaldehído.....	250
10.2.3.4	Incineración catalítica de emisiones.....	250
10.3	Niveles de consumos y emisiones.....	251
10.3.1	Materias primas y energía	251
10.3.2	Emisiones a la atmósfera	251
10.3.3	Emisiones al agua	255
10.3.4	Residuos sólidos	255
10.4	Técnicas a considerar en la determinación de las MTD.....	255
10.4.1	Vía de proceso	255
10.4.2	Diseño del equipo	256
10.4.3	Consumo de materias primas	257
10.4.4	Consumo de servicios	257
10.4.5	Emisiones a la atmósfera	257
10.4.5.1	Gas de escape de la reacción.....	257
10.4.5.2	Tanques de almacenaje	258
10.4.5.3	Emisiones fugitivas.....	258
10.4.5.4	Otras ventilaciones canalizadas	259

10.4.5.5	Costes	259
10.4.6	Emisiones al agua.....	260
10.4.7	Subproductos y residuos sólidos	260
10.4.7.1	Catalizador residual	260
10.4.7.2	Subproducto sólido de para-formaldehído.....	261
10.5	Mejores Técnicas Disponibles.....	261
10.5.1	Selección de proceso	261
10.5.2	Consumo de energía y materias primas	261
10.5.3	Emisiones a la atmósfera	262
10.5.4	Emisiones al agua.....	262
10.5.5	Subproductos y residuos sólidos	263
10.6	Técnicas emergentes.....	263
11	PROCESO ILUSTRATIVO: ACRILONITRILO	265
11.1	Información general	265
11.2	Técnicas y procesos aplicados.....	267
11.2.1	Materias primas	268
11.2.2	Reacción.....	268
11.2.3	Sistema de enfriamiento rápido	269
11.2.4	Unidad de sulfato amónico.....	270
11.2.5	Sección de recuperación.....	270
11.2.6	Purificación	270
11.2.7	Compuestos químicos auxiliares	271
11.2.8	Aspectos de energía.....	271
11.3	Niveles de consumos y emisiones	271
11.3.1	Consumo de materias primas y energía.....	271
11.3.1.1	Factores influyentes.....	271
11.3.1.2	Consumo de materias primas.....	272
11.3.1.3	Consumo de energía	273
11.3.2	Corrientes gaseosas	273
11.3.2.1	Ventilación del absorbedor.....	273
11.3.2.2	Ventilaciones de proceso diversas	274
11.3.3	Corrientes acuosas.....	275
11.3.3.1	Sección de enfriamiento	275
11.3.3.2	Fondos de separador.....	276
11.3.3.3	Aguas residuales discontinuas	276
11.3.4	Coprodutos y residuos	276
11.3.5	Plantas de ejemplo.....	277
11.4	Técnicas a considerar en la determinación de las MTD	278
11.4.1	Diseño del proceso	278
11.4.1.1	Vía de proceso.....	278
11.4.1.2	Recuperación de coprodutos.....	278
11.4.1.3	Instalaciones de almacenaje y carga	278
11.4.1.4	Consumo de materias primas.....	279
11.4.1.5	Consumo de servicios.....	279
11.4.2	Emisiones a la atmósfera.....	280
11.4.2.1	Gas de escape de ventilación del absorbedor	280
11.4.2.2	Incineración de residuos	281
11.4.2.3	Tanques de almacenaje.....	281
11.4.2.4	Corrientes de ventilación diversas	281
11.4.2.5	Emisiones fugitivas	282
11.4.3	Emisiones al agua.....	282
11.4.4	Residuos sólidos.....	283
11.4.5	Residuos líquidos	283
11.5	Mejores Técnicas Disponibles.....	284
11.5.1	Selección de proceso	284
11.5.2	Diseño de la planta	284
11.5.3	Emisiones a la atmósfera.....	285
11.5.4	Emisiones al agua.....	285
11.5.5	Subproductos y residuos.....	286
11.6	Técnicas emergentes.....	286

12 PROCESO ILUSTRATIVO: DICLORURO DE ETILENO / CLORURO DE VINILO MONOMERO	287
12.1 Información general.....	287
12.2 Técnicas y procesos aplicados	289
12.2.1 Materias primas.....	290
12.2.2 Cloración directa.....	291
12.2.3 Oxidación.....	291
12.2.4 Purificación de EDC	292
12.2.5 Cracking de EDC	293
12.2.6 Purificación de VCM.....	293
12.2.7 Almacenaje y carga / descarga.....	293
12.2.8 Unidades integradas de protección ambiental.....	294
12.2.9 Compuestos químicos y servicios auxiliares.....	294
12.2.10 Energía	295
12.3 Niveles de consumos y emisiones.....	295
12.3.1 Materias primas y energía.....	295
12.3.2 Emisiones a la atmósfera	296
12.3.3 Emisiones al agua	299
12.3.4 Residuos líquidos.....	301
12.3.5 Residuos sólidos	301
12.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD.....	302
12.4.1 Diseño del proceso.....	302
12.4.1.1 Cloración directa.....	302
12.4.1.2 Oxidación.....	302
12.4.1.3 Pirólisis	303
12.4.2 Emisiones a la atmósfera	304
12.4.2.1 Prevención	304
12.4.2.2 Recuperación de compuestos orgánicos clorados	305
12.4.2.3 Tratamiento.....	306
12.4.2.4 Monitorización.....	307
12.4.3 Emisiones al agua	307
12.4.3.1 Monitorización.....	309
12.4.4 Subproductos y residuos	309
12.4.5 Costes de eliminación	310
12.4.6 Carta de principios del ECV.....	311
12.4.7 OSPAR	311
12.5 Mejores Técnicas Disponibles	312
12.5.1 Selección de proceso.....	312
12.5.2 Diseño de la planta.....	313
12.5.3 Tratamiento de contaminantes atmosféricos.....	314
12.5.4 Tratamiento de contaminantes del agua.....	315
12.5.4.1 Pretratamiento	315
12.5.4.2 Tratamiento final.....	315
12.5.5 Subproductos (residuos).....	316
12.5.6 Residuos sólidos	316
12.6 Técnicas emergentes	316
12.6.1 Procesos de producción a base de etileno	316
12.6.1.1 EDC mediante cloración directa de etileno en fase gas	317
12.6.1.2 Producción de VCM a través del cracking catalítico de EDC	317
12.6.1.3 Proceso simplificado para la producción de VCM.....	317
12.6.2 Procesos de producción a base de etano	317
12.6.3 Otros desarrollos	318
13 PROCESO ILUSTRATIVO: DIISIOCINATO DE TOLUENO.....	319
13.1 Información general.....	319
13.2 Técnicas y procesos aplicados	319
13.2.1 Nitración	319
13.2.2 Hidrogenación.....	321
13.2.3 Fosgenación	322
13.2.4 Variantes del proceso y alternativas.....	322
13.3 Niveles de consumos y emisiones.....	323

13.3.1	Niveles de consumos	323
13.3.2	Emisiones a la atmósfera	323
13.3.2.1	Emisiones de la incineración central	323
13.3.2.2	Emisiones de purificación no central	324
13.3.3	Emisiones al agua	324
13.3.4	Residuos sólidos	325
13.4	Técnicas a considerar en el determinación de las MTD	325
13.4.1	Diseño del proceso	325
13.4.1.1	Vía de proceso	325
13.4.1.2	Instalaciones de almacenaje y carga	326
13.4.1.3	Consumo de materias primas	326
13.4.1.4	Consumo de servicios	327
13.4.2	Emisiones a la atmósfera	327
13.4.2.1	Gas de escape de ventilación del absorbedor	329
13.4.2.2	Incineración de residuos	329
13.4.2.3	Corrientes de ventilaciones diversas	329
13.4.2.4	Emisiones fugitivas	330
13.4.3	Emisiones al agua	330
13.4.4	Residuos sólidos	331
13.4.5	Seguridad de la planta	331
13.4.5.1	Dinitrotolueno (DNT)	331
13.4.5.2	Toluendiisocianato (TDI)	331
13.4.5.3	Fosgeno	332
13.5	Mejores Técnicas Disponibles	332
13.6	Técnicas emergentes	333
14	COMENTARIOS FINALES	335
14.1	Revisión del intercambio de información	335
14.1.1	Programa de trabajo	335
14.1.2	Fuentes de información	336
14.2	Recomendaciones para trabajos futuros	337
14.2.1	Procesos ilustrativos futuros	337
14.2.2	Interacción con otros BREF	338
14.2.3	Evaluación de efluentes totales	338
14.2.4	Datos de emisiones y consumos	338
14.2.5	Datos de costes	339
14.2.6	Otros contaminantes / aspectos	339
14.2.7	Interacción con la estrategia de reducción de accidentes químicos	339
14.2.8	¿Documentos separados para procesos ilustrativos?	340
14.2.9	Sistemas de clasificación para contaminantes atmosféricos	340
14.2.10	¿El "valor más amplio" de los procesos ilustrativos?	340
14.2.11	Biotechnología	340
14.2.12	Umrales para la reparación de pérdidas fugitivas	340
14.2.13	Calendario de revisión del BREF	341
15	TÉCNICAS EMERGENTES	343
15.1	Procesos unitarios	343
15.2	Biotechnología	345
15.3	Desarrollo de catalizadores	345
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	347
	GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS	353
	ANEXO I: LÍMITES DE EMISIONES DE LVOC DE ESTADOS MIEMBROS	354
A.	Reino Unido	354
B.	Alemania	356
C.	Austria	362
D.	Holanda	368
E.	Suecia	371
	ANEXO II: PÉRDIDAS POR FUGAS	372

ANEXO III: SISTEMAS DE ANTORCHA	375
ANEXO IV: INCINERADORES	378
ANEXO V: ESTRATEGIAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	380
ANEXO VI: USO DE CATALIZADORES EN LA INDUSTRIA	384
ANEXO VII: ACTIVIDADES DE PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE, LA SALUD Y LA SEGURIDAD DURANTE LA PROYECCIÓN DE UNA PLANTA DE PROCESO.....	386
ANEXO VIII: SISTEMAS DE CLASIFICACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS DE LOS ESTADOS MIEMBROS	392
A. Clasificación holandesa de las emisiones a la atmósfera	392
B. Clasificación de Compuestos Orgánicos Volátiles del Reino Unido	411

Lista de figuras

Figura 1.1: Estructura de la química orgánica industrial.....	1
Figura 1.2: Interacción entre las industrias petroquímica y de hidrocarburos.....	2
Figura 1.3: Vías de producción en la industria química orgánica	3
Figura 1.4: Ciclo de margen de liquidez en la industria de productos petroquímicos de base.....	5
Figura 2.1: Producción esquemática de compuestos orgánicos de gran volumen (LVOC)	7
Figura 5.1: Técnicas de minimización de residuos.....	87
Figura 5.2: Aplicabilidad de las técnicas de eliminación a caudales y concentraciones de COV	102
Figura 7.1: Usos del etileno.....	141
Figura 7.2: Fluctuaciones de precios de las materias primas y productos de Olefinas Bajas.....	145
Figura 7.3: Curva de costes de producción para etileno	146
Figura 7.4: Tendencia de costes de producción para etileno y butadieno	147
Figura 7.5: Diagrama de flujo típico de una secuencia de desmetanizado frontal	149
Figura 7.6: Configuración típica de un horno de craqueo	150
Figura 7.7: Perfiles principales para un serpentín típico de pirólisis de nafta	155
Figura 7.8: Destilación extractiva de butadieno con NMP.....	157
Figura 7.9: Distribución de antigüedad de los hornos de cracking europeos	161
Figura 7.10: Consumo de energía de crackers (por tonelada de etileno y productos de alto valor (AV)).....	169
Figura 7.11: Emisiones de dióxido de carbono (por tonelada de etileno y de compuestos de alto valor (CAV)).....	170
Figura 7.12: Consumo de energía y antigüedad de la planta.....	170
Figura 7.13: Consumo de energía y tamaño de la planta.....	170
Figura 8.1: Usos del benceno	193
Figura 8.2: Usos del tolueno	194
Figura 8.3: Usos de los xilenos	194
Figura 8.4: Tendencia de los precios al contado del benceno en Europa (1993 - 1998).....	196
Figura 8.5: Tendencia de los precios al contado del paraxileno en Europa (1993 - 1998).....	197
Figura 8.6: Producción de benceno a partir de pygas mediante destilación extractiva	202
Figura 8.7: Producción de benceno y para-xileno a partir de reformado	203
Figura 8.8: Producción de ciclohexano	204
Figura 9.1: Derivados del óxido de etileno	219
Figura 9.2: Curva de márgenes de costes al contado de óxido de etileno y etilenglicol.....	222
Figura 9.3: Esquema de proceso de óxido de etileno / etilenglicol con oxígeno puro	224
Figura 9.4: Esquema de proceso de óxido de etileno / etilenglicol con alimentación de aire	225
Figura 9.5: Impacto de la selectividad del catalizador sobre el consumo de materia prima.....	228
Figura 9.6: Impacto de la selectividad del catalizador sobre la producción de dióxido de carbono.....	229
Figura 9.7: Impacto de la selectividad del catalizador sobre el "calor de reacción" producido	229
Figura 10.1: Esquema del proceso de plata.....	247
Figura 10.2: Esquema de la conversión parcial del metanol en el proceso de plata.....	249
Figura 10.3: Esquema del proceso de óxido.....	249
Figura 11.1: Usos del acrilonitrilo en Europa	265
Figura 11.2: Demanda y capacidad de producción de acrilonitrilo en el mundo y en Europa	266
Figura 11.3: Costes de producción típicos de acrilonitrilo en 1998	267
Figura 11.4: Evolución del margen de costes al contado de acrilonitrilo.....	267
Figura 11.5: El proceso de acrilonitrilo BP/SOHIO.....	268
Figura 12.1: Márgenes de costes al contado para EDC y VCM en Europa Occidental	288
Figura 12.2: Producción equilibrada de EDC y VCM.....	290
Figura 13.1: Química de la producción de TDI.....	320
Figura 13.2: Esquema de la secuencia de producción de TDI.....	320
Figura 13.3: Gases y aguas residuales de la fabricación de DNT	321
Figura 13.4: Gases y agua residuales de la fabricación de TDA	321
Figura 13.5: Gas residual y agua residual de la fabricación de TDI.....	322
Figura 14.1: Diagrama de Gantt del programa de trabajo del BREF de LVOC.....	335

Lista de tablas

Tabla 2.1: Procesos unitarios utilizados en la fabricación de 140 compuestos orgánicos	8
Tabla 2.2: Procesos unitarios utilizados en la producción de compuestos químicos orgánicos.....	9
Tabla 2.3: Operaciones unitarias usadas en la fabricación de 140 compuestos orgánicos.....	16
Tabla 2.4: Aplicaciones de algunas técnicas de separación selectas.....	17
Tabla 3.1: Productos de Olefinas Bajas con capacidades de producción de más de 100 kt/año	29
Tabla 3.2: Cuantificación de las emisiones de residuos de procesos de olefinas.....	30
Tabla 3.3: Técnicas de tratamiento para aguas residuales de procesos de olefinas (excluido tratamiento biológico).....	30
Tabla 3.4: Productos aromáticos con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año	31
Tabla 3.5: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos aromáticos.....	33
Tabla 3.6: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de proceso de compuestos aromáticos.....	33
Tabla 3.7: Compuestos orgánicos oxigenados con capacidades de producción en Europa de más de 100 kt/año.....	34
Tabla 3.8: Aplicación de opciones de eliminación de N ₂ O en plantas europeas de ácido adípico	44
Tabla 3.9: Resumen de los costes de eliminación de N ₂ O de plantas de ácido adípico	44
Tabla 3.10: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos de productos oxigenados	50
Tabla 3.11: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de proceso de productos oxigenados	50
Tabla 3.12: Compuestos orgánicos nitrogenados con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año	51
Tabla 3.13: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos de compuestos nitrogenados.....	57
Tabla 3.14: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de procesos de compuestos nitrogenados.....	58
Tabla 3.15: Compuestos orgánicos halogenados con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año	59
Tabla 3.16: Comparación de los agentes halogenantes.....	60
Tabla 3.17: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos halogenados.....	61
Tabla 3.18: Técnicas de tratamiento no biológicas para aguas de proceso de compuestos halogenados.....	62
Tabla 3.19: Unidades de proceso y emisiones principales en la producción de compuestos de plomo.....	67
Tabla 3.20: Principales pasos de proceso en la producción de n-butil litio.	68
Tabla 3.21: Producción de compuestos organometálicos de magnesio	68
Tabla 5.1: Beneficios de la prevención de la contaminación.....	86
Tabla 5.2: Principios de la Química Verde.....	88
Tabla 5.3: Ejemplos prácticos de medidas integradas en el proceso para plantas de LVOC nuevas y existentes	98
Tabla 5.4: Ejemplos de técnicas de control para tratar las emisiones a la atmósfera de la industria de LVOC	99
Tabla 5.5: Resumen de las ventajas y desventajas de las técnicas de control de COV	101
Tabla 5.6: Coste de la incineración o adsorción de COV	102
Tabla 5.7: Costes de incineración o adsorción con sensibilidad a las características del proceso	103
Tabla 5.8: Niveles de referencia en el Reino Unido asociados con las Mejores Técnicas Disponibles.....	103
Tabla 5.9: Coste de la contención de COV de almacenaje y transporte	105
Tabla 5.10: Jerarquía de técnicas primarias para minimizar las pérdidas de almacenaje	105
Tabla 5.11: Factores de emisión medios de la USEPA.....	109
Tabla 5.12: Coste de eliminación de óxidos de nitrógeno	113
Tabla 5.13: Niveles de emisiones asociados con las MTD	114
Tabla 5.14: Emisiones a otros medios de las plantas de tratamiento de aguas residuales.....	118
Tabla 5.15: Coste del tratamiento de un efluente con elevada carga orgánica	119
Tabla 5.16: Coste del tratamiento de un efluente halogenado	119
Tabla 5.17: Valores objetivo para ruido industrial externo de instalaciones nuevas y existentes.....	123
Tabla 5.18: Comparación de costes de instalación y conexión.....	126
Tabla 5.19: Costes de inversión adicionales a los costes básicos de una inversión ambiental	127
Tabla 6.1: Valores asociados con las MTD para la recuperación / eliminación de COV	135
Tabla 6.2: Valores asociados con las MTD para la eliminación de otros contaminantes atmosféricos de los LVOC.....	136
Tabla 6.3: Niveles de emisiones a la atmósfera asociados con las MTD para ventilaciones de proceso en la industria de LVOC.....	137
Tabla 6.4: Valores asociados con las MTD para emisiones al agua	139
Tabla 7.1: Ubicación de plantas de etileno en la Unión Europea y resto de Europa.....	143
Tabla 7.2: Costes de inversión de una planta de etileno para distintas materias primas	144

Tabla 7.3: Costes efectivos de producción de Olefinas Bajas – plantas líderes en Europa Occidental	145
Tabla 7.4: Rendimientos de productos (en %) para distintas materias primas	152
Tabla 7.5: Principales emisiones de los procesos de Olefinas Bajas.....	161
Tabla 7.6: Respuesta a un estudio del CEFIC sobre emisiones de CO y NOx.....	162
Tabla 7.7: Contaminantes de los efluentes y sus fuentes	165
Tabla 7.8: Resultados de un estudio del CEFIC del efluente acuoso total antes y después del tratamiento	167
Tabla 7.9: Respuesta a un estudio sobre residuos de catalizadores / desecantes, lodos orgánicos y coque	168
Tabla 7.10: Consumo de energía con distintas materias primas.....	169
Tabla 7.11: Emisiones a la atmósfera de tres crackers de vapor holandeses en 1998	171
Tabla 7.12: Emisiones de aguas residuales de tres crackers de vapor holandeses en 1998.....	171
Tabla 7.13: Eficacia de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) central que trata efluente de dos crackers.....	171
Tabla 7.14: Datos de emisiones / consumos de crackers de vapor alemanes	172
Tabla 7.15: Emisiones en 1998 de un cracker de etileno sueco	173
Tabla 7.16: Principales emisiones a la atmósfera y sus componentes.....	174
Tabla 7.17: Costes de técnicas de reducción de NOx para hornos nuevos y modernizados	177
Tabla 7.18: Factores de emisión, inversiones, costes operativos y eficacias de eliminación de crackers de vapor	182
Tabla.19: Niveles asociados con las MTD para hornos con combustión a gas	188
Tabla 7.20: Niveles asociados con las MTD para efluente de una planta central de tratamiento de aguas residuales.....	190
Tabla 8.1: Plantas de producción de compuestos aromáticos en Europa	195
Tabla 8.2: Localización de las plantas de compuestos aromáticos en la UE.....	195
Tabla 8.3: Índices de costes de productos aromáticos 1993 - 99.....	197
Tabla 8.4: Operaciones unitarias típicas para la recuperación de compuestos aromáticos.....	198
Tabla 8.5: Resumen de procesos típicos para la producción de compuestos aromáticos	201
Tabla 8.6: Datos típicos de consumo y producción de procesos de compuestos aromáticos	206
Tabla 8.7: Fuentes de emisiones y sustancias de diversas plantas de compuestos aromáticos.....	207
Tabla 8.8: Emisiones a la atmósfera de combustión de procesos de compuestos aromáticos (en kg/t de materia prima)	207
Tabla 8.9: Emisiones a la atmósfera.....	208
Tabla 8.10: Emisiones al agua de dos procesos de compuestos aromáticos en Holanda	209
Tabla 8.11: Emisiones de residuos de dos procesos de compuestos aromáticos en Holanda.....	210
Tabla 9.1: Centros de producción europeos de óxido de etileno	220
Tabla 9.2: Costes al contado de producción de óxido de etileno y etilenglicoles	221
Tabla 9.3: Diferencia entre los costes al contado de las plantas líderes y colistas	221
Tabla 9.4: Consumo de materias primas del proceso de óxido de etileno / etilenglicoles.....	230
Tabla 9.5: Emisiones de COV de plantas de óxido de etileno.....	231
Tabla 9.6: Ventilación de eliminación de dióxido de carbono antes y después del tratamiento.....	231
Tabla 9.7: Ventilación de inertes antes y después del tratamiento	231
Tabla 9.8: Emisiones de plantas de óxido de etileno en Alemania	234
Tabla 9.9: Emisiones a la atmósfera en 1998 de plantas de óxido de etileno en Holanda.....	234
Tabla 9.10: Emisiones al agua en 1998 de dos plantas de óxido de etileno en Holanda.....	235
Tabla 9.11: Eficacia de la planta de tratamiento de aguas residuales en una planta holandesa.....	235
Tabla 9.12: Producción de subproductos / residuos del Productor B en Holanda.....	235
Tabla 10.1: Capacidad de producción europea de formaldehído	245
Tabla 10.2: Precios de contratación de metanol en Europa Noroccidental (DM/t).....	246
Tabla 10.3: Alternativa entre rendimiento, exportación de vapor y consumo de electricidad.....	251
Tabla 10.4: Corrientes de aire residual antes y después del tratamiento	252
Tabla 10.5: Emisiones de COV de almacenaje y manipulación de formaldehído.....	253
Tabla 10.6: Emisiones a la atmósfera de plantas de formaldehído holandesas	253
Tabla 10.7: Emisiones de una planta de formaldehído sueca en 1998	253
Tabla 10.8: Emisiones a la atmósfera de motores a gas y calderas de vapor en una planta de formaldehído austriaca	254
Tabla 10.9: Factores de emisión a la atmósfera para plantas de formaldehído	254
Tabla 10.10: Emisiones de residuos sólidos de plantas de formaldehído de Holanda y Alemania	255
Tabla 10.11: Comparación de los procesos de plata y óxido	256
Tabla 10.12: Límites de Exposición Laboral para formaldehído en Europa (marzo de 1999).....	259
Tabla 10.13: Costes de eliminación para producción de formaldehído.....	260
Tabla 11.1: Producción europea de acrilonitrilo	265

Tabla 11.2: Rendimientos de reacción de los catalizadores de acrilonitrilo	272
Tabla 11.3: Consumos típicos de materias primas	273
Tabla 11.4: Concentraciones de las ventilaciones del absorbedor en Europa antes y después del tratamiento	274
Tabla 11.5: Emisiones de almacenaje y manipulación de acrilonitrilo	274
Tabla 11.6: Emisiones a la atmósfera en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda	275
Tabla 11.7: Rangos europeos para efluente de enfriamiento antes y después del tratamiento	275
Tabla 11.8: Rangos europeos para el efluente de fondos de separador antes y después del tratamiento	276
Tabla 11.9: Corrientes y emisiones de agua en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda	276
Tabla 11.10: Emisiones de residuos en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda	277
Tabla 11.11: Datos de emisiones / consumos para una planta de acrilonitrilo alemana	277
Tabla 12.1: Localización de las plantas de EDC/VCM en Europa Occidental	287
Tabla 12.2: Costes al contado de las plantas líder y colista para EDC/VCM (Europa Occidental en 1997) ..	289
Tabla 12.3: Desglose de costes típico para una planta de VCM de 400 kt/año	289
Tabla 12.4: Consumo de materias primas y energía en ejemplos de plantas europeas	296
Tabla 12.5: Emisiones a la atmósfera de plantas de EDC/VCM alemanas	297
Tabla 12.6: Emisiones a la atmósfera en 1998 de plantas de EDC/VCM italianas	297
Tabla 12.7: Emisiones a la atmósfera de plantas de EDC/VCM suecas	297
Tabla 12.8: Emisiones a la atmósfera de una planta de EDC/VCM holandesa (1998)	298
Tabla 12.9: Factores de emisión para plantas de EDC/VCM	299
Tabla 12.10: Aguas residuales de una planta holandesa de EDC/VCM antes y después del tratamiento (1998)	300
Tabla 12.11: Efluente de plantas alemanas de EDC/VCM	300
Tabla 12.12: Aguas residuales de tres plantas italianas de EDC/VCM (antes del tratamiento)	300
Tabla 12.13: Generación de residuos en una planta holandesa de EDC/VCM	302
Tabla 12.14: Niveles de emisión máximos en el gas de escape tratado	306
Tabla 12.15: Comportamiento de instalaciones de tratamiento de efluentes	308
Tabla 12.16: Comparación de los costes de eliminación para la producción de EDC/VCM	310
Tabla 12.17: Valores límite de emisión de EDC/VCM a la atmósfera y al agua	311
Tabla 12.18: Valores límite de emisión a la atmósfera y al agua de la OSPAR	312
Tabla 12.19: Concentraciones alcanzables reportadas en los efluentes de algunas plantas	312
Tabla 13.1: Productores europeos de TDI en 1998	319
Tabla 13.2: Emisiones específicas del proceso de TDI antes del tratamiento biológico	325
Tabla 13.3: Emisiones alcanzables de nuevos procesos de producción de TDI	329

ÁMBITO Y ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO

El intercambio de información sobre procesos para la producción de Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción (LVOC) ha presentado retos particulares al Grupo de Trabajo. Este capítulo por lo tanto aclara un poco la lógica existente detrás del BREF y explica como puede usarse el documento.

La industria química es generalmente reconocida como un sector industrial complejo con un increíble número y diversidad de productos. Se fabrican unos 70.000 compuestos químicos en todo el mundo, y cada uno tiene su propia naturaleza química, vía(s) de producción y uso final. En la química orgánica se ha estimado que existen más de 16 millones de compuestos orgánicos, a pesar del número limitado de elementos implicados [CITEPA, 1997 #47].

La variedad y complejidad de la industria química hacen impracticable emprender un intercambio de información sobre MTD para cada proceso químico (o producto) separado. Los procesos / productos similares o vinculados han sido por lo tanto agrupados en familias genéricas para tener secciones manejables con objeto de escribir BREF. La industria química ha sido dividida en los sectores orgánico e inorgánico. El sector de química orgánica ha sido dividido en tres subgrupos – "Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción", "Polímeros", y "Compuestos Orgánicos de Química Fina" – cada uno de ellos objeto de un BREF. El BREF de LVOC, junto con otros BREF de la serie, pretende cubrir las siguientes actividades principales descritas en el Anexo 1 a la Directiva del Consejo 96/61/CE:

“ Producción, dentro del significado de las categorías de actividades contenidas en esta sección, significa la producción a escala industrial por proceso químico de sustancias o grupos de sustancias listadas en las Secciones...

4.1 Instalaciones químicas para la producción de compuestos orgánicos de base, como:

- a) Hidrocarburos simples (lineales o cíclicos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos).*
- b) Hidrocarburos oxigenados, como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, acetatos, éteres, peróxidos.*
- c) Hidrocarburos sulfurados.*
- d) Hidrocarburos nitrogenados, como aminas, amidas, compuestos nitrosos, nitrocompuestos o compuestos con nitratos, nitrilos, cianatos, isocianatos.*
- e) Hidrocarburos fosforados.*
- f) Hidrocarburos halogenados.*
- g) Compuestos organometálicos.”*

El término "Compuestos Orgánicos de Gran Volumen de Producción" no aparece en la directiva de IPPC, y la directiva no incluye ningún nivel de producción que se considere umbral para definir el término "Gran Volumen". Se ha sugerido que podría hacer referencia a una producción de 20 kt/año [SEPA, 2000 #76] o 100 kt/año [UBA (Alemania), 2000 #92] [InfoMil, 2000 #83]. En Europa, un umbral de 100 kt/año clasificaría unos 90 compuestos químicos orgánicos como de "Gran Volumen".

Generalmente, los procesos de LVOC se considera que tienen las características siguientes [InfoMil, 2000 #83]:

- Se trata de compuestos que raramente son productos de consumo por sí mismos, sino que se trata de compuestos químicos de base que se utilizan en grandes cantidades como materias primas en la síntesis de otros productos químicos.
- Su producción se realiza en plantas de funcionamiento continuo.
- Los compuestos no se producen en una gama de formulaciones o composiciones (calidades).
- Se trata de productos con un valor añadido relativamente bajo.
- Las especificaciones de los productos se definen para permitir una amplia gama de aplicaciones (a diferencia, por ejemplo, de los compuestos de química fina).

Estructura del BREF: Dado que el ámbito del BREF es tan extenso, este BREF contiene una mezcla de información genérica e información detallada que se presenta en tres niveles:

- **Nivel A:** Principios Generales de los sistemas de gestión, procesos y operaciones individuales, e infraestructuras que son válidos para todos los procesos de producción de LVOC.
- **Nivel B:** La categoría de los LVOC ha sido dividida en subsectores sobre la base de grupos de producto genéricos vinculados por procesos químicos o técnicas de producción comunes. Para cada uno de los subsectores se da una descripción de los procesos claves, sus aspectos medioambientales y técnicas apropiadas para la prevención y control de la contaminación.
- **Nivel C:** Información específica sobre un pequeño número de "procesos ilustrativos" para demostrar la aplicación de las MTD. Estos procesos ilustrativos han sido elegidos según dos criterios principales. En primer lugar, que el proceso sea de gran importancia industrial. En general se han seleccionado los compuestos químicos de mayor volumen de producción como procesos ilustrativos, ya que por lo general representan un mayor número mayor de plantas y esto asegura una buena distribución a través de los Estados Miembros. En segundo lugar, los procesos ilustrativos tienen aspectos ambientales en los que el intercambio de información es particularmente valioso para empresarios y reglamentadores. Sobre la base de estos criterios, el Grupo de Trabajo seleccionó los siguientes procesos ilustrativos:

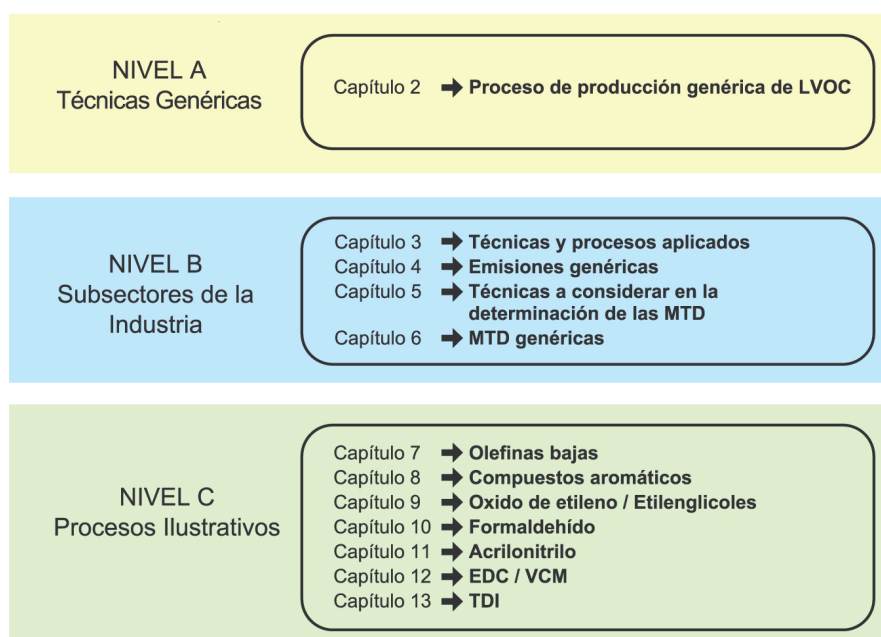
SUBSECTOR	PROCESO ILUSTRATIVO
Olefinas bajas	Olefinas bajas por el proceso de cracking
Compuestos aromáticos	Compuestos aromáticos: benceno / tolueno / xileno (BTX)
Compuestos oxigenados	Oxido de etileno y etilenglicoles Formaldehído
Compuestos nitrogenados	Acrilonitrilo Diisocianato de tolueno
Compuestos halogenados	Dicloruro de etileno (EDC) y cloruro de vinilo monómero (VCM)
Compuestos sulfurados	Ninguno
Compuestos fosforados	Ninguno
Compuestos organometálicos	Ninguno

El número y la elección de los procesos ilustrativos ha intentado encontrar un equilibrio entre la ilustración de algunos aspectos clave de los subsectores y la logística de la preparación del BREF. Pueden alegarse razones técnicas para la inclusión de más y procesos ilustrativos distintos, y cualquier selección estará siempre abierta a debate. Sin embargo, los procesos ilustrativos elegidos se considera que cumplen los criterios de importancia industrial y ambiental.

A continuación se muestra la plasmación de la estructura prevista en los capítulos del BREF.

ESTRUCTURA PREVISTA

CAPITULOS DEL BREF



Los usuarios del BREF deberían observar que al progresar desde el Nivel A al C del BREF se consigue un grado creciente de detalle y un paso de información cualitativa a cuantitativa. Una descripción detallada de las MTD y niveles asociados de emisiones y consumos sólo se presenta para los procesos descritos en el Nivel C, aunque el Nivel B (en el Capítulo 6) dé las MTD genéricas para el sector.

Considerando las condiciones de permiso para uno de los procesos ilustrativos, el Nivel C proporciona la información muy específica sobre técnicas de producción, niveles de emisión, técnicas de control y MTD. A la hora de conceder permisos a cualquier otro proceso, la información de los Niveles A y B proporciona un conjunto de principios que pueden usarse para formular condiciones de permiso que son sinónimo de prevención y control de la contaminación. En todos los casos, las condiciones de permiso deberán considerar el BREF, teniendo en cuenta las características técnicas de la instalación en cuestión, su posición geográfica, las condiciones ambientales locales y la contaminación transfronteriza.

Interacción con otros BREF: Hay otros BREF en la serie prevista que puede que tengan que ser leídos junto con este BREF a fin de determinar las MTD para procesos de LVOC. Entre los BREF relevantes se incluyen los "BREF horizontales" (que cubren aspectos comunes a muchos sectores industriales) y BREF verticales para procesos relacionados. En el momento actual, hay proyectos de preparar BREF sobre los temas siguientes que pueden ser pertinentes al sector de LVOC:

- sistemas comunes de tratamiento / gestión de aguas y gases residuales en la industria química
- emisiones de almacenaje
- sistemas de refrigeración
- monitorización de emisiones
- efectos sobre otros medios y factores económicos
- plantas de combustión
- incineración de residuos
- recuperación / desecho de residuos.

El BREF sobre LVOC intenta minimizar las superposiciones con los BREF horizontales, pero puede cubrir temas horizontales con un mayor nivel de detalle. Algunos BREF horizontales se citan en el BREF sobre LVOC para que resulte más completo y comprensible, así como advertir a los lectores de la existencia de información complementaria. Si no se da información en el BREF sobre LVOC, hay que presumir que la información general de los BREF horizontales es aplicable.

Datos sobre costes. La comparabilidad de los datos de costes para las unidades de producción y técnicas de control de contaminación se ve complicada por factores tales como el año de construcción, las condiciones locales y el ámbito de trabajo. Todos los datos de costes de este BREF se reportan en las monedas y fechas en que se citaban en el texto original. No se ha intentado estandarizar los datos de costes a una sola moneda ni ajustarlos a una fecha común. Esto complica la comparación de costes, pero la decisión se tomó a falta de un método aceptado de estandarización de costes. Esta limitación se subraya en el Capítulo 14 como un aspecto en el que hay que seguir trabajando.

1 INFORMACIÓN GENERAL

Este breve capítulo de introducción proporciona información general sobre la industria de LVOC por lo que respecta a su integración con los procesos químicos anteriores y posteriores, aspectos macroeconómicos y algunos de los factores principales que afectan al sector.

La química orgánica industrial se caracteriza por la producción de una amplia variedad de compuestos de forma escalonada a partir de unas pocas fuentes naturales de carbono. Esta pirámide de producción se presenta esquemáticamente en la Figura 1.1 utilizando nomenclatura típica de la industria química.

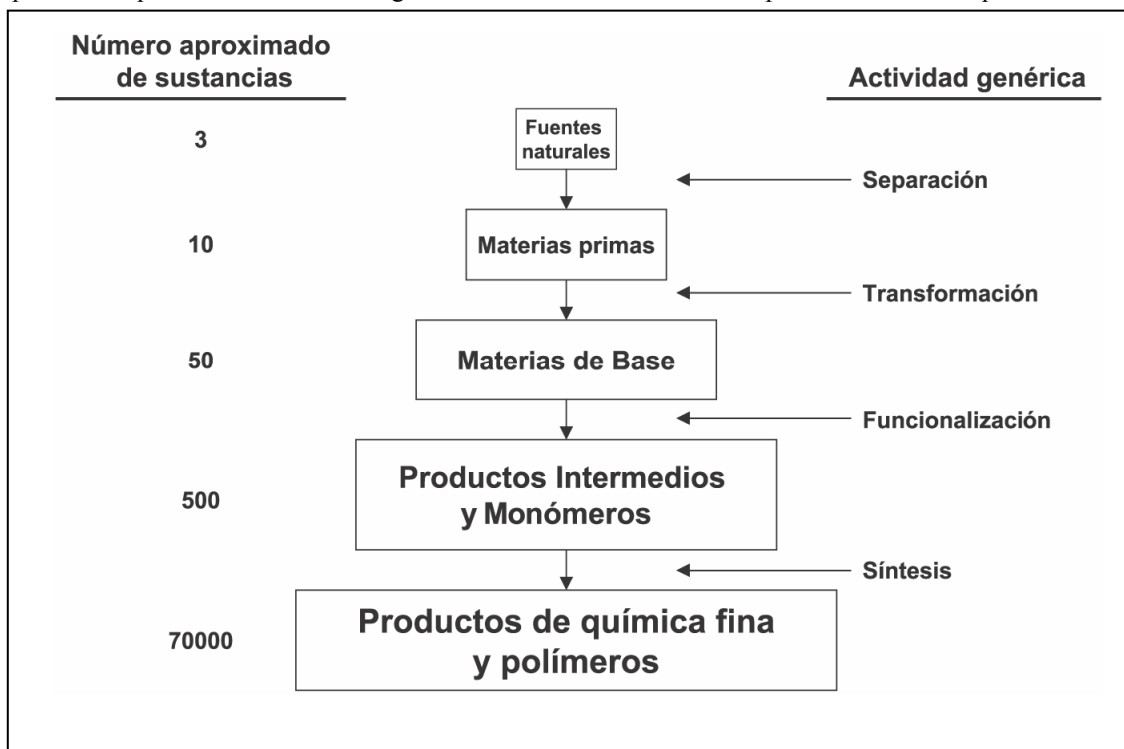


Figura 1.1: Estructura de la química orgánica industrial
Basada en la figura de Griesbaum en [CITEPA, 1997 #47]

Los pasos de separación iniciales son realizados en refinerías, donde unas pocas **fuentes naturales** de carbono (petróleo crudo, gas natural y carbón) son usadas para producir un número limitado de materias primas en gran volumen para la industria química (ej. nafta). Aproximadamente el 95 % de los productos orgánicos se obtienen en la actualidad a partir de petróleo y gas. Relativamente pocos productos orgánicos vienen por la vía del carbón (en declive) y el campo (en expansión) de la biomasa renovable.

Las refinerías exportan estas materias primas a plantas petroquímicas en las que son transformadas mediante una combinación compleja de operaciones físicas y químicas en una variedad de materias primas (ej. etileno, olefinas C_3 - C_4 , compuestos aromáticos BTX, gas de síntesis y acetileno).

Las materias primas son sometidas a secuencias adicionales de proceso que introducen grupos funcionales para producir un número aún mayor de compuestos **intermedios y monómeros** (ej. alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, nitrilos, aminas, cloruros).

Los compuestos intermedios son convertidos en una gran variedad de **productos de química fina y polímeros** con altos niveles de funcionalización y elevado valor comercial (ej. disolventes, detergentes, plásticos, tintes, y fármacos).

Esta pirámide de producción cubre todo el espectro de la industria química orgánica, y la diferencia entre los niveles es a menudo muy sutil. Sin embargo, el BREF sobre LVOC puede considerarse generalmente que cubre los tres niveles centrales de la pirámide de la Figura 1.1 (es decir tomar materias primas para producir materias de base, compuestos intermedios y monómeros). También se conocen como productos químicos "de base" o "de gran volumen".

Las complejidades de la producción actual significan que esta delimitación simple del ámbito de los LVOC puede ser más complicada. La interacción inicial con el refino es difusa, ya que los sectores a

menudo ocupan el mismo sitio y tienen productos comunes (ej. olefinas y compuestos aromáticos). Sin embargo, las refinerías producen fracciones (compuestas por grupos de hidrocarburos) que se utilizan principalmente como combustibles (o modificadores de combustibles), mientras que la industria petroquímica produce hidrocarburos específicos para uso como componentes básicos en la industria química más general. Los procesos de separación en refinería son cubiertos por un BREF específico. Esta interacción se representa esquemáticamente en la Figura 1.2.

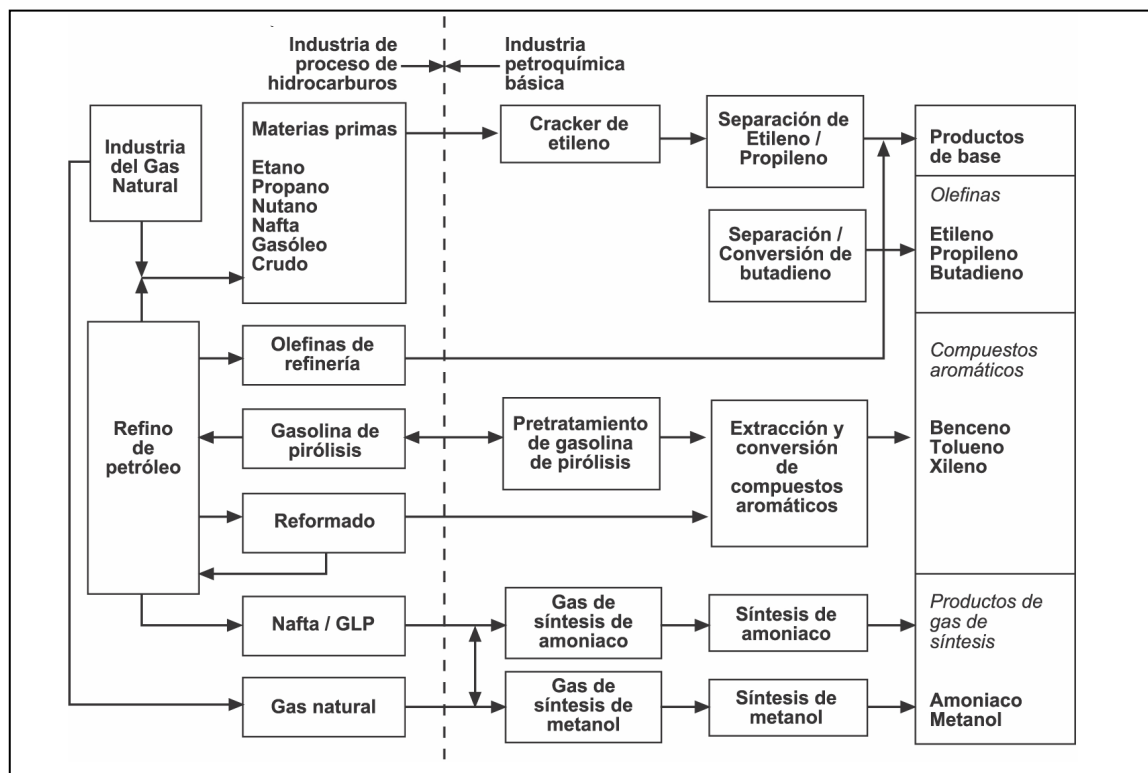


Figura 1.2: Interacción entre las industrias petroquímica y de hidrocarburos
[EC DGXI, 1993 #8]

Después de la producción de LVOC hay de nuevo una asociación integral con el resto de la industria química, y es difícil establecer límites claros. Para el objetivo del intercambio de información de IPPC habrá BREF separados para la producción de "Compuestos Orgánicos de Química Fina" y "Polímeros".

La Figura 1.3 ilustra la complejidad de la industria, mostrando la variedad de productos derivadas de las materias primas de hidrocarburos básicos. Muchos de los productos son intermedios para el resto de la industria química y tienen un uso por sí mismos.

A consecuencia de esta síntesis gradual compleja de productos, raramente hay unidades de fabricación independientes que producen solamente un producto. Por el contrario, las instalaciones químicas son en general grandes unidades de producción muy integradas que combinan muchas plantas distintas. La integración de unidades de producción puede conferir ventajas significativas económicas y ambientales; como por ejemplo:

- Hay un grado alto de flexibilidad de proceso que permite la puesta a punto de los regímenes operativos para producir compuestos químicos en la manera más eficiente;
- El consumo de energía puede ser optimizado equilibrando las fuentes y sumideros de energía;
- Los subproductos pueden ser usados como materiales de partida en otras plantas (ej. crackers, hornos, reactores), eliminando así la necesidad de desecho o permitiendo su uso como combustible;
- Hay economías de escala en el tratamiento de las corrientes residuales; y
- Se reduce la pérdida de productos intermedios durante el transporte.

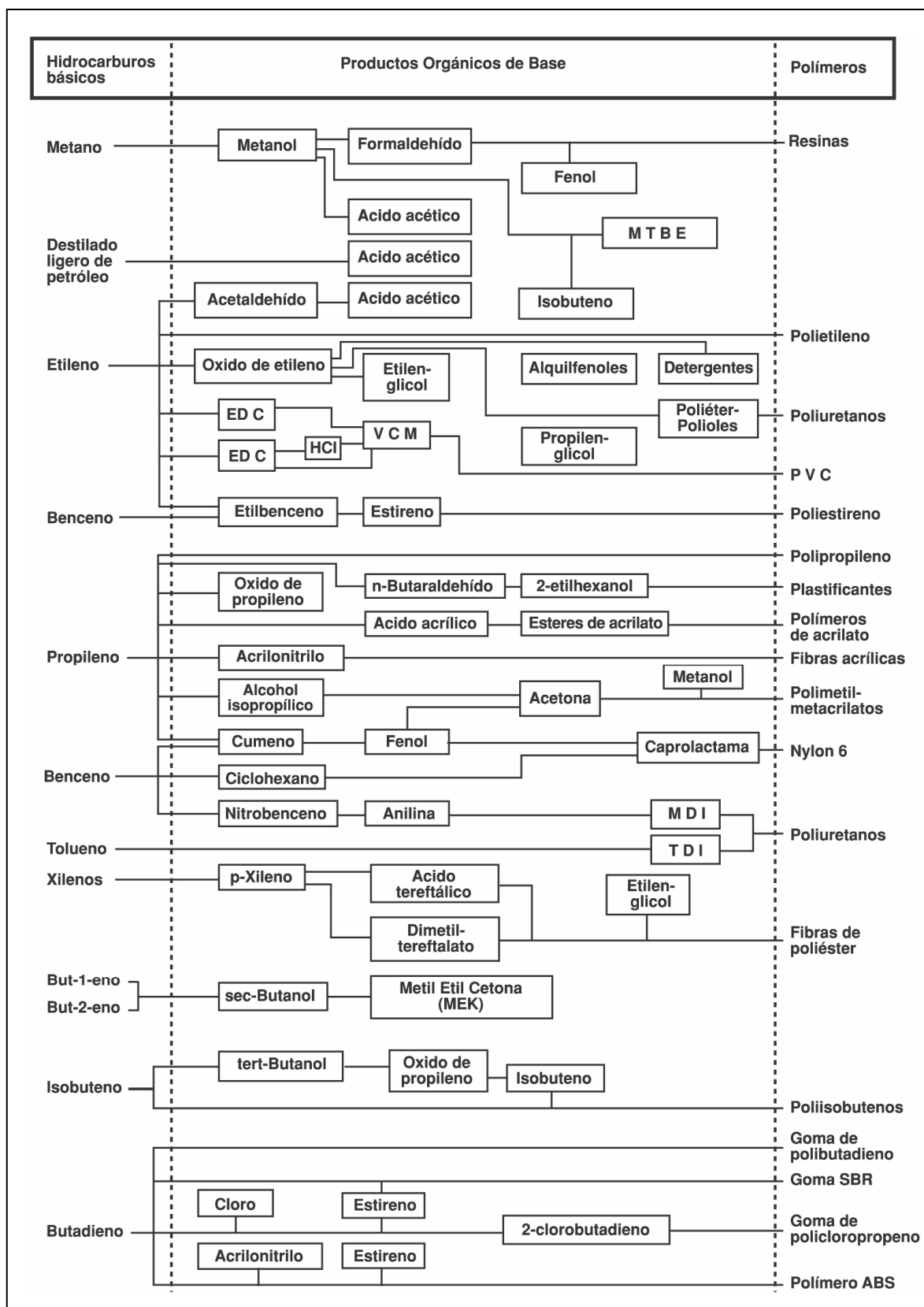


Figura 1.3: Vías de producción en la industria química orgánica
[EC DGXI, 1992 #23]

Pero los centros de producción integrados pueden crear también problemas a la hora de determinar las MTD. Los centros de producción integrados casi siempre tienen configuraciones de proceso exclusivas y regímenes operativos únicos. Por lo tanto puede ser difícil su comparación con otras instalaciones, ya que la consideración de las condiciones locales es siempre un factor muy importante. Esto puede ser especialmente acentuado a la hora de considerar el comportamiento ambiental de sistemas de eliminación comunes, aunque se introduzca una cierta consistencia entre centros por el uso común de contratistas de tecnología internacionales en el diseño y construcción de sus procesos mediante licencia para la producción de LVOC.

Economía del sector. La producción de LVOC tiene una importancia económica significativa en Europa. Aunque haya un número grande de productos químicos producidos en Europa, las cifras de producción están dominadas por un número relativamente de productos químicos fabricados por grandes compañías. Alemania es el mayor productor de Europa, pero hay también industrias de LVOC bien establecidas en Holanda, Francia, Reino Unido, Italia, España y Bélgica. La producción en los otros Estados Miembros es considerablemente menor. Los datos de producción para los productos químicos más importantes dentro de cada subsector de LVOC se indican en el Capítulo 3.

Es difícil proporcionar datos económicos específicos sobre la industria de LVOC, y que no hay ninguna definición absoluta del sector y hay una variación considerable en el entorno comercial de los distintos procesos de producción. La base de datos Panorama de Eurostat [Eurostat, 1997 #31] proporciona datos sobre el sector general de productos químicos, con datos sobre el sector más específico de "compuestos químicos de base" y otros datos específicos sobre "productos petroquímicos".

Posición mundial. En términos globales, la Unión Europea es el mayor productor mundial de productos químicos y produce casi un tercio de la producción mundial estimada. En términos económicos, la industria química europea en 1998 tuvo un volumen de ventas de 441 mil millones de euros, de los cuales 367 mil millones de euros procedieron de países de Unión Europea. Esto excede el volumen de ventas de industrias equivalentes en los EE. UU (343 mil millones de euros) y Japón (159 mil millones de euros), y se compara con una cifra mundial de 1,224 billones de euros (Publicación CEFIC 'Facts and Figures November 99' (Hechos y cifras, noviembre 99)). El mercado químico europeo está dominado por los productos químicos orgánicos, y su volumen de ventas es aproximadamente cuatro veces el volumen de ventas generado por la producción de productos químicos inorgánicos [CEFIC, 1999 #17]. En 1995, la Unión Europea era exportadora de productos químicos de base, siendo EE.UU. y los países de la AELC/EFTA los principales receptores. Este equilibrio comercial se espera que se decante hacia importaciones, a medida que la industria deba hacer frente a productores revitalizados de la Europa del Este, las capacidades cada vez mayores de Extremo y Medio Oriente, y una industria estadounidense altamente organizada.

Competencia. Los productos petroquímicos de base se venden por lo general sobre especificaciones químicas, más que por marca o rendimiento en el uso. Dentro de cualquier región los diversos productores tienen distintos costes de producción debido a variaciones en escala, en la fuente y el tipo de materias de partida, y en la planta de proceso. Hay pocas posibilidades para la diferenciación de productos, por lo que las economías de escala son especialmente importantes. Al igual que otros productos de base, el negocio petroquímico básico se caracteriza por lo tanto por la competencia de precios, en la que el coste de producción juega una parte muy importante. El mercado para productos químicos de gran volumen es muy competitivo, y la cuota de mercado se considera a menudo en términos mundiales.

Integración. La integración de procesos es un factor significativo en la economía de la industria química primaria. La integración se realiza tanto en los procesos anteriores (muchos procesos están vinculados al refino) o posteriores (muchos productos de LVOC son productos intermedios para procesos de producción asociados). Esta integración puede mejorar la posición competitiva de las empresas, pero complica cualquier comparación de costes entre instalaciones. El precio de los LVOC está fuertemente determinado por el estado económico de los usuarios posteriores y su demanda, y es generalmente difícil repercutir los aumentos de precios a los compradores.

Rentabilidad. La rentabilidad de la industria europea de LVOC es tradicionalmente muy cíclica (ver Figura 1.4). Hasta cierto punto, esta naturaleza cíclica refleja los ciclos normales de la demanda comercial. Sin embargo, el ciclo se ve acentuado por los elevados gastos de inversión para instalar nuevas tecnologías y las empresas sólo tienden a invertir en capacidad adicional cuando su liquidez es buena. Los proyectos de aumento de capacidad tienen plazos de entrega muy largos, y cuando entran en producción producen un exceso de capacidad que temporalmente reduce los márgenes [Environmental Agency

(E&W), 1999 #7]. Debido a ello, las reducciones en los costes de fabricación tienden a ser progresivas y muchas instalaciones son relativamente antiguas.

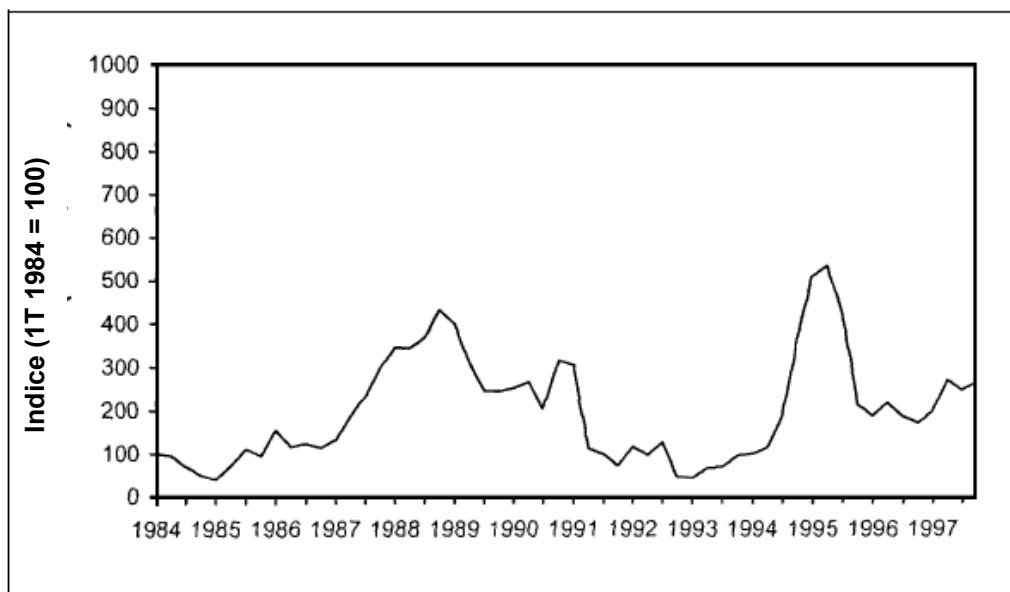


Figura 1.4: Ciclo de margen de liquidez en la industria de productos petroquímicos de base [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

La industria de LVOC tiene también un consumo muy intensivo de energía y la rentabilidad está por lo tanto fuertemente unida a los precios de petróleo. Cuanto más abajo está un proceso desde los hidrocarburos básicos, más atenuados son los efectos del ciclo petroquímico.

Tendencias. Hubo una demanda baja de productos en los periodos 1986 - 87 y 1990 - 91, debido al estado general de la economía europea, y el crecimiento de la producción química fue muy bajo. El periodo posterior ha visto una mayor demanda de productos y una tendencia de las principales empresas químicas a crear alianzas estratégicas y empresas conjuntas. Esto ha producido una racionalización de la investigación, producción y acceso a mercados, con el consiguiente aumento de la rentabilidad.

El empleo en el sector de productos químicos sigue disminuyendo y cayó un 23 % en el periodo de diez años entre 1985 y 1995. En 1995 se registró una caída adicional del 3,8 % [Eurostat, 1997 #31]. En 1998, un total de 1677000 personas estaban empleadas en el sector de productos químicos de la Unión Europea (Publicación CEFIC "Hechos y Cifras, Noviembre 99").

2 PROCESOS GENÉRICOS DE PRODUCCIÓN DE LVOC

Aunque los procesos para la producción de LVOC sean sumamente diversos y complejos, se componen típicamente de una combinación de actividades y equipos más simples basados en principios científicos similares. Las actividades, equipos y principios comunes se combinan y modifican para crear el proceso químico para la producción del producto deseado. Algunas actividades comunes han sido ya tratadas mediante la preparación de BREF horizontales (ej. para sistemas de refrigeración, almacenaje en gran volumen), pero hay aún más temas comunes que merecen descripción en este BREF.

La actividad principal de un proceso de producción químico es la conversión de materias primas en los productos deseados utilizando las reacciones químicas necesarias (**Procesos Unitarios**) y cambios físicos (**Operaciones Unitarias**). Esto comporta normalmente los cinco pasos abajo descritos y que se muestran esquemáticamente en la Figura 2.1.

- **1. Suministro y preparación de materias primas.** La recepción y almacenaje de materias primas y reactivos auxiliares, y su carga en reactores.
- **2. Síntesis.** El núcleo de cualquier proceso, en el que las materias primas son transformadas en producto crudo mediante una reacción química ("Procesos Unitarios"), a menudo con ayuda de un catalizador.
- **3. Separación y refinado del producto.** Mediante "operaciones unitarias", el producto se separa de otros componentes de la reacción (ej. materias primas sin reaccionar, subproductos, disolventes y catalizadores), y se purifica de contaminantes a la especificación requerida.
- **4. Manipulación y almacenaje del producto.** Almacenaje, envasado y expedición del producto.
- **5. Eliminación de emisiones.** Recogida, reutilización, tratamiento y desecho de líquidos, gases y sólidos no deseados, para los contaminantes que no hayan sido eliminados por medidas integradas en el proceso.

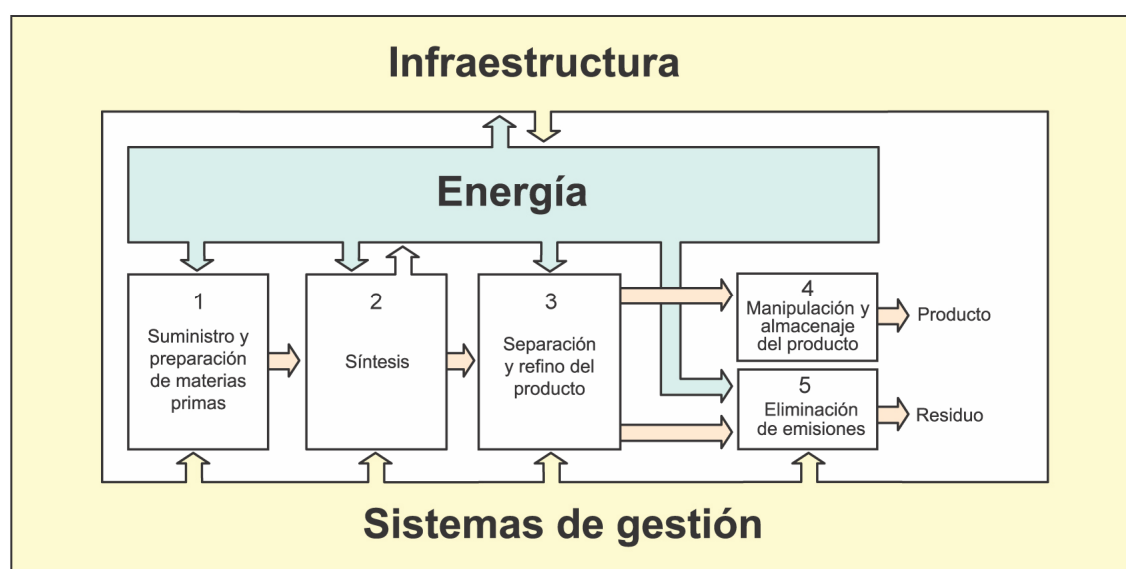


Figura 2.1: Producción esquemática de compuestos orgánicos de gran volumen (LVOC)

Adaptado de [CEFIC, 1999 #17]

Las empresas productoras pretenden conseguir los pasos de proceso con eficacia y de manera eficiente, de modo que los beneficios se maximicen sin detrimento para el medio ambiente o la salud y seguridad de los empleados. Estos objetivos se consiguen mediante el uso de muchas instalaciones y actividades complementarias, a saber:

- una **infraestructura** completa que interconecta las unidades (ej. refrigeración, vacío, instalaciones de seguridad).
- un sistema de **energía** que produce la energía de vapor o eléctrica para su uso en el proceso, y en las instalaciones de refrigeración (cuando es necesario).
- un **sistema de gestión** que asegura la operación del proceso en todos los escenarios. Esto puede ser considerado como el software para hacer que todo el hardware funcione.

Dado que este BREF no proporciona una descripción completa de todos los procesos de LVOC, es importante entender los principios genéricos de los procesos unitarios, operaciones unitarias, infraestructura del centro, control de energía y sistemas de gestión. Este "juego de herramientas" de fundamentos permite una comprensión básica de cualquier proceso de producción de LVOC; sus posibles impactos ambientales; y técnicas adecuadas para prevenir y controlar las emisiones. Las secciones siguientes describen por lo tanto, de una manera genérica, las características generales de estos fundamentos aplicados a la producción de LVOC. Pueden encontrarse descripciones más completas en un texto estándar como la Enciclopedia Ullmann de Química Industrial [Ullmann, 1998 #80].

2.1 Procesos unitarios

Hay unos 35 tipos distintos de reacciones químicas que se utilizan para producir LVOC [USEPA, 1993 #33]. Algunas reacciones (ej. oxihalogenación) son específicas de uno o dos productos, mientras otras (ej. oxidación, halogenación, hidrogenación) se utilizan extensamente en muchos procesos. Por este motivo, la mayoría de emisiones de la producción de LVOC provienen de relativamente pocos procesos unitarios, aunque comúnmente utilizados (ver Tabla 2.1).

Proceso unitario	Nº de productos producidos con el proceso unitario	Nº de actividades de producción que usan el proceso unitario	Contribución estimada a las emisiones atmosféricas totales de los procesos unitarios antes del tratamiento (%)
Oxidación	63	43	48,3
Halogenación	67	43	14,5
Hidrogenación	26	13	10,8
Esterificación	24	8	6,9
Alquilación	15	5	4,0
Sulfonación	11	6	3,4
Deshidrogenación	15	4	2,7
Hidrólisis	27	8	2,4
Reformado	1	1	2,2
Carbonilación	10	8	1,2
Oxiacetilación	1	2	1,0
Nitración	12	1	0,8
Deshidratación	18	4	0,7
Amonolisis	11	6	0,6
Condensación	51	4	0,5
Desalquilación	4	1	0

Nota 1: La tabla fue preparada en 1980 y no había datos más recientes disponibles de la USEPA.
 Nota 2: La tabla no tiene en cuenta otros aspectos ambientales (ej. efectos sobre otros medios, energía).

Tabla 2.1: Procesos unitarios utilizados en la fabricación de 140 compuestos orgánicos USEPA, reportado en [CEFIC, 1999 #17]

La Tabla 2.2 proporciona una descripción de algunas características importantes de los procesos unitarios de mayor importancia ambiental. Va seguida de breves descripciones de los Procesos Unitarios principales, con la consideración genérica de sus impactos ambientales potenciales.

Proceso	Material de partida		Condiciones		Productos
	Reactivos	Sustratos	Catalizadores	Fase	
Oxidación	Oxígeno (Aire)	Parafinas, Olefinas, compuestos aromáticos BTX	Heterogéneos	Gas	Acidos, Anhídridos, Epóxidos
			Heterogéneos	Gas-Líquido	Alcoholes, Aldehídos, Cetonas, Acidos
			Ninguno	Gas-Líquido	Hidroperóxidos
Amoxidación	Oxígeno, NH ₃	Olefinas, compuestos aromáticos alquílicos	Heterogéneos	Gas	Nitrilos
Cloración	Cloro	Olefinas, compuestos aromáticos	Homogéneos	Gas-Líquido	Compuestos orgánicos clorados
		Olefinas, Parafinas	Ninguno		
Hidrogenación	Hidrógeno	CO, Aldehídos, Nitrilos, Nitrocompuestos	Heterogéneos	Gas	Alcoholes, Aminas
Hidroformilación (Proceso Oxo)	H ₂ , CO	Olefinas	Heterogéneos	Gas-Líquido	Aldehídos, Alcoholes
Deshidrogenación	-	Parafinas, Olefinas, Compuestos aromáticos alquílicos, Alcoholes	Heterogéneos	Gas	Olefinas, Diolefinas, Compuestos aromáticos, Aldehídos, Cetonas
Alquilación	Olefinas, alcoholes, compuestos orgánicos clorados	Compuestos aromáticos	Homogéneos	Gas	Compuestos aromáticos alquílicos
			Homogéneos	Gas-Líquido	Compuestos aromáticos alquílicos

Tabla 2.2: Procesos unitarios utilizados en la producción de compuestos químicos orgánicos
Griesbaum en [CITEPA, 1997 #47]

2.1.1 Oxidación

El término oxidación incluye muchos procesos diferentes, pero en general describe la adición de uno o varios átomos de oxígeno a un compuesto. El oxígeno atmosférico es con mucho el más importante agente oxidante, y más económico, aunque el componente de nitrógeno inerte diluya productos y genere corrientes de gases residuales. Entre otros agentes de oxidación se incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, oleum, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos y oxígeno puro. En términos generales, los materiales orgánicos pueden ser oxidados por reacciones heterolíticas u homolíticas, o por reacciones catalíticas (donde el agente oxidante que reducido y luego oxidado de nuevo). Los catalizadores heterogéneos basados en metales nobles desempeñan un papel dominante en las oxidaciones a escala industrial, y un ejemplo importante es la reacción en fase gas catalizada por plata entre etileno y oxígeno para formar óxido de etileno (este proceso se cubre como proceso ilustrativo en el Capítulo 9). El etileno es todavía la única olefina que puede ser oxidada directamente a su epóxido con una selectividad alta. Otros procesos de oxidación industriales importantes son la producción de ácido acético, formaldehído (ver el proceso ilustrativo en el Capítulo 10), fenol, ácido acrílico, acetona y ácido adípico. Las reacciones de oxidación son exotérmicas y el calor puede ser reutilizado en el proceso para generar el vapor o precalentar las corrientes de otros componentes. Hay riesgo de incendio y explosión en los procesos de oxidación directa con catálisis heterogénea (ej. proceso de óxido de etileno) y en las reacciones que utilizan peróxido de hidrógeno concentrado o peróxidos orgánicos.

Aspectos ambientales de los procesos de oxidación

La oxidación de compuestos orgánicos produce varios subproductos (incluso agua) y residuos de la oxidación parcial y completa. En la industria química orgánica, los compuestos como aldehídos, cetonas, ácidos y alcoholes son a menudo los productos finales de la oxidación parcial de hidrocarburos. Se requiere por lo general un control cuidadoso de las reacciones de oxidación parcial para impedir que el material se oxide a un grado mayor que el deseado, ya que esto produce dióxido de carbono y muchos subproductos tóxicos indeseables gaseosos, líquidos, o semisólidos [Sikdar & Howell, 1998 #101].

Atmósfera: Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles pueden provenir de pérdidas de materias sin reaccionar, subproductos y productos como aldehídos y ácidos. El dióxido de carbono es un subproducto omnipresente en la oxidación de compuestos orgánicos, ya que es imposible prevenir la oxidación completa de algo de carbono. Los aldehídos, sobre todo formaldehído, requieren que una manipulación estricta para reducir al mínimo la exposición laboral y limitar las emisiones atmosféricas. Los gases ácidos por lo general requieren la eliminación de corrientes residuales. En términos generales, las reacciones de oxidación son exotérmicas y ofrecen buenas oportunidades de recuperación y reutilización de calor.

Agua: Para permitir la degradación biológica en una planta de tratamiento de aguas residuales será necesario neutralizar cualquier componente ácido y eliminar o destruir cualquier sustancia clorada que pueda inhibir la actividad biológica.

Residuos: Las reacciones de oxidación pueden producir alquitranes y cenizas. Catalizadores usados.

2.1.2 Halogenación

La halogenación describe la introducción de átomos de halógeno en una molécula orgánica mediante reacciones de sustitución o adición. En síntesis orgánica, esto puede comportar la adición de halógenos moleculares (ej. Cl_2 , Br_2 , I_2 o F_2) o la hidrohaleogación (con HCl , HBr o HF) a los enlaces dobles carbono-carbono. Las reacciones de sustitución comportan la sustitución de átomos de hidrógeno olefinas, parafinas o compuestos aromáticos por átomos de halógeno. La cloración es la reacción de halogenación industrial más importante. Entre los productos orgánicos clorados se incluyen compuestos aromáticos clorados, fosgeno, metanos clorados y etanos clorados, y las cuestiones de toxicidad pueden exigir medidas de control adicionales. Las producciones de 1,2-dicloroetano (EDC) y cloruro de vinilo (VCM) se incluyen como procesos ilustrativos en el Capítulo 12. La fluoración se utiliza casi exclusivamente en la fabricación de fluorocarbonos.

Aspectos ambientales de los procesos de halogenación

Atmósfera: El tratamiento de los gases residuales requiere primero una distinción entre corrientes ácidas, gases de reacción y corrientes residuales neutras. Las corrientes de aire de los tanques, columnas de destilación y ventilaciones de proceso pueden ser recogidas y tratadas mediante técnicas como condensación a baja temperatura o incineración. El tratamiento de corrientes ácidas es más problemático, ya que cualquier equipo en contacto con gases ácidos y o agua debe estar construido con materiales resistentes al ácido o tener recubrimiento interno. El contenido de halógeno del gas residual representa una materia prima valiosa, y las técnicas de control de contaminación ofrecen una oportunidad para su recuperación y reutilización (como halogenuro de hidrógeno o soluciones acuosas). Entre las técnicas pueden incluirse:

- recuperación de producto (mediante separación con vapor de corrientes líquidas seguida de reciclaje al proceso)
- lavado del gas ácido con un compuesto fácilmente halogenable (preferentemente una materia prima usada en el proceso)
- absorción del gas ácido en agua para dar ácido acuoso (a menudo seguido de lavado cáustico para la protección del medio ambiente)
- lavado de los componentes orgánicos con disolventes orgánicos
- condensación de los subproductos orgánicos para uso como materia de partida en otro proceso (ej. conversión de 1,1,2 tricloroetano a 1,1 dicloroetileno).

Agua: Hay también cuestiones significativas con las corrientes de aguas residuales, dado que la biodegradabilidad de los hidrocarburos halogenados (sobre todo compuestos aromáticos) disminuye al aumentar su contenido de halógenos. Sólo los hidrocarburos clorados con un bajo grado de cloración son degradables en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales, y sólo si su concentración no excede ciertos niveles. El agua residual que contiene compuestos clorados requiere por lo general una costosa purificación preliminar antes del tratamiento biológico, mediante separación, extracción y adsorción (sobre carbón activado o resinas poliméricas). La contaminación de las aguas residuales puede reducirse considerablemente evitando el enfriamiento en agua de los gases de reacción para separar el cloruro de hidrógeno (por ejemplo en la producción de etanos y etilenos clorados). La destilación seca y el uso de unidades de refrigeración reducirán aún más la contaminación del agua.

Residuos: Los residuos sólidos pueden provenir de fuentes tales como residuos de reactor o catalizadores consumidos. La incineración es un método común para la destrucción de los componentes orgánicos, aunque debe prestarse atención a las condiciones de incineración a fin de evitar la formación de dioxinas.

2.1.3 Hidrogenación

La hidrogenación catalítica hace referencia a la adición de hidrógeno a una molécula orgánica en presencia de un catalizador. Esto puede implicar la adición directa de hidrógeno al enlace doble de una molécula insaturada; la formación de una amina por la sustitución del oxígeno en compuestos nitrogenados; y producción de alcohol por adición a aldehídos y cetonas. Estas reacciones se utilizan para reducir fácilmente muchos grupos funcionales, a menudo en condiciones suaves y con alta selectividad. La hidrogenación es una reacción exotérmica y el equilibrio por lo general está muy desplazado hacia el producto hidrogenado a la mayoría de temperaturas de reacción. Esto se utiliza para producir una amplia variedad de productos químicos como ciclohexano, anilina, alcohol n-butílico, hexametilendiamina

[USEPA, 1993 #33], así como etilhexanol e isocianatos como TDI y MDI. Los catalizadores de hidrogenación pueden ser heterogéneos u homogéneos. Los catalizadores heterogéneos son sólidos y forman una fase distintiva en los gases o líquidos. Muchos metales y óxidos metálicos tienen una actividad general de hidrogenación. Níquel, cobre, cobalto, cromo, zinc, hierro y el grupo del platino están entre los elementos usados con mayor frecuencia como catalizadores de hidrogenación. Las medidas de seguridad generales aplicables a gases y vapores altamente inflamables se aplican particularmente al hidrógeno. El hidrógeno es combustible en presencia de aire y oxígeno con unos límites de concentración más amplios que la mayoría de los otros gases. Las mezclas inflamables en un espacio confinado explotarán si se inflaman por una llama o chispa, por lo que es necesario adoptar precauciones especiales para prevenir fugas de hidrógeno gas de tanques y equipos.

Aspectos ambientales de los procesos de hidrogenación
Atmósfera: Las emisiones de COV de la reacciones de hidrogenación son relativamente pequeñas, aunque las corrientes de ventilación ricas en hidrógeno son normalmente eliminadas en unidades de combustión. Las cuestiones principales con el hidrógeno probablemente provendrán de impurezas de azufre en las materias primas de alimentación o de los subproductos de polvo y ceniza de la producción del hidrógeno en sí mismo. Pequeñas cantidades de compuestos de azufre (ej. SO ₂ , H ₂ S) pueden ser por ejemplo ser absorbidas en soluciones cáusticas diluidas o adsorbidas sobre carbón activado. Las cantidades más grandes deberían ser probablemente convertidas a azufre líquido o sólido.
Agua: La hidrogenación de compuestos oxigenados (ej. en el proceso de anilina o TDI) puede generar agua que termina como agua residual. Los volúmenes específicos de aguas residuales de las reacciones de hidrogenación son generalmente bajos. Los productos hidrogenados por el proceso Oxo a menudo muestran una buena biodegradabilidad y una baja toxicidad, mientras que los compuestos de anilina pueden requerir medidas adicionales al tratamiento biológico.
Residuos: Los catalizadores consumidos son a veces tratados como residuos, a veces se recuperan sus metales preciosos. Las reacciones de hidrogenación no generan apenas subproductos no deseados.

2.1.4 Esterificación

La esterificación implica normalmente la formación de ésteres a partir de un ácido orgánico y un alcohol. El método más común de esterificación es la reacción de un alcohol concentrado y un ácido carboxílico concentrado con eliminación de agua. Sólo los ácidos carboxílicos fuertes reaccionan de forma suficientemente rápida sin un catalizador, por lo que normalmente debe añadirse un ácido mineral fuerte (como el ácido sulfúrico clorhídrico) para facilitar la reacción. Los anhídridos de ácidos también se utilizan, por ejemplo en la producción de ftalatos de dialquilo. El grupo de ácido sulfónico puede unirse químicamente a un material polimérico, y entonces los intercambiadores catiónicos, como el poliestireno sulfonado, permiten la esterificación en condiciones suaves. También pueden usarse ácidos de Lewis como el trifluoruro de boro. El equilibrio de la reacción puede desplazarse hacia el éster aumentando la concentración de uno de los reactivos, por lo general el alcohol. En la esterificación a escala productiva, la mezcla de reacción se calienta a reflujo hasta que se forme toda el agua de condensación, y el agua o el producto de éster son retirados continuamente del equilibrio por destilación. Los productos principales de las reacciones de esterificación son dimetiltereftalato, acrilato de etilo, metilacrilato y acetato de etilo. Tienen una considerable importancia económica en muchas aplicaciones (ej. fibras, filmes, adhesivos y plásticos). Algunos ésteres volátiles se utilizan como materiales aromáticos en perfumes, cosméticos y alimentos.

Aspectos medioambientales de los procesos de esterificación
Atmósfera: Los vapores de disolventes pueden recogerse y tratarse (ej. mediante incineración, adsorción).
Agua: La generación de aguas residuales es generalmente baja, dado que el agua es el único subproducto de las reacciones de esterificación. La elección de resinas de intercambio iónico a base de polímeros sólidos evita la necesidad de neutralización del catalizador y el tratamiento asociado de aguas residuales. La mayor parte de ésteres poseen una baja toxicidad, ya que se hidrolizan fácilmente en contacto con agua o aire húmedo, por lo que las propiedades de los componentes de alcohol y ácido son más importantes.
Residuos: Los residuos pueden reducirse recuperando (y reutilizando) los disolventes orgánicos, el agua y los componentes de alcohol. Los residuos del tratamiento de aguas residuales pueden incinerarse (si tienen puntos de ebullición elevados) o recuperarse por destilación para su reutilización (para componentes con bajo punto de ebullición).

2.1.5 Alquilación

La alquilación es la introducción de un grupo alquilo en un compuesto orgánico por sustitución o adición. Hay seis tipos de reacciones de alquilación [USEPA, 1993 #33]:

- sustitución de un hidrógeno de un carbono (ej. etilbenceno a partir de etileno y benceno)
- sustitución de un hidrógeno de un nitrógeno
- sustitución de un hidrógeno en un grupo hidroxilo de un alcohol o un fenol
- adición a un metal para formar un enlace carbono-metal
- adición a una amina terciaria para formar un compuesto de amonio cuaternario
- adiciones diversas a azufre o silicio.

El mayor uso de la alquilación es en refinerías para la producción de alquilatos que se utilizan en la gasolina pero esto cae dentro del ámbito del BREF sobre Refinerías. Entre otros productos principales de la alquilación se incluyen etilbenceno, cumeno, alquilbencenos lineales, tetrametilo de plomo y tetraetilo de plomo. La alquilación se realiza comúnmente en fase líquida a temperaturas por encima de 200 °C y presiones por encima de la atmosférica. A veces la alquilación en fase vapor es más eficaz. Los agentes de alquilación son normalmente olefinas, alcoholes, sulfatos de alquilo o haluros de alquilo. Los catalizadores son HF, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Las temperaturas más altas causan la bajada esperada de especificidad del producto y una mayor formación de subproductos. Algunos procesos de alquilación más recientes (ej. para etilbenceno y cumeno) utilizan catalizadores de zeolita, ya que pueden ser más eficaces y dar menores emisiones. Los ácidos de Lewis, como el tricloruro de aluminio o el trifluoruro de bario, pueden también ser usados como catalizadores.

Aspectos medioambientales de los procesos de alquilación
Atmósfera: Basándose en datos para la producción de etilbenceno, cumeno y alquilbencenos lineales, las emisiones de COV de las reacciones de alquilación tienden a ser bajas en comparación con otros procesos unitarios [USEPA, 1993 #33].
Residuos: Los haluros y sulfatos de alquilo causan problemas de desecho de productos residuales [Sikdar & Howell, 1998 #101].

2.1.6 Sulfonación

La sulfonación es el proceso por el cual un grupo de ácido sulfónico (o la correspondiente sal o haluro de sulfonilo) se fija a un átomo de carbono [USEPA, 1993 #33]. También describe el tratamiento de cualquier compuesto orgánico con ácido sulfúrico, independientemente de los productos formados. Se utiliza para producir muchos detergentes (sulfonando una mezcla de alquilbencenos lineales con trióxido de azufre u oleum) y alcohol isopropílico (en la sulfonación de propileno). El agente sulfonante más extensamente usado para alquilbencenos lineales es el oleum (ácido sulfúrico fumante - una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico). El ácido sulfúrico solo es eficaz en la sulfonación del anillo bencénico, a condición de que el contenido de ácido sea superior a aproximadamente el 75 %. El exceso de trióxido de azufre en el oleum elimina el agua de reacción y ayuda a obtener un mayor rendimiento del producto. La separación de los sulfonatos producto de la mezcla de reacción es a menudo difícil. El licor madre después de la separación de producto plantea un problema ambiental, independientemente de si el producto se precipita por dilución o por formación de sal al reaccionar con una base [Sikdar & Howell, 1998 #101].

Aspectos medioambientales de los procesos de sulfonación
Atmósfera: Vapores ácidos (principalmente ácido sulfúrico) de la reacción y el enfriamiento. Agente sulfonante sin reaccionar del uso de un exceso para impulsar la reacción. Emisiones de COV.
Agua: Aguas residuales ácidas del reactor y aguas de lavado ácidas diluidas (del lavado del producto en el filtro) que requieren neutralización. Filtrado de la etapa de separación contaminado con materia prima sin reaccionar y ácido.
Residuos: El oleum es un agente oxidante extremadamente fuerte que produce subproductos del alquitran que requieren desecho.

2.1.7 Deshidrogenación

La deshidrogenación es el proceso mediante el cual se quita hidrógeno de un compuesto orgánico para formar una nueva sustancia química (ej. para convertir compuestos saturados en insaturados). Esto se utiliza para producir aldehídos y cetonas por deshidrogenación de alcoholes. Entre los productos importantes se incluyen acetona, ciclohexanona, metiletilcetona (MEK) y estireno [USEPA, 1993 #33]. La deshidrogenación tiene máxima importancia en el proceso de "cracking", donde hidrocarburos saturados se convierten en olefinas (ver proceso ilustrativo en el Capítulo 7). El proceso se aplica a hidrocarburos apropiados (ej. nafta) a fin de producir los enormes volúmenes de etileno, propileno, butenos y butadienos que se requieren para la industria química. El cracking puede conseguirse por vías de proceso catalíticas o térmicas:

- El cracking catalítico ofrece un modo de convertir las fracciones de punto de ebullición más alto en compuestos parafinicos saturados no lineales, naftenos y compuestos aromáticos. La concentración de olefinas en la corriente de producto es muy baja, por lo que este método es más útil para la preparación de combustibles.
- Las olefinas se producen más extensamente por el cracking al vapor de fracciones de petróleo. Una corriente de hidrocarburos se calienta, se mezcla con el vapor y, según el material de partida, se sigue calentando hasta temperaturas de cracking incipiente de 600 – 650 °C. La conversión de hidrocarburos saturados a compuestos insaturados es muy endotérmica, por lo que se requieren aportes de energía altos. El cracking a alta temperatura se utiliza también para producir gasolina de pirólisis a partir de parafinas, naftas, gasóleos, u otros hidrocarburos.

Aspectos medioambientales de los procesos de deshidrogenación
Atmósfera: Se producen grandes corrientes de ventilación ricas en hidrógeno, que pueden usarse para alimentar otros procesos o como combustible. Los gases de purga y ventilación contendrán hidrocarburos volátiles que requerirán recogida y tratamiento (a veces en combinación con una beneficiosa producción de energía). Pueden originarse emisiones de dióxido de azufre de los incineradores de gases ácidos. Se originan óxidos de nitrógeno de las operaciones de los hornos en los crackers.
Agua: Las descargas de agua de enfriamiento, vapor de dilución, agua de descoque y el agua de antorcha son las principales corrientes que requieren tratamiento. Las corrientes de aguas residuales con una elevada carga de contaminación pueden requerir pretratamiento antes de su admisión en una planta de biodegradación. Otros residuos líquidos, como el "aceite verde" (de la conversión de acetileno en la producción de etileno) pueden quemarse para recuperar vapor o energía.
Residuos: Ejemplos de residuos de procesos son las sustancias cáusticas o aminas utilizadas en el lavado de sulfuro, ácidos de limpieza, catalizadores, alquitranes, polímeros, aceites residuales, coque y agentes de extracción (ej. N-metilpirrolidona) que no pueden reciclarse.

2.1.8 Hidrólisis

La hidrólisis es la reacción de un compuesto orgánico con agua para formar dos o más sustancias nuevas. La hidratación es la variante del proceso en la que el agua reacciona con un compuesto sin causar su descomposición. Estas vías se utilizan en la fabricación de alcoholes (ej. etanol), glicoles (ej. etilenglicol, propilenglicol) y óxido de propileno. El etilenglicol se cubre como proceso ilustrativo en el Capítulo 9.

Aspectos medioambientales de los procesos de hidrólisis
Atmósfera: Generalmente, las emisiones de COV de los reactores son bajas [USEPA, 1993 #33].
Agua: En la mayoría de casos, los productos de hidrólisis e hidratación son biodegradables.

2.1.9 Reformado

El reformado es la descomposición (cracking) de gases de hidrocarburos o de fracciones de petróleo de bajo octanaje mediante calor y presión. Tiene una mayor eficacia con un catalizador, pero puede realizarse sin. El reformado se utiliza principalmente en refinerías para aumentar el octanaje de los combustibles. Las principales reacciones son la deshidrogenación de ciclohexanos para dar hidrocarburos aromáticos, la deshidrociclación de ciertas parafinas a compuestos aromáticos, y la conversión de cadenas rectas en cadenas ramificadas (isomerización). También se utiliza para producir gas de síntesis a partir de metano.

2.1.10 Carbonilación

La carbonilación (carboxilación) es la combinación de un compuesto orgánico con monóxido de carbono. Se utiliza para producir aldehídos y alcoholes que contienen un átomo de carbono adicional. Uno de los productos principales es el ácido acético. La hidroformilación (proceso "Oxo") es una variante en la que las olefinas reaccionan con monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) en presencia de un catalizador de cobalto o rodio (ej. en la producción de n-butiraldehído, alcohol isooctílico, isodecanol) [USEPA, 1993 #33]. En la Sección 3.4.1 se incluye una descripción de la producción de etilhexanol.

Aspectos medioambientales de los procesos de carbonilación
Atmósfera: El proceso genera normalmente corrientes de ventilación calientes de gran volumen que contienen algunos COV además de CO ₂ , CO, H ₂ y otros compuestos orgánicos no volátiles. El gas residual se recupera y se utiliza como combustible o se quema en antorcha [USEPA, 1993 #33].
Agua: Los metales pesados (del catalizador) deben eliminarse del agua residual antes del tratamiento biológico.
Residuos: Catalizadores consumidos

2.1.11 Oxiacetilación

La oxiacetilación es la adición de oxígeno y de un grupo acetilo a una olefina para producir un éster de acetato insaturado. Se utiliza para producir acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno.

2.1.12 Nitración

La nitración comporta la sustitución de un átomo de benceno (en un compuesto orgánico) con uno o más grupos nitro (NO₂). Los subproductos pueden ser inevitables debido a las altas temperaturas de reacción y el entorno altamente oxidante, aunque muchas reacciones de nitración se realizan a baja temperatura por motivos de seguridad. Las nitraciones pueden ser de compuestos alifáticos (ej. nitroparafinas), pero la nitración de compuestos aromáticos es más importante comercialmente (ej. explosivos y propulsores como nitrobenceno y nitrotoluenos). Se realiza con ácido nítrico o, en el caso de nitraciones de compuestos aromáticos, una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. La nitración se utiliza en el primer paso de producción de diisocianato de tolueno (TDI) (ver procesos ilustrativos en el Capítulo 13).

Aspectos medioambientales de los procesos de nitración [Sikdar & Howell, 1998 #101]
Atmósfera: Vapores ácidos (principalmente ácido nítrico y sulfúrico) de la reacción y el enfriamiento. Agente nitrante sin reaccionar de la aplicación de un exceso para impulsar la reacción. Emisiones de COV. Corrientes de gas ricas en óxidos de nitrógeno.
Agua: La nitración de compuestos aromáticos puede producir grandes cantidades de residuos de mezclas de ácidos que requieren neutralización y desecho, o recuperación (ej. por destilación) y reutilización. Los productos y subproductos suelen ser tóxicos y poco biodegradables, por lo que se requieren medidas como la extracción e incineración de los residuos acuosos.

2.1.13 Deshidratación

La deshidratación química es una reacción de descomposición en la que se forma un nuevo compuesto mediante la eliminación de agua. El producto principal de este proceso, la urea, se produce por la deshidratación del carbamato amónico.

2.1.14 Amonolisis

La amonolisis es el proceso de formación de aminas utilizando, como agentes de aminación, amoniaco o aminas primarias o secundarias. Las reacciones amonolíticas incluyen también la hidroamonolisis – en la que se forman aminas directamente a partir de compuestos carbonílicos que utilizan una mezcla de amoniaco e hidrógeno y un catalizador de hidrogenación. Los cuatro tipos principales de reacciones de amonolisis son [USEPA, 1993 #33]:

- doble descomposición (el NH_3 se decompone en NH_2 , que pasa a formar parte de la amina, y H, que reacciona con un radical que está siendo sustituido)
- deshidratación (el amoníaco sirve como hidrogenante para producir agua y aminas)
- adición simple (ambos fragmentos de la molécula de NH_3 - NH y H - pasan a formar parte de la nueva amina)
- múltiple actividad (el amoníaco reacciona con los productos de amina para formar aminas secundarias y terciarias).

Los principales productos de la amonólisis son ácido carbámico, etanolaminas y alquilaminas.

Aspectos medioambientales de los procesos de amonólisis
Atmósfera: Basado en la producción de etanolamina, las emisiones de COV de los reactores son pequeñas, aunque haya gases residuales asociados con la destilación. Los gases de escape que contienen amoníaco o aminas son lavados o incinerados a fin de evitar problemas de olores. En la producción de acrilonitrilo se producen cianuro de hidrógeno y acetonitrilo, y el cianuro de hidrógeno puede ser recuperado.
Agua: El amoníaco sin reaccionar puede recuperarse de los efluentes alcalinos por separación y reciclarse al proceso. El amoníaco que queda en el efluente puede neutralizarse con ácido sulfúrico (producción de sulfato de amonio precipitado para el uso como fertilizante) o tratarse biológicamente. Las aguas residuales que contienen impurezas como metanol y aminas pueden ser desechadas por incineración o tratamiento biológico.
Residuos: Los residuos sólidos de los fondos de separador se incinera. Catalizadores consumidos.

2.1.15 Condensación

La condensación es la reacción química en la cual dos o más moléculas se combinan y expulsan agua, un alcohol u otro compuesto de peso bajo molecular. Cada uno de los reactivos contribuye una parte al compuesto separado. Hay alguna superposición con reacciones de adición, ya que el paso inicial en la condensación es la adición. La condensación se utiliza en la producción de anhídrido acético, bisfenol A, fenol, acetona [USEPA, 1993 #33] y etilhexanona.

Aspectos medioambientales de los procesos de condensación
Atmósfera. Las emisiones de los reactores son por lo general pequeñas y se eliminan normalmente en una unidad de combustión. Las operaciones de destilación pueden ser una fuente de emisiones.
Agua: Los volúmenes específicos de aguas residuales son generalmente bajos, los efluentes consisten principalmente en agua de reacción si no es posible el reciclaje tras la separación de fases. El efluente está formado por componentes de elevado punto de ebullición (productos / subproductos de condensación) que a menudo presentan una biodegradabilidad moderada o baja, y componentes de bajo punto de ebullición (eductos) con mejor biodegradabilidad.

2.1.16 Desalquilación

La desalquilación del tolueno (HDA o TDH) se describe en el proceso ilustrativo sobre compuestos aromáticos.

2.1.17 Amonoxidación

La producción de acrilonitrilo (ver procesos ilustrativos en Capítulo 11) es un proceso importante basado en la amonoxidación. El proceso del acrilonitrilo comporta la oxidación en fase gaseosa de olefinas con amoníaco en presencia de oxígeno y catalizadores de vanadio o molibdeno.

2.2 Operaciones unitarias

Las operaciones unitarias se ocupan principalmente de la transferencia física de energía y materias entre las seis posibles combinaciones de estados (es decir gas-gas; gas-líquido; gas-sólido; líquido-líquido; líquido-sólido; sólido-sólido). No todos los procesos unitarios tienen una amplia aplicación y la USEPA ha identificado que la mayoría de emisiones de procesos de LVOC provienen de sólo unas pocas operaciones unitarias (Tabla 2.3).

Operación unitaria	Frecuencia de uso	Contribución estimada a las emisiones totales de los procesos unitarios (%)	Contribución acumulativa a las emisiones a la atmósfera (%)
Absorción	475	58,1	58,1
Lavadores / Lavado	543	27,9	86,0
Destilación	3651	10,4	96,4
Secado	251	3,3	99,7
Filtración	120	0,1	99,8
Extracción	110	0	99,8
Sedimentación	24	0	99,8
Cristalización	144	0	99,8
Otras separaciones	384		
Enfriamiento	146		
Evaporación	127		
Intercambio iónico	120		
Dilución	71		
Mezcla	56		

Nota 1: La tabla fue preparada en 1980 y no había datos más recientes disponibles de la USEPA.
 Nota 2: La tabla no tiene en cuenta otros aspectos ambientales (ej. efectos sobre otros medios, energía).

**Tabla 2.3: Operaciones unitarias usadas en la fabricación de 140 compuestos orgánicos
USEPA 450380023 (1980), reportado en [CEFIC, 1999 #17]**

Las reacciones usadas en la producción de LVOC nunca consiguen la selectividad perfecta del producto objetivo, por lo que las operaciones unitarias para separar los residuos de los productos tienen una importancia considerable. Muchos procesos de producción tienen que separar las sustancias individuales de una mezcla líquida homogénea o fraccionar totalmente tales mezclas en sus partes integrantes. La separación puede dividirse genéricamente en las categorías siguientes:

- separación líquido-vapor (por destilación, evaporación, separación por vapor / gas)
- separación líquido-líquido (por extracción, decantación, centrifugado, contacto entre fases múltiples)
- separación sólido-líquido (por centrifugado, filtración, sedimentación, secado, cristalización)
- sólido-gas (por filtración)
- separación sólido-sólido (tamizado, electrostática, gravedad, flotación).

La aplicación de operaciones unitarias en la industria química viene determinada por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que están siendo manipuladas. El impacto ambiental de las distintas operaciones varía según las condiciones en las cuales se realizan dichas operaciones (ej. la destilación al vacío tiene menos emisiones difusas que la destilación a presión elevada, pero puede implicar emisiones de fuente puntual adicionales a la atmósfera o al agua). Las operaciones unitarias de separación pueden tener un impacto ambiental, ya que raramente son eficaces al 100 % (es decir, se pierde algo de producto con la corriente de rechazos) y a menudo introducen nuevas materias que requieren recuperación / tratamiento (ej. disolvente o agua de lavado).

La Tabla 2.4 proporciona un resumen de técnicas de separación. Va seguida de una breve descripción de las operaciones unitarias más importantes medioambientalmente, junto con una indicación de sus principales aspectos ambientales.

Técnica	Principio de separación	Aplicación
Destilación fraccionada	Distintos puntos de ebullición	Materias de base, productos intermedios, productos finales
Destilación extractiva	Distintas polaridades	Insaturados a partir de saturados
Extracción líquido-líquido	Distintas polaridades	Compuestos aromáticos a partir de no aromáticos
Técnicas de tamiz molecular	Distintos diámetros de las moléculas	n-alquenos a partir de hidrocarburos ramificados y cíclicos
	Distinta polarizabilidad de las moléculas	n-alquenos a partir de n-alcanos; p-xileno a partir de m-xileno
Cristalización	Distintas solubilidades	Recristalización para purificación
	Distintos puntos de fusión	p-xileno a partir de m-xileno

Tabla 2.4: Aplicaciones de algunas técnicas de separación selectas
Griesbaum en [CITEPA, 1997 #47]

2.2.1 Absorción

La absorción es la captación de una sustancia en la estructura interior de otra; el ejemplo más típico es un gas en un disolvente líquido. La absorción es una operación unitaria no sólo para la producción de productos químicos, sino también para la protección del medio ambiente en la eliminación de emisiones gaseosas (donde también puede denominarse lavado). La interacción de los materiales absorbidos con el disolvente puede ser de naturaleza física o química. En la absorción física, las moléculas de gas son polarizadas, pero por lo demás no se alteran. La concentración de gases disueltos en el disolvente aumenta en proporción a la presión parcial de los gases. En la absorción química, también sufren una conversión química. Las reacciones y las conversiones entre las fases gaseosa y líquida son mucho más lentas que las de las mezclas de una fase, por lo que requieren volúmenes de reacción relativamente grandes en las instalaciones de absorción de gas. El equipo de absorción consiste generalmente en una columna con componentes internos para intercambio de calor y materia, en la cual el gas de alimentación entra en contacto a contracorriente con el absorbente regenerado. Los componentes internos dirigen las corrientes líquida y gaseosa y aumentan el área de contacto entre las dos fases. Se utilizan varios diseños, sobre todo de platos de absorción, rellenos aleatorios y rellenos estructurados.

Aspectos medioambientales de las operaciones de absorción
Atmósfera: El gas purificado se toma de la parte superior de la columna y se reutiliza preferentemente en el proceso. Si la reutilización no es viable, la corriente de gas puede requerir una eliminación adicional (ej. incineración).
Agua: El absorbente cargado con el componente eliminado (el denominado absorbato) sale por el fondo de la columna y es regenerado por desorción. El disolvente puede ser recuperado (para reducir al mínimo la basura y reducir los costes de materia prima). El agua se utiliza a menudo como disolvente y los contaminantes pueden ser eliminados (ej. por destilación al vapor, adsorción sobre carbón activado, extracción) para permitir la reutilización en el proceso. El agua que no puede ser reutilizada se trata por lo general biológicamente. En algunos casos, el absorbato en sí mismo es un producto comercial o intermedio (ej. soluciones de ácido clorhídrico ácidas del lavado de gases ácidos).

2.2.2 Destilación

La destilación es el método industrial más importante de separación de fases. La destilación implica la evaporación parcial de una fase líquida seguida de la condensación del vapor. Esto separa la mezcla de partida (la alimentación) en dos fracciones con distintas composiciones; una es un vapor condensado (el condensado o destilado) enriquecido con los componentes más volátiles, y la otra una fase líquida restante (el destilando) con un bajo contenido de compuestos volátiles. La destilación puede dividirse en subcategorías según [USEPA, 1993 #33]:

- modo de operación (continuo o discontinuo)
- presión operativa (al vacío, atmosférica o presurizada)
- número de etapas de destilación (simple o multi-etapa)
- introducción de gases inertes (por ejemplo vapor, para favorecer la separación)
- uso de compuestos adicionales para favorecer separación (destilación azeotrópica y extractiva).

Sólo hay un número limitado de problemas de separación que pueden resolverse por destilación simple, que es inadecuada para alimentaciones que contengan componentes con temperaturas de ebullición similares. Puede conseguirse una mayor eficacia aumentando la superficie de contacto o mediante el contacto de las fases vapor y líquida. Las columnas de rectificación proporcionan una transferencia de materia intensiva mediante el contacto repetido a contracorriente de las corrientes de vapor y líquido en múltiples etapas. Atendiendo a su diseño, las columnas de rectificación pueden ser de platos o rellenas, y pueden comportar más de 100 pasos de destilación. La estructura interna proporciona una gran superficie de contacto para transferencia de materia que se regenera constantemente. El área de contacto para transferencia de materia se maximiza asegurando que el relleno de columna esté totalmente húmedo. El fondo de la columna de destilación requiere calor de destilación para evaporar la alimentación, mientras que la parte superior de la columna requiere energía de condensación. La energía de condensación se transfiere a menudo al agua o aire de refrigeración, y esto puede ofrecer una oportunidad de recuperación de energía.

Aspectos medioambientales de las operaciones de destilación Las columnas de destilación pueden contribuir a emisiones de tres modos: permitiendo que queden impurezas en el producto; a través de la formación de polímeros en el alambique por una temperatura excesiva; y por condensación inadecuada [Nelson, 1992 #45]:
Atmósfera: Los gases de escape de la destilación pueden contener el material orgánico volátil en forma de vapor o de gotas / niebla, aunque esto puede reducirse mediante el uso de áreas de condensación adicionales. Las sustancias no condensables (ej. oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición) no se enfrían por lo general a su temperatura de condensación y salen del condensador. Los puntos de emisión de la destilación son normalmente: el condensador, el acumulador, los depósitos de agua caliente, los eyectores a chorro de vapor, las bombas de vacío y la válvula de alivio de presión. El volumen total de gases emitidos de una operación de destilación depende, según [USEPA, 1993 #33], de: las fugas de aire en la columna (aumenta al reducirse la presión aumentar el tamaño); el volumen de gas portador inerte; gases disueltos en la alimentación; la eficacia / funcionamiento del condensador u otro equipo de recuperación; y las propiedades físicas de los componentes orgánicos.
Agua: Según el punto de ebullición de los componentes, pueden derivarse efluentes de los residuos acuosos del fondo o de parte superior después de la condensación. Las descargas dependen de la eficacia del proceso de destilación y de los pasos adicionales para la separación de fases (preferentemente la condensación fraccionada del efluente superior, y la separación de residuos de fondo).
Residuos: Los fondos de alambique muy concentrados se suelen incinerar si la recuperación de componentes orgánicos no es posible.

2.2.3 Extracción

La extracción es el proceso de separación líquido-líquido más importante utilizado en la química industrial. Se utiliza principalmente cuando otros métodos de separación o destilación directa son ineficaces o demasiado caros. Sus usos típicos incluyen:

- separación de componentes con puntos de ebullición similares (ej. separación de compuestos aromáticos de hidrocarburos)
- separación de compuestos de elevado punto de ebullición de una solución acuosa
- separación de mezclas con puntos de ebullición altos
- separación de compuestos sensibles a la temperatura
- separación de mezclas azeotrópicas (ej. extracción de ácido acético de medios acuosos)
- separación de contaminantes para la minimización de corrientes de aguas residuales.

A fin de extraer una sustancia, debe agregarse un disolvente de extracción para formar una segunda solución de fase líquida. Generalmente, la sustancia deseada se separa luego del disolvente por destilación y el disolvente se recicla. A veces la acción selectiva del disolvente se utiliza en combinación con la destilación (destilación extractiva o destilación azeotrópica), por ejemplo en la fabricación de compuestos aromáticos ligeros muy puros. Los disolventes de extracción como sulfóxido de dimetilo, morfollinas, sulfolano y dietilenglicol se utilizan ampliamente en la producción de compuestos aromáticos. N-metilpirrolidona, dimetilformamida y acetonitrilo son también disolventes importantes, sobre todo para la extracción y separación de butenos y butadienos. Como aparatos de extracción se utilizan diversos tipos de mezcladores-sedimentadores, extractores centrífugos y columnas. Todos ellos añaden la fase ligera en el fondo de la columna, y la fase pesada se elimina en la parte superior. La diferencia de densidad hace que la fase ligera se eleve a través de la fase pesada y efectúe la transferencia de materia entre las dos fases.

Aspectos medioambientales de las operaciones de extracción

Agua: El agente extractor (refinado) se recicla generalmente, y sólo se genera una pequeña cantidad de residuo líquido. Si se utiliza agua como disolvente, puede tratarse biológicamente una vez separados los componentes residuales altamente concentrados. Otros agentes extractores pueden requerir incineración.

2.2.4 Separación de sólidos

Las separaciones sólido-líquido y sólido-gas tienen importancia industrial para el acabado del producto y para minimizar las emisiones de partículas a la atmósfera. Las aplicaciones de acabado de producto incluyen la separación de catalizadores heterogéneos de una corriente de producto o la separación de productos sólidos, subproductos o productos intermedios (ej. sulfato amónico en el proceso de acrilonitrilo, compuestos aromáticos BTX a bajas temperaturas). Las principales técnicas de separación sólido-gas son ciclones, filtros de manga, filtros cerámicos, dispositivos de recogida húmedos, precipitadores electrostáticos, equipos de separación de polvo y lavadores Venturi de alta eficacia. Las principales técnicas sólido-líquido son centrifugación, filtración, sedimentación y clarificación, secado y cristalización. La elección de la técnica depende de:

- las características de las partículas y la corriente de gas portador
- factores como temperatura y presión, y
- factores operativos como espacio y altura libre.

Aspectos medioambientales de las operaciones de separación de sólidos

Residuos: A menudo es posible reutilizar los sólidos recogidos por los dispositivos de separación, aunque suele ser para aplicaciones en calidades más bajas.

2.2.5 Adsorción

La adsorción es la acumulación física del material (por lo general un gas o líquido) sobre la superficie de un sólido adsorbente. Los procesos de adsorción industriales se utilizan para retirar ciertos componentes de una fase móvil (ej. aire o agua) o separar mezclas. Las aplicaciones pueden estar relacionadas con producción o eliminación y pueden incluir la eliminación de agua de gases o la eliminación de compuestos orgánicos de corrientes de aire o gases de combustión. Los mejores adsorbentes se caracterizan por un gran número de poros de diferentes tamaños, y así los de carbón activado, zeolitas, sílica gel y óxido de aluminio son los más importantes comercialmente. Las zeolitas (tamices moleculares) tienen una distribución muy estrecha de microporos y adsorben preferentemente materiales polares o polarizables (ej. agua o dióxido de carbono). Por contra, el carbón activado tiene un carácter hidrófobo y es especialmente para la eliminación de sustancias orgánicas.

Aspectos medioambientales de las operaciones de adsorción

Atmósfera: Gases de escape creados por la desorción durante la regeneración del adsorbente.

Residuos: Adsorbentes consumidos que no pueden ser regenerados.

2.2.6 Condensación

Los componentes de mezclas gaseosas pueden ser separados en líquidos (o sólidos) por condensación fraccionada. El gas residual o el condensado pueden ser el producto deseado. La temperatura, la presión parcial de las sustancias que condensan y su presión de vapor están relacionadas. La recuperación del 100% de las sustancias que condensan no es posible, independientemente de la temperatura, cuando hay compuestos inertes presentes con las sustancias que condensan. La condensación puede usarse para separar productos de corrientes residuales, y esto permite a menudo la devolución de materias de partida o disolventes valiosos al proceso de producción. La condensación de especies volátiles se utiliza también para reducir al mínimo la emisión de contaminantes atmosféricos, aunque esto puede requerir el uso de condensación criogénica para conseguir las menores emisiones deseadas.

Aspectos medioambientales de las operaciones de condensación
Atmósfera: Componentes residuales que no condensan.
Agua: La condensación no genera aguas residuales, pero los productos condensados pueden ser un agua residual.
Residuos: La condensación no genera residuos, pero los productos condensados pueden ser un residuo.

2.3 Equipo de proceso e infraestructura

Cada centro de producción de LVOC tiene una infraestructura completa que interconecta las unidades de producción (ver Figura 2.1). Aunque no esté directamente implicada en el proceso de producción, la infraestructura proporciona el hardware esencial y los servicios para asegurar que el proceso funcione de forma eficaz y segura, y sin perjuicio para el medio ambiente. Las secciones siguientes proporcionan breves descripciones de los principales reactores de proceso e infraestructuras de apoyo.

2.3.1 Reactores

Los reactores son por lo general la operación principal de un proceso, ya que son responsables de convertir las materias primas en productos. Existe una gran variedad de tipos de reactores, y los diseños pueden ser muy específicos de un proceso, pero pueden clasificarse de forma general del modo siguiente [Theodore & McGuinn, 1992 #37]:

- El modo de operación (continuo o discontinuo): Casi sin excepción, los procesos de LVOC utilizan reactores continuos.
- Fase de Reacción: Los procesos unitarios pueden realizarse en reactores como reacciones catalizadas heterogéneamente en las que los reactivos gaseosos entran en contacto con un catalizador sólido para formar productos gaseosos. Esto tiene la ventaja de evitar una mezcla del producto con el catalizador o disolvente, pero tiene las desventajas de que la alimentación se aplica a menudo a una dilución alta y se consiguen bajas conversiones. Las reacciones gas-líquido son también importantes para los procesos unitarios relevantes, sobre todo oxidaciones y cloraciones, y pueden ser realizadas en gran diversidad de reactores, como tanques con agitación continua, reactores de flujo de pistón ("plug flow") (ej. oxidación de etileno a etanol) o reactores de columna de burbujas.
- Geometría del Reactor: El modelo de flujo y la forma de contacto de las fases. Algunas configuraciones típicas de reactor son:
 - Lecho fijo tubular (ej. oxidación de etileno a etanol sobre un catalizador ácido)
 - Lecho fijo multitubo (ej. oxidación de etileno a óxido de etileno sobre un catalizador de plata)
 - Lecho fluidizado (ej. amonoxidación de propileno a acrilonitrilo).

Los reactores están típicamente fabricados en acero o acero al carbono con recubrimiento de vidrio, aunque el diseño concreto tiene en cuenta los factores siguientes [Theodore & McGuinn, 1992 #37]:

- La química (la cinética de reacción determina el tiempo de residencia para conseguir el grado necesario de conversión)
- La transferencia de materia (la velocidad de difusión de las especies que reaccionan)
- La transferencia de calor (la extracción o adición de calor de reacción)
- La protección de la salud, seguridad y medio ambiente (la prevención de emisiones mediante el control de la reacción).

En condiciones de funcionamiento normales hay cinco fuentes principales de producción de residuos en reactores [Smith & Petela, 1991 #46]:

- Una reacción primaria entre materias de entrada.
- Una reacción secundaria subsiguiente a la reacción primaria.
- Impurezas en las materias de entrada.
- Degradación o pérdida del catalizador durante la limpieza.
- Imposibilidad de reciclar el material de entrada sin reaccionar al reactor.

Los efluentes raras veces se originan directamente en los reactores y, en la mayoría de casos, la carga de contaminación principal se deriva de las operaciones unitarias de separación.

Las emisiones atmosféricas de los reactores pueden tener su origen en [USEPA, 1993 #33]:

- Ventilaciones directas de proceso de los reactores en fase líquida.
- Ventilaciones de los dispositivos de recuperación que sirven corrientes a los reactores en fase líquida (permite la recuperación de materias primas, productos y subproductos).
- Ventilaciones de proceso de reactores en fase gas (después del dispositivo de recuperación de producto primario o secundario).
- Gases de escape de los dispositivos de combustión aplicados a cualquiera de las corrientes anteriores.
- Pérdidas fugitivas de juntas de agitadores, juntas de bombas de circulación, bridas, empaquetaduras de vástagos de válvulas, etc.

Los reactores son servidos por entradas (para permitir la adición de reactivos químicos y atmósferas de reacción inertes) y salidas (para la retirada de productos, residuos y ventilación de emergencia). Hay también puntos de acceso para medir las condiciones de reacción, para actividades de mantenimiento y para un agitador que realice la plena mezcla de los reactivos. Estas conexiones representan puntos potenciales de pérdidas, por lo que su número debería reducirse al mínimo [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

Es también habitual que los reactores cuenten con alguna forma de intercambiador de calor interno o externo para efectuar el control de temperaturas por calentamiento y / o refrigeración. A fin de moderar las fluctuaciones de temperaturas y minimizar las pérdidas de energía, el reactor puede ser aislado.

El vaciado y la limpieza de los reactores es una fuente potencial de pérdidas, que pueden minimizarse mediante lo siguiente: reducción de obstrucciones internas; instalación del desagüe en el punto más bajo; y diseño de entradas que vuelven a caer en el reactor. Esto se complementa mediante prácticas operativas como mantener el sistema caliente para facilitar el desagüe, el uso de la limpieza con vapor y la planificación de las campañas de producción (cuando las haya) para minimizar los cambios de productos.

2.3.2 Eliminación de emisiones

El equipo de eliminación de emisiones representa una de las partes más importantes de la infraestructura de un centro. Hay disponible una amplia variedad de técnicas de control de contaminación de postproducción (end of pipe) para residuos gaseosos, líquidos y sólidos, y muchos son utilizados de forma común en toda la industria química. En lugar de describirlas repetidamente en todos los BREF sobre la industria química, se cubren en documentos específicos. La información detallada sobre técnicas de eliminación de emisiones se encuentra principalmente en el BREF sobre "Tratamiento y gestión de aguas y gases residuales en la industria química". También puede encontrarse información pertinente en los BREF sobre "Desecho y recuperación de residuos peligrosos" e "Incineración de Residuos".

La aplicación de tecnologías de eliminación de emisiones depende mucho de las condiciones específicas del centro de producción y debe evaluarse caso por caso. Cuando sea inevitable que haya emisiones de corrientes gaseosas y líquidas de un proceso (es decir, se hayan aplicado plenamente las técnicas de prevención), el objetivo será aumentar al máximo el número de ventilaciones que se recogen y envían a unidades de tratamiento apropiadas. Muchos centros grandes utilizan instalaciones de tratamiento ambiental centralizadas para aguas y gases residuales (aunque los gases residuales suelen ser más difíciles de recoger y menos adecuados para tratamiento centralizado). Las plantas de tratamiento centrales aprovechan la economía de escala en la instalación y la operación del equipo de tratamiento, y reducen las fluctuaciones hidráulicas y químicas en las alimentaciones de efluentes, mejorando la estabilidad de funcionamiento. Puede haber también ventajas directas de la combinación de corrientes de efluentes (ej. la combinación de corrientes de aguas residuales que contengan nitrógeno con corrientes pobres en nitrógeno para facilitar su tratamiento biológico). Sin embargo, las instalaciones de tratamiento centralizado deben proporcionar ventajas genuinas y no simplemente diluir los contaminantes antes de su emisión.

Las corrientes tratadas de las plantas de eliminación de aguas y gases residuales deberían emitirse de tal manera que sean satisfactoriamente dispersadas en el entorno receptor y no causen daño. Es particularmente importante asegurar que las ventilaciones tengan la altura adecuada considerando la meteorología y la topografía local, los edificios adyacentes y las emisiones de otras ventilaciones. Este BREF no proporciona la información sobre la dispersión ambiental de emisiones, por lo que deberá consultarse un texto estándar si se requiere información adicional.

La mayor parte de tecnologías de eliminación implican algún grado de la transferencia de contaminantes entre los distintos medios ambientales y debe prestarse atención al impacto total para asegurar que los problemas no sean transferidos a otros compartimentos ambientales. Para ello puede ser beneficioso utilizar un procedimiento de evaluación integrado, cuyos detalles pueden encontrarse en el BREF horizontal sobre "Efectos sobre otros medios y aspectos económicos".

2.3.3 Suministro de energía

Muchas de las reacciones y separaciones en procesos de LVOC tienen importantes requisitos de energía. La fuente de energía depende de las exigencias del proceso y la disponibilidad local. Muchas empresas subcontratan el suministro de energía a terceros o utilizan las instalaciones centrales existentes en muchas zonas. Las fuentes principales son hornos de proceso de combustión directa, calderas de vapor, generación de electricidad en turbinas e intercambio de calor (con un producto o materia prima a mayor temperatura). Para más información sobre unidades de combustión como calderas y turbinas de gas, consultar el BREF sobre Grandes Plantas de Combustión [EIPPCB, Borrador #127].

Los hornos de proceso son la fuente primaria de calor en muchos procesos químicos endotérmicos químicos, y normalmente queman combustibles gaseosos o líquidos. Los hornos de proceso suelen ser reactores químicos y consumen energía. Al igual que los intercambiadores de calor, son considerados como equipo de proceso.

El vapor se genera normalmente en calderas de vapor o en plantas de Cogeneración de Calor y Electricidad (CHP). La energía de las calderas se distribuye por la instalación a través de un medio de transferencia de calor (por lo general vapor, pero también puede ser agua o aceite). Un complejo químico grande tiene por lo general vapor disponible a distintos niveles de energía (presión alta, media y/o baja). El calor se introduce en el proceso directamente (ej. mediante inyección de vapor) o indirectamente mediante alguna forma del equipo de intercambio de calor (normalmente de tipo blindado). El condensado del uso de vapor tendrá su propio sistema de recogida para su devolución a la caldera.

La energía eléctrica es necesaria para equipos como bombas, mezcladores, compresores, y alumbrado. La electricidad puede generarse in situ o contratarse, pero existe una tendencia en la industria química a combinar la generación de vapor y electricidad en unidades de cogeneración. Las unidades de cogeneración cubren las necesidades tanto de vapor como de electricidad y tienen una eficacia energética total muy alta. También reducen la dependencia de los suministros energéticos externos, y pueden generar un exceso de potencia para la red. La cogeneración está más indicada cuando la relación entre calor y electricidad es de al menos 1:1 y se requiere electricidad durante al menos 6000 horas al año [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. No obstante, la dependencia energética externa aumenta si las unidades de cogeneración son construidas y operadas por terceros.

2.3.4 Refrigeración

Por regla general los sistemas de refrigeración sólo se adoptan cuando se han reducido al mínimo las emisiones de calor residual y se han agotado todas las oportunidades de reutilización de calor. Aplicando esta integración de calor, puede obtenerse un considerable ahorro de energía y reducir las emisiones asociadas. La extracción de calor de los procesos exotérmicos es muy importante para el control del proceso y por motivos de seguridad, y es posible que también se requiera refrigeración para crear las condiciones adecuadas para determinados pasos de proceso (ej. licuefacción de compuestos de bajo punto de ebullición) [InfoMil, 2000 #83]. Casi todas las instalaciones de LVOC tienen un sistema de refrigeración amplio; la mayoría utilizan agua como medio de refrigeración, pero con un uso creciente de refrigeración por aire. Para enfriar por debajo de unos 20 °C normalmente se requieren otros medios de refrigeración (ej. amoníaco, hidrocarburos, dióxido de carbono).

Los sistemas de refrigeración suelen constar de alguna forma de intercambiador de calor para extraer calor del proceso, un medio de transferencia un calor transfieren el medio y un mecanismo para disipar calor en el ambiente. Hay disponible una amplia variedad de tecnologías de refrigeración, y dado que estas tecnologías se utilizan de forma común en la industria, se cubren detalladamente en un BREF específico titulado "Sistemas de Refrigeración". La aplicación de sistemas de refrigeración depende mucho de las condiciones específicas del lugar y cada caso tiene que ser evaluado individualmente usando los principios detallados en el BREF horizontal a fin de establecer los requisitos de refrigeración. Las consideraciones principales son:

- Las pérdidas potenciales de materiales de proceso, que dependen fuertemente de la eficacia de los sistemas de refrigeración usados para la condensación.
- El consumo de recursos (agua, aire, energía, sustancias químicas).
- Emisiones al agua (productos químicos y calor) y al aire, ruido, penachos y generación de residuos.
- Aspectos de riesgo.
- La contaminación derivada de episodios específicos (arranques / paradas) o incidentes.
- Efectos del diseño del proceso y del equipo, así como del material y el mantenimiento.
- Desmantelamiento de las instalaciones.

En general, las torres de refrigeración evaporativas para agua están diseñados para asegurar que los penachos de condensados no alcancen el nivel del suelo, ya que esto puede causar molestias (pérdida de luz, visibilidad reducida, hielo en carreteras) y contaminación (con biocidas o microorganismos). Los circuitos de refrigeración son también monitorizados, por si presentan contaminación de líquidos de proceso, mediante un parámetro indicador apropiado (ej. conductividad) y disponen de alarmas de temperaturas para advertir en caso de sobrecalentamiento.

2.3.5 Refrigeración

La refrigeración se aplica cuando los procesos requieren temperaturas por debajo de las que pueden obtenerse con el agua de refrigeración – por lo general mediante una instalación centralizada. En los sistemas de refrigeración nuevos no se suelen utilizar compuestos clorofluorocarbonados (CFC) o sustancias intermedias como hidroclorofluorocarbonados (HCFC). La fuente de refrigeración se distribuye alrededor de un centro utilizando agua enfriada (a temperaturas de unos 10 °C) o salmueras frías (hasta -30 °C) [Theodore & McGuinn, 1992 #37]. Se adoptan medidas para reducir al mínimo la pérdida de refrigerantes de bombas, juntas de tubos, etc. Pueden usarse sistemas de detección local como el LDAR para detectar pérdidas fugitivas.

2.3.6 Almacenaje y manipulación

Las emisiones pueden provenir del almacenaje de materias primas, productos intermedios, productos y residuos durante la operación rutinaria o durante accidentes. Las sustancias pueden ser almacenadas como gases, líquidos o sólidos y el depósito de almacenaje puede tener varias formas, por ejemplo bidones, contenedores de volumen intermedio (IBC) o tanques. Las emisiones pueden también ocurrir mientras los materiales están siendo transportados a y desde los recipientes de almacenaje.

Al igual que las unidades de proceso principales, el almacenaje está sujeto a riesgos de sobrepresurización, fugas y fallos del equipo. Se realizan análisis de riesgo y operabilidad de procesos (HAZOP) sobre las instalaciones de almacenaje y manipulación para proporcionar una evaluación estructurada de los episodios de fallos y su mitigación. El diseño detallado del almacenaje depende en la naturaleza de la sustancia, la cantidad almacenada y la proximidad de receptores ambientales. Los grandes centros integrados de producción química pueden implicar menores riesgos de vertidos ya que evitan la necesidad de cargar depósitos de transferencia (vagones o camiones cisterna, o barcos), y su transporte y descarga en su destino. Sin embargo, estos centros a menudo requieren el bombeo de productos químicos por largas redes de tuberías, y esto introduce riesgos de fallos en conducciones remotas.

En cuanto al almacenaje, muchas de las técnicas para la prevención de emisiones son usadas de forma común en la industria. En lugar de describirlas reiteradamente en muchos BREF distintos, se cubren en un BREF horizontal específico titulado "Emisiones de almacenaje" [EIPPCB, Borrador #49]. El BREF horizontal debería ser leído junto con este documento.

2.3.7 Alivio de presión

Todos los depósitos y el equipo contenido son evaluados para identificar posibles escenarios de sobrepresión. La protección inicial puede ser aportada por controles, alarmas y dispositivos de desconexión, pero puede ser también necesario proporcionar alivio de presión de emergencia en forma de válvulas de alivio y discos de estallido. El diseño de válvulas y discos tiene en consideración las velocidades de alivio de gas, el método de alivio, el diseño de ventilaciones y la dispersión del gas [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. La previsión posterior de instalaciones de recolección y tratamiento depende de la magnitud y del posible impacto de las emisiones libres. Generalmente es posible dirigir los alivios a un sistema de eliminación (como una antorcha), o recoger el contenido del reactor en un tanque de vertido.

El equipo de alivio de presión se utiliza relativamente con poca frecuencia, pero existen procedimientos y regímenes de mantenimiento para asegurar que funcione correctamente en caso necesario. Pueden existir también procedimientos para asegurar que las modificaciones realizadas en la planta no invaliden los sistemas de protección. Puede estudiarse la posibilidad de evitar la necesidad de alivios de presión proporcionando una protección inherente contra sobrepresurización [Environment Agency (E&W), 1988 #5]. Puede ser posible diseñar el sistema para soportar todas las fuentes potenciales de presión alta o utilizar instrumentación de alta integridad. Las alternativas de este tipo deben ser plenamente validadas por análisis de riesgo para demostrar que hay una probabilidad de fallo aceptablemente baja.

2.3.8 Vacío

En una instalación típica de LVOC hay muchas demandas de presión reducida. El nivel de vacío depende de la cantidad de gas manipulado y del grado de refrigeración / condensación en el sistema. El vacío puede ser proporcionado en varias formas, que se resumen como sigue [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- **Eyectores de chorro de vapor.** Son simples, fiables y ampliamente usados, aunque pueden ser ruidosos. Crean un efluente de baja concentración, pero puede minimizarse usando condensadores superficie (en lugar de directos) en el chorro de vapor.
- **Bombas de vacío de anillo líquido.** El vacío máximo alcanzable está limitado por la presión de vapor del líquido de sellado. Algunos contaminantes de la corriente de gas son absorbidos por el líquido de sellado, y la purga del líquido de sellado forma un efluente concentrado que puede ser recuperado o tratado. El líquido de proceso puede usarse para sellado, lo que reduce la formación de efluentes. Este tipo de la bomba puede ser ruidoso.
- **Bombas de vacío secas.** Estas bombas no producen efluentes, ya que la estanqueidad se consigue por altas velocidades de rotación de la bomba rotatoria y tolerancias estrechas. La presencia de líquidos condensables o sólidos puede causar un exceso de mantenimiento o averías. Las bombas de vacío secas no pueden usarse cuando el líquido de proceso es potencialmente explosivo en condiciones normales o perturbadas.

La entrada de aire a través de las juntas es un factor básico en la eficacia de sistemas de vacío. La entrada de aire puede reducirse mediante un diseño cuidadoso, una correcta elección del equipo y un mantenimiento frecuente. Puede usarse instrumentación para detectar caudales excesivos.

2.3.9 Bombas, compresores y ventiladores

Las bombas, compresores y ventiladores (soplantes) son ampliamente usados en todas las instalaciones para aumentar la presión e inducir con ello el movimiento de líquidos o gases a través del equipo. Hay una amplia oferta de equipos, gran parte de ellos desarrollados para aplicaciones particulares, pero puede hacerse una distinción general entre los tipos centrífugos, rotatorios y recíprocos.

Las bombas requieren sellos (a menudo un prensaestopas) para evitar la pérdida de líquido en la interfase entre el eje móvil y carcasa estacionaria, pero hay una necesidad de un nivel bajo de fugas en las superficies de sellado para facilitar la lubricación. Las juntas mecánicas proporcionan menores fugas que los prensaestopas en ejes giratorios, siempre que la junta esté correctamente alineada y no esté expuesta a vibraciones [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Los sellos mecánicos dobles proporcionan un nivel adicional de prevención de fugas y se basan en la presurización del líquido en el hueco entre dos sellos. Se obtienen niveles todavía más altos de protección con bombas sin sellos (ej. centrífugas magnéticas, centrífugas de cámara, de diafragma y peristálticas), aunque este tipo de bombas pueden tener menor eficacia energética.

Los compresores tienen muchas características similares a las bombas, aunque haya arreglos más complicados para la lubricación y refrigeración de la interfase entre las partes fijas y móviles del sello. Los tipos comunes de sellos de compresor pueden clasificarse como: de laberinto; de anillo restrictivo; mecánico; de película líquida y de anillo magnético. El sistema de sellado del eje tiene por lo general una purga de gas, que puede requerir eliminación.

2.3.10 Tuberías

Los conductos para la transferencia de gases, líquidos y sólidos son parte integral de todos los procesos de producción. El diseño de las conducciones depende de factores tales como la presión operativa, la temperatura y la corrosividad de las sustancias, por lo que es muy específico de cada instalación. Las tuberías bien diseñadas raramente sufren fallos catastróficos, y la mayor parte de pérdidas están relacionadas con las conexiones de las tuberías. Las conexiones de tuberías tienen por objeto la unión de tubos (es decir, dos trozos de tubo recto, cambio de la dirección del tubo, cambio del diámetro de tubo, unión de dos corrientes) o la conexión del equipo de proceso auxiliar (ej. bombas, compresores, tanques, válvulas). Estas conexiones pueden estar hechas por diversos métodos, como bridas, soldaduras y roscas. Hay consideraciones especiales cuando los tubos están revestidos. Hay una presunción general para minimizar la longitud de los recorridos de las tuberías, así como el número de uniones. Los regímenes de inspección y mantenimiento son importantes para minimizar las pérdidas fugitivas de tubos, sobre todo cuando las conducciones ocupen partes poco visitadas de una instalación.

2.3.11 Válvulas

Las válvulas se utilizan ampliamente en las instalaciones para controlar o prevenir el flujo de gases y líquidos. Las opciones y el diseño de las válvulas son muy específicos de cada aplicación, aunque en términos generales los tipos de válvulas más comunes son las de compuerta, de bola o esféricas, de compuerta y de obturador. Las partes internas de la válvula son por lo general accionadas exteriormente, y este requiere un vástago de accionamiento. La pérdida de fluidos de proceso de válvulas se evita por lo general por el uso de una junta con prensaestopas, de forma similar a las bombas, pero bajo la influencia de calor, presión, vibración y corrosión, la empaquetadura puede perder su integridad y permitir fugas.

Estas pérdidas pueden reducirse mediante el uso de fuelles o diafragmas para aislar el accionamiento de la válvula de los fluidos de proceso. No obstante, las válvulas de fuelle son considerablemente más caras que las válvulas de compuerta y su tamaño pueden plantear problemas de disposición de las tuberías. Análogamente, el uso de válvulas de diafragma puede verse restringido por las presiones, temperaturas y ambientes corrosivos que se encuentran típicamente en plantas de LVOC.

El uso de válvulas con empaquetadura que incorporan conjuntos de resorte de carga viva montados sobre los pernos del prensaestopas compensa la relajación normal de la empaquetadura o los efectos de los ciclos térmicos y la vibración. La válvula de carga viva ofrece mejoras considerables de hermeticidad a largo plazo con respecto a las válvulas de compuerta de vástago ascendente, las válvulas esféricas y las válvulas de control. En EE.UU., las válvulas de carga viva se consideran como MACT (Máximo de Tecnología de Control Disponible), “equivalente” a una válvula de fuelle. En las válvulas de tallo ascendente accionadas con frecuencia (las más problemáticas), la carga viva ofrece una mejora considerable en el nivel de emisiones a largo plazo (<500PPM durante 3-5 años) [European Sealing Association, 2001 #152].

Las válvulas no funcionan según lo previsto pueden tener implicaciones ambientales graves, como son emisiones fugitivas o fallo catastrófico. El riesgo de fallo mecánico puede minimizarse mediante un régimen apropiado de inspección y mantenimiento. Sin embargo, el fallo de las válvulas es más frecuentemente debido a una operación incorrecta, lo que subraya la necesidad de procedimientos operativos correctos.

2.3.12 Fluidos de servicio

En las instalaciones se utilizan diversos gases para facilitar la operación de equipo o realizar actividades específicas. Las instalaciones pueden tener sistemas de distribución para gases como nitrógeno, dióxido de carbono y aire comprimido. Estos gases son por lo general inertes y relativamente benignos en sí mismos, pero pueden resultar contaminados con productos o residuos en la realización de su funciones y requerir luego tratamiento.

Aire, dióxido de carbono y nitrógeno tienen usos importantes para la purga de depósitos y equipos de atmósferas tóxicas o inflamables. La planta se purga normalmente con aire antes de su apertura, y con nitrógeno o dióxido de carbono antes del arranque. La purga con aire de los depósitos de proceso no es aplicable a todos los procesos en los que pueda haber vapores inflamables, y en su lugar deberá usarse purga de vapor o inyección de nitrógeno. El deseo, por motivos ambientales, de reducir al mínimo la cantidad de gas de purga debe tener en cuenta las exigencias primordiales de salud y seguridad. Sin embargo, puede haber campo para reducir los volúmenes de purga cuestionándose la necesidad de abrir los depósitos y analizando continuamente un parámetro indicador (como el oxígeno) para determinar cuando ha finalizado la purga. La contaminación de las purgas puede también reducirse asegurando que la planta sea drenada por completo antes de la introducción de caudales de purga.

El aire comprimido seco se utiliza para limpieza, accionamiento de válvulas de control, accionamiento de válvulas de cierre y para instrumentos operativos, pero cada vez se utiliza menos para accionar los reguladores neumáticos utilizados en el control de planta. Las instalaciones también suelen tener una variedad de sistemas de retención para distintas calidades de agua (ej. agua potable, desmineralizada para la alimentación de calderas).

2.4 Sistemas de gestión

Aunque los sistemas de gestión son un componente fundamental del "proceso de producción genérico" (y se muestran como tal en la Figura 2.1), se describen en la Sección 5.1 debido a su importancia como técnica de prevención de contaminación.

3 PROCESOS Y TÉCNICAS GENÉRICOS APLICADOS

La química orgánica industrial utiliza las infraestructuras, operaciones y procesos unitarios necesarios descritos en el Capítulo 0 para establecer procesos de producción para los productos deseados. Es tal la variedad de procesos en el campo de los LVOC que el ejercicio de intercambio detallado de información se ha restringido a un número muy pequeño de procesos ilustrativos que se describen en los Capítulos 7 a 13.

La gran mayoría de procesos de producción no se ha beneficiado de este intercambio detallado de información y esto limita el detalle que puede ofrecerse en este BREF. Con objeto de ofrecer una visión general, a continuación se incluyen descripciones muy breves (concisas) de descripciones de los procesos más significativos dentro de cada subsector de LVOC.

Las descripciones han sido preparadas cuando el proceso es comercial o ambientalmente significativo, y cuando había información disponible. La mayor parte de los procesos descritos tienen capacidades de producción europeas superiores al umbral de 100 kt/año propuesto por varios Estados Miembros, pero la inclusión de una descripción de proceso particular no debería verse como una interpretación legal del término LVOC.

Las descripciones se han limitado a un breve resumen del proceso, de sus emisiones significativas, y de las técnicas particulares para la prevención y control de la contaminación. Dado que las descripciones pretenden dar una visión general inicial del proceso, no describen necesariamente todas las vías de producción. Las descripciones son, por lo tanto, un punto de partida en la determinación de las MTD, para lo que puede requerirse información adicional.

Si se requieren descripciones de proceso detalladas, debería hacerse referencia a un texto estándar (ej. [Ullmann, 1998 #80]) o a documentos presentados para el intercambio de información (ej. [InfoMil, 2000 #83] contiene información práctica sobre 55 procesos de LVOC en Holanda).

3.1 Productos químicos con una descripción de su proceso

Las descripciones de proceso de este capítulo están agrupadas según la química funcional anteriormente perfilada en el Ambito del BREF. Además, el siguiente índice alfabético de nombres de productos indica el número de página de este capítulo donde puede encontrarse una descripción del proceso (para el producto en cuestión).

ACETATO DE ETILO, 46	ESTIRENO, 32
ACETATO DE VINILO, 46	ETANOL, 37
ACETILENO, 29	ETANOLAMINAS, 51
ACETONA, 41	ETER METIL TERBUTILICO, 47
ACIDO ACETICO, 42	ETERES GLICOLICOS, 47
ACIDO ACRILICO, 42	ETIL PENTACLOROTIOFENO, 63
ACIDO ADIPICO, 43	ETILAMINAS & ISOPROPILAMINAS, 51
ACIDO CARBOXILICO, 44	ETILBENCENO, 31
ACIDO CLOROACETICO, 45	ETILENDIAMINA, 52
ACIDO FORMICO, 45	ETILHEXANOL, 35
ACIDO METACRILICO, 45	
ACIDO PROPIONICO, 45	FENOL, 39
ACIDO TEREFTALICO, 45	
ACRILAMIDA, 53	ISOBUTENO, 30
ACRILATO, 46	
ADIPONITRILLO, 55	MELAMINA, 53
ALCOHOL ISOPROPILICO, 37	METANOL, 38
ALCOHOL TERBUTILICO, 41	METIL ETIL CETONA, 41
ANHIDRIDO ACETICO, 48	METILAMINAS, 52
ANHIDRIDO MALEICO, 48	
ANILINA, 52	NAFTALENO, 32
BISFENOL ACETONA, 36	OLEFINAS ALTAS, 29
BUTENO, 29	OXIDO DE PROPILENO, 47
	OXO-ALCOHOLES, 38
CAPROLACTAMA, 56	
CICLOHEXILAMINA, 52	PIRIDINA, 57
CLOROFLUOROCARBONOS, 60	
CLORURO DE ALILO, 60	SALES DE AMONIO CUATERNARIO, 52
CUMENO, 31	
	TIOFENO, 64
DITIOCARBAMATOS, 63	TIOLES, 63
EPICLORHIDDRINA, 61	UREA, 53

3.2 Olefinas bajas

Los productos principales de olefinas en Europa se clasifican de acuerdo con su tonelaje en la Tabla 3.1. La tabla también indica qué tipo de descripción de proceso se da en el BREF (si se incluye alguno). El proceso de olefinas más importante es la producción de etileno (y la producción asociada de butadieno y propileno) del cracking al vapor de nafta o etano. Este proceso se considera en detalle en el Capítulo 7 como un proceso ilustrativo del subsector.

Producto	Capacidad de producción (kt por año)	¿Descripción del proceso?
Etileno	18700	Proceso ilustrativo
Propileno	12100	Proceso ilustrativo ⁽¹⁾
1,3-Butadieno	2282	Proceso ilustrativo ⁽¹⁾
n-Parafina	833	
Acetileno	409	
Isobuteno	374	✓
1-Buteno	170	✓
Nonileno	150	

Nota 1: Considerado como coproducto del proceso de cracking.

Tabla 3.1: Productos de Olefinas Bajas con capacidades de producción de más de 100 kt/año [UBA (Alemania), 2000 #89] basado en datos del Standard Research Institute (SRI), Directorio Europeo de Productos Químicos, Vol. II, 1996

Algunos de los principales procesos de olefinas son:

ACETILENO: El uso de acetileno como producto químico intermedio ha disminuido en favor del etileno, propileno y butadieno. Su uso está ahora restringido básicamente a la producción de butanodiol y como un gas de soldadura. La producción es a través de dos vías distintas, basadas en el carburo cálcico (mediante hidrólisis seca, hidrólisis húmeda), o en hidrocarburos (por pirólisis, oxidación con gas natural, arco eléctrico) [Austria UBA, 2000 #94] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Los aspectos medioambientales de la producción de carburo cálcico, y de la producción subsiguiente de acetileno, son:

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Acetileno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y fosfina de la purga de la tolva de alimentación del generador. Acetileno de la ventilación del lecho de purificación durante la regeneración. Amoníaco y sulfuro de hidrógeno de los fosos de cal.
Agua: Glicol de los condensados del tanque de retención de gas crudo (contribuye a la DBO y la DQO). Condensado del agua de refrigeración de acetileno y combinación con la mezcla de agua-glicol de sellado del depósito de gas. Cloruro cálcico de la purga del secador. Amoníaco y sulfuro de hidrógeno del lavador de amoníaco utilizado para purificar el acetileno crudo.
Residuos: Carbón y ferrosilicatos del generador (resultado de impurezas sin reaccionar en el carburo). Cromo y mercurio de sólidos consumidos del lecho del purificador. La cal hidratada puede ser reutilizada (ej. en la producción de cemento, neutralización).

BUTENO: Se produce por la destilación fraccionada ("tailing / topping" o residuo / destilado primario) de una mezcla de butilenos y butanos provenientes de crackers. No implica reacción química. Las corrientes residuales de destilación se utilizan en otros procesos y no hay emisiones puntuales significativas del proceso [InfoMil, 2000 #83].

OLEFINAS ALTAS: Son olefinas lineales (alfa e internas) de longitud de cadena C₆ a C₂₀. El producto del proceso de olefinas altas depende de la tecnología de proceso y del material de partida (ej. etileno, propileno/buteno). El proceso consiste en dos técnicas complementarias [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

- Síntesis por oligomerización de alfa-olefinas a partir de etileno catalizada por un catalizador de ligando metálico disuelto en un disolvente e
- isomerización / desproporcionamiento en el que olefinas ligeras C₄ y olefinas C₂₀₊ (más olefinas C₆-C₁₈ no deseadas) son convertidas a olefinas internas de rango medio C₆-C₁₄ por redistribución molecular.

ISOBUTENO (2-METILPROPENO): Es una materia prima para la producción del goma butílica. El alcohol terbutílico (TBA) es convertido catalíticamente a isobuteno y agua. El producto crudo es purificado por destilación [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Oxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, PM10, COV.
Agua: La corriente del fondo de la columna de destilación se separa y se trata biológicamente.
Residuos: Ninguno específico del proceso.
Energía: Proceso endotérmico.

ASPECTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE OLEFINAS BAJAS. Un estudio reciente de procesos de olefinas en Alemania cuantifica el volumen de emisiones de aguas residuales y las cargas de DQO/AOX después de cualquier pretratamiento, pero antes del tratamiento biológico (Tabla 3.2). El estudio también registra las técnicas de pretratamiento utilizadas para hacer que las aguas residuales puedan ser enviadas al tratamiento biológico (Tabla 3.3).

Producto	Volumen de aguas residuales (m ³ /t producto)				DQO (kg/t producto)				AOX (g/t producto)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Etileno/ Propileno/ Acetileno		X ⁽³⁾				X							
1,3-Butadieno		X			X								
Acetileno ⁽¹⁾			X					X					

(1) Por vía térmica.
 (2) Las cifras incluyen todas las emisiones excepto agua de lluvia y purga de agua de refrigeración.
 (3) El estudio del CEFIC dio un rango más amplio, probablemente debido a que incluía el cracking del material de partida pesado, como gasóleo.

Tabla 3.2: Cuantificación de las emisiones de residuos de procesos de olefinas
[UBA (Alemania), 2000 #88]

Producto	Técnica de tratamiento						
	Incineración	Separación	Destilación	Extracción	Sedimentación y Floculación	Hidrólisis	Adsorción
Etileno/ Propileno/ Acetileno		X					
1,3-Butadieno		X		X			
Acetileno ⁽¹⁾		X					

(1) Por vía térmica

Tabla 3.3: Técnicas de tratamiento para aguas residuales de procesos de olefinas (excluido tratamiento biológico)
[UBA (Alemania), 2000 #88]

3.3 Compuestos Aromáticos

La Tabla 3.4 indica los productos aromáticos más importantes en Europa (en términos de tonelaje) y también indica qué tipo de descripción de proceso se facilita en el BREF (si se da alguno). La producción de benceno, tolueno y xileno (BTX) se considera de forma detallada en el Capítulo 8 como un proceso ilustrativo de este subsector. También incluye algún detalle de la producción de ciclohexano debido a su estrecha relación con el proceso de BTX. La tabla va seguida de descripciones breves de otros procesos de compuestos aromáticos que tienen gran importancia principal comercial como productos intermedios de hidrocarburos.

Producto	Capacidad de producción (kt por año)	¿Descripción del proceso?
Benceno	8056	Proceso ilustrativo
Etilbenceno	4881	✓
Estireno	4155	✓
Xilenos (mixtos)	2872	Proceso ilustrativo
Tolueno	2635	Proceso ilustrativo
Isopropilbenceno (cumeno)	2315	✓
Xileno (para)	1342	Proceso ilustrativo
Ciclohexano	1099	
Xileno (oro)	727	Proceso ilustrativo
Alquilbencenos	490	
Naftaleno	289	✓

Tabla 3.4: Productos aromáticos con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año [UBA (Alemania), 2000 #89] basado en datos del Standard Research Institute (SRI), Directorio Europeo de Productos Químicos, Vol. II, 1996

CUMENO: Se produce por una reacción entre propileno y benceno. La reacción se realiza a presión a 250 °C y catalizada por ácido fosfórico sobre kieselgur. También pueden usarse zeolitas como catalizadores. El exceso de benceno se utiliza para asegurar la conversión completa del propileno. Los productos son separados por destilación, eliminándose el propano (presente en propileno de partida). Los subproductos de benceno alquilado pueden ser convertidos a cumeno mediante transalquilación con benceno adicional. El benceno sin reaccionar es reciclado al reactor [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gases de protección de los tanques de almacenaje, los gases de purga y los gases de descompresión son generalmente combustionados en antorcha, liberando óxidos de carbono.
Agua: Acido fosfórico, hidrocarburos y aminas del desagüe de crisoles ácidos y lavados de descontaminación.
Residuos: Catalizador consumido y residuos de proceso.

ETILBENCENO: Es una materia prima para la producción de estireno y óxido de propileno. Se produce mediante la alquilación en fase líquida o vapor del benceno con etileno sobre un catalizador de cloruro de aluminio o zeolita. La tecnología actual preferida para la producción de etilbenceno es una variante en fase líquida. El producto es aislado por etapas de destilación sucesivas para eliminar benceno (que es reciclado a la alimentación) y di/tri-etilbenceno (que es devuelto al reactor). Las impurezas como metano, hidrógeno y etano son separadas de los productos del reactor y combustionadas (ej. en una antorcha o sistema de combustión de gases). En la variante en fase de vapor, benceno y etileno son presecados con tamices moleculares, que se regeneran usando gas de proceso a 220 °C. El catalizador de zeolita es regenerado mediante quema utilizando oxígeno recirculado que contiene nitrógeno. La extracción de gas se ventila a la atmósfera para eliminar el dióxido de carbono resultante. Las técnicas de control especiales incluyen sellos mecánicos dobles en las bombas; contención de los vapores de benceno de tanques / carga; separación de los compuestos orgánicos de las aguas residuales y combustión en un horno [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Óxidos de carbono y óxidos de nitrógeno de la regeneración de catalizadores y horno de etilbenceno; pérdidas de benceno y otros compuestos de las ventilaciones del tanque y operaciones de carga; pérdidas fugitivas de etileno, benceno y etilbenceno de equipos y accesorios; emisiones en chimenea de benceno.
Agua: Benceno en el agua de deshidratación e hidrocarburos en el condensado de vapor. Tratamiento por oxidación con aire húmedo o separación de COV (antes del tratamiento biológico). Efluentes de neutralización. Agua de refrigeración.
Residuos: Material de tamiz molecular consumido. Alquitranes y fracciones pesadas reutilizadas como materia prima o incineradas. Los catalizadores de zeolita consumidos son regenerados (normalmente cada 4 años) por especialistas externos.
Energía: La reacción es exotérmica. Los gases o líquidos orgánicos residuales son reciclados o usados como combustible. Los gases discontinuos en arranques y paradas son quemados en una antorcha sin recuperación de energía.

NAFTHALENO: Es una materia prima para la producción de anhídrido ftálico y se utiliza ampliamente en procesos farmacéuticos. La destilación de alquitrán de hulla produce principalmente naftaleno, así como una serie de otros subproductos (ej. bases de piridina) [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Todos los gases residuales son incinerados. Los principales contaminantes son óxidos de carbono y de nitrógeno de la incineración.
Agua: No hay corrientes de aguas residuales relacionadas con el proceso. El agua de limpieza es tratada por métodos biológicos.
Residuos: Los residuos sólidos son reciclados o transportados a un procesador.
Energía: Proceso endotérmico.

ESTIRENO: Se fabrica principalmente en un proceso en dos etapas que comprende la alquilación catalítica del benceno con etileno para producir etilbenceno (EB), seguida de deshidrogenación catalítica del EB para producir estireno. El segundo proceso comercial consiste en la oxidación de EB a hidroperóxido de etilbenceno, seguida de reacción con propileno para dar la alfa-feniletanol y óxido de propileno; el alcohol es entonces deshidratado a estireno. En la vía de deshidrogenación catalítica, el EB purificado se vaporiza, se mezcla con el vapor sobrecalentado, y se alimenta al reactor de deshidrogenación. Los catalizadores están generalmente formulados sobre una base de óxido de hierro, y a veces incluyen cromo y potasio. Los productos de reacción son condensados y separados en fase acuosa y fase de estireno crudo. El gas de proceso rico en hidrógeno se recupera y utiliza como combustible en el supercalentador de vapor y el agua de proceso se purifica normalmente en un separador y se recicla a la caldera. El estireno líquido crudo, consistente principalmente en estireno y EB con trazas de tolueno, benceno y alquitranes, se transfiere al almacenaje. El estireno crudo se purifica por destilación al vacío a baja temperatura junto con inhibidores a base de azufre o nitrógeno para reducir al mínimo la polimerización de compuestos aromáticos de vinilo. En este proceso se recupera benceno, EB y tolueno. El tolueno es normalmente vendido, el benceno es devuelto al reactor de alquilación de EB, y el EB es reciclado a la alimentación del reactor. Los alquitranes se eliminan como residuos de la columna de destilación. El estireno purificado se mezcla con el inhibidor y se transfiere a tanques de almacenaje. En algunas instalaciones, se separa una corriente de EB / benceno / tolueno del estireno crudo al principio y se trata separadamente [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Hidrógeno de la preparación de catalizador; benceno y EB del proceso de destilación; emisiones de EB, benceno, tolueno y estireno del proceso de purificación y de los tanques de almacenaje.
Agua: El condensado de vapor que contiene EB, benceno, tolueno y estirenos es separado antes del tratamiento biológico central.
Residuos: Residuo de columnas de destilación; Residuos a base de azufre o nitrógeno de la purificación de estireno; catalizador consumido.

ASPECTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS. Un estudio reciente de procesos de compuestos aromáticos en Alemania cuantifica el volumen de emisiones de aguas residuales y las cargas de DQO/AOX después de cualquier pretratamiento, pero antes del tratamiento biológico (Tabla 3.5). El estudio también registra las técnicas de pretratamiento utilizadas para hacer que las aguas residuales puedan ser enviadas al tratamiento biológico (Tabla 3.6).

Producto	Volumen de aguas residuales (m ³ /t producto)				DQO (kg/t producto)				AOX (g/t producto)				
	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Benceno/ Tolueno	X				X								
Etil- benceno/ Cumeno		X			X				X				
Estireno			X		X								

Nota: Las cifras incluyen todas las emisiones excepto agua de lluvia y purga de aguas de refrigeración.

Tabla 3.5: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos aromáticos [UBA (Alemania), 2000 #88]

Producto	Técnica de tratamiento						
	Incineración	Separación	Destilación	Extracción	Sedimentación y Flocculación	Hidrólisis	Adsorción
Benceno / Tolueno		X		X			X
Etil- benceno/ Cumeno		X					X
Estireno		X			X		X

Tabla 3.6: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de proceso de compuestos aromáticos [UBA (Alemania), 2000 #88]

3.4 Compuestos oxigenados

La Directiva de IPPC (Sección 4.1b del Anexo 1) define el subgrupo “hidrocarburos que contienen oxígeno, como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, acetatos, éteres y peróxidos”. De esta amplia lista, se han escogido procesos ilustrativos para la producción de un éter (óxido de etileno – ver Capítulo 7), un alcohol (etilenglicoles – ver Capítulo 7) y un aldehído (formaldehído – ver Capítulo 10). La Tabla 3.7 indica los productos orgánicos oxigenados más importantes en Europa (en términos de tonelaje) e indica asimismo qué tipo de descripción de proceso se proporciona en el BREF (si se da alguna).

Producto	Capacidad de producción (kt /año)	¿Descripción del proceso?
Formaldehído	6866	Proceso ilustrativo
Éter metil terbutílico (MTBE)	3159	✓
Metanol	2834	✓
Óxido de etileno	1887	Proceso ilustrativo
Fenol	1459	✓
Óxido de propileno	1418	✓
Ácido tereftálico	1310	✓
Ácido acético	1302	✓
Etilenglicol	1210	Proceso ilustrativo
Acetona	1117	✓
Butanol terciario	1098	
Anhídrido ftálico	1008	✓
Ácido adípico	920	✓
Ácido acrílico	860	✓
Dimetil tereftalato (DMT)	855	✓
Acetaldehído	844	✓
2-etilhexanol	838	✓
Isopropanol	811	✓
Etanol	705	✓
Acetato de vinilo	655	✓
Esteres de acrilato	645	
Bisfenol A	598	✓
N-Butanol	555	✓
Éter glicólico	535	✓
Metacrilato de metilo	522	
Anhídrido acético	504	✓
Sorbitol (alcohol hexahídrico)	458	
Propilenglicol	447	✓
Ácido cítrico	347	
N-butilacetato	338	
Ácido fórmico	328	✓
Acetato de etilo	322	✓
Metiletilcetona	300	✓
2-Butanol	285	
Isobutiraldehído	255	
Ácido cloroacético	235	✓
1,4-Butandiol	210	
Ácido ftálico	180	
Anhídrido maléico	176	✓
Pentaeritritol	159	
Ácido benzoico	153	
Isobutanol	138	
Nonilfenol	132	
Paraformaldehído	117	
Ácido propiónico	112	✓
Metilisobutilcetona	109	✓

Nota 1: Su selección como proceso ilustrativo no fue una decisión unánime del Grupo de Trabajo .

Tabla 3.7: Compuestos orgánicos oxigenados con capacidades de producción en Europa de más de 100 kt/año [UBA (Alemania), 2000 #89] basado en datos del Standard Research Institute (SRI), Directorio Europeo de Productos Químicos, Vol. II, 1996.

3.4.1 Alcoholes

ETILHEXANOL: El 2-etilhexanol se utiliza principalmente como el componente de alcohol en la fabricación de ésteres plastificantes (sobre todo ftalato de di-2-etilhexilo – DOP) para cloruro de polivinilo blando. La segunda aplicación más importante es la producción de acrilato de 2-etilhexilo que se utiliza para fabricar materiales de recubrimiento (sobre todo pinturas en emulsión), adhesivos, tintas tipográficas, agentes de impregnación y agentes reactivos para dilución / cross-linking. Además, el nitrato 2- etilhexilo es un mejorador del octanaje y los fosfatos de 2-etilhexilo se utilizan como aditivos de aceites lubricantes. También se utiliza para fabricar surfactantes (agentes antiespumantes, dispersantes, agentes de flotación) y como disolvente (para catalizadores de polimerización y en agentes de extracción). La capacidad de producción mundial es de unas 3000 kt/año. Aproximadamente 1020 kt/año son producidas en la Unión Europea en tres plantas en Alemania (740 kt/año) y una planta en cada una en Francia (125 kt/año), Suecia (125 kt/año) y España (30 kt/año) [UBA (Alemania), 2000 #92].

El butiraldehído (butanal) es la principal materia de partida para el proceso de 2-etilhexanol y se produce normalmente en la misma instalación. La fabricación de butiraldehído es mediante el proceso Oxo (hidroformilación de propileno y gas de síntesis CO/H₂). Se trata de una reacción exotérmica en fase gaseosa / líquida orgánica utiliza un catalizador de cobalto homogéneo a 130 - 150 °C y 100 - 300 bares. Las elevadas demandas de pureza del producto 2-etilhexanol exigen grados de pureza similares en la materia prima de butiraldehído. Durante la hidroformilación se forma isobutiraldehído en mayor medida (con catalizadores de cobalto) o en menor medida (con catalizadores de rodio), y debe ser separado para impedir una aldolización mixta. La producción subsiguiente de 2-etilhexanol a partir de butiraldehído implica cuatro etapas principales:

1. Aldolización y deshidratación: La condensación aldólica de materia prima de butiraldehído a 2-etilhexenal procede rápidamente en presencia de catalizador de hidróxido sódico acuoso. La deshidratación consiguiente del hidroxialdehído se realiza pronto, ya que el aldol es inestable y puede perjudicar la calidad y el rendimiento del producto. Debe evitarse el sobrecalentamiento local en la mezcla de reacción, ya que esto puede causar reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento, por lo que se requiere una mezcla a fondo. La relación entre aldehído y solución acuosa de hidróxido sódico es del orden de 1:10 a 1:20. La reacción en fase acuosa / líquida orgánica puede realizarse en una bomba de mezclado, una columna rellena o un recipiente con agitación. Los distintos procesos se producen a una temperatura de 80 - 150 °C y presiones por debajo de 0,5 Mpa para dar índices de conversión de >98 %. El calor de la reacción de aldolización puede usarse para la generación de vapor (ej. 120 kg de vapor /t butiraldehído) aunque esto sólo es posible cuando el proceso se realiza a alrededor de 150 °C (y esto no es común).

2. Separación de fases y purificación: La mezcla de reacción se separa en una fase superior orgánica (el producto intermedio 2-etilhexenal) y una fase inferior acuosa (que contiene la solución de aldolización). El 2-etilhexenal se lava con agua de proceso para eliminar el hidróxido sódico (dando una corriente de agua residual) y luego se purifica por destilación. El contenido de agua del producto se reduce por condensación fraccionada para disminuir la demanda de energía en la vaporización siguiente. La mayor parte de la solución acuosa de aldolización puede ser reciclada, pero el resto debe eliminarse del sistema a través de una corriente lateral, ya que la solución de aldolización se va diluyendo con el agua producida en la reacción. Esta purga también elimina los subproductos de la aldolización. La purga tiene un valor de DQO tan alto que requiere tratamiento previo cuando la eficacia del tratamiento biológico es baja (eliminación de DQO <90%). Los métodos de pretratamiento adecuados son oxidación, tratamiento ácido / filtración, y extracción (que permiten el reciclaje parcial de productos valiosos).

3. Hidrogenación: El producto orgánico insaturado (2-etilhexenal) del separador de fases puede hidrogenarse en una sola etapa (ej. con catalizador fijo de níquel o cobre) o en varias etapas (una combinación de fases gas-líquido, o fases líquido-líquido en un reactor de sumidero-fase o de lecho de goteo). La etapa de hidrogenación consigue una conversión del 100 % y una selectividad de >99%. El calor de reacción para la hidrogenación del doble enlace C = C y el grupo aldehído es relativamente alto (178 kJ/Mol) y permite la recuperación de energía a través de la generación de vapor. La temperatura debe ser controlada para impedir cualquier recalentamiento local que reduciría el rendimiento. En la hidrogenación en un solo paso, se ha propuesto la remezcla con el producto de hidrogenación para disipar calor (150–200 °C) y, en contraste con otros procesos, inicialmente se requiere una presión para asegurar una conversión adecuada. Las plantas modernas normalmente utilizan dos etapas para eliminar cantidades residuales de compuestos carbonílicos y asegurar que se obtenga un 2-etilhexanol de alta calidad. Una reacción inicial en fase gas es seguida de una reacción en fase líquida. Como catalizadores heterogéneos de hidrogenación se prefieren sistemas de níquel, cobre o mixtos. La optimización del catalizador

aumenta la eficacia mediante una alta selectividad, una separación más fácil de productos secundarios (produciendo ahorros de energía) y aumentando la vida del catalizador (>2500 t producto / t catalizador), lo que reduce los residuos. La reacción se produce en exceso de hidrógeno, y éste es reciclado. Una pureza más alta del hidrógeno (99,9 % vol. en vez del 97,5 %) puede reducir los volúmenes de gas residual desde unos 1,3 m³/t hasta unos 0,05 m³/t de etilhexenal.

4. Destilación: La destilación fraccionada del producto de hidrogenación se produce normalmente en tres etapas. En la primera etapa, en la cabeza se separan las fracciones ligeras, que pueden emplearse para la fabricación de 1-butanol. En la segunda etapa, se recoge 2-etilhexanol puro en la cabeza. En la tercera etapa, las fracciones intermedias reciclables son separadas del aceite pesado (que puede usarse para calefacción).

Variantes del proceso. El proceso Aldox es una variante del proceso en el que la aldolización y las reacciones Oxo han sido combinadas en un solo paso [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Es utilizado por Shell en EE.UU. y Exxon en EE.UU / Japón. Añadiendo co-catalizadores, como compuestos de Zn, Sn, Si, Al, o Cu o KOH, al catalizador Oxo original, se permite que los tres pasos de reacción (es decir hidroformilación de propeno, condensación aldólica e hidrogenación) se produzcan simultáneamente. Además del co-catalizador de KOH, Shell también usa un catalizador de hidroformilación modificado por ligandos en su proceso Aldox.

Aspectos medioambientales
Consumos: Las materias primas requeridas para producir una tonelada de 2-etilhexanol son: 1145 kilogramos de butiraldehído al 100%, 360 m ³ de hidrógeno y 1 kg de catalizador de níquel o de cobre. El rendimiento es >=98 %.
Atmósfera: El aire residual de hidrogenación y del almacenaje de productos intermedios puede ser incinerado o quemado en la planta de energía in situ. La corriente de gas residual del almacenaje del producto final (proceso de llenado) puede emitirse a la atmósfera sin tratamiento. La pérdida máxima estimada es de 4g C total por tonelada de producto.
Agua: El agua residual es principalmente agua de reacción del paso de aldolización acuosa y agua de proceso del lavado del producto intermedio 2-etilhexenal. El precio típico de la producción de aguas residuales es 0,15 – 0,2 m ³ /t de producto. Los compuestos de C ₄ (principalmente n-butiraldehído y butirato sódico) constituyen aproximadamente el 50 % de los efluentes orgánicos, y el resto son compuestos de C ₈ (o C > 8). Esto da unas aguas residuales con toxicidad aguda para peces (LID=32 - 45) y DQO de <50 g/l (10 kg DQO/t producto). Las aguas residuales muestran una biodegradabilidad moderada en plantas municipales de tratamiento de aguas residuales que pueden reducir la DQO del agua de proceso en un 60 % y la DQO del agua de reacción en > 90 %. Esto es suficiente para eliminar la toxicidad para peces. Para mejorar la eliminación de DQO, las aguas residuales pueden ser pretratadas mediante neutralización con ácido sulfúrico y separación de fases (para dar una reducción de DQO del 40 %), y extracción con 2-etilhexanol combinada con destilación para recuperar el 2-etilhexanol (dando una reducción de DQO del 75 % para todo el pretratamiento). La carga orgánica se reduce a 0,4 kg DQO/t de producto después del pretratamiento y el tratamiento biológico (eliminación total del 95%). Puede obtenerse un comportamiento similar minimizando la corriente de aguas residuales optimizando el paso de lavado y con tratamiento en una planta de aguas residuales adaptada. Puede recuperarse energía mediante la incineración del extracto. En una planta sueca, el tratamiento de aguas residuales consiste en decantación, separación, tratamiento biológico en biorrotores, sedimentación y filtración con arena; la carga orgánica se reduce en más del 99 % [SEPA, 2000 #76].
Residuos: Generalmente hay pocos residuos o no hay residuos para desecho. Los residuos del último paso de fraccionamiento ascienden a <50 kg/t de producto y son quemados para recuperar su valor energético. El cobre y el níquel del catalizador de hidrogenación consumido ascienden a <0,4 kg/t de producto y son recuperados.

BISFENOL ACETONA (BPA): También conocido como Bisfenol A o 4,4-isopropilidendifenol, es una materia prima para la producción de policarbonato y resinas epoxi. El BPA se produce por la reacción de condensación de fenol y acetona mediante dos variantes de proceso: [InfoMil, 2000 #83]

BPA, vía 1: La reacción catalizada de acetona y fenol se produce en un exceso de fenol para maximizar el consumo de acetona. El producto de reacción consiste en BPA, isómeros de BPA, oligómeros de BPA, fenol, cloruro de hidrógeno y agua. El cloruro de hidrógeno catalizador se recupera por destilación, y esto también crea una corriente de agua residual. Por destilación adicional se recupera el fenol. El BPA, los isómeros de BPA y los oligómeros de BPA son entonces eliminados con el disolvente de tolueno caliente, dejando un subproducto de alquitrán pesado. El enfriamiento del líquido restante hace que el BPA cristalice y pueda ser separado del líquido en una centrifugadora. El polvo húmedo de la centrifugadora se funde y se separa por vacío del tolueno. El tolueno de la centrifugadora y del separador es recuperado como un subproducto de alquitrán ligero (BPA-C). El fundido se prensa para dar un producto final de pellets de BPA.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: HCl del sistema de lavado de gas ácido. Fenol del lavador de gas de ventilación de fenol. Tolueno del lavador de gas de ventilación de tolueno y de la columna de prensado. Gas que contiene tolueno del transporte y almacenaje de pellets de BPA. Emisiones de gases de combustión del horno de aceite caliente.
Agua: El producto de reacción acuoso es separado por destilación, neutralizado con sosa cáustica y tratado centralmente.
Residuos: No hay residuos específicos, ya que las corrientes de alquitrán son reutilizadas por clientes.
Energía: La reacción es exotérmica.

BPA, vía 2: En esta vía, el BPA se produce también por la reacción catalítica de acetona con un exceso de fenol, pero se cristaliza y procesa sin el paso de purificación con tolueno caliente. La conversión de acetona es casi del 100% y evita la formación de subproductos en la columna subsiguiente. El producto de reacción consiste en BPA, isómeros de BPA, fenol y agua. El BPA se separa por cristalización enfriando la mezcla, y luego se separa por filtración. El BPA del filtro se separa del fenol residual por separación flash. El BPA fundido se prensa para dar el producto final. El líquido del filtro (consistente en fenol, BPA, isómeros de BPA y fracciones pesadas) es enviado a una unidad de recuperación en la que los isómeros de BPA son isomerizados a BPA y reciclados a la unidad principal de cristalización. Una corriente de purga en esta sección elimina las fracciones pesadas (alquitranes) para su incineración.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las fracciones ligeras provienen del lavador de gas de ventilación de fenol y son incineradas. Cuando se utiliza metilmercaptano como catalizador, el gas de escape se quema en antorcha. El gas residual de la columna de prensado contiene pequeñas cantidades de BPA sólido que requiere filtración. Gas que contiene fenol del transporte y almacenaje de escamas de BPA.
Agua: El producto de reacción acuoso se lava en una unidad especial (columnas de destilación y separadores) para recuperar el fenol y la acetona disueltos, y luego se trata biológicamente.
Residuos: Las fracciones pesadas se queman en un incinerador.
Energía: La reacción es exotérmica.

ETANOL: La mayor parte del etanol industrial se fabrica por la hidratación en fase vapor de etileno sobre un catalizador de ácido fosfórico sólido sobre perlas de arcilla porosa alrededor de 240 °C y 68 barg. El producto del reactor es lavado con agua para separar el etanol. El etileno sin reaccionar es reciclado. El etanol se obtiene de su solución acuosa mediante una serie de destilaciones, seguidas de destilación azeotrópica con benceno [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Son vías de producción alternativas de etanol la hidratación indirecta del etileno con H₂SO₄, y fermentación alcohólica [Austria UBA, 2000 *96].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Hidrocarburos de las ventilaciones del proceso.
Agua: Efluentes cáusticos del lavado del producto acuoso antes de la destilación, y fosfatos del proceso de destilación. Los reactores están recubiertos de cobre, y en cada regeneración de catalizador del reactor hay un aumento brusco de cobre en el efluente acuoso.
Residuos: Disolventes orgánicos, ácido fosfórico y fosfatos del catalizador consumido.

ALCOHOL ISOPROPÍLICO (ISOPROPANOL): Se produce por hidratación indirecta o directa. La hidratación indirecta de propileno / propano con ácido sulfúrico como catalizador homogéneo produce alcohol isopropílico y otros cuatro disolventes (éter diisopropílico, dimetilcetona, alcohol butílico secundario, y etilmetilcetona). El propileno y los butilenos en corrientes mixtas de C₃ y corriente mixtas de C₄ se hacen reaccionar con ácido sulfúrico al 70 - 75 % para formar los correspondientes sulfatos de alquilo, que son subsiguientemente hidrolizados a los correspondientes alcoholes. Como subproductos de obtienen los éteres relacionados. Los alcoholes crudos son purificados por destilación dando un azeótropo de alcohol isopropílico con agua y alcohol butílico relativamente puro. Estos pueden ser vendidos o convertidos a las cetonas correspondientes por deshidrogenación sobre un catalizador de cobre [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre de la incineración de gases residuales de proceso; Hidrocarburos de ventilaciones de tanques, separadores, condensadores y tanques de tiempo de reacción; Alcohol isopropílico de la torre de refrigeración; Cromo de la incineración de restos de disolventes; Níquel de la incineración de lodo cáustico.
Agua: Alcoholes, cetonas, furfural, cobre y zinc de las evacuaciones de intercepción de agua, ácido sulfúrico y sosa cáustica consumidos.
Residuos: Catalizador de cobre consumido si no se regenera; Ceniza del incinerador.

La hidratación directa de propileno utiliza un catalizador heterogéneo en fase vapor, en fase líquida o en una mezcla vapor-líquido. La alimentación de propileno es purificada primero por destilación para eliminar el propano. El propileno es luego hidratado en fase vapor. El principal subproducto es el éter diisopropílico, pero hay otros subproductos como n-propanol, acetona, hexanol y polímeros de peso bajo molecular. La reacción ocurre a unos 180 °C y 34 barg sobre un catalizador de ácido fosfórico al 42 - 46% sobre perlas de arcilla porosa. El producto es lavado con agua para separar el alcohol isopropílico. El propileno sin reaccionar es reciclado, y se extrae una purga tomada para evitar la concentración de propano. El alcohol isopropílico es purificado por destilación, y por último azeotrópicamente utilizando ciclohexano como arrastrador [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Hidrocarburos de las ventilaciones de tanques y del proceso; emisiones fugitivas de hidrocarburos.
Agua: Propanoles, fosfatos orgánicos y fosfatos inorgánicos del agua de lavado.
Residuos: Acido fosfórico y fosfatos como catalizador consumido.

METANOL: Se utiliza como disolvente y como material de partida para la producción de formaldehído, ácido acético y MTBE. El metanol se forma por la conversión catalítica de gas de síntesis (monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno). El gas de síntesis se forma, con ayuda de un catalizador, por cracking catalítico del gas natural (reformación con vapor) [InfoMil, 2000 #83]. Existen versiones del proceso de alta y baja presión [Austria UBA, 2000 #96].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Los gases residuales son quemados en antorcha. Las emisiones principales son óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono. Las emisiones de NOx pueden ser reducidas disminuyendo la producción de vapor.
Agua: Tratamiento biológico. El efluente contiene compuestos de cloro inorgánicos.
Residuos: Los residuos son reciclados o incinerados.
Energía: Proceso autosuficiente (energéticamente neutro).

OXOALCOHOLES: Los oxoalcoholes van desde butanoles C₄ a alcoholes C₂₀, y se producen por hidroformilación o carbonilación / hidrogenación [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Por ejemplo, se hacen reaccionar catalíticamente olefinas y gas de síntesis para formar aldehídos que son luego hidrogenados a oxoalcoholes. Los subproductos son una fracción ligera de oxoalcoholes (que se utiliza como combustible) y una fracción de oxoalcoholes altos (que se somete a cracking para recuperar oxoalcoholes) [InfoMil, 2000 #83].

En la fabricación del alcohol butílico normal por hidroformilación, el gas de síntesis y el propileno se hacen reaccionar sobre un catalizador a 170 °C y 70 barg. Se eliminan el propileno y el gas de síntesis sin reaccionar y la mezcla resultante de catalizador en alcohol es destilada para separar el alcohol butílico normal del alcohol isobutílico.

Los alcoholes C₇-C₁₅ se producen haciendo reaccionar las olefinas correspondientes y gas de síntesis sobre un catalizador a 180 - 200 °C y 50 barg. Después de despresurizar y reciclar del gas formado, el producto crudo se destila al vacío. El alcohol ordinario es tratado con sosa cáustica para saponificar los subproductos de formatos, se lava con agua y luego es destilado para las olefinas sin reaccionar, los subproductos de hidrocarburos de parafina y las fracciones pesadas. Los alcoholes se hidrogenan a temperatura y presión elevada sobre un catalizador de níquel para eliminar las trazas de aldehídos.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos del azufre de la incineración de los gases residuales de proceso gastan gases y los extractores de la planta. N-butanol e hidrocarburos mezclados de los extractores de la planta y de la incineración de lodos.
Agua: Sólidos en suspensión, butanoles, aldehídos y formato de butilo del efluente acuoso contaminado del proceso.
Residuos: Óxido de zinc, cobalto, molibdeno, óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de cobre y carbón activado de la desulfurización, así como catalizadores de conversión y absorbedores de carbón activado.

En la vía de carbonilación / hidrogenación, las olefinas líquidas reaccionan con monóxido de carbono e hidrógeno a 145 °C y 260 - 270 barg para dar aldehídos y subproductos líquidos, incluidas fracciones pesadas. Los aldehídos son separados del monóxido de carbono y del hidrógeno, se vaporizan con hidrógeno y luego se hidrogenan para dar el alcohol correspondiente. El alcohol se enfría, se separa del hidrógeno y se purifica por destilación para eliminar las olefinas sin reaccionar, metanol, agua y las fracciones pesadas.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Óxidos de carbono de los vasos de descenso del catalizador y purga del reactor. Alcoholes de las ventilaciones del hidrorefinador.
Agua: Hidrocarburos en el condensado del eyector. Metanoles en las aguas de lavado.
Residuos: Catalizador consumido.

FENOL [Finnish Environment Institute, 1999 #72]: El fenol se utiliza principalmente en la fabricación de bisfenol-A (38 % de la producción), resinas fenólicas (27 %), caprolactama (24 %) y alquilfenoles (4 %). La capacidad de producción mundial es de unas 6400 kt/año. La capacidad de producción europea es de unas 2300 kt/año, y la mayor parte de la producción se concentra en Alemania (740 kt/año), Bélgica (440 kt/año), Italia (400 kt/año), España (320 kt/año), Francia (150 kt/año), Finlandia (130 kt/año) y Holanda (120 kt/año). Hay varias vías de producción de fenol que están obsoletas o cuya aplicación comercial es muy limitada (ej. extracción del alquitrán de hulla, sulfonación con ácido sulfúrico, deshidrogenación de ciclohexanona / ciclohexanol). Hoy, la vía principal es el proceso de cumeno (aproximadamente el 90 % de la producción mundial), con una menor producción mediante los procesos de Tolox y monoclorobenceno.

En el **proceso de cumeno** en dos etapas, primero se forma cumeno por la alquilación del benceno y propileno sobre un lecho fijo de zeolitas (o, en plantas más antiguas, catalizadores de tricloruro de aluminio o de ácido fosfórico). Como subproducto se forma poliisopropilbenceno que, mediante una reacción de transalquilación, se hace reaccionar con el benceno para formar más cumeno. El cumeno es separado de la mezcla de reacción y purificado por destilación. En la segunda etapa, el cumeno purificado es primero oxidado al aire a hidroperóxido de cumeno en un reactor multietapa en fase líquida. Un paso de destilación aumenta luego hasta un 65 - 90 % la concentración del hidroperóxido de cumeno, que es entonces descompuesto con un catalizador ácido (normalmente ácido sulfúrico) en un reactor de descomposición produciendo fenol, acetona y también coproductos valiosos como acetofenona y alfa-metilestireno. El fenol y la acetona son luego purificados por destilación. El alfa-metilestireno puede ser hidrogenado a cumeno (con catalizador de lechada de níquel, o preferentemente sobre un catalizador de paladio de lecho fijo) y reciclado. Algunos de los subproductos pesados son descompuestos térmicamente a componentes ligeros y reciclados a la sección de fraccionamiento. Las fracciones pesadas se utilizan como combustible sin azufre para producir energía en una caldera o central eléctrica. El rendimiento del cumeno en la primera etapa es de un 98,7 - 99,6 %, y el rendimiento del fenol en la segunda etapa es de

aproximadamente del 93,0 %. La vía de producción de cumeno con catalizador de zeolitas se considera MTD para la producción de fenol. Si se hidrogena el subproducto de alfa-metilestireno, se prefiere el catalizador de Pd al de Ni.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las emisiones típicas de una planta moderna son (en kg/t de productos): propileno (0,4), propano (0,2), benceno (0,2), acetona (0,9), cumeno (0,4), NO _x (0,3), SO ₂ (0,01) y CO ₂ (520).
Agua: Los compuestos fenólicos en el agua residual son recuperados para su reciclaje al proceso. El agua residual se genera típicamente a una velocidad de 0,5 t / t de productos y contiene fenol (0,1 kg / t de productos), metanol (0,4 kg / t de productos) y DOC (2,4 kilogramos / t de productos). El tratamiento biológico normalmente asegura que se elimine aproximadamente el 99,9 % del fenol.
Residuos: Residuos fenólicos, toallas y ropa contaminada, muestras de laboratorio, sedimentos de recipientes (durante las paradas) y resinas de intercambio iónico representan típicamente 0,4 kg / t de productos y requieren tratamiento especial. Los residuos generales (de mantenimiento general, aislamiento, construcción, limpieza) representan 0,2 kg / t de productos y se queman o desechan en vertedero.

El **proceso de tolueno (Tolox)** es menos eficaz y menos común, pero esto no produce acetona como subproducto. El tolueno se oxida con aire a ácido benzoico (y los coproductos benzaldehído y alcohol bencílico), que es luego oxidado a fenol y benzoato sódico sodio [InfoMil, 2000 #83]. El ácido benzoico y su sal sódica pueden ser también vendidos como productos. La única planta existente en Europa (Bottlek, Holanda) produce unas 120 kt/año por esta vía.

En el **proceso de monoclorobenceno**, el benceno es oxiclorado con aire y ácido clorhídrico, o aire y cloro, formando monoclorobenceno. El monoclorobenceno es luego hidrolizado a fenol con una solución cáustica en reactores tubulares a 400 ° C, o con vapor en fase gas a 450 °C en presencia de catalizador.

Para todas las vías de proceso, las propiedades químicas y físicas de las materias primas y de los productos requieren una alta prioridad en los procedimientos operativos y de mantenimiento, así como en las normas y especificaciones técnicas (como materiales de construcción, tipos de unidades de equipo y sistemas de seguridad) para garantizar la protección medioambiental y la salud del personal.

Las Técnicas Emergentes para la producción de fenol incluyen:

- *Pirólisis al vacío de restos de madera:* La corteza seca y triturada de madera blanda es pirolizada en un convertidor de vacío a 500 °C. El producto contiene alrededor de un 30 % de aceite con una concentración alta de fenoles y puede ser usado en la fabricación de ciertos tipos de resinas de fenol-formaldehído. Se están desarrollando métodos para la rectificación ulterior de la fracción de aceite para su uso en productos de química fina. Una planta piloto que convierte 3,5 t/h de corteza seca ha sido construida en Canadá.
- *Destilación reactiva en la producción de cumeno:* Se hacen reaccionar benceno y propileno en una columna de destilación en presencia de un catalizador de zeolita. La destilación catalítica permite que la reacción ocurra a baja temperatura, ya que el producto de reacción es retirado continuamente de la zona de reacción por la destilación. La pureza del producto de cumeno es muy alta, y el rendimiento del producto es más alto que en el proceso convencional. Una planta en Formosa tenía previsto iniciar sus actividades en 1999, pero el proyecto ha sido retrasado.
- *Oxidación directa de benceno:* En un enfoque totalmente nuevo, el benceno se oxida directamente a fenol utilizando óxido nitroso en un proceso de una sola etapa. Además de ser una ruta de bajo coste para obtener fenol, el proceso tiene varias ventajas ambientales; no hay producción de cumeno o acetona como subproducto, no hay residuos acuosos ni emisiones de NO_x. El óxido nitroso puede reciclarse en determinadas circunstancias. El proceso fue desarrollado originalmente en el Instituto de Catálisis Boreskov en la antigua Unión Soviética a principios de los años 80. Los derechos de este proceso fueron adquiridos por una compañía americana, que siguió el trabajo de desarrollo junto con científicos rusos en los años 90. Una planta basada en este proceso está en construcción en Pensacola, Fla. (EE. UU).

PROPILENGLICOL: Se utiliza como disolvente y en síntesis orgánica. El propilenglicol se produce por la hidratación de óxido de propileno (PO) con el agua para formarse mono y dipropilenglicol (MPG y DPG). Antes de la reacción, el PO es purificado (lavado) con sosa cáustica. Los subproductos son tripropilenglicol y compuestos de alto peso molecular. Por destilación se separan los distintos productos (MPG y DPG son corrientes laterales de la columna). Las corrientes superior y de fondo de la columna de destilación son reprocesadas externamente a productos [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: La emisión principal es dióxido de carbono.
Agua: La solución de sosa cáustica es dirigida a la planta de tratamiento de aguas residuales o incinerada externamente.
Residuos: Ácidos y bases tratados en la planta de tratamiento biológico de aguas residuales.
Energía: Proceso exotérmico con recuperación de energía.

ALCOHOL TERBUTILICO (TBA): El TBA es una materia prima para la producción de MTBE. El TBA puede producirse por la hidratación directa de isobuteno ($C_4H_8 + H_2O$); la hidratación indirecta de isobuteno ($C_4H_8 + H_2SO_4$); o como subproducto durante la producción de óxido de propileno (proceso Oxirane) ($C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$) [Austria UBA, 2000 #96]. El TBA se forma asimismo por la oxidación con aire de isobutano, y el subproducto de hidroperóxido butílico terciario (TBHP) se hace reaccionar posteriormente con propileno para producir TBA y óxido de propileno [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Agua: No se han identificado emisiones significativas. Las aguas residuales se tratan biológicamente.
Energía: Proceso endotérmico.

3.4.2 Aldehídos

Además de la descripción del proceso de formaldehído en el Capítulo 10, hay los siguientes:

ACETALDEHÍDO: Se produce por la oxidación de etileno o de alcanos C_3/C_4 , o por la deshidrogenación oxidativa de etanol [Austria UBA, 2000 #96]. La oxidación del etileno se realiza en solución acuosa con catálisis homogénea con cloruros de Cu o Pd. El proceso en un paso conduce a subproductos clorados (cloroacetaldehído) que son fácilmente degradados / hidrolizados por tratamiento biológico. El proceso en dos pasos conduce a concentraciones considerables de sustancias cloradas no degradables, que pueden ser eficazmente pretratadas por hidrólisis.

3.4.3 Cetonas

ACETONA: Puede producirse por oxidación de propileno ($C_3H_6 + 1/2 O_2$); por deshidrogenación u oxidación de isopropanol (C_3H_7OH); o por coproducción en el proceso Cumol para la producción de fenol (isopropilbenceno + O_2) [Austria UBA, 2000 #96].

CICLOHEXANONA/OL: Se produce catalíticamente por oxidación de ciclohexano. Los subproductos son ácido adípico, glutárico y succínico (ácidos de C_1-C_5). El producto de reacción intermedio (éster ciclohexílico) se descompone con agua. La fase acuosa de esta hidrólisis contiene ácidos orgánicos solubles y el catalizador ("corriente de agua residual ácida"). La fase orgánica se lava con NaOH para descomponer los ésteres y peróxidos, dando a un "agua residual alcalina". La mezcla de reacción se purifica por destilación. En instalaciones nuevas, la ciclohexanona/ol se produce por la hidrogenación de fenol.

Aspectos medioambientales
Agua: El catalizador se recicla de la corriente de agua residual por cristalización y puede mejorarse en el pretratamiento con oxidación húmeda o extracción (para reducir la elevada carga orgánica). Otra opción es la recuperación del subproducto de ácidos orgánicos y la incineración del residuo acuoso restante. El agua residual alcalina se trata (opción: recuperación de ácidos orgánicos), dando un residuo que es incinerado. El agua residual restante es tratada biológicamente con alta eficacia (eliminación de DQO de > 90 %).

METILETILCETONA (MEK): se produce por deshidrogenación catalítica de 2-butanol (C_4H_9OH) [Austria UBA, 2000 #96].

METILISOBUTILCETONA: O hexona, se produce por autocondensación de acetona seguida de hidrogenación sobre un catalizador de paladio en presencia de una resina de intercambio iónico.

3.4.4 Ácidos carboxílicos

ÁCIDO ACÉTICO: Puede producirse por tres vías:

A. Oxidación de Acetaldehído: Se produce catalíticamente en aire en presencia de acetato de manganeso a 50 - 80 °C y 10 barg. El producto de la reacción de oxidación es destilado para eliminar los gases como acetaldehído sin reaccionar, acetato de etilo, acetona, monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno. Se obtiene ácido acético glacial ordinario, con impurezas de formaldehído y ácido fórmico. La purificación final del ácido implica su destilación en presencia de permanganato potásico, diclorato sódico u otros oxidantes.

B. Oxidación catalítica en fase líquida de hidrocarburos ligeros: Se produce en aire a 150 - 200 °C y 40 - 50 barg. El producto de reacción acuoso se purifica en una serie de columnas de destilación, produciendo ácidos acético, fórmico y propiónico, así como acetona. El gas de escape limpio del reactor se seca y se recupera en lechos de carbón activado. El gas restante es quemado.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gas de escape de hidrocarburos ligeros de los lechos de carbón activado / sistema de destrucción térmica. Ácido acético, acetaldehído, acetona, monóxido de carbono y otros compuestos orgánicos de las descargas de las bombas de vacío. Gases de ventilación lavados de la unidad de recuperación de acetona, que contienen acetona, acetato de etilo, benceno, ácido acético, metiletilcetona, ésteres, metanol y algunos componentes de punto de ebullición alto. Las técnicas de control especiales pueden incluir la oxidación térmica del gas de escape del reactor, incluyendo recuperación de calor y electricidad mediante el uso de expansionadores de gas de escape y recuperación del calor residual.
Agua: Ácido acético, cetonas, metanol, y acetaldehído de los sistemas de vacío. Residuos finales de ácidos butírico y succínico; corrientes acuosas de la unidad de destilación. Agua de la unidad de recuperación de acetona, que contiene metanol, etanol, y trazas de acetona y sales de sodio. La descarga de la destilación hidroextractiva de ácido propiónico contiene ácido propiónico, acetilacetona y 2,4-hexadieno.
Residuos: Residuos de secadores, lechos de carbón activado y sistemas de catálisis. Productos de corrosión que contienen una mezcla de vidrio al plomo contaminada con oxalato de níquel y óxidos de cromo y hierro.

C. La carbonilación de metanol puede usar reactores contruidos en Hastelloy C y presiones de 700 barg con sistemas de catalizador de cobre / cobalto en presencia del yodo. La alternativa es utilizar complejos de rodio / fosfina como sistema de catálisis y yoduro de metilo / hidrógeno como promotor a presiones de 33 - 36 barg y temperaturas de 150 - 200 °C. La purificación implica destilación múltiple para eliminar la mezcla de catalizador, agua, ácidos varios y otras impurezas.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gas de escape a alta presión del reactor, que es absorbido y lavado en un sistema de recuperación de fracciones ligeras antes de su ventilación a una unidad de destrucción térmica, y contiene pequeñas cantidades de yoduro de hidrógeno. Fracciones ligeras combustionadas en antorcha de las dos primeras columnas de destilación que pasan a través de un absorbedor de baja presión que contiene ácido acético enfriado antes de ser ventiladas a una unidad de destrucción térmica, otra vez conteniendo pequeñas cantidades de yoduro de hidrógeno. Las técnicas de control especiales pueden incluir lavadores de gases de escape, utilizando metanol o ácido que es reciclado de vuelta al proceso.
Agua: Licor del lavador de yodo durante la adición de catalizador. Licor de las fracciones ligeras de la columna final contaminado con ácido acético.
Residuos: Las fracciones pesadas de la columna de ácidos pesados (que incluye ácidos propiónico y acético junto con sales de potasio y catalizador).

ÁCIDO ACRÍLICO: Se produce por la oxidación catalítica de propileno a través de la acroleína intermedia ($C_3H_6 + O_2$) [Austria UBA, 2000 #96]. El producto es generalmente separado de una solución acuosa (20 - 25 %) por extracción. Las emisiones se minimizan incinerando tanto el agua como el gas residual.

ÁCIDO ADÍPICO: La fabricación comercial de ácido adípico se realiza en dos etapas. En la primera etapa, la oxidación de ciclohexano, o la hidrogenación de fenol, da una mezcla de ciclohexanona / ciclohexanol (conocida como cetona - alcohol). En la segunda etapa, la cetona - alcohol es oxidada catalíticamente (cobre, sales de vanadio) con ácido nítrico. Los subproductos son ácido glutárico y succínico, óxidos nitrosos, especialmente N_2O . El NO_x se separa con aire, dando una corriente de gas residual. El agua se elimina de la mezcla de reacción por destilación, dando una corriente de agua residual. El ácido adípico es aislado y purificado por cristalización / centrifugación en dos etapas y lavado con agua.

En el pasado, varios fabricantes usaban la oxidación con aire (en lugar de la oxidación con ácido nítrico) de KA para producir ácido adípico. Sin embargo, este proceso producía ácido adípico de baja calidad y no es una buena opción comercial. La investigación de un proceso de carbolinación de butadieno (que no produce emisiones de N_2O) fue abandonada debido a su coste excesivo.

Aspectos medioambientales

Atmósfera: El proceso libera cantidades sustanciales del óxido nitroso (N_2O) de las columnas de separación y cristalizadores (se estima en 300g de N_2O por kilogramo de ácido adípico producido - Thiemens y Trogler, 1991). Este gas rico en N_2O puede ser **reutilizado** de dos modos:

- quemándolo a altas temperaturas en la presencia de vapor para fabricar ácido nítrico (esto utiliza el gas de escape con N_2O y también evita el N_2O generado en la producción de ácido nítrico); o
- utilizando el N_2O para oxidar selectivamente benceno a fenol. Una compañía estadounidense sugiere que la sustitución de su tratamiento térmico existente del gas de escape por esta alternativa puede reducir los costes de producción en un 20 %.

Si el N_2O no es reutilizado, las dos técnicas de postproducción (end of pipe) más extensamente usadas son la descomposición catalítica y la destrucción térmica:

- a) *La Descomposición Catalítica* utiliza catalizadores de óxidos metálicos (ej. MgO) para descomponer el N_2O en N_2 y O_2 . El calor de la reacción fuertemente exotérmica puede ser usado para producir vapor. El catalizador normalmente debe ser sustituido dos veces al año. En EE. UU. se están realizando ensayos piloto con una versión más simple de esta técnica.
- b) *La destrucción térmica* implica la combustión de los gases de escape en presencia de metano. El N_2O actúa como una fuente de oxígeno y es reducido a nitrógeno, dando emisiones de NO y algún N_2O residual. El proceso de combustión puede usarse para producir vapor. El calor de la descomposición del N_2O , combinado con la energía de combustible, ayuda a proporcionar un vapor de bajo coste.

La Tabla 3.8 ofrece un resumen de las técnicas aplicadas en Europa y su eficacia. La tecnología de horno reductor fue desarrollada por Bayer y su operación comenzó en 1994. El otro fabricante alemán, BASF, instaló un sistema catalítico en su planta de Ludwigshafen en 1997. En junio de 1998, la compañía francesa Alsachimie, una filial de Rhodia, introdujo un sistema para convertir N_2O en ácido nítrico en su complejo de Chalampe.

Los costes de la descomposición catalítica y de la destrucción térmica son bastante similares. La Reutilización del N_2O para fabricar ácido nítrico puede ser una opción rentable en determinadas circunstancias. La Tabla 3.9 da un cálculo indicativo de los costes de eliminación basado en los costes de inversión para una planta alemana.

Otras emisiones: Partículas de ácido adípico particuladas de secado y manipulación. Otros compuestos orgánicos de material de alimentación, absorbedores y columnas de purificación en la sección de KA. Ácidos caprónico, adípico, valérico, butírico, propiónico y acético (todos los cuales tienen olores acres) de la manipulación y almacenaje de ácidos.

Agua:

Etapas de Ciclohexanona/ol: Catalizador y compuestos orgánicos de la purificación del alcohol -cetona. Agua aceitosa. Corrientes residuales de pH bajo que contienen ácidos adipico, bórico, glutarico y succínico con cobre, vanadio y ácido sulfúrico. Técnicas de control especiales son los sistemas de intercambio iónico para eliminar sales inorgánicas, como sales de cobre o vanadio de los catalizadores; evaporación y cristalización para recuperar ácido bórico y otros subproductos. Los restantes componentes orgánicos de las aguas residuales son tratados biológicamente. Las cargas orgánicas pueden reducirse mediante separación de fases optimizada y extracción con incineración de la fase orgánica.

Etapas de ácido adipico: El licor madre de la primera centrifugación (del ácido adipico crudo) es reciclado en parte al reactor de oxidación, y se trata una purga para recuperar HNO₃, catalizador y ácidos orgánicos. El licor madre y el agua de lavado de la segunda centrifugación se reutilizan en la primera etapa de centrifugación. La corriente de agua residual de destilación es tratada biológicamente con alta eficacia (eliminación de DQO de > 90 %). Mediante la separación consiguiente de corrientes de agua de refrigeración sin contaminar, el reciclaje de las corrientes de aguas residuales, la recuperación de HNO₃ y el cambio de operación discontinua a continua en una planta existente, el caudal de agua residual podría reducirse en un 98 %, y la carga de DQO en un 86 % (Bayer). La emisión después del tratamiento biológico es <3 kilogramos TOC/t producto.

Residuos: Catalizador de cetona - alcohol de la limpieza de la planta. Residuos orgánicos no volátiles y colas de recuperación de productos orgánicos de la producción de la cetona - alcohol. Residuos de las paradas, es decir, arena contaminada por alquitrán, residuos de oxidantes, dragados de sumideros de cetona - alcohol. Restos de ácido bórico. Residuos cáusticos.

País	Fabricante	Técnica	Eficacia en 2000	Fecha de aplicación
Reino Unido	Du Pont	Térmica	94 %	1998
Francia	Rhodia	Conversión a HNO ₃	98 %	1998
Alemania	Bayer	Térmica	96 %	1994
Alemania	BASF	Catalítica	95 %	1997

Tabla 3.8: Aplicación de opciones de eliminación de N₂O en plantas europeas de ácido adipico
[Ecofys / AEA Technology, 2001 #150]

Coste de inversión (millones de €)	12,8		
Coste anual (millones de €)	1,3		
Emisiones eliminadas por año (toneladas)	55100		
Rentabilidad a un tipo de descuento del	4 %	2 %	6 %
Rentabilidad (€/t N ₂ O eliminado)	44	42	48
Rentabilidad (€/t eqCO ₂ eliminado)	0,1	0,1	0,2
Basado en las suposiciones siguientes: a) El coste de inversión no recurrente es de 12,8 millones € ₁₉₉₀ (27 millones DM a precios de 1995). b) Los costes recurrentes anuales se supone que son un 10% del coste de inversión. c) La opción tiene una vida útil de 15 años. d) La planta trata 58000 toneladas de N ₂ O al año y tiene una eficacia de eliminación del 95 % de las emisiones.			

Tabla 3.9: Resumen de los costes de eliminación de N₂O de plantas de ácido adipico
[Ecofys / AEA Technology, 2001 #150]

ÁCIDO CARBOXÍLICO: El ácido glioxílico se utiliza para la producción de vainillina, etilvainillina, alantoina, resinas de intercambio iónico y como materia prima en la industria farmacéutica. Existen distintos procesos para la producción de ácido glioxílico [Austria UBA, 2000 #131]:

- **Oxidación de glioxal:** Una solución de glioxal en agua se oxida con ácido nítrico o con óxidos de nitrógeno. En el primer paso de separación, el ácido oxálico se cristaliza a temperaturas de aproximadamente 20 °C. Con enfriamiento adicional a temperaturas entre -10 °C y 0 °C, el ácido glioxílico cristaliza.

- **Oxidación de acetaldehído:** Durante la oxidación de acetaldehído para la producción de glioxal, se produce ácido glioxílico al 10%. Un aumento de concentraciones de temperaturas y más altas del ácido nítrico proporcionará cantidades más altas del ácido glioxílico.
- **Oxidación de etileno:** El etileno se oxida con ácido nítrico a ácido glioxílico en presencia de sal de paladio.
- **Ozonolisis de anhídrido maléico:** La materia prima para la producción de ácido glioxílico por ozonolisis es el anhídrido maléico. El proceso se realiza a temperaturas entre -15 y -25 °C. Los subproductos son ácido fórmico y ácido carbónico. Las ventajas radican en que el ácido nítrico es sustituido por el ozono para la oxidación, por lo que cabe esperar menos emisiones. La desventaja de este proceso es la alta cantidad de energía eléctrica que es necesaria para la producción de ozono. Esta vía de proceso tiene emisiones de :
 - *Emisiones a la atmósfera:* El gas de escape de las plantas de ozonolisis es incinerado.
 - *Residuos:* Los subproductos líquidos, disolventes contaminados, y residuos de destilación de las plantas de ozonolisis pueden ser incinerados.

ÁCIDO CLOROACÉTICO: La cloración del ácido acético produce ácido (mono)cloroacético. El subproducto de HCl es enfriado, condensado y reciclado al reactor, y la acidez residual se elimina en un lavador. Los subproductos de ácido dicloroacético e hidrógeno se convierten a ácido monocloroacético, HCl gas y algún aldehído no deseado (eliminado en el depurador alcalino). El exceso de hidrógeno es ventilado a la atmósfera [InfoMil, 2000 #83]. El agua residual contiene altas cargas de compuestos orgánicos clorados (ver Tabla 3.10), pero puede enviarse a tratamiento biológico.

ÁCIDO FÓRMICO: Puede producirse como subproducto de la fabricación de ácido acético (oxidación catalítica en fase líquida), o a través de vías basadas en el formato de metilo, formato de metilo vía formamida, o formato sódico [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

ÁCIDO METACRÍLICO: Se fabrica mediante el proceso de la cianohidrina de acetona, o la oxidación catalítica en fase vapor de isobutileno o butanol terciario [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. El proceso de la cianohidrina de acetona comprende cinco etapas de proceso, que comienzan con la conversión de la cianohidrina a una amida en un recipiente de reacción con agitación. La amida es luego hidrolizada a ácido metacrílico. El ácido metacrílico es recuperado en un separador de fases y purificado por destilación. El material orgánico es recuperado para reciclaje, y el ácido consumido puede ser recuperado.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gases de ventilación del separador ácidos de subproductos. Gases de ventilación del reactor e hidrolizador que contienen monóxido de carbono, dióxido de azufre y compuestos orgánicos, incluido ácido metacrílico. Las técnicas de control incluyen la destrucción de los gases de ventilación ricos en combustibles en un quemador de gas.
Agua: Corrientes residuales de sistemas de vacío que contienen productos orgánicos. Agua residual de la unidad de recuperación de productos orgánicos. Las técnicas de control especiales incluyen la recuperación de compuestos orgánicos del agua de purga.

ÁCIDO PROPIÓNICO: Se fabrica como subproducto de la fabricación de ácido acético, o por el proceso OXO [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

ÁCIDO TEREFTÁLICO: Se fabrica oxidando primero para-xileno en un portador de ácido acético líquido para producir un ácido tereftálico crudo, y luego hidrogenación catalítica selectiva del producto crudo para permitir la recuperación de ácido tereftálico puro. Tanto el paso de oxidación como el de purificación emplean la cristalización de los productos de reacción, seguida de la separación de sólidos y líquidos (usando una centrifugadora o filtro) y el secado de los sólidos para recuperar ácido tereftálico puro de los disolventes / subproductos del proceso. Las técnicas de control especiales incluyen: la recuperación del subproducto de ácidos orgánicos y trazas de catalizador como residuo sólido; la optimización de las condiciones del reactor condiciona para reducir al mínimo la producción de subproducto; lagunas para poder hacer frente a las altas cargas momentáneas de DBO (del lavado del equipo, o bloqueos de proceso), y la incineración de los gases de escape [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gases de escape de la etapa de oxidación que contienen monóxido de carbono, ácido acético, acetato de etilo, para-xileno y bromuro de metilo. Ventilaciones de la columna de recuperación de disolventes (que contienen monóxido de carbono, acetato de etilo, para-xileno y ácido acético). Ventilaciones del absorbedor atmosférico (que contienen ácido acético y acetato de etilo). Lavador de la planta de purificación, que contiene ácidos tereftálico y acético. Ventilaciones del secador de gases de escape (que contienen acetato de etilo, ácido acético y para-xileno).
Agua: Condensado acuoso de recuperación de disolventes y columnas de deshidratación de ácido acético, que contienen ácido acético, formaldehído, acetato de etilo, para-xileno y metanol. El agua de residual de la purificación del ácido tereftálico crudo contiene ácido para-toluico, ácido tereftálico, ácido benzoico y otros ácidos orgánicos, juntos con sales de cobalto y manganeso. Condensado acuoso de los eductores de vapor del cristizador de tratamiento de residuos. Recuperación de subproducto. Tratamiento biológico debido a altas cargas de DBO.
Residuos: Torta de filtro de la zona de recuperación de residuos.

3.4.5 Esteres

ACRILATO: Se produce por esterificación de ácido acrílico con distintos alcoholes CH_3OH o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [Austria UBA, 2000 #96]. Las emisiones muy olorosas se reducen al mínimo incinerando tanto el agua residual como el gas residual.

DIMETIL TEREFTALATO (DMT): se utiliza para producir resinas de poliéster para fibras y película fotográfica. El DMT se produce por la oxidación de p-xileno y metanol con esterificación concurrente. En el primer paso de oxidación, el p-xileno es oxidado catalíticamente con el aire a ácido p-toluico (PTS) y agua. En primer paso de esterificación convierte PTS y metanol a PTE (para-toluilacético metiléster) y agua. El PTE es luego oxidado a HE (monometiltereftalato) y agua. En el segundo paso de esterificación, se forman DMT y agua a partir de HE y metanol. El DMT crudo es purificado por destilación. El metanol usado en la producción de DMT puede ser reciclado del paso de polimerización (producción de PET). La corriente de agua residual puede incinerarse, pero también puede tratarse en una planta de tratamiento de aguas residuales. Incluso si la reacción es exotérmica, hay necesidad de una cantidad grande de energía para mantener el proceso a la temperatura correcta (por encima del punto de fusión de los productos). El DMT puede también producirse por la esterificación de ácido tereftálico y metanol [InfoMil, 2000 #83] [Austria UBA, 2000 #96].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las concentraciones altas del polvo orgánico en gas de escape del reactor de oxidación se reducen mediante enfriamiento (con recuperación de calor); lavado (para eliminar compuestos polares); y filtración con carbón activado. Los residuos orgánicos son incinerados y los gases de escape son filtrados (para eliminar cobalto y manganeso). Los gases de ventilación son lavados en un lavador, y el gas residual es incinerado.
Agua: La corriente de agua residual es incinerada.
Residuos: Los residuos peligrosos son incinerados.
Energía: Proceso exotérmico con recuperación de energía.

ACETATO DE ETILO: es producido por la esterificación de ácido acético y metanol ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), o de acetaldehído mediante una reacción de Tschitschenko [Austria UBA, 2000 #96].

3.4.6 Acetatos

ACETATO DE VINILO: puede producirse por la oxidación de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2 \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$) o la adición catalítica de acetileno a ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$). Etileno, ácido acético y oxígeno experimentan una reacción en fase vapor a 160°C y 8 barg sobre un catalizador de metal noble de paladio y oro y acetato de potasio sobre soporte de perlas de sílice. El producto es enfriado, se elimina el dióxido de carbono usando carbonato potásico caliente, y el oxígeno y el etileno sin reaccionar se reciclan. Como subproductos se forman acetaldehído, acetato de etilo y ésteres altos. Una corriente de purga evita la concentración de compuestos inertes. El ácido acético sin convertir se separa del producto crudo por destilación y se recicla. El acetato de vinilo se purifica en una serie de columnas de destilación

[Environment Agency (E&W), 1999 #7]. El acetato de vinilo puede también producirse a partir de acetileno y ácido acético.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Hidrocarburos de la purga del circuito del reactor. Dióxido de carbono del sistema de absorción / desorción.
Agua: Acetato sódico en el efluente acuoso neutralizado de la separación de agua.
Residuos: Los compuestos de alto punto de ebullición, fracciones ligeras etc. se utilizan como combustible.

3.4.7 Éteres

ÉTERES GLICÓLICOS: Los éteres mono, di y poli glicólicos se producen catalíticamente a partir de un óxido de alqueno (etileno u óxido de propileno) y un alcohol (metanol o n-butanol). Los productos son purificados por destilación, y las corrientes residuales (que contienen catalizador) son incineradas [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: COV, óxido de etileno y óxido de propileno (principalmente de fuentes fugitivas).
Agua: Tratamiento biológico
Residuos: Ninguno significativo.
Energía: Proceso exotérmico.

ETER METÁLICO TERCIARIO BUTÍLICO (MTBE): El MTBE es un aditivo importante para la gasolina, y puede encontrarse más información sobre el mismo en el BREF sobre Refinerías. Una producción menor se realiza por la deshidrogenación de isobutano y la oxidación de isobutano [Austria UBA, 2000 #134]. Sin embargo, la mayoría del MTBE se produce por la adición de metanol a isobuteno, en presencia de un catalizador ácido ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8$). El producto crudo es purificado por destilación. Como material de partida se utiliza una mezcla de refinería (que contiene distintos butanos, butenos e isobuteno) y, una vez el isobuteno ha reaccionado, los otros compuestos son devueltos a la refinería. Se recupera metanol. Los subproductos de alcohol terbutílico, éter dimetílico y di-isobuteno pueden ser usados como combustible [InfoMil, 2000 #83] [Austria UBA, 2000 #134].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Tecnología de postproducción (end of pipe): Antorcha con sistema de recuperación de gas. Pérdidas de COV predominantemente de fuentes fugitivas.
Agua: El agua residual es tratada físicamente (arena / eliminación de aceite por filtración y separación por gravedad) y biológicamente.
Residuos: Cantidad considerable de residuos de proceso no identificados. El catalizador consumido es tratado externamente. Los líquidos restantes son reciclados o también tratados externamente.
Energía: Proceso exotérmico.

3.4.8 Epóxidos

El óxido de etileno se considera en detalle como proceso ilustrativo en el Capítulo 9.

ÓXIDO DE PROPILENO: Puede producirse por la oxidación indirecta de propileno con hidroperóxidos peroxiácidos (proceso Oxirane - ($\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$)) o por el proceso de clorohidrina ($2\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HOCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) [Austria UBA, 2000 #96]. El proceso Oxirane comienza con la oxidación de isobutano con oxígeno puro para obtener una mezcla de hidroperóxido de terbutilo (TBHP) y alcohol terbutílico (TBA). El isobutano es recuperado de la solución de TBA/TBHP por destilación y se mezcla luego con el catalizador y propileno, y reacciona en la sección de epoxidación para formar óxido de propileno. Una destilación ulterior recupera el propileno sin reaccionar y el catalizador para dar óxido de propileno puro y TBA como productos. El catalizador recuperado es acondicionado para su reutilización con una centrífuga y un evaporador de película, y esto también da un producto de vapor que se utiliza como gas combustible, así como un producto de combustible sólido [InfoMil, 2000 #83]. La tendencia de producción actual es sustituir el isobutano por etilbenceno, lo que conduce a la producción de estireno junto con el óxido de propileno.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Isobutano de la unidad de oxidación y de los analizadores de la primera columna de destilación. Emisiones fugitivas por las elevadas presiones y temperaturas del reactor y destilación. Todas las demás emisiones de utilizan como gas combustible en sistemas de recuperación de vapor (ej. antorcha).
Agua: El lavado cáustico en la destilación de isobutano crea una corriente de diversos hidrocarburos que requiere separación antes del tratamiento biológico.
Residuos: El combustible sólido de la unidad de recuperación de catalizador se utiliza en plantas de energía y fábricas de cemento.
Energía: Las reacciones son exotérmicas y el vapor se genera en varias etapas. El exceso de gas combustible puede ser exportado por su valor calorífico.

3.4.9 Anhídridos

ANHÍDRIDO ACÉTICO: La producción principal es la vía de ácido acético / ceteno y la carbonilación de acetato de etilo [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

- En la vía de ácido acético / ceteno, ácido acético se descompone catalíticamente (cracking) para dar ceteno y agua a 700 ° C y presión reducida. Como alternativa, puede usarse presión positiva. Los vapores de productos del proceso incluyen ceteno, algo de ácido acético sin reaccionar y subproductos. El ceteno se agrega al ácido acético a presión reducida para dar anhídrido acético que es recuperado por destilación.
- En la vías de carbonilación, el metanol es primero esterificado con ácido acético (posiblemente de una fuente reciclada) o una parte del producto de anhídrido acético, para producir acetato de etilo. La carbonilación del acetato de etilo produce anhídrido acético. Esta vía está asociada con la carbonilación de metanol a ácido acético.

ANHÍDRIDO MALÉICO: El anhídrido maléico se utiliza para la producción de poliésteres insaturados, la producción de ácido fumárico y maléico, como producto intermedio para la producción de pesticidas, fungicidas, insecticidas y herbicidas, y como aditivo para aceites lubricantes. En 1991, el 36 % de la capacidad de producción de ácido maléico estaba todavía basada en la oxidación de benceno, y el resto era de la oxidación de compuestos de C₄, especialmente butano y buteno. Una pequeña cantidad de anhídrido maléico se forma como subproducto en la producción de anhídrido ftálico [Austria UBA, 2000 #130].

Oxidación de benceno. La mayor parte de los reactores utilizan un lecho fijo de catalizadores para la reacción, pero también se utilizan reactores de lecho fluidizado. Todos los distintos procesos para la oxidación de benceno utilizan catalizadores similares basados en V₂O₅ (a veces modificados con MoO₃). Debido a la reacción altamente exotérmica, normalmente se utilizan reactores de haces de tubos con hasta 13000 tubos refrigerados externamente. Se utilizan sales fundidas como líquido circulante de intercambio de calor para absorber el calor de reacción y producir vapor (aproximadamente un 80 % del calor puede usarse para la producción de vapor). La oxidación de la mezcla de benceno / aire se produce a 350 – 450 °C y 1,5 – 2,5 bares, con tiempos de residencia sobre los catalizadores de aproximadamente 0,1 s y un exceso de aire. Para la separación del anhídrido maléico de la mezcla de gases de reacción, el gas de reacción se enfría en varios intercambiadores de calor. En el último intercambiador la temperatura está por debajo de la temperatura de condensación del anhídrido, y un 50 - 60 % del anhídrido se obtiene directamente de la mezcla de gases de reacción. El resto es lavado con agua en el absorbedor de recuperación de producto en la forma del ácido maléico. El ácido maléico al 40 % se convierte a anhídrido maléico, por lo general por destilación azeotrópica con xileno. Algunos procesos pueden usar un evaporador de vacío de doble efecto en este punto.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: La ventilación del absorbedor de recuperación de producto contiene la CO, CO ₂ , benceno, formaldehído, ácido maléico y ácido fórmico. El benceno es recuperado por adsorción (ej. sobre carbón activado) y reutilizado en el proceso de producción. También hay emisiones fugitivas de benceno, ácido maléico y anhídrido maléico del almacenaje y la manipulación de estas sustancias. Emisiones de xileno de las bombas de vacío y la columna de separación de xileno.
Agua: El contenido de xileno del efluente se extrae en una columna de separación de xileno. Las aguas residuales son tratadas en instalaciones biológicas centrales.
Energía: Reacción altamente exotérmica.

Oxidación de buteno: El principio de la oxidación del buteno es muy similar a la oxidación de benceno. Se utilizan reactores de tubo de lecho fijo con un catalizador basado en V₂O₅. La reacción se produce a 350 – 450 °C y 2 – 3 bares. Subproductos importantes de esta reacción son CO₂, CO, formaldehído, y ácidos acético, acrílico, fumárico, crotónico y glioxílico. Una variante del proceso usa un catalizador de V₂O₅-H₃PO₄ en un lecho fluidizado y tiene la ventaja de una eliminación de calor más fácil a temperaturas de reacción constantes. En contraste con la oxidación de benceno, en la activación no se produce condensación parcial de anhídrido maléico. El gas de reacción se lava con la solución acuosa diluida de ácido maléico. La solución diluida de ácido maléico se concentra al vacío o con la ayuda de agentes de retención de agua. El gas de escape contiene un 10 - 20 % de los hidrocarburos iniciales, que podrían eliminarse por incineración. Hay que tener en cuenta la emisión de las unidades de deshidratación.

Oxidación de butano: El n-butano es la materia prima más económica para la producción de anhídrido maléico. Las condiciones de proceso son similares a las de la oxidación de benceno. Nuevamente, los catalizadores están basados en óxidos de vanadio, pero se diferencian en los promotores, como el fósforo y los óxidos de Fe, Cr, Si, Co, Ni, Mo, etc. Se utilizan procesos de lecho fluidizado, así como de lecho fijo. (ej. proceso ALMA). El calor de la reacción exotérmica es eliminado del reactor, produciendo vapor a alta presión. Hay emisiones de las unidades de deshidratación. El gas de escape de reactor (después de ser lavado) se combustiona, ya que contiene materias primas sin reaccionar, butano y monóxido de carbono.

El ANHÍDRIDO FTÁLICO se fabrica mediante la oxidación en fase gas (o líquido) de orto-xileno (o naftaleno) con aire. Los gases del reactor son enfriados y el producto crudo es desublimado en condensadores antes de su destilación al vacío a la pureza requerida. Los gases de escape se lavan con agua o se incineran [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Austria UBA, 1999 #65] [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Gas de escape del lavador del condensador de cambio, que contiene anhídrido ftálico, anhídrido maléico, varios ácidos, dióxido de azufre y monóxido de carbono. Productos de combustión de residuos incinerados y productos de evaporación de las columnas de destilación. Las técnicas de control especiales incluyen el lavado húmedo de los gases de escape del condensador de cambio, con recuperación de anhídrido maléico por procesos como la deshidratación azeotrópica; la incineración catalítica del tail-gas del lavador, o del gas de escape del condensador si no hay ningún lavador instalado; incineración o uso como combustible de todos los residuos de hidrocarburos.
Agua: Licor de lavado ácido del lavador de gases de escape del condensador de cambio, o agua residual de la recuperación de anhídrido maléico.
Residuos: Residuos de compuestos orgánicos sólidos de columnas de destilación y alambiques.

ASPECTOS DE AGUAS RESIDUALES PARA COMPUESTOS OXIGENADOS. Un estudio de los procesos oxigenados en Alemania cuantifica el volumen de aguas residuales y cargas de DQO/AOX después de cualquier pretratamiento, pero antes del tratamiento biológico (Tabla 3.10). El estudio indica asimismo las técnicas de pretratamiento utilizadas para hacer que las aguas residuales puedan ser enviadas a tratamiento biológico (Tabla 3.11).

Producto	Volumen de aguas residuales (m³/t producto)				DQO (kg/t producto)				AOX (g/t producto)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Formaldehído (proceso de óxido)	X				X								
Formaldehído (proceso de plata)	X				X								
MTBE / butanol terciario / Buteno		X			X								
Óxido de etileno		X					X						
Fenol		X					X						
Óxido de propileno (por el proceso de clorohidrina)				X				X					X
Ácido acético		X						X					
Etilenglicol / Propilenglicol		X					X						
Anhídrido ftálico			X				X						
Ácido adípico			X				X						
Ácido acrílico / Ester de acrilato		X			X								
Acetaldehído (por oxidación de eteno)			X					X					
Acetaldehído (vía etanol)			X					X					
2-Etilhexanol		X				X							
Isopropanol			X				X						
Etanol			X			X							
Bisfenol A		X				X							
Éter glicólico		X			X				X				
Metacrilato de metilo		X					X						
Anhídrido acético / Ácido acético		X					X						
Acetato de etilo		X				X							
Metiletilcetona	X				X								
Ácido cloroacético			X				X						X
1,4-Butanodiol / Formaldehído			X					X					
Anhídrido maléico			X				X						
Ciclohexanol / ciclohexanona		X					X						

Nota: Las cifras incluyen todas las emisiones excepto agua de lluvia y purga del agua de refrigeración.

Tabla 3.10: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos de productos oxigenados [UBA (Alemania), 2000 #88]

Producto	Técnica de tratamiento						
	Incineración	Separación	Destilación	Extracción	Sedimentación y Floculación	Hidrólisis	Adsorción
MTBE / butanol terciario / Buteno			X				
Óxido de etileno		X					
Etilenglicol / Propilenglicol	X						
Ácido acrílico / Ester de acrilato	X						
Acetaldehído (por oxidación de eteno)			X				
2-Etilhexanol			X				
Bisfenol A			X	X			
Anhídrido acético / Ácido acético			X				
Anhídrido maléico	X						
Ciclohexanol / ciclohexanona				X			

Tabla 3.11: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de proceso de productos oxigenados [UBA (Alemania), 2000 #88]

3.5 Compuestos nitrogenados

La Sección 4.1d del Anexo 1 a la Directiva de IPPC considera los “compuestos nitrogenados como aminas, amidas, compuestos nitrosos, nitrocompuestos o compuestos de nitrato, nitrilos, cianatos, isocianatos”. De esta lista, se escogió un proceso ilustrativo la producción de acrilonitrilo (un nitrilo), que se describe en el Capítulo 11. Aunque no fue una decisión de consenso del Grupo de Trabajo, también se facilita información detallada sobre el proceso para la producción de diisocianato de tolueno (un cianato) en el Capítulo 13.

La Tabla 3.12 indica los productos orgánicos nitrogenados más importantes en Europa (en términos de tonelaje). La tabla indica asimismo qué tipo de descripción de proceso se proporciona en el BREF (si se da alguna).

Producto	Capacidad de producción (kt / año)	¿Descripción del proceso?
Nitrobenceno	1218	
Acilnitrilo	1130	Proceso ilustrativo
Caprolactama	1095	✓
Anilina	839	✓
MDI	832	✓
Adiponitrilo	500	✓
Hexametildiamina	440	✓
TDI	413	Proceso ilustrativo
Melamina	270	✓
Metilamina	248	✓
Etanolamina	223	✓
Etilenamina	138	✓
Acilamida	114	✓

Tabla 3.12: Compuestos orgánicos nitrogenados con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año

[UBA (Alemania), 2000 #89] basado en datos del Standard Research Institute (SRI), Directorio Europeo de Productos Químicos, Vol. II, 1996

3.5.1 Aminas

Las aminas se derivan del amoníaco, sustituyendo uno o varios de los átomos de hidrógeno por grupos alquilo. Las aminas se clasifican en las primarias, secundarias, o terciarias según si se sustituyen uno, dos o tres átomos de hidrógeno.

3.5.1.1 Aminas alifáticas

ETANOLAMINAS: Las tres etanolaminas, monoetanolamina (MELA), dietanolamina (DELA) y trietanolamina (TELA) se producen simultáneamente en la reacción exotérmica de óxido de etileno y amoníaco. La reacción se realiza a temperatura y presión elevadas, con amoníaco en exceso para asegurar la conversión completa del óxido de etileno. La necesidad de un catalizador depende de las condiciones de funcionamiento de reactor. La distribución relativa de etanolaminas en el producto crudo del reactor puede variarse en respuesta a la demanda del mercado. Se utiliza una relación alta de amoníaco / óxido de etileno cuando se requiere obtener MELA y DELA. MELA y DELA son recicladas si los productos deseados son DELA y TELA [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

ETILAMINAS e ISOPROPILAMINAS son generalmente producidas en la misma planta según campañas. Las etilaminas primarias, secundarias y terciarias son producidas simultáneamente, pero la isopropilamina terciaria está limitada por un impedimento estérico. La dietilamina es generalmente el producto más importante, pero la fabricación de los diversos productos está gobernada por la demanda relativa del mercado y la capacidad para reciclar el producto sobrante. Hay un diseño básico de sistema de reactor que se utiliza en todo el mundo, con variaciones en el sistema de destilación asociado. Las etilaminas / isopropilaminas se fabrican mediante la reacción en fase gas de amoníaco anhidro y etanol o isopropanol a temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador de hidrogenación (p.ej. níquel-Raney) [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

METILAMINAS: El proceso unitario de amonolisis es importante en la producción de aminas, sobre todo las metilaminas monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). Las metilaminas se producen en equilibrio en la alquilación catalizada en fase vapor de amoniaco con metanol a 260 - 320 ° C y una presión superior a 20 barg. La reacción exotérmica se realiza sobre un lecho fijo de catalizadores de sílice amorfo - alúmina. La mezcla de reacción cruda se compone del exceso de amoniaco, mono, di y trimetilaminas, agua de reacción y metanol sin reaccionar, y por lo general se purifica en un tren de destilación [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las ventilaciones de proceso que contienen metilaminas son enviadas a través de un sistema de absorción para permitir su recuperación (en un separador) y reciclaje. Debido al bajo umbral de olor de la MMA, DMA y TMA, las fugas se minimizan mediante un buen diseño de las instalaciones de almacenaje y manipulación, juntas en las bombas, y la minimización de bridas en las tuberías. Puede ser necesario aplicar tratamiento biológico o incineración como sistemas de refuerzo para eliminar el olor.
Agua: Se generan aguas residuales en la reacción y en las purgas de agua del lavador (que contienen aminas solubles y amoniaco). El consumo de agua en los sistemas de lavado se minimiza. Tratamiento biológico de las aguas residuales.
Residuos: Catalizador consumido.

SALES DE AMONIO CUATERNARIO: La alquilación de aminas forma sales de amonio cuaternario (fórmula general $R^4N^+X^-$ donde X es típicamente un ión haluro; R es un grupo alifático o aromático). Las aminas reaccionan con un haluro de alquilo para formar la amina superior siguiente en la serie, y la reacción puede proceder a su etapa final para dar la sal cuaternaria. La Trimetilamina (TMA) se hace reaccionar con dicloroetileno (EDC) para producir la sal cuaternaria clorada como solución acuosa. El proceso comporta la reacción exotérmica discontinua de las dos sustancias líquidas de partida, con un exceso de EDC, realizada a 2,5 barg y 100 ° C [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

3.5.1.2 Aminas aromáticas

ANILINA: Una de aminas aromáticas más importantes es la anilina. Se produce mediante la reducción de nitrobenzono (proceso Bechamp) o por hidrogenación catalítica de nitrobenzono (en la fase gaseosa o líquida). Las producciones de nitrobenzono y anilina están a menudo integradas [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las emisiones de NOx son a menudo controladas mediante lavado cáustico antes de su emisión a la atmósfera. Los gases de ventilación (principalmente metano e hidrógeno) tienen un alto valor calorífico y pueden usarse como combustible o incinerarse.
Agua: El agua alcalina ("agua roja") es particularmente tóxica y contiene nitrofenoles y picratos que se lixivian de la fase orgánica durante el lavado. Las concentraciones típicas están entre 1000 y 10000 ppm. Se han empleado diversas técnicas de eliminación, como oxidación con aire húmedo, incineración y adsorción con carbón seguida de incineración. La corriente de agua ácida se trata generalmente en una planta de tratamiento biológico convencional después de su neutralización.
Residuos: Los residuos de catalizador (cobre / sílice) son eliminados en vertedero o reciclados.

CICLOHEXILAMINA: La anilina puede usarse subsiguientemente para producir ciclohexilamina por la hidrogenación en fase líquida de anilina en la presencia de un catalizador (cobalto, níquel o rutenio / paladio) [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

ETILENEDIAMINA: La producción de etilenediamina (1,2-diaminoetano) implica primero la reacción de dicloruro de etileno (EDC) y amoniaco para formar el compuesto intermedio hidrocloreto de dietilentriamina. El producto intermedio es neutralizado con hidróxido sódico y convertido en aminas, sal y agua. La etilenediamina se separa por cristalización y destilación, mientras que se recuperan hidróxido sódico y amoniaco. Los subproductos son dietilentriamina (DETA), poliaminas de alto peso molecular y sales de amonio. También se forma cloruro de vinilo debido a la descomposición parcial del EDC [InfoMil, 2000 #83].

Un proceso de etilenediamina en Suecia no utiliza reactivos clorados. La planta es operada en dos etapas continuas. En la primera etapa se forma monoetanolamina (MEA) a partir de óxido de etileno y amoníaco, y en la segunda la MEA reacciona de nuevo con amoníaco para formar etilenaminas. El amoníaco que no ha reaccionado es recirculado en cada etapa. Los productos intermedios y finales son purificados por destilación.

La MELAMINA (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) se utiliza usada para producir resinas de melamina, colas y superficies decorativas, a partir de dicianamida o urea [Austria UBA, 2000 #95].

- La dicianamida puede ser convertida exotérmicamente a melamina en fase líquida (utilizando, por ejemplo, un disolvente de metanol mezclado con amoníaco, o amoníaco líquido) pero esto requiere la recuperación y limpieza de disolventes. En la reacción en fase sólida, el problema principal es quitar el calor de reacción y minimizar con ello la formación de subproductos y evitar la descomposición de la melamina.
- La melamina se produce a partir de la urea a alta presión o mediante catálisis, en una reacción muy endotérmica. Gran parte de la urea se descompone a amoníaco y dióxido de carbono, y es recuperada, evidentemente para la producción de urea. Entre las variantes de proceso que usan alta presión se incluyen el proceso Allied Chemicals, el proceso Montecantini y el proceso Nissan. Entre los procesos catalíticos a baja presión se incluyen el proceso Linz Chemie, el proceso Dutch-Staatsmijnen y el proceso BASF.

3.5.2 Amidas

Las amidas se caracterizan por un grupo acilo ($-\text{CONH}_2$) unido a un compuesto orgánico, como por ejemplo formamida (HCONH_2), o carbamida (Urea).

La ACRILAMIDA se fabrica por la reacción de acrilonitrilo y agua en un reactor de tanque con agitación continua que opera a 100 °C y 4 barg y con un catalizador a base de cobre. Se utiliza hidrógeno para activar el catalizador. El producto es separado por vapor de la solución acuosa resultante. El acrilonitrilo sin reaccionar puede ser reciclado al proceso para conseguir una conversión química casi completa [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Acrilonitrilo. Las emisiones atmosféricas residuales se tratan en un lavador.
Agua: Cobre del catalizador tras su separación por precipitación / floculación.
Residuos: Polímero AMD, lodo de cobre, lodo del tratamiento de aguas residuales.
Energía: Proceso exotérmico. Se practica recuperación de energía.

LA UREA ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) se utiliza principalmente en la producción de: fertilizantes; aditivos para piensos agrícolas; resinas y colas (reacciones de condensación con formaldehído); melamina; tintes; y barnices. La urea es producida por la reacción exotérmica de amoníaco líquido y dióxido de carbono líquido a alta presión (200 - 250 bares) y temperatura (160 – 200 °C) para formar carbamato amónico. El consumo de las materias primas de amoníaco y dióxido de carbono puede optimizarse por recuperación y reciclaje, y en la actualidad existen procesos con "Reciclaje Total" (mediante reciclaje convencional o separación). El carbamato amónico se descompone endotérmicamente a baja presión en urea y agua. La solución de urea es concentrada a urea fundida en un evaporador (se utilizan tiempos de residencia cortos para reducir al mínimo la descomposición a amoníaco y ácido ciánico). Como alternativa, la urea es cristalizada y posteriormente separada de la solución por centrifugado. La urea fundida o los cristales de urea pueden ser usados como materia prima para distintos productos, o prensada o granulada en producto sólido. Las plantas más nuevas tienden a usar la granulación, ya que los volúmenes grandes de aire de refrigeración utilizados en las torres de prensado crean una emisión de aire significativa [Austria UBA, 2000 #93]. Puede encontrarse información adicional en el BREF sobre el Productos Químicos Inorgánicos de Gran Volumen de Producción y en el folleto de la EFMA (Asociación Europea de Fabricante de Fertilizantes) titulado "Producción de urea y de nitrato de amonio y urea".

Aspectos medioambientales
Atmósfera: El gas de escape del sistema de prensado o granulación contiene amoníaco y polvo de urea. Esto requiere eliminación con lavadores húmedos, colectores de polvo seco o precipitadores electrostáticos. La eficacia de eliminación de amoníaco puede mejorarse usando una solución de lavado ácido, pero esto evita el reciclaje de la solución en el proceso de producción. El proceso para concentrar la solución de urea crea un gas de escape que contiene amoníaco y dióxido de carbono.
Agua: La reacción de proceso produce unos 300 kg de agua por tonelada de urea, principalmente en la unidad de evaporación. Los contaminantes de amoníaco y dióxido de carbono son eliminados por separación o destilación. Un hidrolizador descompone los contaminantes de la urea en NH_3 y CO_2 (para su reutilización de proceso).

3.5.3 Compuestos nitrosos / nitrogenados / nitratos

Las dos reacciones principales de nitración, que son la nitración de compuestos aromáticos y la producción de explosivos [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Hay diversas cuestiones, independientemente de la combinación del agente / reacción que se utilice, a saber:

- Hay una gran diversidad de materias primas y productos.
- En el proceso se desarrollan grandes cantidades de gas ácido.
- Se utilizan excesos grandes de ácido para impulsar la reacción.
- Se forman corrientes de gas que son ricas en óxidos de nitrógeno (NO_x). Estas pueden ser diluidas con aire para convertir el NO en NO_2 , y éste puede ser tratado en un lavador con sosa cáustica diluida. Las técnicas alternativas son la recuperación, a través de la absorción en ácido nítrico, y la RCS.
- A menudo se utilizan ciclones para quitar el líquido sobrante.

En las **nitraciones de compuestos aromáticos**, el reactor se carga con un material orgánico más un agente nitrante (a menudo una "mezcla de ácidos" sulfúrico y nítrico) [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Puede usarse una amplia variedad de condiciones operativas, pero normalmente se realiza a presión atmosférica y 100 °C. Al término de la reacción, la mezcla se enfría en agua o hielo (posiblemente en un recipiente separado). Las emisiones del reactor pueden incluir:

- Vapores ácidos (principalmente ácido nítrico o sulfúrico) de la reacción y del enfriamiento en agua.
- Agente nitrante sin reaccionar que proviene del uso de un exceso para impulsar la reacción.
- Emisiones de COV.
- Aguas residuales ácidas.

En la etapa de separación, la mezcla enfriada se separa mediante filtración a presión. Las emisiones de esta actividad pueden incluir:

- Filtrado contaminado con materia prima sin reaccionar y ácido. Una parte puede reciclarse, la mayor parte se neutraliza con cal para formar yeso. El reproceso del filtrado para recuperar ácido sulfúrico es más común y es preferible desde el punto de vista ecológico.
- Aguas de lavado ácidas diluidas (del lavado del producto en el filtro) que requerirán neutralización.

En las **nitraciones de explosivos**, se nitra glicerina o celulosa en un reactor con una mezcla de ácidos a aproximadamente 0 °C. Esto produce gases de escape con óxidos de nitrógeno. La emulsión enfriada resultante es separada y lavada con agua y carbonato sódico. El ácido consumido de la separación se destila para obtener los de ácido nítrico y sulfúrico. Este puede generar emisiones de ácido nítrico y sulfúrico de la destilación, así como aguas residuales ácidas.

3.5.4 Nitrilos

El acrilonitrilo es el producto de nitrilo comercialmente más importante, y se considera detalladamente como un proceso ilustrativo.

El ADIPONITRILLO es un producto intermedio en la síntesis de nylon. Puede producirse por la hidrocianación de butadieno, o la electro-hidrodimenzación de acrilonitrilo. La electro-hidrodimenzación de acrilonitrilo se realiza en reactores que contienen electrodos de carbono al acero con recubrimiento de plomo. La corriente de adiponitrilo crudo es destilada al vacío para producir una corriente de producto y fracciones de punto de ebullición alto / bajo para incineración. Se utiliza un cristalizador para recuperar la mayoría de especies de fosfatos y boratos del electrolito. La fase acuosa del cristalizador es enviada para la eliminación de plomo, en la que se agrega sulfuro de hidrógeno y sodio es añadido para formar un lodo de plomo para separación por centrifugado [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

HEXAMETILENDIAMINA: El adiponitrilo puede ser hidrogenado catalíticamente para producir hexametilendiamina (HMD) mediante un proceso de alta presión o un proceso de baja presión. En el proceso de alta presión, se utiliza amoníaco líquido para suprimir la formación de subproductos y, con temperaturas típicas de hidrogenación de 80 - 150 °C, esto tiene como consecuencia presiones operativas del orden de 200 - 340 barg, que mantienen el amoníaco en la fase líquida. En el proceso de baja presión, se utilizan alcoholes y/o una solución acuosa alcalina para suprimir la formación de subproductos. El catalizador de hidrogenación puede ser una lechada de catalizador o un lecho fijo de hierro, rutenio, níquel-Raney o cobalto reducido [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

3.5.5 Cianatos / isocianatos

Los cianatos e isocianatos contienen el radical -NCO. Los monoisocianatos se utilizan comercialmente, pero el término hace normalmente referencia a diisocianatos.

El DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI) es una materia prima para la producción de resinas de poliuretano [InfoMil, 2000 #83]. El MDI se produce por la fosgenación de diaminodifenilmetano (DADPM). La producción se prepara continuamente a partir de cloro gas y monóxido de carbono sobre un catalizador de carbono, y luego es condensado. El DADPM se prepara a partir de formaldehído y anilina con un catalizador de ácido clorhídrico. Después de la reacción, el HCl es neutralizado con sosa cáustica, y la salmuera de cloruro sódico resultante se separa por gravedad del DADPM para el tratamiento de efluentes. El inhibidor de metanol en el formaldehído sale con el agua de proceso. El DADPM se lava con agua para quitar las trazas de sal y se separa con vapor / nitrógeno para eliminar los residuos de anilina. La anilina es condensada y almacenada para su reutilización en la producción de DADPM. Los compuestos no condensables de la recuperación de anilina y los gases de ventilación del reactor son enviados al tratamiento de gases residuales. El producto de DADPM es almacenado antes de la fosgenación.

En la sección de fosgenación, el fosgeno condensado es absorbido en monoclorobenceno (MCB) y se transfiere al reactor de fosgenación para su reacción con DADPM. El gas de reacción consiste principalmente en HCl y fosgeno y es reciclado a la columna de absorción. Los gases de escape de la columna de absorción (principalmente HCl del reactor de fosgenación y algo de monóxido de carbono) son desviados a la sección de recuperación de HCl, donde el HCl es comprimido y exportado.

La mezcla de MDI crudo es separada del disolvente MCB en tres pasos. En primer lugar, la mezcla de MDI es desgasada térmicamente. El fosgeno recuperado es devuelto a la columna de absorción de la sección de fosgenación, y el MCB recuperado es almacenado para su reutilización. En segundo lugar, la mezcla de MDI es purificada en un sistema de vacío y tratada con cloro (para eliminar HCl) por separación con nitrógeno. Aquí, los gases generados son enviados a la unidad de tratamiento de gases residuales. El MCB recuperado es almacenado para su reutilización. En la recuperación de MCB también se recupera algo de fenilisocianato. El fenilisocianato se convierte a un isómero de MDI y termina como parte del producto de MDI polimérico, que contiene varios isómeros de MDI. En la sección de separación, la mezcla de MDI se divide en 4,4' MDI puro, una mezcla de isómeros y MDI polimérico (todos ellos productos útiles).

La sección de tratamiento de gases residuales trata las ventilaciones de proceso y vapores del almacenaje de MCB, HCl y anilina. Las ventilaciones de la sección de DADPM y del almacenaje de HCl y anilina son refrigeradas para condensar y reciclar los vapores de DADPM. Los gases sin condensar son tratados en un lavador cáustico antes de su emisión a la atmósfera. Las otras ventilaciones del almacenaje de MCB, de la sección de separación de MDI / MCB y de la sección de separación de MDI son refrigeradas y posteriormente conducidas a un lavador de agua y un lavador cáustico en serie antes de su liberación a la atmósfera. Los líquidos de los lavadores son tratados en la unidad de tratamiento del agua de proceso.

El tratamiento del agua de proceso consiste en dos partes. La primera parte, la sección de amina-salmuera, trata el DADPM, el metanol, la anilina y la salmuera que contiene fenol de la sección de DADPM. El fenol es un contaminante en la materia prima de anilina. El metanol se recupera por fraccionamiento y se exporta. El DADPM y la anilina son recuperados para su reutilización mediante extracción (DADPM en anilina), separación por gravedad y separación con vapor (último etapa de eliminación de anilina y metanol antes de la descarga del agua de proceso). El agua residual de esta unidad es transferida a la planta central de tratamiento biológico de aguas residuales. La segunda parte del tratamiento del agua de proceso se encarga de los desagües de los lavadores y agua de lluvia, y elimina el MCB mediante separación por gravedad y separación con vapor. El MCB recuperado es devuelto al almacenaje de MCB. El agua tratada es descargada a la planta central de tratamiento biológico de aguas residuales.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Emisiones de gases residuales de las unidades de tratamiento de gases residuales. Emisiones fugitivas. Todas las materias primas, productos intermedios y productos auxiliares como MCB, anilina, DADPM, monóxido de carbono y HCl son recuperados para su reutilización. Las ventilaciones de proceso y las ventilaciones de los tanques de almacenaje de HCl, anilina, DADPM y MCB son tratadas en un lavador de agua y / o cáustico antes de su evacuación a la atmósfera.
Agua: Se aplica extracción líquida para eliminar DADPM. Se instalan separadores de vapor para eliminar la anilina y el MCB de las descargas de agua del proceso y de los lavadores a la planta de tratamiento biológico de aguas residuales. El contaminante más importante es el fenol.
Residuos: El metanol y los residuos halogenados de la recuperación de MCB de determinadas materias fuera de especificación son incinerados.
Energía: Las producciones de fosgeno, DADPM y MDI son procesos exotérmicos, pero no en un grado que permita aplicar opciones de recuperación como la generación de vapor.

3.5.6 Otros

La **CAPROLACTAMA** (hexametenilamina) es la materia prima principal para la producción de poliamida-6 (nylon). La caprolactama se produce a través del producto intermedio ciclohexanona (cetoheptametenileno), parte de la cual se utiliza como disolvente en la producción de pintura. Una unidad de producción de caprolactama consiste normalmente en cuatro etapas [InfoMil, 2000 #83]:

- 1) Planta de ciclohexanona (ANON): La ciclohexanona se produce catalíticamente a partir de fenol e hidrógeno. Los subproductos son ciclohexanol y residuos (alquitrán). El ciclohexanol es convertido a ciclohexanona mientras se desprende hidrógeno. El alquitrán se incinera para generar calor. El gas residual de los reactores contiene hidrógeno y metano. El metano es una impureza del hidrógeno gas. El gas residual se utiliza en el sistema de combustible de la planta o se quema en antorcha.
- 2) Planta de hidro-xilamina fosfato oxima (HPO) planta: La oxima, producto intermedio básico para la producción de caprolactama, se produce por la vía del fosfato. Esta utiliza dos corrientes líquidas circulares a contracorriente de un líquido inorgánico (nitrato amónico, ácido fosfórico y agua) y una corriente orgánica (consistente principalmente en tolueno).
- 3) Planta de hidro-xilamina sulfato oxima (HSO) y de purificación de caprolactama: La oxima de la vía de HSO más la oxima de la vía de fosfato son convertidas a caprolactama por vía de sulfato.
- 4) Planta de acabado de caprolactama: La caprolactama se extrae con benceno. Un lavado con agua elimina luego el sulfato de amonio y las impurezas orgánicas. El benceno restante es evaporado en un separador. La purificación adicional se consigue por intercambio iónico, por tratamiento catalítico con hidrógeno, por evaporación y por destilación.

Aspectos medioambientales	
Atmósfera:	La planta de ciclohexanona tiene emisiones de ciclohexanona, ciclohexanol, benceno, ciclohexano de las ventilaciones de tanques y sistemas de vacío. La planta de HPO tiene emisiones de ciclohexanona las ventilaciones de tanques y sistemas de vacío; emisiones de las ventilaciones de tanques de tolueno; NO _x y NO ₂ de la unidad de tratamiento catalítico de NO _x . La planta de HSO tiene emisiones de ciclohexanona y benceno de ventilaciones de tanques y sistemas de vacío; emisiones de SO ₂ ; NO _x y NO ₂ de tratamiento catalítico de NO _x . Los gases residuales de las plantas de HPO y HSO son usados como combustible o quemados en antorcha. Los gases residuales con óxido nítrico y amoníaco son convertidos a nitrógeno y agua mediante un catalizador. Los tanques de benceno están conectados a unidad de destrucción de vapores. Las ventilaciones de los tanques de almacenaje oleum, fenol y amoníaco están equipados con lavadores de agua. Se utilizan líneas de equilibrado para reducir pérdidas de carga y descarga.
Agua:	Después de la separación de efluentes con vapor, los principales contaminantes residuales son caprolactama, ciclohexanona y oxima, y el efluente puede ser tratado biológicamente. Las principales cargas de TOC son de la producción de ciclohexanona. Para la fabricación de caprolactama a partir de ciclohexanona, el volumen específico de agua es del orden de 0,1 - 1 m ³ /t, y la carga de DQO es de 1 - 10 kg/t. Aunque el amoníaco puede separarse como producto vendible, las aguas residuales pueden contener todavía cargas considerables de amoníaco que pueden ser reducidas mediante nitrificación / desnitrificación.
Residuos:	El alquitrán de la producción de ciclohexanona es incinerado. Los catalizadores son recuperados.
Energía:	La recuperación de calor residual se utiliza ampliamente.

La **PIRIDINA** (N(CH)₅) se fabrica en todo el mundo por amonólisis catalítica de acetaldehído y formaldehído. La **metilpiridina** es un subproducto del proceso de fabricación de 2,2-bipiridilo, que comporta el uso de piridina. Puede producirse una fracción discontinua de **dimetilpiridina** como subproducto de una planta de recuperación de piridina húmeda.

ASPECTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS: Un estudio de los procesos oxigenados en Alemania cuantifica el volumen de aguas residuales y cargas de DQO/AOX después de cualquier pretratamiento, pero antes del tratamiento biológico (Tabla 3.13). El estudio indica asimismo las técnicas de pretratamiento utilizadas para hacer que las aguas residuales puedan ser enviadas a tratamiento biológico (Tabla 3.14).

Producto	Volumen de aguas residuales (m³/t producto)				DQO (kg/t producto)				AOX (g/t producto)				
	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Nitrobenceno		X			X					X			
Acrilonitrilo			X				X						
Caprolactama		X					X				X		
Anilina (hidratación de nitrobenceno)			X				X			X			
Anilina (reducción con hierro)			X			X							
TDA			X					X					
TDI (+fosgeno)			X				X					X	
Etanolamina		X				X							
MDA			X			X							
MDI (+fosgeno)		X			X					X			

Nota: Las cifras incluyen todas las emisiones excepto agua de lluvia y purga de agua de refrigeración.

Tabla 3.13: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos de compuestos nitrogenados
[UBA (Alemania), 2000 #88]

Producto	Técnica de tratamiento						
	Incineración	Separación	Destilación	Extracción	Sedimentación y Floculación	Hidrólisis	Adsorción
Nitrobenceno		X		X			
Acilonitrilo	X		X				
Caprolactama							
Anilina (hidratación de nitrobenceno)		X	X				
Anilina (reducción con hierro)			X	X			
TDA	X	X		X			
TDI (+fosgeno)	X						
MDA			X	X			

Tabla 3.14: Técnicas de tratamiento no biológico para aguas residuales de procesos de compuestos nitrogenados
[UBA (Alemania), 2000 #88]

3.6 Compuestos halogenados

El Anexo 1 a la Directiva de IPPC no especifica qué productos podrían ser considerados halogenados, pero la Tabla 3.15 indica los productos orgánicos halogenados más importantes de Europa (en términos de tonelaje). La tabla indica asimismo qué tipo de descripción de proceso se proporciona en el BREF (si se da alguna).

Producto	Capacidad de producción (kt / año)	¿Descripción del proceso?
1,2-Dicloroetano (EDC)	10817	Proceso ilustrativo
Cloruro de vinilo (VCM)	6025	Proceso ilustrativo
Cloruro de metilo	466	
Percloroetileno	434	
Cloruro de metileno	321	
Cloroformo	318	
Epiclorhidrina	290	√
Cloruro de alilo	244	√
Clorobenceno	233	
Tetraclorometano	205	
Tricloroetileno	202	
Cloruro de etilo	107	

Tabla 3.15: Compuestos orgánicos halogenados con capacidades de producción europeas de más de 100 kt/año

[UBA (Alemania), 2000 #89] basado en datos del Standard Research Institute (SRI), Directorio Europeo de Productos Químicos, Vol. II, 1996

Los productos clorados tienen la máxima importancia comercial, y hay pocos productos bromados de gran volumen de producción. La reacción de halogenación más importante comercialmente es la producción de dicloruro de etileno / cloruro de vinilo (EDC/VCM), que se considera detalladamente como proceso ilustrativo en el Capítulo 12. Otras reacciones de halogenación comercialmente o ambientalmente importantes son:

- La cloración ulterior de EDC a tricloroetileno y percloroetileno.
- La hidroclicación de metanol a cloruro de metilo (y la cloración ulterior a cloruro de metileno).
- La hidrofluoración de clorocarbonos (ej. cloroformo) a hidroclorofluorocarbonos (HFC).

Los procesos de halogenación se realizan normalmente en plantas a gran escala donde materias de partida orgánicas reaccionan con el halógeno o haluro en un reactor presurizado continuo a temperatura elevada en presencia de un catalizador. Se forman una serie de productos orgánicos halogenados, que son separados por condensación y destilación en un tren de columnas según la complejidad de la mezcla. Los subproductos no deseados son reciclados al proceso cuando es posible. Los halógenos y haluros sin reaccionar son recuperados y devueltos al proceso, o reciben otro uso cuando sea practicable. Cuando es necesario ventilar una corriente de gas, la emisión de COV es eliminada por una técnica apropiada (ej. incineración, adsorción). Las ventilaciones emergencia se dirigen a un sistema de recolección con instalaciones de eliminación adecuadas. Los residuos como fracciones pesados de destilaciones son incinerados, evitándose la contaminación del suelo.

Aunque la halogenación se caracteriza por una muy amplia variedad de opciones de reacción, hay diversas cuestiones ambientales asociadas prácticamente con todas las opciones, a saber [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- El potencial de liberación de compuestos organohalogenados a la atmósfera, agua y suelo.
- El potencial de formación de dioxinas.
- Pueden requerirse técnicas sofisticadas de almacenaje y manipulación.
- Se forman gases de halógenos y haluros que requieren eliminación mediante lavado con agua o sosa cáustica.

La opción del agente halogenante depende obviamente de la química de la reacción, pero una consideración de las ventajas e inconvenientes de los agentes alternativos da una idea de algunos factores genéricos en su uso (Tabla 3.16).

Agente halogenante	Ventajas	Desventajas
Cloro	Muchas reacciones generan sólo corrientes gaseosas de subproductos que se eliminan fácilmente del gas de escape. Una vez finalizada la reacción, normalmente sólo quedan pequeñas cantidades de cloro.	Normalmente se requieren instalaciones sofisticadas de almacenaje y manipulación.
Bromo	Igual que el cloro. Puede almacenarse en recipientes pequeños y de fácil manejo.	Igual que el cloro.
Yodo	Fácilmente disponible. No requiere instalaciones de almacenaje sofisticadas.	La carga de sólidos en el recipiente de reacción puede requerir equipo especial de manipulación de sólidos. Dificultades con algunas vías de desecho de residuos.
Cloruro de tionilo Cloruro de sulfonilo	Muchas reacciones generan corrientes gaseosas de subproductos que se eliminan muy fácilmente del gas de escape. Fácilmente disponible en recipientes de hasta 200 litros. No requiere instalaciones de almacenaje sofisticadas.	Reacciona violentamente con agua, alcoholes, etc. Al finalizar la reacción, pueden quedar cantidades considerables de exceso, que deben eliminarse por destilación. La retirada del producto de reacción puede ser difícil.
Tricloruro y pentacloruro de fósforo	Fácilmente disponibles en recipientes de hasta 150 litros y a granel. Una vez finalizada la reacción, pueden eliminarse por filtración.	La carga de sólidos en el recipiente de reacción puede requerir equipo especial de manipulación de sólidos. El efluente que contiene compuestos fosforados puede requerir tratamiento por especialistas. Reacciona violentamente en contacto con agua y humea en contacto con aire húmedo.
Cloruro de aluminio	Fácilmente disponible. No requiere instalaciones de almacenaje sofisticadas. Puede usarse para realizar reacciones químicas y producir sustancias que serían difíciles de obtener por otras vías.	Forma humos fácilmente en contacto con aire húmedo, generando cloruro de hidrógeno e hidróxido de aluminio. Genera un volumen considerable de efluente acuoso que contiene sales de aluminio. Este efluente suele ser fuertemente ácido. La carga de sólidos en el recipiente de reacción puede requerir equipo especial de manipulación de sólidos.
Haluros de hidrógeno	Fácilmente disponibles en forma anhidra o solución acuosa. Puede no generar subproductos gaseosos.	A menudo se requieren instalaciones sofisticadas de almacenaje y manipulación.

Tabla 3.16: Comparación de los agentes halogenantes
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Los procesos de halogenación comportan casi siempre un recipiente de reacción (para combinar una alimentación orgánica con el agente halogenante elegido) y una técnica de separación (para separar los residuos del producto). Las emisiones principales de los reactores serán COV (potencialmente organoclorados), haluros / halógenos, y una solución acuosa del medio de reacción (HCl o sales inorgánicas). Los procesos de separación pueden crear aguas de lavado (de la filtración) y COV (de la evaporación) [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

EL CLORURO DE ALILO se produce por la cloración de propileno. Las cantidades sustanciales de subproductos clorados (HCl, dicloropropano, 1,3-dicloropropileno) son separadas por destilación e incineradas. El HCl es recuperado del incinerador para su venta. Los gases residuales se lavan con un licor alcalino, y esto produce hipoclorito cálcico y sódico [InfoMil, 2000 #83]. Algunas plantas pueden incinerar el gas residual, y esto evita la generación de aguas residuales.

Los **COMPUESTOS CLOROFLUOROCARBONADOS (CFC)** son usados como líquidos de refrigeración y materia prima para la producción de TFE (tetrafluoroetileno)-monómero. Los CFC se producen a partir de cloroformo y fluoruro de hidrógeno, con ayuda de un catalizador. Como subproducto

se forma cloruro de hidrógeno que se purifica para su venta como solución al 30 % de HCl en agua [InfoMil, 2000 #83].

Aspectos medioambientales	
Atmósfera:	Los gases residuales son incinerados térmicamente. Se recupera una solución al 30 % de HF en agua para su venta. Los vapores de cloro son enviados a la destrucción de cloro. Los contaminantes son COV, hidrocarburos aromáticos halogenados, freones, y triclorometano – principalmente de fuentes fugitivas.
Agua:	Los separadores de aire eliminan compuestos orgánicos (ej. cloroformo) del agua residual y pasan el vapor al incinerador. Los contaminantes principales son compuestos inorgánicos de cloro y flúor.
Residuos:	El catalizador consumido es regenerado externamente.
Energía:	Procedo endotérmico.

La EPICLORHIDRINA se produce mediante una reacción en fase acuosa de dos pasos. En la primera etapa de la producción de epiclorhidrina (óxido de cloropropileno), se hacen reaccionar cloruro de alilo e hipoclorito para producir diclorhidrina y HCl. En una unidad combinada de hidrólisis / rectificación, la diclorhidrina se hace reaccionar con dicloroisopropanol para formar epiclorhidrina que es instantáneamente separada de la solución acuosa. Los subproductos incluyen tricloropropano, tetracloropropiléteres y cloroéter [InfoMil, 2000 #83]. La carga orgánica de las aguas residuales puede reducirse mediante la extensión de la columna de rectificación del producto. La cal y otros sólidos inorgánicos se separan por filtración. La carga orgánica (TOC) consiste principalmente en glicerina que es fácilmente biodegradable. Como una alternativa al tratamiento biológico, se aplica tratamiento con hipoclorito es aplicado para eliminar DQO y AOX (reducción del 90 % y AOX residual de 3 mg/l). Las emisiones después del tratamiento son de unos 3,5 kg DQO/t de producto, 150 g AOX/t de producto y 3 g EOX/t de producto. La aplicación de hidróxido sódico en vez del hidróxido cálcico en los pasos de proceso acuosos puede reducir la emisión de metales pesados y la toxicidad relacionada del efluente de aguas residuales.

ASPECTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LOS COMPUESTOS HALOGENADOS. Un estudio de los procesos en Alemania cuantifica el volumen de aguas residuales y cargas de DQO/AOX después de cualquier pretratamiento, pero antes del tratamiento biológico (Tabla 3.17). El estudio indica asimismo las técnicas de pretratamiento utilizadas para hacer que las aguas residuales puedan ser enviadas a tratamiento biológico (Tabla 3.18).

Producto	Volumen de aguas residuales (m ³ /t producto)				DQO (kg/t producto)				AOX (g/t producto)				
	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
EDC (por cloración directa)	X				X				X				
EDC (por oxiclación)		X				X				X			
Cloruro de metilo			X			X				X			
Epiclorhidrina / Cloruro de alilo				X				X					X
Clorobenceno		X			X						X		
Cloruro de etilo			X		X						X		

Nota: Las cifras incluyen todas las cifras excepto agua de lluvia y purga de agua de refrigeración

Tabla 3.17: Cuantificación de las emisiones de aguas residuales de procesos halogenados [UBA (Alemania), 2000 #88]

Producto	Técnica de tratamiento						
	Incineración	Separación	Destilación	Extracción	Sedimentación y Floculación	Hidrólisis	Adsorción
EDC (por cloración directa)		X			X		
EDC (por oxícloración)		X			X	X	
Epíclorhidrina / Cloruro de alilo		X				X	
Clorobenceno		X					

Tabla 3.18: Técnicas de tratamiento no biológicas para aguas de proceso de compuestos halogenados
[UBA (Alemania), 2000 #88]

3.7 Compuestos de azufre

El grupo grande y diverso de compuestos orgánicos que contienen azufre no tiene un proceso ilustrativo en este BREF. El Anexo I de la Directiva de IPPC no da ejemplos para explicar el término de "compuestos de azufre", pero el Taller de París [CITEPA, 1997 #47] consideró que el grupo puede incluir "mercaptanos, sulfonatos, sulfatos y óxidos de azufre".

Productos como los principales tioalcoholes pueden ser considerados como productos químicos de base. Por ejemplo, el metanotiol se produce a una escala bastante grande para obtener metionina (para la que existe una capacidad en la CE de 150 kt/año). Sin embargo, hay muchos otros productos que se producen en un volumen inferior al umbral nominal de 100 kt/año para LVOC y están confinados a productores especializados. Algunos de los productos más importantes incluyen [EC DGXI, 1992 #23]:

- Aminoácidos que contienen azufre: metionina, cisteína
- Mercaptanos: metanotiol, etanotiol, butanotiol
- Sulfuros de dialquilo: sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo
- Sulfuros de tiuram: monosulfuro de tetrametiltiuram
- Ácidos: ácido tioacético, ácido tioglicólico
- Ditiocarbamatos: dimetil y dibutilditiocarbamatos
- Compuestos heterocíclicos: tiofeno, tiazol
- Otros: dimetilsulfóxido
- Sulfonatos de alquilbenceno lineal y etoxilatos de alquilfenol lineal (APEO) (fabricación de detergentes).

Las reacciones de **Sulfonación** pueden dividirse en reacciones de sulfonación de compuestos aromáticos, y reacciones de sulfonación / sulfación de compuestos alifáticos [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Las reacciones cubren una amplia diversidad de materias primas y productos, pero la mayoría de ellas se caracterizan por la necesidad de un exceso grande del ácido (para impulsar la reacción) y la formación de gas ácido. La sulfonación genera a menudo una corriente de gas rica en trióxido de (SO_3), que puede ser tratada en un lavador con relleno de cerámica que contiene ácido sulfúrico al 98 %, seguido de un filtro de bujía para eliminar la niebla [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

En la sulfonación de compuestos aromáticos, el reactor se carga con material orgánico más el agente sulfonante (a menudo una "mezcla de ácidos" sulfúrico y nítrico) [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Puede usarse una amplia variedad de condiciones operativas, pero normalmente se realiza a presión atmosférica y 100 °C. Al término de la reacción, la mezcla se enfría en agua o hielo (posiblemente en un recipiente separado). Las emisiones del reactor pueden incluir:

- Vapores ácidos (principalmente ácido sulfúrico) de la reacción y del enfriamiento en agua.
- Agente sulfonante sin reaccionar que proviene del uso de un exceso para impulsar la reacción.
- Emisiones de COV.
- Aguas residuales ácidas.

En la etapa de separación, la mezcla enfriada se separa mediante filtración a presión. Las emisiones de esta actividad pueden incluir:

- Filtrado contaminado con materia prima sin reaccionar y ácido. Una parte puede reciclarse, la mayor parte se neutraliza con cal para formar yeso.

- Aguas de lavado ácidas diluidas (del lavado del producto en el filtro) que requerirá neutralización.

El trióxido de azufre se utiliza con frecuencia en la sulfonación / sulfación de compuestos alifáticos. La reacción genera vapores ácidos, COV y aguas residuales ácidas. Los productos más importantes son sulfonatos de alquilo lineales (LAS), utilizados en detergentes. Pueden generarse también corrientes de gases residuales de la neutralización del producto de reacción ácido y de cualquier producción local de trióxido de azufre.

EL DISULFURO DE CARBONO se fabrica por la reacción de azufre vaporizado e hidrocarburos (como metano, etano, propileno o gas natural). La mezcla de gas se calienta a 580 - 650 °C, con presiones entre 2,5 y 5 barg para producir disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno. El disulfuro de carbono sin condensar es recuperado del sulfuro de hidrógeno mediante la absorción en queroseno inodoro, seguida de separación con vapor, y las corrientes combinadas de disulfuro de carbono se purifican por destilación. El sulfuro de hidrógeno es convertido de nuevo en azufre en una planta Claus [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: El disulfuro de carbono y el sulfuro de hidrógeno se separan con vapor del rebose del bidón de alimentación del estabilizador, y se envían al sistema de antorcha. Los gases que salen de la columna de absorción contienen sulfuro de hidrógeno, azufre y disulfuro de carbono, y pasan por un filtro de tela metálica para eliminar las gotas arrastradas antes de la recuperación de azufre en una unidad Claus. La ventilación del tanque de compensación de disulfuro de carbono se mantiene viva con una capa de metano (gas natural), y esto produce una evacuación continua (posiblemente contaminada con disulfuro de carbono) al sistema de antorcha. Se utiliza aire comprimido para separar el disulfuro de carbono del rebose del colector del tanque de compensación, y la corriente de gas resultante requerirá tratamiento si contiene una concentración significativa de disulfuro de carbono. Puede usarse queroseno inodoro de la planta de producción para absorber los vapores de disulfuro de carbono emitidos durante el llenado de camiones o vagones cisterna. La tubería con camisa de los condensadores de azufre va a parar a la chimenea de la antorcha. Durante el arranque de horno, se establece una alimentación de metano, y el azufre se aporta lentamente en línea hasta conseguir la conversión deseada.
Agua: La capa acuosa del tambor de alimentador del estabilizador es desgasada con vapor y pasa a un colector al que se agrega agua fría. Se realiza una purga del sistema de aceite pobre para evitar la concentración de compuestos de azufre, y éste se separa mediante un licor cáustico de polisulfuro.
Residuos: Los filtros de azufre son cubiertos de tierra diatomácea, que es retirada periódicamente (junto con algunas impurezas de azufre e inorgánicas).

Los DITIOCARBAMATOS se producen por la reacción de una solución acuosa alcalina de aminas secundarias o terciarias con disulfuro de carbono. Pueden agregarse ditiocarbamatos acuosos a una sal metálica acuosa para producir una lechada de ditiocarbamatos metálicos que luego se filtra y seca. Los ditiocarbamatos de zinc, níquel y cobre son los principales productos [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

EL ETIL PENTACLOROTIOFENO (EPCT) se produce por la reacción de pentasulfuro de fósforo y etanol para formar el ácido dietilditiofosfórico (DETA). El DETA se trata con cloro para producir EPCT y un precipitado de azufre [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Aspectos medioambientales
Atmósfera: Las emisiones de respiración del tanque de almacenaje de etanol son liberadas directamente a la atmósfera. Los gases de escape del reactor son incinerados con aire de combustión contaminado extraído de las ventilaciones de los tanques de descarga y almacenaje del lavador cáustico de la nave.
Agua: El licor del lavador consumido se descarga con frecuencia. Se genera ácido clorhídrico (32 %) en el absorbedor (lavador de agua) de los vapores de cloruro de hidrógeno, que se vende comercialmente o se utiliza para neutralizar corrientes de líquidos residuales alcalinos.
Residuos: Los cartuchos del filtro de DETA son recogidos y enviados para su desecho externo. Los residuos generados en la cloración son descargados a bidones de acero y se dejan enfriar antes de su sellado y desecho en vertedero.

Los TIOLES pueden fabricarse por diversos procesos [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. El etanotiol se prepara por la reacción en fase vapor entre etileno y sulfuro de hidrógeno sobre un catalizador ácido. El metanotiol se prepara de modo similar a partir del alcohol correspondiente. Otros tioles primarios se preparan mediante la adición estimulada por rayos UV de sulfuro de hidrógeno a alquenos primarios. Los alcanotioles terciarios se preparan a partir del alqueno terciario correspondiente y sulfuro de hidrógeno, en una reacción de flujo continuo sobre un catalizador sólido. El tiofenol se prepara por la reacción con fósforo rojo del cloruro de bencenosulfonilo, o por la reacción a alta temperatura de monoclorobenceno y sulfuro de hidrógeno. El equipo de proceso y los recipientes de almacenaje para tioles están contruidos en acero al carbono, aluminio, acero inoxidable u otra aleación sin cobre. Los tioles almacenados en acero al carbono se mantienen secos y cubiertos con una capa de gas inerte para prevenir la formación de complejos de hierro y azufre. No es conveniente usar caucho para mangueras o juntas.

Aspectos medioambientales
Atmósfera: La apertura de bidones antes de su carga en reactores crea vapores que son extraídos localmente y pasados a adsorbedores de carbón o incineración. Los bidones usados son calentados suavemente en una planta de descontaminación de bidones, y los vapores extraídos son adsorbidos, incinerados o sometidos a lavado cáustico. Los tanques de mezcla son ventilados a un adsorbedor de carbón, incinerador o lavador cáustico. Los camiones cisterna van equipados con un adsorbedor de carbón para eliminar los olores residuales. El metanol de lavado de las cisternas agotadas es normalmente incinerado.
Agua: El enjuague final con agua de las cisternas que contienen hipoclorito sin consumir se envía al tratamiento de aguas residuales.
Residuos: Los lodos de tratamiento de efluentes y las tortas de filtros que contienen ditiocarbamatos y otros complejos de azufre son enviados a vertedero.

TIOFENO: Hay tres procesos comerciales para la producción de tiofeno. Una vía es la reacción en fase vapor de furano y sulfuro de hidrógeno, sobre un catalizador heterogéneo de óxido metálico promovido por poliacido, a 300 - 400 °C. La segunda vía es la reacción continua de disulfuro de carbono y compuestos de C₄ (1-butenol, butadieno, n-butanol y 2-butenal) sobre un catalizador de óxido metálico promovido por hidróxido metálico a 500 °C. El tercer proceso implica la reacción continua de butano y azufre a 500 - 600 °C sobre un catalizador de óxidos metálicos mixtos [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

3.7.1 Aspectos genéricos de la producción de compuestos de azufre

Las siguientes técnicas son relevantes a la mayoría de procesos en los que intervienen compuestos orgánicos de azufre [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

Gases residuales:

- Los gases residuales de proceso probablemente contendrán sulfuro de hidrógeno y, cuando es factible, son sometidos a recuperación de azufre.
- Durante la operación normal, las corrientes residuales que contienen principalmente disulfuro de carbono son adsorbidas en queroseno inodoro. La corriente resultante, que contiene sulfuro de hidrógeno, azufre y disulfuro de carbono puede ser incinerada para dar dióxido de azufre, así como óxidos de carbono y vapor de agua. Se aplican métodos para minimizar las emisiones de óxidos de azufre. Cuando es apropiado, se instalan unidades de recuperación de azufre antes de cualquier equipo de incineración.
- El aire de extracción contaminado puede ser tratado fácilmente por incineración. Por otra parte, pueden aplicarse filtros de carbón o filtros biológicos. El lavado con aminas o cáustico, u otros sistemas, pueden ser apropiados para emisiones concretas.
- Los problemas de olor son particularmente prominentes en la fabricación de tioles y otros compuestos orgánicos de azufre. Pueden usarse lechos de adsorción y biofiltros para eliminar olores de las emisiones fugitivas en áreas cerradas.
- Los ciclones se usan a menudo para quitar el líquido sobrante de las corrientes de gas.
- Muchos compuestos de azufre tienen umbrales de olor bajos, por lo que los diseños de equipos convencionales (ej. tuberías con bridas, bombas centrífugas) pueden tener un nivel inaceptable de emisiones. Esto acarrea el uso de la tuberías soldadas, bombas herméticas y equipos de lavado.

Efluentes:

- Se originan efluentes líquidos de los sistemas de lavado, residuos de proceso y limpieza rutinaria del equipo. Las aguas residuales pueden contener disulfuro de carbono, o sulfuro de hidrógeno, mercaptanos u otros compuestos orgánicos de azufre.
- Los efluentes probablemente requerirán tratamiento primario y secundario antes de su descarga al medio ambiente.
- La separación con vapor o aire puede eliminar contaminantes como sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono y preparar las aguas residuales para el tratamiento biológico, pero el gas de escape resultante requerirá la recuperación o la incineración de azufre.
- Los residuos acuosos contaminados con queroseno (proceso de disulfuro de azufre) requerirá la separación del aceite. Cuando es posible, el queroseno contaminado es regenerado in situ mediante separación con un licor cáustico de polisulfuro.
- Los licores de lavador consumidos pueden ser tratados con hipoclorito para formar cloratos de azufre inertes. Puede considerarse el uso de hipoclorito u otro oxidante de fácil manipulación (como agua oxigenada u ozono) para la eliminación de olores en el efluente.

Residuos:

- Los residuos contendrán probablemente compuestos orgánicos de azufre. Las empresas pueden tener que asegurar que los compuestos de azufre sean eliminados antes del desecho en vertedero, o que los residuos sean adecuadamente contenidos para evitar la liberación del componente de azufre y limitar olores.

La **recuperación de azufre** de ventilaciones de proceso es importante tanto para la eficacia del proceso como para la protección del medio ambiente. La recuperación está por lo general basada en el lavado con distintos absorbentes en una serie de distintos métodos de contacto. A continuación se describen algunos absorbentes [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

- La **mono - o dietanolamina** (ej. metildietanolamina, MDEA) reacciona con sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono para formar compuestos inertes. El absorbente de amina pasa a contracorriente al gas ácido en una columna rellena que produce gas endulzado para su tratamiento ulterior. La corriente rica en amina es transferida a un bidón de alimentación, que también separa los hidrocarburos arrastrados. Las aminas tienen una buena eficacia de absorción y pueden adaptarse a corrientes residuales particulares. La misma configuración de hardware puede también utilizarse con un absorbente de carbonato potásico.
- Con el fin de evitar las pérdidas por degradación sufridas por las soluciones de MDEA, puede usarse el disolvente **sulfinol**. La solución de sulfinol consiste por lo general en un 40 - 45 % de sulfolano (dióxido de tetrahidrotiofeno), y un 40 - 45 % de diisopropanolamina. El sulfinol proporciona una mayor capacidad de tratamiento de gas, una menor circulación de disolvente, menores requisitos de calor, y menores niveles de degradación del disolvente.
- En el proceso de **alkazid**, una solución que contiene la sal de potasio de N, N-dietilglicina o N, N-dimetilglicina absorbe selectivamente sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, mercaptanos y pequeñas cantidades de disulfuro de carbono, así como cianuro de hidrógeno. El absorbente es regenerado térmicamente.

El azufre puede ser recuperado del absorbente mediante el sistema **Claus**. La corriente rica en amina del lavador es primero calentada en una columna de regeneración para expulsar el sulfuro de hidrógeno. Los productos de evaporación son refrigerados, y el condensado es reciclado a la columna. La corriente pobre en amina es reciclada al lavador, y el gas ácido (con más de un 90 % de sulfuro de hidrógeno) se pasa a la recuperación de azufre. En la unidad de recuperación de azufre, parte del gas ácido se quema con aire en un horno para producir dióxido de azufre y vapor de agua. Sulfuro de hidrógeno adicional reacciona entonces con el dióxido de azufre para producir vapor de agua y azufre elemental. Ambas reacciones ocurren en la etapa de combustión, y el azufre es condensado para su eliminación de los gases de salida. Se agrega más gas ácido en un recalentador, y la mezcla se pasa a la primera etapa catalítica, que contiene un lecho fijo de bauxita, donde la segunda reacción continúa. La reacción está limitada por el equilibrio, y la conversión total del sulfuro de hidrógeno en azufre depende del número etapas de reacción y condensación. Para conseguir una conversión aceptable, se requieren tres etapas, o dos etapas más limpieza del tail-gas. El dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno residuales se pasan a la incineración del tail-gas antes de su descarga a una ventilación. Las plantas de recuperación de azufre pueden funcionar a una eficacia de recuperación de al menos el 98 % durante el funcionamiento normal. Esto requerirá normalmente tres etapas catalíticas de conversión con un catalizador selectivo en la etapa final

(ej. proceso super-Claus), o con tratamiento ulterior del tail-gas (el dióxido de azufre residual es reducido a sulfuro de hidrógeno para su reciclaje a los lavadores de amina).

Como alternativa, el azufre puede ser directamente recuperado de corrientes diluidas de sulfuro de hidrógeno mediante tecnologías **redox líquidas** que oxidan el sulfuro de hidrógeno a azufre mediante la acción de diversos agentes oxidantes suaves. En el proceso Stretford, la corriente de gas es primero lavada en una solución alcalina que contiene vanadatos disueltos y ácidos disulfónicos de antraquinona, fijando el sulfuro de hidrógeno. El líquido de la etapa de lavado pasa luego a un tanque de reacción, donde prácticamente todo el sulfuro de hidrógeno es convertido a azufre elemental. La etapa de oxidación separa el azufre de la solución, para su vuelta a la etapa de lavado. El azufre se separa por flotación como una espuma, y su recuperación ulterior produce una forma vendible. El azufre se recupera normalmente de la lechada en forma fundida por decantación a presión, frecuentemente con filtración previa. El proceso Stretford a base de vanadio puede conseguir una eficacia de eliminación del 99,9 %, y el proceso es tolerante a caudales fluctuantes. Sin embargo, el uso de vanadio puede tener implicaciones ambientales indeseables, por lo que se han desarrollado otros procesos, que utilizan catalizadores atóxicos a base de hierro.

3.8 Compuestos fosforados

El Anexo I de la directiva de IPPC no da ejemplos para explicar el término "hidrocarburos fosforados". Se trata de un grupo especializado de productos que tienen su mayor importancia en insecticidas agrícolas. El sector puede incluir [EC DGXI, 1992 #23]:

- Fosforoditioato de dietilo (utilizado en Phosalone)
- Fosforocloriditioato de dietilo (usado en Demeton, Phoxim, Parathion)
- Fosforoditioato hidrogenado de dimetilo (usado en Malathion)
- Fosforotioato hidrogenado de dimetilo (usado en Ometoate).

Es posible que ninguna sustancia de este sector tenga una producción superior al umbral nominal de 100 kt/año para LVOC.

3.9 Compuestos organometálicos

El anexo que de la directiva IPPC no da ejemplos para explicar el término "compuestos organometálicos", y tampoco el Taller de París [CITEPA, 1997 #47] se pronunció sobre el término.

La información limitada existente sobre los compuestos organometálicos sugiere que muchos se producen por debajo de la capacidad de producción anual de 100 Kt/año que ha sido nominalmente elegida para definir los LVOC.

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE PLOMO, LITIO Y MAGNESIO.

Aunque la producción de cada compuesto comporta un enfoque particular, hay una serie de aspectos comunes en los procesos de producción de compuestos organometálicos de plomo, litio y magnesio, a saber [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- Las reacciones son fuertemente exotérmicas y requieren control para evitar la ventilación de emergencia del contenido del reactor.
- Las reacciones son sensibles a la presencia de oxígeno atmosférico y humedad, que puede comprometer la calidad del producto y, en algunos casos, puede dar ocasión a reacciones pirofóricas.
- Los disolventes orgánicos son utilizados ampliamente debido al gran potencial del agua para afectar negativamente las reacciones.
- La presencia de contaminantes tanto orgánicos como metálicos en las corrientes residuales, y
- Un gran número de reacciones secundarias que pueden reducir los rendimientos de reacción y aumentar la complejidad de los residuos.

Además de estas cuestiones generales, la producción de cada tipo de compuesto da origen a diversas cuestiones específicas.

Hay todavía un mercado limitado para los **alquilos de plomo**, en particular fuera de Europa, pero está en constante declive. Todos los procesos existentes están basados en la reacción discontinua de una aleación de plomo / sodio con cloruro de etilo o metilo. Los aspectos principales a considerar en este tipo de la reacción son los siguientes [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- El tetrametilplomo (TML), aunque no el tetraetilplomo (TEL), es inestable en forma aislada, por lo que se fabrica, almacena y vende en una mezcla 80:20 con tolueno.
- Durante el proceso debe usarse un exceso grande de plomo, con la consecuencia de que hasta el 75 % del plomo no se incorpora en el producto y debe ser recuperado. Otros reactivos, (ej. cloruros de alquilo) se utilizan también en exceso y deben ser recuperados.
- La reacción se realiza por lo general a presión para asegurar que el reactivo de cloruro de alquilo normalmente gaseoso esté presente en el recipiente de reacción en forma líquida.
- El TEL puede ser retirado de las corrientes de gas mediante absorbedores de columna rellena a base de aceites minerales. El TEL es recuperado del aceite mediante separación al vacío con aporte de calor.
- Las aguas residuales son sometidas normalmente a un ajuste de pH seguido de sedimentación para eliminar los compuestos inorgánicos de plomo. Los lodos ricos en plomo pueden ser recogidos y enviados a recuperación. Los compuestos organometálicos de plomo solubles pueden eliminarse por reducción con borohidruro sódico o zinc. Alternativamente, puede usarse precipitación química seguida de adsorción y tratamiento con ozono.

La Tabla 3.19 resume algunas de las principales unidades de proceso y fuentes de emisiones de la reacción.

Unidad	Actividad	Principales emisiones
Reactor (autoclave)	Los reactivos se cargan con el catalizador en el reactor, donde se calientan a reflujo a la presión y temperatura deseadas (normalmente 6 bares para TEL y 24 bares para TML, y unos 65 °C para ambos).	Hidrocarburos y cloruro de alquilo del reflujo. Exceso de cloruro de alquilo al terminar la reacción.
Alambique discontinuo (reactor)	La masa de reacción del autoclave se transfiere a un alambique discontinuo precargado con agua. El TML/TEL se destila mediante inyección directa de vapor y se recoge en un recipiente de separación.	El cloruro de alquilo restante es expulsado al calentarse el alambique discontinuo. Residuos del alambique (principalmente plomo, cloruro sódico, hidróxido sódico y cloruro de alquilo).
Separación de fases	El agua y las impurezas restantes son eliminadas del TML/TEL por separación de fases.	Plomo y otras impurezas en corriente acuosa.
Mezcla	El TML/TEL se mezcla con una serie de materias para formar el producto final.	Dibromo y dicloroetano del proceso de mezcla.
Fosos de recogida	Los efluentes de las diversas etapas del proceso son enviados a los fosos de recogida para la recuperación del plomo.	Vapores de TEL/TML.

Tabla 3.19: Unidades de proceso y emisiones principales en la producción de compuestos de plomo [Environment Agency (E&W), 1999 #6]

El **alquilo de litio** más importante es el n-butil litio, que se utiliza extensamente como un iniciador en reacciones de polimerización. Toda la producción comercial de n-butil litio está basada en la reacción del litio metálico con el cloruro de n-butilo. Los elementos más importantes en su producción son [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- Algunos reactivos y el producto son pirofóricos y también reaccionan exotérmicamente con agua para formar gas butano. El proceso por lo tanto se realiza en el seno de un disolvente de hidrocarburo que excluye la humedad y el aire. Los principales disolventes usados son pentano, hexano y ciclohexano.
- Se utilizan grandes cantidades de gases inertes (nitrógeno y argón) en partes del proceso, que arrastran compuestos volátiles.
- Las ventilaciones están dotadas de borboteadores de aceite para evitar la entrada de aire o humedad en el proceso. El aceite de estos borboteadores puede ser volatilizado y emitido a la atmósfera.
- El litio metálico es caro, y por lo tanto se presta una atención considerable a su recuperación durante el proceso, así como del tratamiento subsiguiente de las aguas residuales.

La Tabla 3.20 resume los principales pasos de proceso, puntos de emisión y sustancias emitidas.

Unidad	Actividad	Principales emisiones
Reactor	Se funden lingotes de litio en aceite mineral a 180 - 190 °C, y luego se enfrían para formar litio "limpio" finamente dividido. Se drena el aceite mineral del reactor y se agrega un disolvente de hidrocarburo para lavar el litio. El mismo también se drena del reactor para formar una dispersión de litio.	Aceite mineral drenado del reactor y lavado de hidrocarburo contaminado con litio. Emisiones de disolvente de hidrocarburo a la atmósfera.
Reactor	La dispersión de litio se carga en el reactor y se agrega cloruro de butilo a velocidad constante.	Hidrógeno. Emisiones de disolvente de hidrocarburo.
Filtración	La masa de reacción se filtra dos veces. El filtrado resultante es el producto.	Torta de filtro para recuperación.

Tabla 3.20: Principales pasos de proceso en la producción de n-butil litio.
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Los **compuestos organometálicos de magnesio** se utilizan ampliamente como reactivos de Grignard. Se ha desarrollado una amplia variedad de reacciones para producir compuestos específicos, pero normalmente consisten en el desplazamiento de un halógeno por el magnesio del grupo orgánico deseado. El elemento más importante de la producción de compuestos organometálicos de magnesio es que siempre se fabrican y utilizan sumergidos en un solvente orgánico, típicamente éteres (ej. tetrahidrofurano), que ofrecen una buena solubilidad. Aunque puede usarse una amplia variedad de reacciones distintas, una reacción típica puede consistir en las unidades de proceso, actividades y emisiones detalladas en la Tabla 3.21.

Unidad	Actividad	Principales emisiones
Reactor	Se carga disolvente y magnesio metal en el reactor antes de la adición controlada de un organohaluro.	Emisiones de haluro de alquilo y disolvente a la atmósfera.
Reactor	La masa de reacción se transfiere a otro reactor para la adición de un segundo compuesto orgánico.	Emisiones de disolvente a la atmósfera.
Destilación	Recuperación del disolvente.	Emisiones de disolvente a la atmósfera. Fondos de columna de destilación.
Separación de fases	La masa de reacción se acidifica, con el resultado de que las sales de magnesio pasan a la fase acuosa. El producto se concentra en la fase orgánica.	Fase acuosa para tratamiento de efluentes.

Tabla 3.21: Producción de compuestos organometálicos de magnesio
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTAÑO

En 1989 se reportó [EC DGXI, 1994 #24] que sólo seis empresas en Europa produjeron compuestos de dibutilestaño, y la capacidad de producción más elevada era de tan solo 4,4 Kt/año (en Ciba Geigy AG Hessen, Alemania). Las presiones ambientales sobre el uso de productos organometálicos de estaño ha sido tan grande en el periodo transcurrido desde entonces que la producción europea actual es probablemente aún menor. La producción se realiza predominantemente en plantas discontinuas multiuso, y es poco probable que los productos cumplan los criterios para su clasificación como LVOC.

4 EMISIONES GENÉRICAS

Los niveles de consumos y emisiones son muy específicos de cada proceso, por lo que son difíciles de definir y cuantificar a menos que el proceso haya sido objeto de un intercambio de información detallado. En la Tabla II-5 de [EC DGXI, 1992 #23] se dan algunas estimaciones de emisiones de la industria química orgánica, pero esta información es breve y algo anticuada.

Las emisiones de proceso normalmente tienen causas muy específicas, las más importantes son [InfoMil, 2000 #83]:

- Las materias primas pueden contener contaminantes que pasan por el proceso sin modificación y salen con las aguas o gases residuales (ej. el proceso de MDI tiene emisiones derivadas de la presencia de fenol (en la alimentación de anilina) y metanol (en la alimentación de formaldehído))
- El proceso puede utilizar el aire como oxidante y esto crea un gas residual (consistente principalmente en nitrógeno) que requiere ventilación a la atmósfera (ej. oxiclорación en el proceso de EDC, oxidación de metanol en el proceso de formaldehído, y oxidación de tolueno en el proceso de fenol).
- Las reacciones de proceso pueden dar agua que se mezcla con el producto (ej. producción de formaldehído) y requiere separación (ej. como en la producción de MDI o EDC)
- Pueden formarse subproductos por las reacciones de proceso o reacciones secundarias no deseadas. Los subproductos deben ser separados de los productos deseados, y pueden ser utilizados a menudo como materia prima (ej. en crackers de olefinas bajas) o como combustible.
- Puede que se introduzcan agentes auxiliares en el proceso y no sean totalmente recuperados (ej. disolventes).
- Material de partida sin reaccionar que no pueda ser económicamente recuperado o reutilizado.

El carácter y la escala de las emisiones son muy variables, pero a menudo están estrechamente relacionados con la edad de la planta. Las emisiones dependerán también de factores tales como: composición de las materias primas; gama de productos; naturaleza de los productos intermedios; uso de materias auxiliares; condiciones de proceso; grado de prevención de emisiones en el proceso y tipo de tratamiento de postproducción (end of pipe).

Las corrientes residuales de cada proceso variarán también con el tiempo, según el escenario operativo. Las posibles fuentes de emisión de residuos deben por tanto tenerse en consideración durante:

- El funcionamiento rutinario (es decir, emisiones esperadas en un funcionamiento estable)
- Operaciones no rutinarias (ej. arranque, parada, mantenimiento, desmantelamiento), y
- Emergencias (ej. fuegos, explosión).

No obstante, los procesos de LVOC utilizan muchas actividades comunes, por lo que es posible considerar de un modo genérico donde pueden producirse corrientes residuales y lo que tales corrientes puedan contener. Las siguientes listas de corrientes residuales no son exhaustivas, ni todas las corrientes ocurrirán en cada proceso, pero este capítulo proporciona una lista de posibles fuentes de emisión y componentes que permite a los reguladores poder evaluar un proceso para obtener información específica. Puede encontrarse más información genérica en el BREF horizontal sobre Tratamiento de Aguas y Gases Residuales (WWWG) [EIPPCB, Draft #48].

4.1 Contaminantes atmosféricos

El Taller de París [CITEPA, 1997 #47] consideró que los aspectos de contaminación atmosférica de un proceso eran distintos para:

- Procesos discontinuos en solución acuosa
- Procesos discontinuos en sistemas de disolventes
- Procesos continuos en solución acuosa
- Procesos continuos en sistemas de disolventes
- Reacciones continuas en fase gas.

Aunque los procesos discontinuos no suelen ser aplicables a LVOC, las otras categorías se utilizan ampliamente en el sector.

4.1.1 Fuentes de emisiones

En el Capítulo 2, el BREF introducía la idea de un proceso genérico para la producción de LVOC. Las partes que componen este proceso genérico proporcionan una estructura útil para identificar las fuentes potenciales de emisiones a la atmósfera, algunas de las cuales se detallan a continuación.

Suministro y preparación de materias primas

- Ventilaciones de las columnas de destilación y separación para la eliminación de impurezas en las materias primas.
- Ventilaciones en los recipientes de premezcla (COV, partículas).

Síntesis

- Ventilaciones discretas del equipo de reacción (ej. purgas, ventilaciones de compuestos inertes de condensadores, recipientes de descompresión, lavadores de proceso).
- Ventilaciones asociadas con la preparación y regeneración de catalizadores (que contienen COV, COx, NOx, SOx).
- Dispositivos de alivio para mantener un funcionamiento seguro (ej. válvulas de alivio de presión, discos de estallido).

Separación y refino de productos

- Ventilaciones de equipos de separación (ej. columnas de destilación, columnas de separación, cristalizadores, condensadores).
- Partículas del secado y la manipulación de sólidos.
- COx y COV de la regeneración de lechos de purificación.
- Regeneración de disolventes.

Almacenaje y manipulación de productos

Puede encontrarse información detallada sobre fuentes de emisiones en el BREF sobre Almacenaje [EIPPCB, Draft #49], pero en términos generales las emisiones pueden derivarse de:

- Pérdidas de tanques por desplazamiento durante el llenado y respiración durante cambios en la temperatura ambiente (principalmente COV, con velocidad de pérdida dependiente de la presión de vapor).
- Carga / descarga de cisternas y recipientes (cisternas de camiones, trenes y barcos).
- Gases de protección en los tanques de almacenaje.
- Pérdidas de partículas de transportadores.
- Pérdidas por evaporación de vertidos.

Eliminación de emisiones

- Las unidades de combustión de gases residuales (ej. antorchas, incineradores) pueden producir contaminantes secundarios que no existían en la corriente residual original (ej. dioxinas, partículas), así como gases de combustión.
- La separación de aguas residuales (con aire o vapor) transfiere los compuestos orgánicos disueltos a la fase gaseosa.
- COV de sistemas de recogida de aguas residuales (ej. desagües, equilibrado de tanques).
- COV de instalaciones de tratamiento de aguas residuales (ej. vaporización de COV en unidades de tratamiento biológico).
- COV y partículas del almacenaje y tratamiento de residuos sólidos.

Energía / servicios

- Se hace amplio uso de unidades de combustión para producir vapor, calor y electricidad (ej. calentadores de proceso, hornos). Esto produce los gases de combustión habituales (ej. COx, NOx, SO₂, partículas) y otros contaminantes (ej. gases ácidos, dioxinas) si los residuos se queman.

Infraestructura

- Pérdidas fugitivas (sobre todo COV) del equipo (ej. compresores, bombas) y accesorios (ej. bridas, válvulas).
- Agua de refrigeración contaminada con las corrientes de proceso (ej. por fugas del equipo) que pasan por las torres de refrigeración.
- La ventilación de la zona de trabajo es principalmente una cuestión de salud y seguridad. Aunque las concentraciones de contaminantes sean muy bajas en el aire de ventilación, puede haber emisiones significativas en peso a la atmósfera debido a los elevados volúmenes de aire implicados.
- Analizadores y tomas de muestreo.
- Evacuación y limpieza del equipo en preparación para acceso (ej. mantenimiento).

Sistemas de gestión

Las insuficiencias de los sistemas de gestión o la falta de respeto de los procedimientos por parte de los operarios pueden ser fuente de perturbaciones del proceso o de incidentes, con las posibles emisiones subsiguientes.

4.1.2 Tipos de contaminantes

La principal categoría de contaminantes atmosféricos de la producción de LVOC son los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), pero también puede haber emisiones significativas de partículas, gases ácidos y gases de combustión.

4.1.2.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

Las emisiones de COV son un tema de considerable preocupación ambiental, dado que algunos de ellos tienen considerable Potencial de Generación de Ozono Fotoquímico (POCP), Potencial Destructivo del Ozono (ODP), Potencial de Calentamiento Global (GWP), toxicidad, carcinogenicidad y molestias locales por olor. La prevención de las emisiones de COV es por lo tanto una de las cuestiones más importantes que afronta la operación de procesos de LVOC.

El término COV cubre un grupo diverso de sustancias e incluye todos los compuestos orgánicos emitidos a la atmósfera en fase gas, tanto hidrocarburos como hidrocarburos sustituidos. Sus propiedades, y de ahí la necesidad de su control, varían enormemente, por lo que se han desarrollado sistemas para clasificar los COV según su nocividad.

El sistema de clasificación alemán TA-Luft es utilizado por varios Estados Miembros como base para permisos y la legislación o directrices de ámbito nacional. Es también la base para un sistema desarrollado en el Reino Unido [Environment Agency (E&W), 1995 #14] que identifica tres clases de COV y requiere un nivel proporcional de prevención y control para cada clase. Las tres clases son:

- Compuestos extremadamente peligrosos para la salud, como benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano.
- Compuestos de clase A, que pueden causar un daño significativo al medio ambiente (ej. acetaldehído, anilina, cloruro de bencilo)
- Compuestos de clase B, que tienen un menor impacto ambiental.

Los COV podrían definirse como sustancias con una presión de vapor superior a 0,3 kPa a 20 °C (que está cerca de la definición estadounidense para los límites de aplicación sistemática de Programas de Detección y Reparación de Fugas de Gases (LDAR). Este límite fue establecido por la USEPA basándose en dos hechos:

- Las emisiones de los productos más pesados por fugas son normalmente muy bajas y pueden ser detectadas visualmente.
- El método del olfato no es adecuado para los productos más pesados.

Algunos COV pueden ser también muy olorosos, por ejemplo aldehídos, mercaptanos, aminas y otros compuestos que contienen azufre. Esto puede requerir una severidad adicional en las medidas de prevención (ej. equipos de alta integridad para reducir las emisiones fugitivas) y la eliminación de pérdidas.

Los COV provienen típicamente de: ventilaciones de proceso; almacenaje y transferencia de líquidos y gases; fuentes fugitivas y ventilaciones intermitentes. Las pérdidas son mayores cuando la materia de partida o la corriente de proceso es un gas; en estos casos las pérdidas de COV pueden exceder el 2 % de la producción total [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Las fuentes puntuales de COV han sido bien controladas durante los años recientes, por lo que las emisiones fugitivas (de bombas, válvulas, tanques, etc.) se han convertido en la fuente principal de emisiones de COV de muchas plantas.

Algunos procesos unitarios (ej. hidroformilación, cloración, deshidrogenación, condensación, oxícloración, hidrocloración) tienen reactores con factores de emisión de COV grandes, pero sus elevados valores caloríficos por lo general los hacen adecuados para su eliminación en dispositivos de combustión. Se reporta que otros procesos unitarios (ej. aminación, amonólisis, hendidura, esterificación, fluoración, hidratación, neutralización, oligomerización, fosgenación, pirólisis, sulfurización) no tienen ventilaciones de reactor (y por lo tanto emisiones de COV), pero pueden producir emisiones de COV significativas en las unidades de destilación subsiguientes [USEPA, 1993 #33].

4.1.2.2 Partículas

En general, las emisiones de partículas no suelen ser un problema importante en la producción de LVOC, aunque pueden derivarse de actividades como:

- El acondicionamiento de materias primas sólidas.
- El secado de productos sólidos.
- La regeneración de catalizadores.
- La manipulación de residuos.

4.1.2.3 Gases de combustión

Los gases de combustión pueden originarse en fuentes primarias como hornos de proceso, calderas de vapor, turbinas y motores, pero también en la eliminación de contaminantes (ej. incineradores y antorchas). Mientras que los hornos de proceso están por lo general dedicados a un proceso, las plantas de producción de vapor y electricidad suelen servir a todo un complejo químico, y sus emisiones no pueden ser asignadas fácilmente a un proceso.

Las unidades de combustión generarán emisiones a la atmósfera que están relacionadas con las condiciones de combustión (ej. CO_2 , H_2O , NO_x , C_xH_y , CO , hollín) y la composición del combustible (ej. SO_2 , NO_x de combustible, metales, hollín) [InfoMil, 2000 #83].

Los combustibles gaseosos comunes en el sector de LVOC son gas natural y fracciones gaseosas de bajo punto de ebullición de los procesos (ej. hidrógeno, hidrocarburos de C_1 - C_4). En general, los combustibles gaseosos se queman limpiamente y producen las emisiones más bajas. Los combustibles gaseosos son normalmente bajos en azufre y tienen un contenido bajo de nitrógeno combinado, por lo que las emisiones de SO_x y de NO_x de la combustión de gases son relativamente bajas. Las emisiones pueden verse aumentadas por el precalentamiento del aire (mayores emisiones de NO_x térmico) y la presencia de compuestos de azufre o nitrógeno en el combustible (pueden causar emisiones de NO_x y SO_2 derivadas del combustible). Las temperaturas altas en los "hornos de proceso de alta temperatura" pueden aumentar también las emisiones de NO_x térmico.

Los combustibles líquidos pueden ser utilizados ocasionalmente en la industria de LVOC. Los combustibles líquidos comunes son fracciones residuales de alto punto de ebullición del proceso, así como gasóleo o fuel-oil industrial. Las emisiones dependen principalmente de la concentración de impurezas en el combustible. En particular, los combustibles líquidos "pesados" pueden causar emisiones de polvo y metales pesados (debido a su contenido de cenizas), emisiones de NO_x y SO_2 (debido al contenido de nitrógeno y azufre) y tienen un mayor potencial de formación de hollín.

4.1.2.4 Gases ácidos

Principalmente cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno formados como subproductos durante reacciones de halogenación. Potencialmente también emisiones de agentes halogenantes (ej. cloro, bromo).

4.1.2.5 Dioxinas

Pueden generarse dibenzodioxinas policloradas (dioxinas), dibenzofuranos policlorados (furanos) y bifenilos policlorados (PCB) como contaminantes de ciertos procesos de producción que utilizan cloro. También pueden emitirse dioxinas de incineradores que tratan un material de partida clorado o no clorado, si se emplean condiciones operativas inadecuadas.

4.2 Contaminantes del agua

El Taller de París [CITEPA, 1997 #47] consideró que los aspectos de contaminación del agua eran distintos para:

- Procesos no acuosos.
- Procesos con contacto con agua de proceso, como vapor, diluyente o absorbente.
- Procesos con un sistema de reacción en fase líquida.
- Procesos discontinuos en los que se utiliza agua para operaciones de limpieza.

Todos los procesos, excepto los discontinuos, suelen utilizarse en la producción de LVOC.

4.2.1 Fuentes de emisiones

Otra vez, el proceso de LVOC genérico proporciona una estructura útil para identificar la fuente de emisiones de agua. Para todas las fuentes, la atención no debería ser sólo prestada a corrientes de aguas residuales que entran en aguas superficiales (ríos, lagos, mares), sino también descargas al agua subterránea – directamente o indirectamente (vía la contaminación de suelo). Las fuentes pueden incluir:

Suministro y preparación de materias prima

- Reboses de tanques de almacenaje.
- Recipientes de mezcla (ej. reboses, lavado).

Síntesis

- Se agrega agua (como disolvente o portador de reactivos).
- Se forma agua de reacción en el proceso (ej. una reacción de condensación).
- Hay agua presente en la materia prima.
- Purgas y sangrados del proceso (especialmente de "licores madre").
- Enfriamiento de corrientes de vapores orgánicos.

Separación y refinado de productos

- Se utiliza agua para el lavado de productos y recoge trazas de productos / residuos.
- Agentes de neutralización consumidos (ácidos o bases).
- Regeneración de resinas de intercambio iónico.
- Recuperación de disolventes.

Almacenaje y manipulación de productos

Puede encontrarse información detallada sobre fuentes de emisiones en el BREF sobre Almacenaje [EIPPCB, Borrador #49], pero en términos generales pueden producirse emisiones de:

- Rebose de tanques
- Vertidos durante carga / descarga
- Fugas de los sistemas de tanques y conducciones
- Vertidos de bidones y contenedores intermedios para el transporte de productos a granel (IBC).

Eliminación de emisiones

- Los efluentes pueden utilizar agentes neutralizantes (ácidos o bases).
- Sistemas de eliminación de emisiones atmosféricas (ej. licor de lavador consumido).
- Deshidratación de lodos.
- Purga de agua de bidones herméticos y bidones de extracción.

Energía / servicios

- Contaminación por hidrocarburos de los sistemas de agua de refrigeración (ej. por fugas del equipo).
- Purgas del agua de alimentación de calderas (que contiene inhibidores de corrosión, biocidas e incrustaciones)
- Purgas de la planta de desmineralización de agua.
- Purga del sistema de refrigeración.
- Vapor condensado contaminado por materias primas, productos o residuos (ej. de fugas del equipo).

Infraestructura

- Operaciones de limpieza (lavado de recipientes, conducciones y otros equipos para facilitar acceso, por ejemplo para mantenimiento).
- Agua contra incendios.
- Escorrentías de agua de lluvia de los tejados y superficies duras.
- Fuentes difusas (ej. fugas, vertidos del equipo de proceso).
- Aceite de equipo mecánicos (compresores, etc.)
- Contaminación de condensados de eyectores de vapor utilizados para crear vacío.
- Prensaestopas en bombas de vacío.
- Condensados de vapor en líneas de conducciones.
- Efluentes generales del centro de producción, de oficinas, cantinas, laboratorios y talleres.
- Cortinas de agua para contención de hidrocarburos o adsorción de gases ácidos.

Sistemas de gestión

Pueden producirse emisiones de perturbaciones en el proceso o incidentes que son atribuibles a sistemas de gestión inadecuados o al incumplimiento de los procedimientos por parte de los operarios.

4.2.2 Tipos de contaminantes

La naturaleza de los contaminantes en los efluentes es muy específica del proceso, pero hay varias características genéricas de los efluentes que se dan en los procesos de LVOC:

- Mezclas de aceite / compuestos orgánicos en agua. Los aceites se utilizan tan ampliamente en los procesos que suponen un alto riesgo de contaminación de efluentes. Otros contaminantes orgánicos pueden proceder de materias primas, subproductos y del uso de disolventes. Pueden aparecer en forma de emulsión o como una fase separada.
- Compuestos orgánicos biodegradables (normalmente medidos como DBO).
- Compuestos orgánicos recalcitrantes que no pueden ser enviados a degradación biológica convencional. Pueden medirse mediante ensayos como Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (TOC), Halógenos Orgánicos Adsorbibles (AOX) o Halógenos Orgánicos Extraíbles (EOX).
- Compuestos orgánicos volátiles.
- Metales pesados, derivados del uso de catalizadores.
- Compuestos de nitrógeno ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$) y fosfatos – cuando se utilicen en el proceso.
- Efluentes ácidos / alcalinos.
- Sólidos en suspensión.
- Calor.

4.3 Residuos

4.3.1 Fuentes de emisiones

Los residuos son muy específicos de cada proceso, pero los contaminantes claves en los residuos pueden derivarse de: el conocimiento del proceso; los materiales de construcción; los mecanismos de corrosión / erosión y los materiales relacionados con el mantenimiento. En términos genéricos, los residuos pueden incluir:

Suministro y preparación de materias primas

- Materias primas fuera de especificación.

Síntesis

- Catalizador consumido y soportes de catalizador. Los catalizadores pueden consumirse debido a desactivación química, degradación física o ensuciamiento. La composición de los catalizadores varía enormemente y está a menudo sujeta a un alto nivel de confidencialidad. Muchos están basados en metales caros, exóticos, y esto aconseja su recuperación (in situ o externamente).
- Residuos por parada (ej. residuos orgánicos).
- Productos de corrosión y erosión dentro de equipo (ej. óxidos de hierro y otros metales).

Separación y refinado de productos

- Medios de purificación consumidos. Se utiliza una gran variedad de medios para eliminar impurezas como agua o productos secundarios no deseados (ej. carbón activado, tamices moleculares, medios de filtración, desecantes, resinas de intercambio iónico).
- Subproductos no deseados.
- Residuos de proceso (ej. residuos orgánicos pesados de columnas de destilación (ej. alquitranes y ceras), lodos en recipientes). Pueden tener el valor como subproducto, material de alimentación para otro proceso o como combustible.
- Reactivos consumidos (ej. disolventes orgánicos. Pueden tener valor para recuperación o reutilización, o para ser usados como combustible y aprovechar su valor calorífico).
- Productos fuera de especificación

Almacenaje y manipulación de productos

Puede encontrarse información detallada sobre fuentes de emisiones en el BREF sobre Almacenaje [EIPPCB, Draft #49], pero en términos generales pueden producirse emisiones de:

- Envases de residuos (ej. bidones consumidos, sacos).
- Polimerización de los productos en tanques.

Eliminación de emisiones

- Adsorbentes usados para limpieza de vertidos.
- Sólidos producidos en la eliminación de contaminantes atmosféricos (ej. polvo de precipitadores electrostáticos, filtros de manga).
- Sólidos producidos en la eliminación de contaminantes del agua (ej. sólidos de catalizadores sedimentados de aguas residuales, tortas de filtros).

Energía / servicios

- Cenizas / hollín de hornos, calentadores y otros equipos de combustión.

Infraestructura

- Desmantelamiento de equipos de la planta.
- Materiales de construcción (ej. metal, cemento, aislantes).
- Residuos generales de oficinas, cantinas y laboratorios.
- Agentes de limpieza consumidos (ej. ácido fosfórico).
- Aceites consumidos (lubricación, hidráulico, etc.).
- Líquidos de transferencia de calor consumidos.

Sistemas de gestión

Pueden producirse emisiones de perturbaciones en el proceso o incidentes que son atribuibles a sistemas de gestión inadecuados o al incumplimiento de los procedimientos por parte de los operarios.

4.3.2 Tipos de contaminantes

La forma de los residuos puede variar desde elementos sólidos sueltos a lodos muy líquidos con un contenido considerable de agua. La naturaleza de los residuos depende mucho del proceso. Los residuos pueden ser peligrosos debido a la presencia de sustancias orgánicas tóxicas o metales pesados.

4.4 Factores que influyen en el consumo y las emisiones

Algunos de los datos de emisiones y consumos en este BREF muestran rangos de variación considerables, y esto hace que la comparación del comportamiento de las plantas sea muy difícil. La mayor parte de esta variabilidad se explica por la influencia de una serie de factores. La comprensión de estos factores es importante para interpretar los datos de emisiones y consumos de los procesos de LVOC, por lo que a continuación se incluyen unas breves explicaciones [CEFIC, 2000 #110].

4.4.1 Definición de límites de una planta y grado de integración

Las plantas se describen por lo general como compuestas por equipos y unidades de proceso que se encuentran "DLB" (dentro de los límites de baterías) y "FLB" (fuera de los límites de baterías). Estas definiciones no son rigurosas y pueden depender de la naturaleza global de la instalación total dentro de la cual se ubica la planta.

En algunos centros, las actividades de producción pueden estar directamente asociadas con el proceso estudiado, pero en otros centros las mismas actividades pueden realizarse en instalaciones separadas (es decir, físicamente remotas y / o operadas por otra empresa).

Los procesos de LVOC requieren normalmente los servicios principales (vapor, electricidad y agua de refrigeración) y una previsión para el tratamiento de aguas y gases residuales. Sólo en un número reducido de casos las plantas de LVOC son unidades totalmente independientes y separadas con servicios específicos. Lo más frecuente es que las plantas de LVOC sean parte de una refinería o complejo petroquímico integrado, en el que los servicios comunes son proporcionados por instalaciones centrales (ej. instalación eléctrica, planta de generación de vapor, tratamiento de aguas residuales e instalaciones de combustión en antorcha).

La integración con otras unidades permite también la recuperación y utilización de determinadas corrientes residuales de bajo valor o potencial para su recuperación o utilización, o procesarse en productos vendibles, eliminando así la necesidad de desecho.

4.4.2 Definición de base de emisiones

A pesar de la exigencia frecuente que tienen los productores de proporcionar cifras de emisiones a las autoridades pertinentes, no hay ninguna base estándar que sirva de referencia para su indicación. Las cifras pueden ser emisiones reales o sólo niveles típicos. Análogamente, las cifras pueden o no incluir las emisiones de episodios como perturbaciones importantes de la planta, emisiones de la emergencia, revisiones y reparaciones, arranques y paradas. Otras inconsistencias a la hora de informar provienen de si los residuos son posteriormente reciclados o tratados posteriormente por el mismo productor o por un tercero, o si los residuos son considerados como "peligrosos" o "no peligrosos" por las definiciones locales.

4.4.3 Técnica de medición

La ausencia de métodos estandarizados para medir y reportar las emisiones dificulta la comparación directa. Muchos componentes son difíciles de medir y con frecuencia se reportan por referencia a un método de cálculo que puede estar basado en información empírica, o de un modelo o diseño. Por ejemplo, las emisiones no canalizadas (fugitivas) pueden reportarse sobre la base de medidas directas o estimaciones basadas en una técnica que cuente el número de fuentes puntuales de emisión (bridas, válvulas, bombas etc.) y aplique factores de emisión estándar relativos al fluido contenido. Del mismo

modo, la combustión de hidrocarburos en una antorcha puede no ser eficaz al 100 %, pero no existe un modo práctico de determinar el nivel de hidrocarburos sin quemar. El uso de distintas metodologías de medición e información puede dar niveles de emisiones aparentes muy distintos para actividades similares.

4.4.4 Definición de residuo

La definición de lo que constituye un "residuo" puede tener un efecto significativo sobre las emisiones reportadas y las comparaciones subsiguientes entre plantas. Por ejemplo, en algunas instalaciones el agua de lluvia es clasificada como residuo porque pasa por la misma instalación de tratamiento que el agua residual de proceso. La generación y desecho de residuos sólidos son particularmente complejos, ya que se requiere que muchas empresas faciliten información completa sobre: residuos especiales, otros residuos peligrosos, catalizadores y desecantes consumidos, chatarra metálica, materiales de envasado y embalaje, basura general, materiales de desecho de oficinas y comedores. En otras partes, las exigencias de información son tales que sólo algunas de estas categorías de residuos son medidas y controladas. En algunos casos, el catalizador consumido va a recuperación de metales preciosos o regeneración externa, y no a desecho, y es difícil de evaluar. De la misma manera, los complejos muy integrados puede parecer que tienen menos residuos, ya que tienen más oportunidades de convertir las corrientes de residuales en productos.

4.4.5 Ubicación de la planta

La ubicación de la planta puede tener influencia sobre el diagrama de flujo del proceso y, por consiguiente, en la naturaleza y la cantidad de emisiones. Normalmente es resultado de consideraciones o restricciones ambientales locales, así como de los efectos ambientales sobre otros medios. Por ejemplo, una planta en una ubicación costera puede utilizar agua de mar para la refrigeración del proceso en un sistema de paso único (sin reciclaje), afectando enormemente el volumen específico de agua residual de la unidad. Una planta de este tipo puede ser también capaz de separar los compuestos de azufre, que deben ser eliminados del proceso, y convertirlos a sulfato, utilizando una oxidación por aire húmedo, o un proceso de neutralización con ácido. El efluente acuoso resultante puede ser aceptable para su descarga al entorno marítimo, pero las plantas situadas junto a cursos hídricos interiores deberán incinerar la corriente concentrada de azufre. Las emisiones de dióxido de azufre en el primer caso son cero, mientras que en el segundo todo el azufre contenido se emite como SO_2 .

5 TÉCNICAS GENÉRICAS A CONSIDERAR EN LA DETERMINACIÓN DE LAS MTD

Este capítulo del BREF normalmente proporciona un catálogo de técnicas que pueden usarse para prevenir y controlar las emisiones del proceso en cuestión, pero esto no es posible a falta de un intercambio de información detallado para todos los procesos de LVOC. En cambio, esta sección proporciona una descripción de técnicas generalmente disponibles y su aplicación a procesos de LVOC. En la lectura de este capítulo, debería también hacerse referencia al BREF horizontal relevante, especialmente el BREF sobre gestión y tratamiento común de gases y aguas residuales, que describe las técnicas que se utilizan en toda la industria química.

En la mayor parte de casos, los procesos consiguen la protección del medio ambiente mediante una combinación de técnicas de desarrollo de proceso, diseño de proceso, diseño de planta, técnicas integradas en proceso y técnicas de postproducción (end of tube). La aplicación de algunas técnicas puede ser más fácil en plantas nuevas, mientras otras técnicas pueden ser adoptadas en plantas existentes. Este capítulo considera por lo tanto técnicas que comportan: sistemas de gestión; técnicas de prevención de contaminación; y técnicas de control de contaminación para emisiones atmosféricas, aguas residuales y residuos sólidos.

5.1 Sistemas de gestión

A fin de minimizar el impacto ambiental de los procesos de LVOC, es necesario apreciar el papel central de sistemas de gestión eficaces. La compra de equipos de tecnología avanzada no garantiza automáticamente un mejor comportamiento ambiental, ya que también es necesario hacerlos funcionar correctamente. Igualmente, las limitaciones de los equipos más antiguos pueden ser a menudo mitigadas mediante una operación diligente. El mejor comportamiento ambiental se consigue por lo general mediante la instalación de la mejor tecnología y su operación en la manera más eficaz y eficiente. Esto es reconocido por la definición de la directiva de IPPC de "técnicas" como *"tanto la tecnología empleada como la forma en la cual la instalación es diseñada, construida, mantenida, operada, y desmantelada"*.

Un Sistema de Gestión Ambiental (EMS) es la parte del sistema de gestión global que incluye la estructura organizativa, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos para el desarrollo, realización, consecución, revisión y monitorización de la política ambiental [InfoMil, 2000 #83]. Los Sistemas de Gestión Ambiental son los más eficaces y eficientes cuando forman parte inherente de la gestión y operación de un proceso. No hay ningún EMS definitivo, ya que la elección de técnicas debe estar adaptada a las circunstancias específicas de cada centro.

Los Sistemas de Gestión Ambiental pueden proporcionar una serie de ventajas, tanto internas como externas, por [InfoMil, 2000 #83]:

- Mejor comprensión de los aspectos ambientales de la empresa
- Mejor base para la toma de decisiones
- Mayor motivación del personal
- Oportunidades adicionales de reducción de costes operativos y mejora de la calidad de los productos
- Mejor comportamiento medioambiental
- Mejora de la imagen de la empresa
- Reducción de la responsabilidad, de los costes de seguros y de los costes de incumplimientos
- Mayor atractivo para empleados, clientes e inversores
- Mejor relación con las autoridades y grupos medioambientales.

Una gestión ambiental eficaz implica un compromiso para una mejora ambiental continua mediante un sistema cíclico de: recogida y análisis de datos; establecimiento de objetivos; fijación de objetivos; medición del progreso y revisión de los objetivos según los resultados. Este enfoque sistemático puede verse ayudado por la adopción de estándares formales de gestión como el Esquema Europeo de Ecogestión y Ecoauditoría (EMAS) [EC, 1993 #41] o ISO 14001.

Las secciones siguientes proporcionan información sobre técnicas de gestión que han mostrado ya ventajas en el comportamiento ambiental de procesos de LVOC. La lista de técnicas no es exhaustiva e incluye muchas prácticas que serán consideradas de sentido común en instalaciones bien gestionadas. Sin embargo, se ha observado que las instalaciones "bien gestionadas" presentan normalmente un buen comportamiento ambiental así como rentabilidad, mientras que lo contrario también suele ser cierto [Environment Agency (E&W), 1988 #5] [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

5.1.1 Compromiso de la dirección

Hay dos pasos implicados en el compromiso de la dirección por alcanzar la excelencia en el comportamiento ambiental. El primer paso es la formulación de una estrategia ambiental sostenible por la máxima dirección de la empresa y, en segundo lugar, el compromiso de esta dirección de seguir la estrategia. Existen muchas estrategias ambientales, pero los compromisos requeridos por la iniciativa de "Cuidado Responsable" del CEFIC[®] iniciativa [CEFIC, 1999 #17] proporcionan un buen marco para la aplicación de técnicas de gestión. Los aspectos claves de esta iniciativa son que:

- Haya un compromiso de ajustarse a la normativa como mínimo y colaborar con las autoridades para desarrollar y poner en práctica medidas donde sea necesario.
- Los empleados y contratistas sean conscientes del compromiso y estén implicados en su consecución.
- Haya un diálogo abierto tanto dentro como fuera de la organización.
- Todos los impactos sobre la salud, seguridad y el medio ambiente de actividades, productos y procesos hayan sido identificados y considerados.

Este compromiso con la mejora ambiental puede ser demostrado a un público más amplio mediante la publicación de informes medioambientales sobre la empresa (o una instalación específica). Tales informes podrían cubrir el cumplimiento de las exigencias legales, los resultados obtenidos frente a los objetivos a alcanzar, y las mejoras previstas.

Algunas compañías no sólo han adoptado compromisos formales de la dirección como el Cuidado Responsable, sino también una visión complementaria y de mayor alcance que interioriza el "pensamiento verde" para potenciar un modo de operación ambiental y sostenible. Esto podría incluir, por ejemplo, estrategias para el uso de fuentes de energía renovables, estudios de eficacia energética y reutilización innovadora de residuos, aguas y gases residuales, tanto dentro como fuera de los límites de los complejos de producción.

5.1.2 Organización y responsabilidad

Es necesario que se impliquen todos los niveles de dirección con el fin de asegurar un buen comportamiento ambiental. Estructuras organizativas claras aseguran que la gestión de las cuestiones ambientales esté totalmente integrada en los sistemas de toma de decisiones de una compañía. El objetivo es engendrar una cultura en los empleados en la que la consideración de los aspectos ambientales sea una parte inherente de los procesos de pensamiento del empleado, exactamente igual que si fuera una cuestión de seguridad o costes.

Esto requiere que todos los empleados entiendan sus obligaciones y responsabilidades con respecto a la protección de medio ambiente. Análogamente, la dirección debe asegurar que los procesos estén suficientemente dotados de personal en términos de número de operarios, su capacidad técnica y su experiencia.

Los procedimientos escritos tienen un papel fundamental en un buen comportamiento ambiental y debería haber procedimientos para todos los aspectos importantes del funcionamiento de la planta. Los procedimientos escritos, por sí mismos, no aseguran un buen comportamiento ambiental, y deben existir sistemas para asegurar que los procedimientos sean comprendidos y cumplidos. Las actividades que hayan mostrado históricamente un mayor riesgo (ej. mala comunicación durante cambios de turno) deberán ser enfocadas con procedimientos más detallados. Los procedimientos deberían estar sujetos a control de calidad y deberían ser revisados periódicamente para reflejar el aprendizaje del funcionamiento de la planta.

Debería haber un procedimiento disciplinario claramente definido para tratar con cualquier acción de negligencia grave por parte de los empleados. Sin embargo, debe equilibrarse frente al deseo de alentar el debate abierto sobre los errores operativos, de modo que los incidentes sean investigados y remediados.

Otras buenas prácticas que pueden ser importantes son:

- Establecer un plan de emergencia para determinar los incidentes potenciales del proceso y servir de guía para dar respuesta al incidente.
- Establecer procedimientos para identificar, dar respuesta y aprender de todas las quejas e incidentes.
- Establecer un punto de contacto claro (o un rango suficiente) para asegurar la "propiedad" total de las cuestiones ambientales.
- Desarrollar objetivos ambientales específicos para la instalación además de los objetivos corporativos.
- Incluir objetivos ambientales en las evaluaciones anuales de la actuación de los empleados.
- Hacer que las consideraciones ambientales sean un punto estándar del orden del día en todas las reuniones.

La eficacia de estos sistemas puede evaluarse monitorizando el comportamiento ambiental general del proceso. Los resultados de la monitorización pueden ser también evaluarse de forma periódica (preferentemente frente a indicadores de comportamiento reconocidos) y formar parte del proceso de evaluación de la gestión.

5.1.3 Formación

Todo el personal implicado en la operación del proceso debería recibir una formación apropiada para asegurar que sea competente para desempeñar sus obligaciones. La formación debería incluir las implicaciones ambientales de su trabajo y los procedimientos para tratar los incidentes. El personal debería estar familiarizado con los requisitos de todos los permisos ambientales y comprender el modo en que sus actividades pueden influir en su cumplimiento. Deberían conservarse archivos de la formación impartida al personal, que deberían revisarse periódicamente para asegurar que reflejen las necesidades del trabajo.

Puede existir también la posibilidad de modos menos formales de formación y transferencia de información a empleados. Por ejemplo, pueden usarse tableros de anuncios, sesiones informativas y publicaciones internas para diseminar datos de comportamiento ambiental. También conviene alentar la participación positiva mediante esquemas de sugerencias que recompensen los enfoques innovadores de las cuestiones ambientales.

5.1.4 Diseño y desarrollo de procesos

Las empresas deberían trabajar conforme a estándares y procedimientos escritos a la hora de modificar las instalaciones existentes o diseñar una nueva planta. Como mínimo, esto debería seguir los requisitos de códigos técnicos nacionales e internacionales para materiales, diseño del equipo y fabricación. Todas las decisiones de diseño o las modificaciones deberían quedar registradas, con el fin de disponer de un registro para auditoría.

La disponibilidad de instalaciones de investigación y desarrollo (I+D) tiene un importante papel en el desarrollo de tecnologías más limpias. La protección del medio ambiente debería ser una característica inherente de los estándares de diseño, ya que las técnicas incorporadas en una etapa de diseño lo más temprana posible son a la vez más eficaces y más baratas. El diseño de proceso inicial debería considerar cómo pueden aplicarse los principios fundamentales (adicción, sustitución, eliminación y redundancia / duplicidad) para procesar materiales, variables de proceso y equipo con el fin de prevenir emisiones [Noyes, 1992 #35]. Por ejemplo, la consideración de "sustitución" en el contexto de las "materias de proceso" puede ofrecer la oportunidad de usar sustancias químicas menos tóxicas. Por otra parte, la duplicidad podría implicar el uso de un segundo termopar para medir una temperatura particularmente crítica. Este tipo de modificaciones de proceso han demostrado que reducen la severidad de las condiciones de funcionamiento, las cantidades de sustancias tóxicas y la complejidad del proceso, además de mejorar el control del proceso.

A pesar de un buen diseño y operación, en todas las plantas se registrarán condiciones de funcionamiento anormales. Dado que las emisiones son por lo general mucho más altas durante condiciones de funcionamiento anormales, es importante reducir al mínimo el número y la duración de tales episodios. Las condiciones de funcionamiento anormales pueden surgir por gran variedad de motivos, por ejemplo: pérdida de suministro de energía; activación de válvulas de seguridad debido a presión alta; perturbaciones en fábricas o sistemas de protección ambiental; u operación incorrecta.

El impacto de las condiciones de funcionamiento anormales puede minimizarse usando el análisis de riesgo para identificar las eventualidades físicas y químicas que podrían ocurrir en todas las partes componentes del proceso (ej. presión alta, temperatura elevada). Si este análisis determina que pueden alcanzarse niveles críticos, deberán elaborarse planes de seguridad. Estos planes pueden consistir en medidas técnicas (ej. válvulas de seguridad) y/o sistemas de gestión (ej. procedimientos de parada). Las medidas técnicas pueden incluir:

- Conexión de válvulas de seguridad a antorchas o recipientes de extracción.
- Previsión de tanques de retención de emergencia en los desagües de aguas residuales para proteger las plantas de tratamiento de aguas residuales de vertidos tóxicos.
- Previsión de contención secundaria en unidades de producción.

El Reino Unido [Environment Agency (E&W), 1999 #6] ha proporcionado también directrices que recomiendan que el diseño de procesos nuevos y existentes debería ser evaluado críticamente para asegurar que se hayan seguido las prácticas siguientes.

- Examen de las implicaciones ambientales de todas las materias primas, productos intermedios y productos.
- Identificación y caracterización de todas las emisiones previstas y potenciales imprevistas.
- Separación de residuos en origen (para facilitar su reutilización y tratamiento).
- Tratamiento de las corrientes residuales en origen (para explotar las corrientes de concentración alta / bajo caudal).
- Disponibilidad de sistemas de contención de vertidos.
- Minimización de pérdidas fugitivas con equipos de alta integridad.
- Disponibilidad de sistemas eficaces de regulación de caudales y cargas.
- Instalación de sistemas de eliminación de refuerzo donde se requiera
- Asignar a los residuos su coste completo de tratamiento y desecho.

El diseño de planta debería considerar también el impacto ambiental del desmantelamiento / desinfección eventual de la unidad, ya que la previsión hace que el procedimiento sea más fácil, limpio y barato. La desinfección plantea riesgos ambientales de contaminación del suelo (y aguas subterráneas) y genera cantidades grandes de residuos sólidos. Las técnicas preventivas son específicas de cada proceso, pero las consideraciones generales pueden encontrarse en [Hicks, 2000 #84]. Estas pueden incluir:

- Evitar estructuras subterráneas.
- Incluir características que faciliten el desmantelamiento físico (ej. puntos de corte, argollas de izado).
- Escoger acabados superficiales que sean fácilmente descontaminables.
- Utilizar una configuración de equipo que reduzca al mínimo los productos químicos atrapados y facilite el desagüe y lavado.
- Diseño de unidades flexibles y autónomas que permitan un cierre por fases.

El enfoque específico de las actividades de Medio Ambiente, Salud y Seguridad en un proyecto de planta de proceso variará de una empresa a otra. El Anexo VII describe un ejemplo específico de Finlandia [Finnish Environment Institute, 1999 #62].

5.1.5 Planificación industrial y logística

Además de considerar las técnicas que se utilizan dentro de un proceso, es también importante considerar las oportunidades más amplias proporcionadas por la interacción entre un proceso y sus alrededores (denominada "Ecología Industrial" [InfoMil, 2000 #83]). Las nuevas plantas ofrecen buenas oportunidades de optimizar el lugar y la logística, aunque la cuestión está más directamente relacionada con la planificación espacial. Son ejemplos de cuestiones a explorar al planificar una nueva planta:

- Distancia respecto a clientes y proveedores (especialmente para componentes tóxicos o peligrosos).
- Integración del calor con empresas o actividades vecinas.
- Reciclaje o reutilización de subproductos o residuos no deseados por empresas vecinas.
- Compartir servicios o instalaciones ambientales (ej. unidades de cogeneración de calor y electricidad, plantas de tratamiento de aguas residuales, planta de oxígeno / nitrógeno).
- Infraestructura (ej. conexiones por tuberías frente a transporte por carretera, ferrocarril o barco).
- División del espacio en zonas (en cuanto a seguridad, ruido, olor, tráfico etc.).

5.1.6 Control de proceso

Un control de procedimiento eficiente, que garantice operaciones estables y altos rendimientos, es importante para conseguir un buen comportamiento ambiental. La empresa debe ser capaz de demostrar que el proceso está siendo suficientemente controlado bajo todos los modos de operación (es decir, operación rutinaria, arranque, parada, y condiciones anormales). Hay que poder identificar los indicadores de interpretación claves y métodos para medir y controlar estos parámetros. Los parámetros claves son por lo general el caudal, la presión, la temperatura, la composición y la cantidad.

Todos los modos operativos deben estar cubiertos por procedimientos para asegurar el uso eficaz y eficiente de sistemas de control. Los procedimientos deben estar sujetos a revisión periódica para reflejar observaciones y experiencias prácticas.

El proceso debe estar equipado con un nivel de instrumentación que permita la monitorización de los parámetros operativos claves. Los datos de monitorización del proceso deben ser registrados y almacenados para proporcionar la información adecuada a efectos de diagnóstico. Los sistemas de control modernos como DCS (Sistemas de Control Distribuido) o PLC (Controladores Lógicos Programables) permiten la monitorización del proceso, permitiendo acciones correctivas rápidas correctiva y/o una parada automática segura en caso de desviación respecto a las condiciones de estabilidad.

El arranque y la parada de unidades produce a menudo una mala eficacia del proceso y esto causa índices de emisión más altos que durante el funcionamiento rutinario. Esto debe estar previsto en el diseño de las unidades y el dimensionamiento de los sistemas de protección ambiental. El número de episodios de parada y arranque debe minimizarse mediante la optimización de la planificación de la producción.

El personal debe ser consciente de las implicaciones ambientales de los episodios anormales y como hacerlas compatibles con la necesidad imperiosa de mantener la seguridad de planta. El personal debe ser entrenado para tratar con condiciones de funcionamiento anormales y debe practicar las respuestas que mediante ejercicios verosímiles.

Las condiciones de funcionamiento anormales deben ser documentadas y analizadas para identificar las causas de su origen. Las causas de origen deben ser abordadas con técnicas para asegurar que los episodios no se repitan. Este ejercicio de aprendizaje puede ser facilitado por una cultura "sin culpa" en la que la identificación de las causas sea más importante que imputar la culpa a individuos.

Los centros para la producción de LVOC están a menudo en el ámbito de la directiva "Seveso II" (COMAH) [EC, 1996 #32]. La aplicación de la directiva Seveso II va más allá del ámbito legal de la IPPC, pero la directiva de IPPC (en el Artículo 3d) requiere que la operación de instalaciones incluya las medidas necesarias para "prevenir accidentes y limitar sus consecuencias".

La directiva Seveso II requiere la preparación de un "informe de seguridad" que establezca una política de empresa para la prevención de accidentes importantes y los mecanismos para asegurar que sea puesta en práctica. La política de prevención de accidentes importantes pretende proteger a las personas y el medio ambiente por medios, estructuras y sistemas de gestión apropiados, y se requiere que tenga en cuenta los principios establecidos en el Anexo III de la directiva Seveso.

5.1.7 Mantenimiento

El mantenimiento de la planta y del equipo de proceso es una parte esencial de una buena operación implica tanto enfoques preventivos como reactivos.

El mantenimiento preventivo desempeña un papel muy significativo en la optimización del comportamiento ambiental y suele ser el enfoque preferido. Debe establecerse un programa estructurado de mantenimiento preventivo tras una consideración detallada de las frecuencias de fallos del equipo y sus consecuencias. El programa de mantenimiento debe ser apoyado por sistemas de registro apropiados y pruebas de diagnóstico. Debe definirse una responsabilidad clara para la planificación y la ejecución del mantenimiento.

La necesidad de mantenimiento reactivo puede minimizarse mediante vigilancia de los empleados en relación con problemas inminentes (ej. trastornos de proceso y fugas). Los programas de Detección y Reparación de Fugas (LDAR) pueden desempeñar también un papel importante.

La limpieza del equipo es una actividad de mantenimiento extendida que elimina depósitos indeseables (residuos de reacción, productos de corrosión, incrustaciones, etc.). La limpieza puede conseguirse por medios químicos (un disolvente como el agua o un ácido débil) o por métodos mecánicos (rasquetas, tacos, etc.). Las corrientes residuales asociadas pueden minimizarse reduciendo la necesidad de limpiar (es decir, la frecuencia) y reduciendo la cantidad de depósitos que se acumulan. Debe prestarse especial atención a la recolección del agua de lavado del equipo que es retirado para su limpieza en otro lugar (es decir *ex-situ*).

Las modificaciones del equipo durante el mantenimiento son un hecho frecuente en muchas plantas y deben ser cubiertas por procedimientos que den sólo autorización después de un nivel adecuado de evaluación de riesgo. El arranque subsiguiente del proceso debe depender de controles apropiados posteriores a la modificación realizada.

5.1.8 Monitorización

La monitorización ha sido identificada como una actividad común en los procesos de IPPC, y es objeto de un BREF horizontal titulado "Monitorización de Emisiones" [EIPPCB, Draft #51]. El documento proporciona información sobre muestreo y análisis, y debe ser leído en conjunción con el BREF sobre LVOC.

La monitorización es una actividad esencial en la operación de procesos de LVOC, pero a menudo es cara y lenta, por lo que los objetivos deben estar claros cuando se elabore un programa. Las empresas y los inspectores pueden usar la monitorización para proporcionar información sobre temas como:

- Control de proceso y optimización. La monitorización es la forma utilizada para controlar un proceso por medio del seguimiento de parámetros físicos y químicos significativos. Por control del proceso se entiende la aplicación de condiciones en las que el proceso funciona de forma segura y económica. Los parámetros de proceso cambian rápidamente, y esto normalmente requiere una vigilancia continua con las alarmas y dispositivos de desconexión de proceso asociados.
- Monitorización de la eficacia de tratamiento externa. La eficacia del tratamiento postproducción (end of pipe) puede estar garantizada por el proveedor del equipo o estipulada en un permiso. Una buena eficacia de tratamiento es generalmente resultado de una buena práctica operativa y requiere formación y experiencia. Es necesario un buen conocimiento de la interdependencia entre control de proceso y corrientes residuales generadas por una parte, y eficacia de tratamiento y emisiones liberadas por otra.

- Monitorización de emisiones. Las emisiones a la atmósfera y al agua (y las emisiones de residuos sólidos) se caracterizan y cuantifican para proporcionar un control del cumplimiento de las exigencias de permisos (u otras medidas del comportamiento). Los informes de emisiones subsiguientes permiten comprobar si el permiso cubre todas las emisiones significativas (incluso las del agua de refrigeración y aguas de tormentas). Cuando sea posible, deben recogerse datos sobre caudales para permitir el cálculo de las masas descargadas. También debe preverse la monitorización de ruido y olor.
- Calidad ambiental. Pueden monitorizarse sustancias indicadoras para evaluar el impacto de un proceso sobre el ambiente local (incluyendo contaminación atmosférica, del agua, del suelo y de las aguas subterráneas).
- Control de calidad. La inspección frecuente de la cantidad y la calidad de las entradas de materia prima al proceso (ej. contenido de azufre en el fuel-oil, calidad del agua) para su comparación frente a las especificaciones.
- Salud y seguridad laboral. Pruebas para identificar los riesgos a corto y largo plazo para el personal debidos a su exposición en el lugar de trabajo.
- Solución de problemas. Pueden usarse programas intensivos de corta duración para estudiar temas específicos.

Un programa de monitorización para abordar cualquiera de estos temas deberá estipular la frecuencia, el lugar y el método tanto de muestreo como de análisis. La monitorización comporta por lo general un análisis cuantitativo preciso, pero las observaciones simples de los operarios (visualmente o por olfato) pueden desempeñar también un papel importante en la detección de emisiones anómalas. Los resultados de los programas de monitorización debe ser usados activamente, deben conservarse archivos de los resultados para el análisis de tendencias y uso en diagnóstico.

5.1.9 Inspecciones / Auditorías

Las empresas no deben confiar únicamente en las inspecciones y auditorías realizadas por entes externos como inspectores, sino que deben disponer de sistemas internos propios. La frecuencia, el nivel de inspección y el alcance de las auditorías variará con los objetivos. Pueden ser típicamente:

- Examinar la aplicación de políticas ambientales.
- Verificar el cumplimiento de procedimientos, normas y requisitos legales.
- Identificar la necesidad de estándares nuevos procedimientos y sistemas de trabajo o mejorados.
- Promover conciencia de protección del medio ambiente.
- Evaluar el impacto medioambiental del proceso.

Las auditorías deben realizarse conforme a criterios de comportamiento reconocidos. Cuando se identifiquen carencias, debe haber también recomendaciones de acciones correctivas. Deben asimismo existir sistemas para asegurar que las acciones sean registradas y puestas en práctica. Existen directrices formales de auditoría en ISO 14000, EMAS y en los Estados Miembros, ej. [UK CIA, 1991 #39].

5.1.10 Conciencia de costes y financiación

A nivel operativo, debe haber una buena comprensión de los costes asociados la producción de residuos sólidos, acuosos y gaseosos dentro del proceso. Esto puede conseguirse usando prácticas contables que atribuyan totalmente los costes de desecho y tratamiento de residuos al proceso que los origina (o a las subunidades de un proceso).

La empresa que explota un proceso debe ser capaz de demostrar que se están dedicando recursos financieros adecuados para hacer funcionar el proceso de acuerdo con las condiciones de permiso y obligaciones internas. Debe existir una planificación financiera a largo plazo para financiar la inversión ambiental esperada. Deben estudiarse inversiones para fines únicamente ambientales, junto a iniciativas comerciales.

En el negocio de productos químicos de base, los costes de eliminación de emisiones pueden reducir la rentabilidad comercial, ya que muchas veces no pueden ser repercutidos a los clientes en el precio de venta [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Las iniciativas de minimización de residuos que mejoran el comportamiento ambiental, así como de reducción de costes, pueden ser por lo tanto particularmente beneficiosas.

5.2 Prevención de la contaminación

La definición de la Directiva de IPPC de mejores técnicas disponibles enfatiza fuertemente la aplicación para técnicas preventivas sobre otros métodos. Esto está mucho de acuerdo con la jerarquía de gestión de residuos, que aboga por:

1. Eliminar las emisiones de residuos a través del diseño del proceso.
2. Reducir los residuos en origen mediante cambios en equipos y procedimientos.
3. Reciclar los residuos.
4. Recuperar cualquier valor como recurso de los residuos.
5. Tratar y desechar los residuos.

Estos niveles de jerarquía deben considerarse de forma secuencial, y pasar sólo a considerar el siguiente nivel cuando se hayan agotado todas las opciones. Los residuos se previenen progresivamente en cada nivel, y sólo los residuos que no pueden ser evitados mediante prevención y reciclaje van a parar a tratamiento y desecho mediante técnicas "convencionales" de postproducción (end of pipe). La jerarquía de gestión de residuos se aplica igualmente a las emisiones de residuos gaseosos, acuosos y sólidos.

Hay muchos otros términos que se utilizan como sinónimos de prevención de la contaminación, por ejemplo: medidas integradas en el proceso, química verde, reducción de contaminación, reducción en origen, producción más limpia, minimización de residuos, reducción de residuos, tecnología limpia y tecnología con bajo nivel de residuos. Todas estos términos hacen referencia, esencialmente, al concepto de proporcionar una protección del medio ambiente activa y más eficaz integrando la prevención de la contaminación y la eficacia energética en el proceso de producción. Esto reconoce el hecho que una vez que se crea un residuo no puede ser destruido – sólo modificado. La prevención ofrece un enfoque preventivo, antes que curativo, a la protección del medio ambiente y es a menudo compatible con el "desarrollo sostenible".

Muchas empresas han mostrado ya que el uso creativo de técnicas de prevención de la contaminación no sólo reduce al mínimo el impacto ambiental, sino que también mejora la eficacia y aumenta los beneficios. La USEPA informa que la prevención de contaminación ofrece muchos beneficios para las tecnologías de tratamiento de postproducción (end of pipe) (Tabla 5.1).

Beneficios directos	Beneficios indirectos
• Menores costes de tratamiento (interno o externo) • Menores costes de desecho por parte de la administración • Menor coste de materias primas (debido a un mayor rendimiento) • Ahorro de costes de reutilización o venta de residuos. • Reducción de los costes incumplimiento ambiental (multas y cierres) • Menor riesgo de vertidos / fugas • Reducción de emisiones secundarias de las instalaciones de tratamiento de residuos • Retención (o posible mejora) de la cuota de mercado de los productos	• Menor probabilidad de costes futuros de mediación, responsabilidades legales y cumplimiento con futuras normativas. • Mejora de relaciones con la comunidad local y el público en general. • Mayor conciencia ambiental de los operarios de proceso y de la dirección de la empresa. • Mejor salud de empleados y vecinos.

Tabla 5.1: Beneficios de la prevención de la contaminación
[USEPA, 1995 #12]

Hay una amplia variedad de técnicas de prevención de la contaminación que cubren tanto el hardware como el software. Su aplicación es muy específica de cada proceso, pero la USEPA las ha clasificado de forma amplia según la Figura 5.1. Estos principios pueden ser aplicados en cualquier etapa en la vida de un proceso, aunque las mejores oportunidades se encuentran en el diseño de un nuevo proceso en un complejo nuevo. Los procesos nuevos permiten la aplicación de la tecnología más reciente, una

integración de calor optimizada, la optimización de la logística y el control del proceso, y un conjunto optimizado de técnicas integradas en el proceso y de postproducción (end of pipe). Las oportunidades de prevención de la contaminación en procesos existentes son más limitadas, pero el enfoque estructurado de una "iniciativa de minimización de residuos" puede identificar opciones.

Los principios de estas técnicas de prevención genéricas se describen en las secciones siguientes, pero no se pretende que se trate de una lista definitiva, debido a la necesidad de considerar factores locales. En cualquier elección de técnica será necesario dar plena consideración a los efectos de cualquier cambio en el proceso para asegurar que no cree nuevas corrientes residuales o afecte negativamente la calidad del producto. Pueden encontrarse más ejemplos de técnicas preventivas en procesos químicos en las referencias [USEPA, 1995 #12], [Nelson, 1992 #45] and [Smith & Petela, 1991 #46].

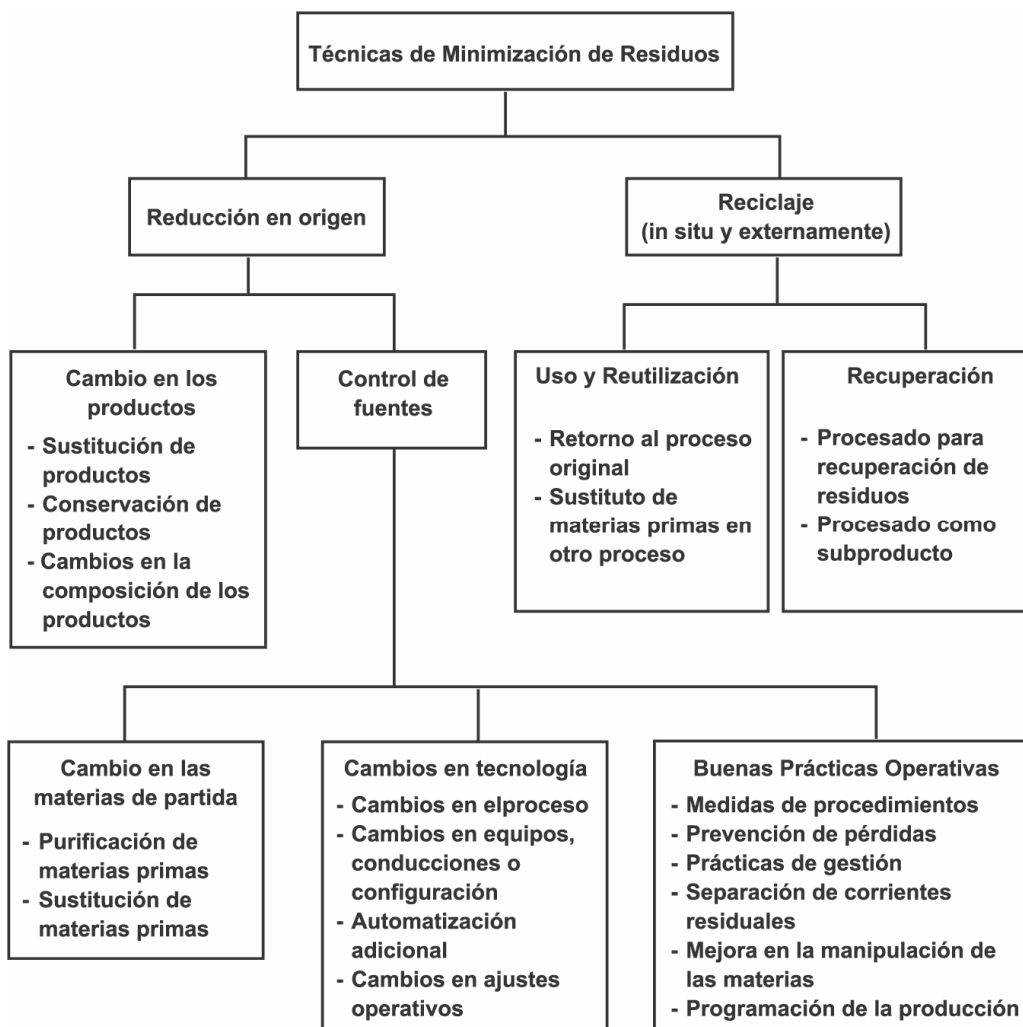


Figura 5.1: Técnicas de minimización de residuos
[USEPA, 1998 #42]

5.2.1 Reducción en origen

Las técnicas de reducción en origen se ocupan de la prevención de las emisiones de residuos mediante modificaciones en las materias, equipos y procedimientos empleados en un proceso. No hay ninguna jerarquía preferida en cuanto a las técnicas de reducción en origen, que también pueden ser usadas en combinación. Las técnicas para el reciclaje de residuos deberían ser sólo aplicadas una vez que la reducción en origen haya sido agotada.

Las implicaciones ambientales de un nuevo proceso o producto deberían considerarse en etapas lo más tempranas posibles de un proyecto. Las etapas de investigación y desarrollo proporcionan por lo tanto la oportunidad más eficaz de hacer elecciones de diseño fundamentales para reducir el impacto ambiental. La investigación y el desarrollo pueden identificar diversas vías de reacción posibles para producir el producto deseado. Todas estas vías deben ser examinadas y evaluadas en términos de rendimiento, generación de subproductos, salud seguridad e impacto ambiental [USEPA, 1995 #12]. Las empresas productoras deben mantener un registro para auditoría del proceso de diseño y toma de decisiones, de modo que puedan mostrarse las opciones de proceso alternativas que se consideraron y el raciocinio para la opción elegida.

La integración de la protección del medio ambiente en el diseño de proceso ha popularizado los términos "química verde" y "síntesis verde". La química verde se ha definido como *"la utilización de un conjunto de principios que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación, y aplicación de productos químicos"* [Anastas & Warner, 1998 #44]. Esta definición va más allá de la mera producción de productos químicos, pero los productores y los reguladores pueden tener que considerar el "ciclo de vida" más amplio de los productos químicos con el fin de aplicar una protección global del medio. Muchos desarrollos importantes al respecto se reportan en la revista de la Royal Society of Chemistry titulada "Green Chemistry" (Química Verde) (ISSN 14639262, e-mail: minhash@rsc.org).

El objetivo de la química verde es reducir los riesgos inherentes asociados con productos y procesos, manteniendo las mejoras en la calidad de vida que ha traído la industria. Esto no es un enfoque radicalmente nuevo, ya que se basa en factores que siempre han sido parte del diseño de proceso, pero integra consideraciones ambientales en el proceso de toma de decisiones. La Química Verde ha sido resumida en doce principios (Tabla 5.2). Estos principios deben ser incorporados en el diseño de cualquier nuevo proceso de LVOC, y cuando haya modificaciones importantes de procesos existentes que proporcionen oportunidades convenientes.

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar o limpiar los residuos una vez formados.2. Los métodos de síntesis deben estar diseñados para maximizar la incorporación en el producto final de todas las materias utilizadas en el proceso.3. Cuando sea practicable, las metodologías de síntesis deben estar diseñadas para utilizar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el ambiente.4. Los productos químicos deben preservar la eficacia de su función y reducir su toxicidad.5. El uso de sustancias auxiliares (ej. disolventes, agentes de separación) debe evitarse siempre que sea posible, y tales sustancias deben ser inocuas en caso de ser usadas.6. Es necesario conocer el impacto ambiental y económico de los requisitos energéticos, debiendo reducirse al mínimo. Los métodos de síntesis deben ser realizados a temperatura y presión ambiente cuando sea posible.7. Las materias primas deben ser preferiblemente recursos renovables, cuando resulte técnica y económicamente practicable.8. Un excesivo uso de derivados (grupos bloqueantes, protección / desprotección, modificación temporal o procesos fisicoquímicos) debería evitarse siempre que sea posible.9. Los reactivos catalíticos (todo lo selectivos que sea posible) son superiores a los reactivos sin catalizador.10. Los productos químicos deben estar diseñados de modo que al final de su función no persistan en el medio ambiente se descompongan en productos de degradación inofensivos.11. Hay que seguir desarrollando metodologías analíticas que permitan la monitorización y control del proceso en tiempo real, antes de la formación de sustancias peligrosas.12. Las sustancias y la forma de cada sustancia usada en el proceso químico deberían ser elegidas para reducir al mínimo el potencial de accidentes químicos, incluidas emisiones, explosiones e incendios. |
|---|

Tabla 5.2: Principios de la Química Verde
[Anastas & Warner, 1998 #44]

5.2.1.1 Cambios de productos

Más allá del ámbito inmediato de la IPPC, si el producto de un proceso produce un perjuicio ambiental significativo, los operadores y las autoridades deberían cuestionarse la necesidad de su producción y examinar la viabilidad de alternativas. Si es posible producir un producto ambientalmente más benigno que cumpla el mismo objetivo, tenga unas especificaciones equivalentes y un coste de producción similar, debería darse preferencia al sustituto. La motivación para cambios de producto pueden venir cada vez

más de clientes, bancos y compañías de seguros, que requieren que se presente mayor atención al Ciclo de Vida total del producto.

Puede ser también posible reformular o reespecificar el producto a fin de reducir la cantidad de residuos que genera su producción (ej. relajando la especificación del producto puede ser posible evitar una etapa de separación). Sin embargo, pueden haber fuertes restricciones económicas y técnicas a tales cambios cuando requieran la aceptación de los clientes (que tendrán sus propias preocupaciones de minimización de residuos).

5.2.1.2 Cambios en las materias de partida

La síntesis de un compuesto orgánico comienza normalmente con la selección del material de partida, y esta opción tiene un peso significativo en el impacto ambiental de un proceso. La selección no sólo debe considerar las propiedades de riesgo de las materias primas y las implicaciones en el diseño de los procesos posteriores, sino también el impacto ambiental de su producción. El objetivo debería la minimización de estos impactos ambientales mediante la sustitución por materias primas más benignas.

Igualmente, los reactivos químicos auxiliares usados en un proceso pueden plantear cuestiones ambientales, directamente por sus propiedades de peligrosidad, o indirectamente por el proceso posterior que requieren (ej. separación del producto). Los solventes orgánicos son reactivos extensamente usados en la producción de LVOC, y los procesos deben ser valorados para determinar si el disolvente es absolutamente necesario (ej. ¿puede usarse agua como alternativa?). Cuando el uso de un disolvente orgánico no pueda evitarse, entonces debería considerarse su sustitución por un disolvente de volatilidad inferior y menor impacto ambiental. Después de la optimización de estos parámetros, los esfuerzos deberían concentrarse en reducir el consumo total y la pérdida de disolventes.

Las impurezas en materias primas y productos químicos auxiliares introducen especies químicas no deseadas en un proceso. Estos productos químicos por lo general terminan como contaminantes en el producto y esto requiere una etapa de separación seguida del tratamiento / desecho de la corriente residual. Esto puede evitarse usando una especificación lo más alta posible para materias primas y productos químicos auxiliares, y utilizando inhibidores de reacción para evitar la formación de subproductos no deseados.

5.2.1.3 Cambios de tecnología

Los cambios de tecnología implican modificaciones en el equipo de proceso existente, o el uso de un proceso fundamentalmente nuevo para producir el mismo producto. Dado que los cambios de tecnología se centran en el hardware de proceso, a menudo existe una necesidad de diseño, aprobación de gastos y construcción, que puede ralentizar su aplicación. Las nuevas tecnologías, especialmente los procesos catalíticos, pueden ser también patentados, y esto puede dificultar su adopción extendida.

Cambios del proceso de producción: El gasto en materias primas es por lo general el mayor coste en la producción de LVOC. Por motivos comerciales, los productores intentan aumentar al máximo el rendimiento y la selectividad de la reacción aplicando procesos eficaces que utilizan catalizadores selectivos de alto rendimiento y reactores bien diseñados. Este enfoque asegura normalmente que las emisiones ambientales se reduzcan también al mínimo.

Los reactivos catalíticos son generalmente superiores a los reactivos sin catalizar en el aspecto ambiental y en la eficacia de proceso, aunque los catalizadores en sí mismos pueden crear cuestiones ambientales. En el diseño de catalizadores no es deseable tener un rendimiento bajo por paso de reactivos, ya que esto requiere un reciclaje sustancial que es costoso y consume energía. No obstante, una conversión baja por paso produce a menudo una selectividad alta, por lo que hay un equilibrio económico entre el consumo mejorado de materias primas y el coste energético de reciclaje. El Anexo en la página 384 proporciona más información práctica sobre el uso de catalizadores en la industria holandesa de LVOC.

A menudo hay obstáculos prácticos para obtener el rendimiento teóricamente alcanzable por la cinética o la estequiometría de reacción. Por lo tanto, habría que considerar los factores siguientes en la decisión del rendimiento óptimo:

- El consumo de energía puede aumentar al acercarse a la producción máxima, y esto conlleva emisiones de combustión y gastos asociados.
- Las consideraciones de seguridad pueden plantear restricciones (ej. límites de explosión)
- En las reacciones de equilibrio, los productos secundarios pueden acumularse y hacer necesaria su retirada (por ejemplo mediante reciclaje en el proceso).

No obstante, es posible que una reacción tenga un rendimiento del 100 % y aún así genere cantidades sustanciales de residuos. Por este motivo se sugiere [Anastas & Warner, 1998 #44] que una mejor medida de la economía de reacción es la "eficiencia molecular" (la relación entre el peso molecular del producto deseado y el peso molecular de todo el material generado por una reacción). Sobre la base de la eficiencia molecular, las reacciones de sustitución y de eliminación no son deseables, ya que generan cantidades estequiométricas de subproductos no deseados y residuos. Por contra, las reacciones de adición presentan una eficiencia molecular alta, ya que incorporan todas las materias de partida en el producto final.

La biotecnología permite la producción de productos químicos por medio de los poderes que sintetizan de microorganismos o usando sus enzimas purificadas como biocatalizadores. Esto por lo tanto evita el uso de catalizadores tóxicos y condiciones de proceso extremas, aunque esto pueda producir corrientes diferentes de desecho. Actualmente, la experiencia con la biotecnología se limita principalmente a productos de química fina, pero se espera que tenga una aplicación creciente en los LVOC.

Cambios en equipo, configuración o conducciones: El objetivo último es conseguir procesos cerrados sin puntos de emisión al ambiente, pero esto es raramente practicable y el objetivo es reducir al mínimo el número de emisiones. Los productores deben intentar reducir las ineficiencias relacionadas con el equipo mediante técnicas como mejores juntas en las bombas para evitar fugas (de entrada y salida), y líneas de recuperación de vapores para devolver los COV al proceso.

Automatización adicional: La monitorización adicional y los equipos de alarma son deseables, ya que mejoran los datos sobre variables de proceso y por lo tanto permiten un mejor control de proceso. La automatización creciente del control de proceso reduce la probabilidad de error humano, aunque esto no debe ir en detrimento de la comprensión del control de proceso por parte de los operarios.

Optimización del Proceso: Hay muchos cambios específicos de proceso que pueden aplicarse en las variables de proceso (caudal, presión, temperatura, tiempo de residencia) que optimizan la producción y reducen al mínimo los residuos.

5.2.1.4 Buenas prácticas operativas

Las buenas prácticas operativas son técnicas en las que interviene la gestión, la organización o el personal y que pueden usarse para reducir al mínimo los residuos (es decir, cambios organizativos). Muchas veces pueden ponerse en práctica muy rápidamente, con escaso coste, y aportar ahorros gracias a una mayor eficacia, con una buena amortización de la inversión.

Prácticas de gestión: Los sistemas de gestión se describen en la Sección 5.1 y pueden incluir la formación de los empleados, esquemas de sugerencias para alentar la minimización de residuos, y una especificación clara a los empleados de lo que implica realmente una buena práctica. Aunque se trata de una cuestión más importante en procesos discontinuos, la programación de la producción es también importante para reducir al mínimo la necesidad de apertura y limpieza del sistema.

Manipulación de materiales: Los residuos de proceso son a menudo productos finales dañados, residuos de vertidos o materias primas caducadas o fuera de especificación. Por consiguiente, pueden conseguirse reducciones significativas de residuos mediante el control de existencias (ej. reduciendo el tamaño del inventario, aumentando el volumen de ventas, y consolidando el uso químico) y el control de materias (reduciendo las pérdidas de materia prima y de productos, y la prevención de daños durante la manipulación / almacenaje).

Separación de residuos: Las corrientes residuales deberían mantenerse separadas para reducir el volumen de residuos mixtos y con ello facilitar su reutilización y tratamiento.

Contabilidad analítica de costes: Los costes completos del tratamiento y el desecho de residuos deberían asignarse a todas las actividades de proceso, de modo que cada unidad de producción sea consciente de las implicaciones económicas de la generación de residuos.

Prevención de vertidos y fugas: Deberían hacerse modificaciones preventivas para asegurar que no ocurran vertidos y fugas, y que sean tratados con prontitud cuando se produzcan. Las técnicas siguientes pueden ser aplicables:

- Identificar todas las sustancias peligrosas usadas o producidas en un proceso.
- Identificar todas las posibles fuentes / escenarios de vertidos y fugas.
- Evaluar los riesgos planteados por vertidos y fugas.
- Examinar los incidentes históricos y remedios.
- Aplicar hardware (ej. contención, alarmas de alto nivel) y medidas organizativas (ej. regímenes de inspección y mantenimiento) para mejorar los riesgos.
- Establecer procedimientos de respuesta a incidentes.
- Disponer de equipo de limpieza apropiado (ej. adsorbentes para limpiar los vertidos después de pequeñas fugas o trabajos de mantenimiento).
- Establecer procedimientos de informe de incidentes (tanto internos como externos).
- Establecer sistemas para investigar puntualmente todos los incidentes (y episodios de casi accidente) para identificar las causas y recomendar acciones correctivas.
- Asegurar que las acciones correctivas reconocidas sean puestas en práctica puntualmente.
- Diseminar el aprendizaje de incidentes, según proceda, dentro del proceso, complejo, empresa o sector industrial para promover su prevención futura.

5.2.2 Reciclaje

Cuando no sea posible prevenir las emisiones de residuos por técnicas de reducción en origen, debe realizarse una investigación de las oportunidades de reciclaje de residuos, productos fuera de especificación y coproductos.

Uso y reutilización: Puede ser posible devolver el material residual al proceso de origen como sustituto de una materia de partida. Los residuos pueden también reutilizarse en otro proceso, posiblemente utilizando los servicios de intercambio de residuos que existen en muchos países. El potencial de reutilización de un residuo vendrá determinado por su efecto sobre el proceso, su valor económico, y su composición (disponibilidad y consistencia de la composición).

Recuperación: A diferencia de la reutilización directa, la recuperación implica el proceso del residuo para recuperar su valor como recurso. La recuperación depende de la capacidad de separar la materia deseada de la corriente residual. Entre los ejemplos se incluyen la recuperación del contenido de cloro de COV clorados por incineración y absorción, y la limpieza de disolventes por destilación. El valor calorífico de los COV puede ser también recuperado mediante su uso como combustible.

5.2.3 Iniciativas de minimización de residuos

La mayoría de procesos de producción existentes han estado en operación muchos años y pueden no haberse beneficiado de un intenso estudio ambiental durante su etapa de diseño. Sin embargo los procesos existentes pueden ser capaces de conseguir reducciones de emisiones significativas aplicando ejercicios de minimización para evaluar el comportamiento ambiental y aplicar técnicas que reduzcan las emisiones y mejoren la eficacia. El Procedimiento de Evaluación de Gestión de Residuos (WMAP) de EE.UU. describe una estructura sistemática para ejercicios de minimización de residuos [Kent, 1992 #36] y se resume a continuación.

Planificación y organización. Los ejercicios de minimización de residuos deberían considerarse con regularidad durante la vida de una instalación, y específicamente en cualquier momento de modificación de la planta. Incluso los procesos de producción que hayan experimentado un estudio ambiental detallado durante la etapa de diseño deben ser objeto de ejercicios de minimización de residuos, ya que así se beneficiarán de los avances en tecnología disponible, legislación ambiental e información ambiental (ej. datos de toxicidad). Los ejercicios de minimización de residuos sólo pueden tener éxito si hay un fuerte compromiso de la dirección de proporcionar el impulso y el control necesario. La minimización de residuos debería ser evaluada periódicamente según un programa definido y debería fijar objetivos por los cuales pueda medirse el éxito. Debe seleccionarse un equipo de proyecto que ofrezca un equilibrio entre

experiencia operativa y conocimiento técnico. La participación activa del personal operativo da una mayor entidad al ejercicio, y esto es importante, ya que los ejercicios de minimización de residuos suelen estimular un mayor éxito.

Recogida de datos. Para identificar las emisiones más importantes, se requieren datos sobre consumos (de materias primas y energía), reutilización (de sustancias, productos y energía) y emisiones ambientales. Para todos estos parámetros es útil tener información sobre ubicación, cantidad, calidad y costes. Los datos deberían reflejar suficientemente todos operativos, las tendencias a largo plazo, y los niveles de producción. Los balances de masas pueden ser útiles en la identificación del origen y el destino de los residuos.

Generación de opciones. Teniendo una comprensión detallada del proceso y de las emisiones de residuos, es posible identificar opciones para su minimización. Esto puede implicar procesos de pensamiento analítico, "brainstorming" creativo, inspecciones de la planta y comparación con otras instalaciones similares para ver qué opciones ya han sido aplicadas. El paso puede implicar confidencialidad comercial, en cuyo caso las opciones no pueden ser reveladas fuera de la empresa.

Análisis de viabilidad. El equipo evalúa luego qué opciones son técnicamente y económicamente factibles, y operativamente aceptables. Las consideraciones técnicas incluyen la logística para adoptar la modificación, su efecto sobre la calidad del producto y cualquier posible impacto ambiental secundario. La evaluación económica se realiza utilizando medidas estándar como periodo de amortización o flujo de efectivo descontado, y considera tanto los costes de inversión como los costes operativos. Las opciones deberían clasificarse en base a su rentabilidad para asegurar que los recursos se destinen a fuentes de emisiones de fácil prevención y de la mayor importancia.

Puesta en práctica. Las opciones elegidas requieren justificación y luego financiación. La instalación de nuevo equipo y la aplicación de nuevos procedimientos puede requerir el compromiso de la dirección para vencer la resistencia al cambio. La eficacia de las modificaciones completadas se evalúa frente al comportamiento ambiental y económico esperado. Sin embargo, las opciones que tienen ventajas indiscutibles podrían ser puestas en práctica inmediatamente a fin de demostrar un éxito tangible y mantener el impulso de la iniciativa. El paso puede implicar confidencialidad comercial, en cuyo caso los planes de aplicación no pueden ser revelados fuera de la empresa.

Iniciativas futuras. La minimización de residuos es un concepto de mejora continua y no debe ser considerada como un ejercicio único. Debería prepararse un programa para futuras iniciativas y los temas particulares a considerar. Las iniciativas suelen realizarse anualmente o siempre que haya cambios significativos en el proceso, el producto o las materias primas. Las iniciativas pueden ser también apropiadas siempre que haya disponibles nuevas técnicas y cuando haya incidentes ambientales significativos.

Se ha reportado [UK IChemE, 1992 #40] que puede haber una serie de obstáculos a la minimización de residuos, y los reguladores deberían ser conscientes de los mismos, de modo que puedan determinarse soluciones específicas para cada instalación. Los obstáculos pueden ser:

- Económicos (ej. periodos de amortización largos, escasez de capital, contabilidad inexacta de los costes de tratamiento y desecho de residuos).
- Técnicos (ej. carencia de la información sobre técnicas, preocupación por el impacto sobre la calidad del producto)
- Normativos (cambios en licencias de explotación, necesidad de evaluaciones ambientales)
- Culturales (falta de compromiso de la dirección, resistencia al cambio de los productores).

5.2.4 Ejemplos de medidas integradas en el proceso

Como demostración de algunos de los enfoques arriba descritos, la Tabla 5.3 da ejemplos prácticos de técnicas que podrían ser aplicadas a plantas nuevas y existentes de LVOC. La tabla no es exhaustiva, pero indica los problemas potenciales y posibles soluciones para una serie de cuestiones relevantes. Aunque la tabla trata principalmente de medidas integradas en el proceso, también incluye algún "replanteamiento y rediseño" y soluciones de postproducción (end of pipe).

Problema potencial	Posible enfoque
Operación y diseño del proceso	
Numerosos pasos de proceso crean residuos y posibilidades de fallos	Mantenerlo simple. Asegurarse de que todas las operaciones sean totalmente necesarias.
Los materiales no reactivos (como disolventes, adsorbentes) crean residuos. Cada sustancia química (incluida el agua) empleada en el proceso introduce fuentes de residuos potenciales adicionales, y la composición de los residuos generados tiende a ser más compleja.	Evaluar operaciones unitarias o tecnologías que no requieran la adición de disolventes u otros productos químicos no reactivos.
Una alta conversión con bajos rendimientos produce residuos.	Las operaciones de reciclaje generalmente mejoran el consumo general de materias primas y productos químicos, aumentando el rendimiento de los productos y reduciendo también la generación de residuos. Por ejemplo, la operación a un porcentaje de conversión inferior por ciclo de reacción (reduciendo el consumo de catalizador, la temperatura o el tiempo de residencia) puede producir una mayor selectividad más alta hacia los productos deseados. El efecto neto sobre reciclaje de reactivos sin reaccionar es un aumento en el rendimiento del producto, así como la reducción de las cantidades de catalizador consumido y subproductos menos deseables.
Los sistemas de tratamiento no regenerativos producen más residuos (en comparación con sistemas regenerativos).	Los lechos fijos o desecantes regenerativos (ej. óxido de aluminio, sílice, carbón activado, tamices moleculares) generan menos residuos sólidos y líquidos que las unidades no regenerativas (ej. cloruro cálcico, arcilla activada). No obstante, la activación y regeneración de lechos puede causar contaminantes significativos.
Una I+D insuficiente de vías de reacción alternativas puede hacer que se pierdan oportunidades como la reducción de residuos o la eliminación de un componente peligroso.	La I+D durante la concepción de proceso y estudios de laboratorio debe investigar a fondo las alternativas en la química del proceso que afecten a la prevención de la contaminación.
Catalizadores	
Formación de subproductos, conversión incompleta y rendimiento inferior al previsto.	- Utilizar un catalizador más selectivo que reduzca el rendimiento de los subproductos no deseados. - Mejorar la mezcla / contacto en el reactor para aumentar la eficacia del catalizador. - Aumentar la actividad del catalizador mediante una mayor concentración de componentes activos y/o una mayor superficie. - Desarrollar una buena comprensión de la reacción para permitir la optimización del proceso, incluyendo consumo de catalizadores y rendimiento de subproductos.
La presencia de metales pesados en los catalizadores puede producir contaminación en aguas residuales, gases residuales, residuos o (sub)productos	- Utilizar catalizadores compuestos por metales nobles o metales atóxicos. Los recuperadores internos y externos suelen reciclar los catalizadores que contienen metales nobles. - Utilizar un catalizador o soporte más robusto en caso de catalizadores heterogéneos.
El uso de catalizador homogéneo puede producir su arrastre en subproductos, aguas o gases residuales, o residuos.	Uso de catalizadores heterogéneos.
Se generan emisiones o efluentes con la activación o regeneración del catalizador	- Seleccionar la activación o regeneración externa del catalizador. - Utilizar una protección medioambiental apropiada en caso de activación o regeneración in situ del catalizador.
Los catalizadores pirofóricos deben mantenerse húmedos, lo que produce líquido contaminado con metales.	- Uso de catalizador no pirofórico. - Minimizar la cantidad de agua requerida para manipular y almacenar el catalizador con seguridad.
Vida del catalizador corta	- Utilizar un catalizador menos sensible. - Evitar condiciones que promuevan la desactivación térmica o química. - Alargando al vida del catalizador, las emisiones asociadas con la manipulación y regeneración del catalizador se ven minimizadas.
Productos intermedios	
Los productos intermedios pueden contener componentes tóxicos o tener características dañinas para el medio ambiente en condiciones normales o de perturbaciones.	- Modificar el proceso para reducir la cantidad o cambiar la composición de los productos intermedios - Utilizar diseño del equipo y control de proceso para reducir las emisiones.

Temperatura de proceso	
Las altas temperaturas de los tubos de intercambio de calor causan el cracking / descomposición térmica de muchos productos químicos. Estos subproductos de bajo pesos molecular son una fuente de "fracciones ligeras" y pérdidas por fugas. Las temperaturas locales altas producen la polimerización de monómeros reactivos, causando "fracciones pesadas" o "alquitranes". Estos materiales pueden ensuciar los intercambiadores de calor u obstruir los reactores de lecho fijo, haciendo necesarias costosas limpieza de equipo y paradas de producción.	• Seleccionar temperaturas operativas cercanas a la temperatura ambiente siempre que sea posible. • Mejorar la mezcla para evitar "puntos calientes". • Usar vapor a baja presión para reducir las temperaturas. • Utilizar intercambiadores intermedios para evitar el contacto con los tubos y paredes del horno. • Utilizar un calentamiento gradual para reducir al mínimo la degradación de productos y las reacciones secundarias no deseadas. • Utilizar vapor sobrecalentado a alta presión en vez de horno de proceso. • Evitar condiciones que ensucien los intercambiadores de calor • Utilizar tecnologías de limpieza de tubos en línea para aumentar la transferencia de calor • Utilizar intercambiadores con raspado de pared con materiales viscosos. • Utilizar rehervidor de película descendente, rehervidor de recirculación con bombeo o tubos de alto flujo.
Las temperaturas operativas más altas implican la necesidad de aporte energético. La energía se deriva normalmente de unidades de combustión que generan emisiones.	• Explorar opciones de integración de calor (ej. calor residual o corrientes de proceso calientes para precalentar materiales y reducir la cantidad de combustión requerida). • Utilizar un termocompresor para aumentar la presión del vapor de baja presión y evitar la necesidad de hornos y calderas adicionales. • Enfriar las materias antes de enviarlas a almacenaje.
La solubilidad en agua de la mayoría de sustancias químicas aumenta con la temperatura.	• Utilizar temperaturas más bajas (proceso al vacío)
Presión de proceso	
Pérdidas por fugas del equipo	• Minimizar la presión operativa. Los equipos que funcionan al vacío no son fuente de emisiones fugitivas; sin embargo, las fugas en el proceso requieren control cuando se desgasa el sistema. • Reducir las pérdidas por fugas mediante medidas de control.
La solubilidad de los gases aumenta con la presión	• Determinar si los gases pueden recuperarse, comprimirse y reutilizarse, o si requieren controles.
Presión de vapor	
Presiones de vapor más altas aumentan las pérdidas por fugas en la manipulación y almacenaje de materias.	• Utilizar materias con menor presión de vapor.
Las materias con una alta presión de vapor y bajo umbral de olor pueden causar molestias.	• Utilizar materias con menor presión de vapor y mayor umbral de olor.
Entorno corrosivo	
Los productos corrosivos producen la contaminación de materias. Se producen fallos del equipo de vertidos y fugas, y mayores costes de mantenimiento.	• Evitar la corrosividad de las materias en contacto con el equipo. • Neutralizar la corrosividad de las materias en contacto con el equipo. Esto puede generar residuos. • Mejorar la metalurgia o aplicar revestimiento o recubrimiento en el equipo. • Utilizar inhibidores de corrosión. Esto puede generar residuos.
Operación discontinua o continua	
Menor eficacia del proceso y mayores emisiones de los procesos discontinuos.	• Utilizar procesos continuos siempre que sea posible. • Secuenciar la adición de reactantes y reactivos para optimizar los rendimientos y reducir las emisiones.
Pérdida de gases de ventilación durante la carga del reactor	• Utilizar líneas de equilibrado en el reactor y los tanques de almacenaje. • Recuperar vapores (ej. mediante condensador, adsorbedor)
Generación de residuos en la limpieza / purga del equipo de proceso entre lotes de producción	• Usar materias con baja viscosidad. Minimizar la rugosidad del equipo. • Optimizar la secuencia de fabricación para minimizar las operaciones de lavado y la contaminación cruzada de los lotes subsiguientes.
Pureza de las materias primas	
Las impurezas pueden producir subproductos no deseados y residuos. Las impurezas tóxicas, incluso a nivel de trazas, pueden	• Usar materias de gran pureza. • Purificar las materias antes de su uso y reutilizar si es practicable. • Utilizar inhibidores para evitar reacciones secundarias. Nótese que los inhibidores pueden tener impacto ambiental por sí mismos.

crear residuos peligrosos.	
Las impurezas excesivas pueden requerir más proceso y equipo para cumplir las especificaciones del producto, aumentando los costes y el potencial de fugas y vertidos.	• Conseguir un equilibrio entre la pureza de la alimentación, los pasos de proceso, la calidad del producto y la generación de residuos.
La especificación de una pureza mayor de la requerida por el proceso y los pasos subsiguientes aumenta los costes y puede producir mayor generación de residuos del proveedor.	• Especificar una pureza no superior a la que requiere el proceso.
La presencia de impurezas / compuestos inertes en el aire como materia prima puede aumentar las purgas de inertes.	• Utilizar oxígeno puro.
Las impurezas pueden envenenar el catalizador prematuramente, produciendo mayores residuos debido a pérdida de rendimiento y mayor frecuencia de cambio del catalizador.	• Instalar lechos protectores para proteger el catalizador.
Solubilidad en agua	
Las materias no biodegradables o tóxicas que son solubles en agua pueden afectar el funcionamiento del tratamiento de aguas residuales, la eficacia y los costes.	• Utilizar materias biodegradables o menos tóxicas.
El agua de proceso asociada con el lavado con agua o la separación de fases de hidrocarburo / agua se verán afectadas por la solubilidad del hidrocarburo en agua. Esto tendrá un impacto sobre el tratamiento apropiado de aguas residuales.	• Evaluar tecnologías de separación alternativas (conglutinadores, membranas, destilación, etc.) • Determinar las condiciones de proceso óptimas para separación de fases. • Minimizar el consumo de agua. • Reutilizar el agua de lavado. • Evaluar la necesidad de tratamiento separado de la corriente de aguas residuales (antes de cualquier otro tratamiento general de aguas residuales).
Toxicidad	
Hay problemas de seguridad y salud laboral y comunitaria derivados de emisiones rutinarias y no rutinarias.	• Utilizar materias menos tóxicas. • Reducir la exposición mediante diseño del equipo y control de proceso. Utilizar sistemas pasivos para la contención de emergencia de emisiones tóxicas.
Aumentos permanentes o temporales de los niveles de componentes tóxicos que pueden saturar o inactivar los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales, reduciendo su eficacia o produciendo emisiones tóxicas al medio ambiente.	• Utilizar materias menos tóxicas. • Reducir los vertidos, fugas y condiciones de perturbación mediante control del equipo y del proceso. • Aplicar unidades de pretratamiento para evitar la presencia de sustancias tóxicas en el tratamiento de aguas residuales. • Instalar tanques intermedios de suficiente capacidad para equalización de caudales y concentraciones.
Manipulación y almacenaje	
Los grandes inventarios pueden producir vertidos, problemas inherentes de seguridad y caducidad de sustancias.	• Minimizar las existencias con suministros puntuales.
Los recipientes pequeños aumentan la frecuencia de manipulación, lo que aumenta las emisiones y los residuos por el cambio de envases.	• Utilizar suministros en gran volumen o por conducciones. • Envasar el producto en los mismos contenedores de suministro de las materias primas. • Utilizar contenedores o bidones retornables
Cantidad y calidad de los residuos	
Las características y fuentes de los residuos son desconocidas.	• Documentar las fuentes, cantidades y la calidad de las corrientes residuales antes de las evaluaciones de prevención de la contaminación.
Se generan residuos como parte del proceso.	• Determinar qué cambios en las condiciones de proceso reducirían la generación de residuos o su toxicidad. • Determinar si los residuos pueden ser reciclados en el proceso.
Hay compuestos peligrosos o	• Evaluar qué condiciones de proceso, vías o reactivos (ej. disolvente,

tóxicos en las corrientes residuales	catalizadores) pueden sustituirse o cambiarse para eliminar los compuestos peligrosos o tóxicos.
El destino ambiental y las propiedades de los residuos no se conocen o comprenden.	• Evaluar las características de los residuos mediante las siguientes propiedades: corrosividad, inflamabilidad, reactividad, contenido energético, biodegradabilidad, toxicidad acuática y potencial de bioacumulación del residuo y de sus productos degradables, y si es sólido, líquido o gas.
La capacidad de tratamiento y gestión de residuos peligrosos y tóxicos es desconocida o limitada.	• Considerar y evaluar todas las opciones de reciclaje, reutilización, tratamiento y desecho disponibles in situ y externamente. Determinar la disponibilidad de las instalaciones para tratar o gestionar los residuos generados.
Equipo (compresores, soplantes, ventiladores)	
Fugas en juntas de ejes, varillas de pistón y corrientes de ventilación	• Programa de mantenimiento preventivo • Diseño sin juntas (diafragma, hermético magnético) • Diseño con bajas emisiones (líneas de equilibrio internas, doble entrada, eductores de prensaestopas) • Diseños de juntas de ejes (arandelas de carbono, sellos mecánicos dobles, sellos con compensación). • Doble sello con barrera de líquido para controlar el dispositivo.
Plataformas, suelos, sumideros de hormigón	
Fugas al suelo y a las aguas subterráneas	• Reducir las purgas, transferencias y muestreos innecesarios. • Utilizar recoge gotas donde sea necesario. • Dispositivos de estancamiento. • Planos de metal embebidos. • Sellos de epoxi u otro material impermeable.
Controles	
Las paradas y arranques generan residuos y emisiones	• Utilizar preferiblemente procesos continuos. • Optimizar el tiempo de arranque del proceso. • Optimizar la frecuencia de inspección de los enclavamientos de cierre. • Identificar los instrumentos y equipos críticos para seguridad y medio ambiente. • Mejorar los controles en línea. • Utilizar arranques y paradas automáticos. • Análisis de vibraciones en línea. • Utilizar sistemas de "consenso" (ej. el mecanismo de parada requiere 2 de 3 respuestas afirmativas).
Destilación	
Quedan impurezas en la corriente de proceso	• Cambiar las condiciones operativas de la columna (ej. índice de reflujo, bandeja de alimentación, temperatura, presión). • Limpiar la columna para reducir el ensuciamiento. • Aislar para evitar pérdidas de calor. • Precalentar la alimentación de columna. • Aumentar el tamaño de la línea de vapor para reducir la caída de presión. • Cambiar el interior de la columna.
Grandes cantidades de agua contaminada de separación con vapor	• Utilizar rehervidores o agentes de separación con gas inerte. • Utilizar vapor a temperatura más elevada.
Agua de tormentas y de emergencias	
Agua de lluvia contaminada	• Segregar el agua de tormentas de la cloaca de agua de proceso. • Disponer un tejado sobre las instalaciones de proceso. • Monitorizar la emisión de aguas de tormentas. • La previsión de tejados sobre algunas zonas de almacenaje puede ser beneficiosa, con arreglo a las restricciones de seguridad.
Agua contaminada de aspersores e incendios	• Suelos impermeables • Desagüe a una balsa de regulación • Enviar al tratamiento de aguas residuales
Enjuague y limpieza	
Fugas y emisiones durante la limpieza	• Diseñar el equipo para limpieza. • Diseñar para un enjuague mínimo. • Diseñar para un mínimo de lodos. • Disponer un recinto para el vapor. • Desaguar al sistema de agua de proceso o a un sumidero. • Utilizar recoge gotas para actividades de mantenimiento. • Reutilizar las soluciones de limpieza.
Intercambiadores de calor	
Aumento de residuos debido a altas temperaturas localizadas	• Seleccionar temperaturas operativas cercanas a la temperatura ambiente siempre que sea posible. • Utilizar intercambiadores intermedios para evitar el contacto con los tubos y paredes del horno. • Utilizar un calentamiento gradual para reducir al mínimo la degradación de

	productos y las reacciones secundarias no deseadas (ej. primero calor residual, luego vapor a baja presión, y luego vapor de alta presión). • Utilizar intercambiadores con raspado de pared con materiales viscosos. • Monitorizar el ensuciamiento de los intercambiadores para correlacionarlo con las condiciones de proceso que aumentan el ensuciamiento, y evitar condiciones que ensucien rápidamente los intercambiadores. • Utilizar técnicas de limpieza de tubos en línea para mantener las superficies de los tubos limpias.
Materias contaminadas debido a fugas en las láminas de los tubos.	• Utilizar tubos soldados o de doble lámina con purgas de compuestos inertes. • Operar el medio menos crítico con una ligera sobrepresión. • Montar verticalmente. • El calentamiento con vapor puede reducir la descomposición y el ensuciamiento (pero puede ser menos eficaz que la combustión directa).
Emisiones de hornos	• Utilizar vapor sobrecalentado o a alta presión en lugar de horno.
Conducciones	
Fugas al suelo y a las aguas subterráneas, pérdidas por fugas	• Diseñar la configuración del equipo para minimizar la longitud de las conducciones. • Eliminar las conducciones subterráneas o diseñarlas con protección catódica. • Racores soldados. • Reducir el número de bridas y válvulas. • Utilizar tubos todos soldados. • Utilizar juntas con rosca espiral. • Utilizar tapones y válvulas dobles para las líneas con extremo abierto. • Cambiar la metalurgia. • Utilizar tuberías revestidas. • Monitorizar la presencia de corrosión y erosión. • Pintar para prevenir la corrosión externa.
Emisiones al limpiar o purgar líneas	• Utilizar tacos para limpiar. • Utilizar cintas calefactoras y aislantes para evitar congelaciones y reducir la viscosidad (reduciendo el consumo de energía y las pérdidas por desagüe del producto). • Instalar líneas de ecualización. • Enjuagar al tanque de almacenaje de producto o instalación de tratamiento. • Diseñar redes de tuberías evitando los ramales muertos. • Programa de limpieza con inspección frecuente de desagües.
Equipo (bombas)	
Pérdidas por fugas de juntas de ejes	• Utilizar transferencia de presión para eliminar bombas. • Sello mecánico en lugar de empaquetadura. • Sello mecánico doble con líquido de barrera inerte y ventilación a dispositivo de control. • Bombas sin sellos (bomba magnética con motor hermético). • Utilizar bomba vertical. • Prácticas de instalación de sellos. • Monitorizar si hay fugas.
"Talón" residual de líquido durante el mantenimiento de la bomba	• Desagüe en un punto bajo de la carcasa de la bomba. • Enjuague de la carcasa a la cloaca de proceso para tratamiento. • Aumentar el tiempo de funcionamiento de la bomba seleccionado materiales de junta apropiados, una buena alineación, reduciendo la tensión inducida por los tubos, y manteniendo la lubricación en las juntas.
Inyección de líquido de enjuague de los sellos en la corriente de proceso	• Utilizar sellos mecánicos dobles con líquido de barrera inerte cuando sea práctico.
Reactores	
Mala conversión o rendimiento debido a una mezcla inadecuada	• Utilizar mezcla estática. • Añadir pantallas. • Cambiar los impulsores. • Agregar los ingredientes en una secuencia óptima. • Aumentar la potencia. • Añadir un distribuidor. • Dejar suficiente espacio en la cabeza del reactor para mejorar el efecto torbellino.
Formación de subproductos de desecho.	• Proporcionar un reactor separado para convertir las corrientes recicladas en productos útiles. • Optimizar las condiciones de reacción (ej. temperatura, presión).
Válvula de alivio	
Fugas	• Disponer un disco de ruptura corriente arriba. • Monitorizar si hay fugas.
Pérdidas por fugas	• Ventilar a un equipo de control o recuperación. • Monitorizar fugas (particularmente tras la descarga de la válvula). • Monitorizar la eficacia de control.

Evacuación al entorno por sobrepresión	• Ventilar a un dispositivo de control o recuperación. • Alivio térmico a tanques. • Evitar evacuación a zonas del tejado para evitar la contaminación del agua de lluvia.
Alivio frecuente	• Utilizar una válvula de alivio accionada por piloto. • Aumentar el margen entre la presión diseñada y la presión operativa. • Reducir la presión operativa. • Revisar el comportamiento del sistema.
Muestreo	
Generación de residuos debido a muestras (desecho, recipientes, fugas, emisiones fugitivas)	• Reducir el número y el volumen de las muestras necesarias. • Tomar muestras a la menor temperatura posible. • Enfriar antes de la toma de muestras. • Utilizar analizadores en línea in situ. • Sistema de devolución al proceso. • Circuito cerrado. • Desaguar a sumidero o sistema de agua de proceso.
Sistemas de vacío	
Descargas de residuos de los chorros	• Sustituir por una bomba de vacío mecánica. • Evaluar el uso de corrientes de proceso para alimentar los chorros. • Monitorizar si hay fugas de aire. • Reciclar el condensado al proceso.
Válvulas	
Pérdidas por fugas	• Juntas de fuelle. • Reducir el número cuando sea práctico. • Guarniciones especiales. • Cumplimiento estricto de los procedimientos de empaquetadura.
Ventilaciones	
Emisión al entorno	• Enviar a dispositivo de control o recuperación. • Monitorizar comportamiento.

Tabla 5.3: Ejemplos prácticos de medidas integradas en el proceso para plantas de LVOC nuevas y existentes

Preparado por [InfoMil, 2000 #83] en base a información de [USEPA, 1995 #12]

5.3 Control de contaminantes atmosféricos

Después de la plena consideración de las técnicas preventivas anteriormente indicadas, puede dirigirse la atención a técnicas para el control de contaminantes atmosféricos.

El tratamiento de emisiones atmosféricas normalmente se produce in situ y por lo general en el punto de generación. El transporte de corrientes contaminadas de gases residuales a distancias más largas no es normalmente factible debido a los costes de conducciones y posibles problemas durante el transporte (ej. condensación, corrosión, fugas). Las unidades de tratamiento de gases residuales están específicamente diseñadas para una cierta composición de gas residual y pueden no proporcionar el tratamiento para todos los contaminantes. La industria de LVOC ha ido reduciendo cada vez más las emisiones de fuentes puntuales, y esto hace que las pérdidas de fuentes fugitivas sean relativamente más importantes.

Los procesos de LVOC funcionan generalmente con equipo de proceso cerrado debido a las características de los reactivos / productos (ej. volatilidad alta, elevada toxicidad, elevado riesgo) y a las condiciones de reacción (ej. temperaturas y presiones elevadas), y esto lleva asociadas ventajas ambientales [InfoMil, 2000 #83]. Son campos especiales de atención en cuanto a la prevención de emisiones atmosféricas: la composición de las materias primas y del combustible; el volumen requerido de aire de proceso; la presencia y la necesidad de gases inertes en el proceso (ej. N₂ del aire ambiente); el consumo de energía y las condiciones de combustión [InfoMil, 2000 #83].

Debe prestarse especial atención a las emisiones de componentes tóxicos o peligrosos y su impacto sobre los alrededores de planta. La industria de LVOC se caracteriza por el uso de productos químicos tóxicos o peligrosos que son manipulados y tratados en grandes volúmenes, por lo que la seguridad externa es una cuestión importante.

Las emisiones de hornos de proceso, calderas de vapor y unidades de generación de energía están directamente relacionadas con el consumo de energía del proceso. Los ahorros de energía por lo tanto producen menores emisiones de estas unidades.

La dilución de las corrientes de gases residuales debería evitarse en todo momento, a menos que se requiera para la operación apropiada de una técnica o la protección del equipo contra el calor o componentes corrosivos. La dilución generalmente reduce la eficacia de las unidades de tratamiento y reduce el potencial de reutilización de la corriente de gas residual.

Los gases de escape de ventilaciones deberían ser generalmente incoloros y sin niebla visible, gotitas o penacho. Esto reduce las molestias y el arrastre de contaminantes en el vapor de agua que condensa. La temperatura de salida de los gases puede elevarse por encima del punto de rocío con el calor residual del proceso. Este puede facilitar también la dispersión del penacho aumentando la sustentación térmica.

Las secciones siguientes describen las técnicas para la prevención y el control de grupos de contaminantes genéricos. Los niveles de emisiones conseguidos mediante estas técnicas dependen mucho del proceso individual y de las circunstancias locales, pero los datos de comportamiento genéricos pueden encontrarse en el BREF horizontal sobre aguas y gases residuales. La Tabla 5.4 proporciona un resumen de los contaminantes claves de la industria de LVOC y las técnicas de control aplicables.

Contaminante	Técnica de postproducción	Comentarios
COV	• Unidad de recuperación de vapor • Incinerador • Filtro de carbón activado	• Recupera COV (ej. condensación, filtración por membrana) • Destruye COV (varios tipos, ej. catalítico, autotérmico) • Elimina COV, dos tipos (regenerativo, no-regenerativo)
NO _x	• CSR • NCSR	• Sensible a la desactivación del catalizador • Requiere altas temperaturas
SO ₂	• Lavador alcalino • Lavador químico	• Genera residuo de yeso (si se utiliza cal o piedra caliza) • Genera residuos
H ₂ S	• Incinerador • Incinerador + lavador • Unidad de Claus • Lavador químico	• Sólo para reducir olor y toxicidad • Para eliminar olor, toxicidad y compuestos de azufre • Recupera azufre • Recupera azufre
Partículas	• Multiciclones • Filtro de manga • Precipitador electrostático • Lavador húmedo • Microfiltración	• Robustos pero con baja eficacia para partículas pequeñas • Eficacia muy alta, sensible a las características del polvo • Alta eficacia, sensible a mezclas explosivas y a las características del polvo • La eficacia depende del tipo y de la presión, crea aguas residuales • Altísima eficacia, cara y sensible
Gases nocivos	• Incinerador • Carbón activado	• Alta eficacia, a veces es necesario tratamiento del gas residual • Alta eficacia, puede crear residuo, puede permitir recuperación

Tabla 5.4: Ejemplos de técnicas de control para tratar las emisiones a la atmósfera de la industria de LVOC
[InfoMil, 2000 #83]

5.3.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

La eficacia y los costes de prevención y control de COV dependerán de las especies de COV, la concentración de COV, el caudal y la fuente. Los recursos se concentran normalmente a ventilaciones de proceso de alto caudal y alta concentración, pero debe tenerse en cuenta el impacto acumulativo de las emisiones difusas de baja concentración.

Existe la presunción [EC, 1999 #30] de que los COV tóxicos deberían ser sustituidos por sustancias menos dañinas cuanto antes, cuando sea técnica y económicamente factible. Cuando sea posible, es también una buena práctica sustituir los compuestos volátiles por compuestos con una presión de vapor inferior. Cuando esto no sea posible, los esfuerzos iniciales deberían encaminarse a minimizar las pérdidas y luego recuperar el valor calorífico de las emisiones inevitables. Las secciones siguientes describen algunas de las técnicas de prevención y control que son aplicables a estas emisiones.

5.3.1.1 Ventilaciones de proceso

Las ventilaciones de proceso representan normalmente la mayor fuente de emisiones de COV de los procesos de LVOC. Siempre que sea posible, los COV deben ser reutilizados dentro del proceso. El potencial de recuperación dependerá de factores como:

- **Composición.** En términos técnicos y económicos, una corriente de gas que contenga un COV (o una mezcla simple) será más fácil reutilizar que una que contenga una mezcla compleja. Del mismo modo, las corrientes de alta concentración (con niveles bajos de inertes) son más fáciles de reutilizar.
- **Restricciones a la reutilización.** La calidad de los COV recuperados debe ser una calidad adecuada para la reutilización dentro del proceso, y no debe generar nuevos problemas ambientales.
- **Valor de los COV.** Los COV derivados de materias primas caras podrán sostener gastos de recuperación más altos.

La siguiente mejor alternativa es recuperar el contenido calorífico del carbono usando los COV como combustible. Si esto no es posible, entonces puede haber un requisito de eliminación. La elección de la técnica de eliminación depende de factores que incluyen la composición de los COV (concentración, tipo y variabilidad) y el nivel de emisión objetivo. Aunque es costoso, a veces puede ser necesario utilizar una combinación o selección de técnicas, como por ejemplo [Environment Agency (E&W), 1988 #5]:

1. Pretratamiento para eliminar humedad y partículas, seguido de
2. Concentración de una corriente diluida de gas, seguida de
3. Eliminación primaria para reducir las concentraciones altas, seguida de
4. Limpieza para conseguir los niveles de emisiones deseados.

En el BREF horizontal sobre aguas y gases residuales y otros como [ETBP, 1996 #63] se facilitan descripciones más completas de técnicas de eliminación. En general, la condensación, la absorción y la adsorción ofrecen oportunidades de captura y recuperación de COV, mientras que las técnicas de oxidación implican la destrucción de los COV. La elección de la mejor técnica dependerá de circunstancias específicas de cada planta, pero algunas técnicas a considerar son:

- **Condensación.** Puede forzarse la condensación de los COV de una corriente de gas aumentando la presión o, más generalmente, reduciendo la temperatura. La condensación puede ser aplicada en teoría a cualquier COV, pero la restricción principal es la reducción de temperatura necesaria para efectuar el cambio de fase. La elección de un intercambiador de calor depende de las características de la corriente de vapor, y puede haber ventajas en la utilización de: condensadores refrigerados (para eliminar las especies más volátiles); una serie de condensadores (para prevenir la congelación); o intercambiadores de calor con raspado (para limpiar atascos). Son preferibles sistemas de refrigeración indirectos, ya que previenen la formación de aguas residuales. La condensación debería ser considerada seriamente como técnica de eliminación primaria, ya que permite la recuperación y reutilización de COV. Es una técnica relativamente barata y simple, adecuada para concentraciones de admisión elevadas.
- **Absorción.** Los COV pueden ser eliminados de una corriente de gas mediante transferencia de materia a un licor de lavado. La opción de absorbente (como agua, sosa cáustica, ácido) depende de los contaminantes, pero el aceite mineral es el más ampliamente usado para compuestos no polares. La técnica está bien establecida y es muy flexible, ya que hay numerosas variables que pueden ser manipuladas para optimizar el resultado. Es aplicable a concentraciones altas de COV y puede conseguir una eliminación de hasta un 99 %. La mezcla resultante puede ser tratada (a menudo por destilación o desgasificación) para permitir el reciclaje del absorbente y los contaminantes. Debería considerarse la utilización de un absorbente que pueda ser reutilizado directamente en el proceso, ya que esto evita la necesidad de tratamiento.
- **Adsorción.** Los COV son eliminados de la corriente de gas adhiriéndose a la superficie de un material sólido. Los adsorbentes son rápidamente saturados por flujos de alta concentración, por lo

que normalmente se utilizan como una etapa de limpieza después de condensadores o lavadores. Los adsorbentes requieren regeneración periódica para mantener su eficacia, y tienen una vida limitada, después de la cual deben ser reactivados o desechados. El carbón activado es ampliamente usado para la adsorción de COV con pesos moleculares del orden de 45 – 130, y puede conseguir porcentajes de eliminación del 99 % [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Sin embargo, su eficacia es baja para compuestos reactivos (como ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas y monómeros) y cuando hay una mezcla de puntos de ebullición bajos y altos. El gel de sílice, la alúmina activada y los tamices moleculares con zeolitas también tienen aplicaciones.

- **Oxidación Térmica.** La descomposición térmica completa de COV produce la formación de dióxido de carbono y agua. Esto puede combinarse con unidades de combustión existentes (como calderas) o sistemas de seguridad como antorchas (considerados más detalladamente en el Anexo III: Sistemas de Antorcha). Sin embargo, hay unidades de eliminación específicas que ofrecen un control mejorado, como incineradores de alta temperatura, unidades de oxidación térmica sin llama, y unidades catalíticas a baja temperatura (ver Anexo IV: Incineradores, para más información). Dado que las técnicas de oxidación implican la destrucción de los COV, sólo se utilizan una vez agotados los esfuerzos por recuperar y reutilizar los COV. Las técnicas de oxidación pueden usarse para una amplia variedad de condiciones de alimentación, tienen buenas eficacias de eliminación de COV e introducen el potencial de recuperación de energía. Sin embargo, puede haber cuestiones con la formación de contaminantes secundarios como gases ácidos (de COV halogenados), óxidos de nitrógeno y dioxinas.
- **Oxidación biológica.** La biofiltración, el biolavado y los biorreactores son técnicas relativamente nuevas que destruyen los COV mediante oxidación biológica. La oxidación bioquímica es realizada por microorganismos aerobios que se encuentran sobre un sustrato. Las técnicas son adecuadas para concentraciones bajas de compuestos orgánicos y olores. La mayor degradación se da en compuestos alifáticos que contienen un átomo de oxígeno y menos de siete átomos de carbono [Environment Agency (E&W), 1988 #5].

La Tabla 5.5 proporciona un resumen descriptivo de las ventajas e inconvenientes de diversas técnicas de control de COV, mientras la Figura 5.2 muestra la aplicabilidad de las técnicas en términos de concentración COV y caudal. La tabla y la figura deben considerarse como herramientas de prospección inicial en la selección de técnicas, y no pretenden ser preceptivas.

Aspecto	Técnicas de recuperación y reutilización			Técnicas destructivas		
	Adsorción	Condensación	Absorción	Oxidación térmica	Oxidación catalítica	Biológica
Hidrocarburos	D	E	B - D	A	A	A - C
Compuestos orgánicos halogenados o sulfonados	D	E	A	B	D	C - E
Compuestos orgánicos aminados	D	E	C - D	C	C	B - C
Hidrocarburos condensables ⁽¹⁾	A	A	B - C	A	A	A-C
Compuestos orgánicos halogenados o sulfonados condensables	A	A	A - B	B	D	C - E
Compuestos orgánicos aminados condensables	A	A	B	C	C	A - C
Flujo continuo	A	A	A	A	A	A
Flujo discontinuo o variable	A	A	A	D	D	A
Eficacia de eliminación	B	C	A	B	C	A - B
Caída de presión	C	B	B	A	C	A
Recuperación de COV	B	A	B	E	E	E
Clave: A: Excelente B: Bueno C: Satisfactorio D: Malo E: Inaceptable						
1. Hidrocarburos condensables son los que se condensan a temperaturas alcanzables de forma realista.						

Tabla 5.5: Resumen de las ventajas y desventajas de las técnicas de control de COV
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

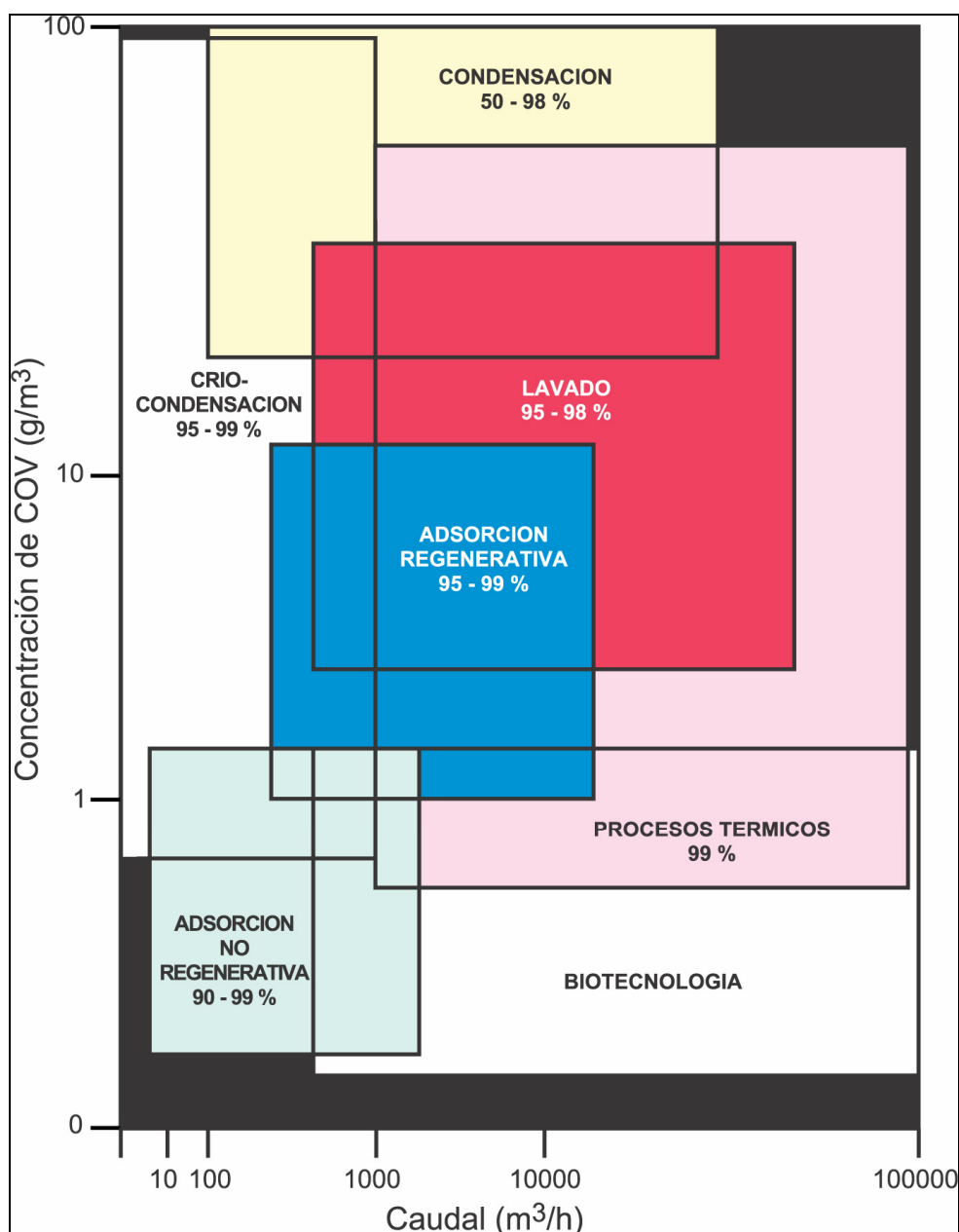


Figura 5.2: Aplicabilidad de las técnicas de eliminación a caudales y concentraciones de COV
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Se ha hecho estimaciones del coste comparativo de la destrucción o recuperación de COV en ventilaciones continuas en la Tabla 5.8.

Técnica de eliminación	Coste de inversión (000£)	Coste anualizado (000£)	Coste por tonelada de COV (£/tonelada)
Incinerador sin recuperación de energía	490	456	1170
Incinerador con 70 % recuperación de energía	586	238	610
Incinerador con regeneración térmica	720	176	450
Incineración catalítica	630	201	510
Adsorción	1450	315 (a)	800 (a)

Notas (a). No se incluye crédito por recuperación de COV.
Suposición – 2000 mg/m³ de compuestos orgánicos oxigenados en una corriente de 25000 m³/hora.

Tabla 5.6: Coste de la incineración o adsorción de COV
[Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

No obstante, estos costes dependen mucho de factores específicos del complejo (como la configuración de la planta), del caudal de gas y de la concentración de COV. La Tabla 5.7 muestra cómo aumentan los costes de incineración y adsorción cuando la carga orgánica es baja.

Técnica de eliminación	COV (mg/m ³)	Caudal (m ³ /hora)	Coste anualizado (£000)
Incinerador con recuperación del 70 % - Caso A	2000	25000	238
Incinerador con recuperación del 70 % - Caso B	10000	5000	50
Adsorción – Caso A	2000	25000	315
Adsorción – Caso B	10000	5000	175

Tabla 5.7: Costes de incineración o adsorción con sensibilidad a las características del proceso
[Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

El Reino Unido ha indicado que las mejores técnicas disponibles pueden usarse en emisiones puntuales de nuevos procesos para conseguir los niveles de referencia que se muestran en la Tabla 5.8.

Categoría de COV ⁽¹⁾	Umbral de flujo de masa	Nivel de emisión de referencia
Muy nocivos	-	Ver Anexo en página 354
Total Clase A	> 100 g/h	20 mg/m ³ (como sustancia)
	< 100 g/h	Según proceda para el proceso y la localidad.
Total Clase B (como tolueno)	> 2 kg/h o >5 toneladas/año (lo que sea menor)	80 mg/m ³ (como tolueno)
	< 2 kg/h o <5 toneladas/año (lo que sea menor)	Según proceda para el proceso y la localidad.

(1) Como se describe en la Sección 4.1.2.1.

Tabla 5.8: Niveles de referencia en el Reino Unido asociados con las Mejores Técnicas Disponibles
[Environment Agency (E&W), 1999 #7]

Pese a que los procesos de LVOC no están cubiertos en el ámbito de la "Directiva sobre Disolventes" [EC, 1999 #30], la directiva proporciona una cierta orientación útil sobre la prevención y reducción de la contaminación atmosférica de emisiones de disolventes, por ejemplo:

- Los COV que son cancerígenos, mutagénicos o tóxicos para la reproducción (frases de riesgo R45, R46, R49, R60, R61) deberán ser sustituidos por sustancias menos dañinas a la mayor brevedad.
- Cuando las emisiones de COV cancerígenos, mutagénicos o tóxicos excedan 10 g/h, deberá aplicarse un valor límite de emisión de 2 mg/Nm³.
- Cuando las emisiones de COV halogenados con la frase de riesgo R40 exceda los 100 g/h deberá aplicarse un valor límite de emisión de 20 mg/Nm³.

5.3.1.2 Almacenaje, manipulación y transferencia

Las técnicas generales para almacenaje, manipulación y transferencia se tratan en el BREF horizontal sobre 'Emisiones de Almacenaje' [EIPPCB, Draft #49], mientras que puede encontrarse información específica en los capítulos de procesos ilustrativos de LVOC.

A un nivel genérico para procesos de LVOC, las emisiones de los tanques de almacenaje pueden derivarse del desplazamiento de aire durante cambios de temperatura ambiente, durante el llenado de tanques, y del uso de gases inertes de protección. El volumen de almacenaje también tiene influencia, y es buena práctica reducir al mínimo las existencias, ya que hay mucha verdad en el viejo dicho: "Quien nada tiene, nada pierde".

Las técnicas de minimización son en particular aplicables a sustancias ambientalmente peligrosas, sustancias olorosas y cualquier sustancia con una presión de vapor real (PVR) superior a 14 kPa [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Las pérdidas de tanques pueden minimizarse mediante el uso de técnicas tales como [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Finnish Environment Institute, 1999 #55]:

- Techo flotante externo, que puede conseguir una reducción del 70 - 90 % de las pérdidas.
- Los sellos secundarios pueden mejorar adicionalmente las reducciones hasta el 95 %
- Los tanques de techo fijo con cubiertas internas flotantes y sellos de borde, que se utilizan para los líquidos más volátiles y pueden conseguir una reducción del 70 - 85 %
- Tanques de techo fijo con cubierta de gas inerte.
- El almacenaje a presión proporciona un nivel más alto de contención (ej. para aminas muy olorosas)
- Interconexión de recipientes de almacenaje y contenedores móviles con líneas de equilibrado, reduciendo las pérdidas en un 75 %.

La temperatura de las materias volátiles almacenadas en gran volumen debería ser lo más baja posible sin causar congelación. La temperatura de almacenaje puede minimizarse mediante técnicas pasivas (como aislar el tanque y pintarlo de color blanco) y técnicas activas (como la refrigeración de la corriente de entrada al tanque).

Todos los tanques de almacenaje deben tener instrumentación y procedimientos para prevenir el sobrellenado. La instrumentación debe incluir medición de nivel, alarmas independientes de nivel alto, corte de suministro en caso de nivel alto y procedimientos operativos adecuados.

La contención secundaria puede incorporarse a los tanques tras una evaluación de riesgo. La capacidad de los recintos de contención debe ser un 110 % de la capacidad del mayor tanque en cualquier recinto. Los muros de contención deben ser impermeables y ser inspeccionados con regularidad para asegurar que conservan su integridad estructural. No debe haber ninguna conexión directa entre recintos para drenar, pero debe haber una instalación de extracción para el agua de lluvia. Los recintos de contención en zonas remotas deben ser inspeccionados con regularidad por operarios y estar equipados con alarmas de nivel alto.

La carga y la descarga de contenedores de transporte (camiones, vagones o barcos cisterna), y la transferencia de materias entre recipientes plantean un riesgo de pérdidas a la atmósfera, al suelo y al agua. Las técnicas disponibles para reducir estos riesgos incluyen:

- Tubos de llenado de tanques que se extienden bajo la superficie del líquido.
- Carga por el fondo para evitar salpicaduras.
- Líneas de equilibrado de vapor que transfieren el vapor desplazado del contenedor llenado al que se está vaciando.
- Un sistema integrado con extracción a una planta de retención adecuada.

Al llenar contenedores de transporte con un brazo de carga, las siguientes son también buenas prácticas:

- Incorporar dispositivos de detección para detectar un movimiento excesivo.
- Utilizar sensores de presión / vacío para detectar vertidos y fugas accidentales.
- Instalar conexiones de manguera autosellantes / acoplamiento hermético.
- Barreras y sistemas de bloqueo para evitar el movimiento accidental o imprevisto de vehículos.

Los gases desplazados que necesariamente se generan del almacenaje y manipulación son recuperados preferentemente por condensación, absorción o adsorción antes de considerar su destrucción por combustión (en una antorcha, incinerador, o unidad de producción de energía). Se requerirán válvulas antirretroceso de llama (u otros elementos antidetonación) en caso de eliminación por combustión.

Se han hecho algunas estimaciones de los costes de técnicas para controlar las pérdidas por evaporación de tanques y operaciones de carga (Tabla 5.9), aunque los costes unitarios son función inversa de la presión de vapor.

Técnica de eliminación	Coste de inversión (£000)	Coste anualizado (£)	Coste por tonelada COV (£/tonelada)
Techo flotante externo: sello secundario	28	4140	650
Techo flotante interno (dentro de un techo fijo)	79	12300	965
Modificaciones en camiones cisterna	80	11700	835
Unidad de recuperación de vapor en una etapa	710	137650	2900
Más segunda etapa de la unidad de recuperación de vapor (a)	115	22700	9550
<i>Notas. a. Coste adicional a la recuperación en una sola etapa. Suposiciones: Datos basados en un líquido con una presión de vapor de 40 kPa en condiciones operativas, almacenaje en dos tanques de 5000 m³ cada uno, y transferencia de 100000 tpa. En esta estimación se incluyen cuatro camiones cisterna. Se aplica un crédito nominal de 150 £ por tonelada de COV ahorrado.</i>			

Tabla 5.9: Coste de la contención de COV de almacenaje y transporte
 [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

Puede encontrarse información más detallada de tipos y tamaños de tanques, presiones de vapor y técnicas de control en [Rentz, 1999 #114]. En la Tabla 5.10 se indica la jerarquía de técnicas primarias para minimizar las emisiones de almacenaje.

	Descripción de la medida primaria para minimizar las pérdidas de almacenaje
01	Acabado de pintura externa de color claro y procedimientos operativos mejorados (no abrir de forma innecesaria las escotillas del techo, inspecciones frecuentes).
02	Conversión de tanque de techo fijo a tanque con techo flotante interno. 01 más la instalación de un techo flotante interno con sello primario mejorado (sello primario montado sobre el líquido o zapata mecánica) y sello secundario (protección climática, montaje en el borde, zapata mecánica) y elementos de control en el techo (pontón y doble cubierta).
03	01 más sello secundario (protección climática, montaje en el borde, zapata mecánica) y elementos de control en el techo (pontón y doble cubierta).
04	01 más sello primario mejorado (sello primario montado sobre el líquido o zapata mecánica) y elementos de control en el techo (pontón y doble cubierta).
05	01 más sello mejorado primario (sello primario montado sobre el líquido o zapata mecánica) más sello secundario (protección climática, montaje en el borde, zapata mecánica) y elementos de control en el techo (pontón y doble cubierta).
06	Conversión de tanque de techo flotante externo a tanque con techo flotante interno. 01 más la instalación de un techo fijo en el exterior, techo flotante interno con sello primario mejorado (sello primario montado sobre el líquido o zapata mecánica) y elementos de control en el techo (pontón y doble cubierta).

Tabla 5.10: Jerarquía de técnicas primarias para minimizar las pérdidas de almacenaje
 [Rentz, 1999 #114]

5.3.1.3 Emisiones fugitivas

Las emisiones fugitivas a la atmósfera son causadas por fugas de vapores de los sistemas de tuberías y de los equipos cerrados a consecuencia de la pérdida gradual de la estanqueidad proyectada [CEFIC, 2001 #147]. Aunque las velocidades de pérdida por elemento individual de equipo sean por lo general pequeñas, hay tantos elementos de equipo en una planta típica de LVOC que la pérdida total de COV por vías fugitivas puede ser muy significativa. Por ejemplo, las emisiones fugitivas de algunos procesos holandeses representan >80 % de todas las emisiones de COV [InfoMil, 2000 #83]. Los programas de Detección y Reparación de Fugas (LDAR) son por lo tanto importantes para identificar fuentes de emisiones y minimizar las pérdidas.

5.3.1.3.1 Fuentes de emisiones fugitivas y técnicas de reducción

Hay muchas fuentes potenciales de emisiones fugitivas en plantas de LVOC, pero pueden ser clasificadas en unas pocas categorías comunes, como: empaquetaduras de válvulas y válvulas de control, bridas / conexiones, extremos abiertos, válvulas de seguridad, juntas de bombas / compresores, bocas de inspección del equipo y puntos de muestreo [CEFIC, 2001 #147]. Como media, se ha estimado que, por cada bomba, en una planta normal hay 32 válvulas, 135 bridas, 1 válvula de seguridad y 1,5 líneas con extremo abierto [InfoMil, 2000 #83].

- **Válvulas:** Las fugas en vástagos pueden ser causadas por factores tales como: el uso de materia de empaquetadura de baja calidad, un mecanizado inexacto del vástago / o del cuerpo de la empaquetadura, un montaje inadecuado de la válvula, el envejecimiento de la empaquetadura, una compresión inadecuada de la empaquetadura, y corrosión / abrasión de la empaquetadura por suciedad. Las válvulas de alta calidad tienen emisiones fugitivas muy bajas gracias a sistemas de empaquetadura mejorados contruidos con tolerancias rigurosas y montados cuidadosamente. En algunos casos, puede estar justificado no utilizar válvulas de vástago ascendente y usar otro tipo de válvula. Las válvulas de buena calidad de un cuarto de vuelta suelen tener emisiones inferiores a las válvulas de vástago ascendente y, al igual que las válvulas de cuerpo con camisa, tienen dos sellos independientes, pero otras consideraciones pueden limitar su uso. Las válvulas de fuelle no tienen absolutamente ninguna emisión de vástago, pero la reducción de emisiones resultante (en comparación con válvulas de vástago ascendente de buena calidad) puede no ser suficiente para justificar los costes adicionales. Las válvulas de fuelle se utilizan principalmente por motivos de salud o de seguridad con materias muy tóxicas (para reducir la exposición de los operarios a vapores tóxicos) o muy corrosivas (para evitar la corrosión de los componentes de las válvula que podrían producir una pérdida de contención). De forma muy general, las válvulas de fuelle de hasta 50 mm costarán cuatro veces más que una válvula convencional del mismo tamaño. Las válvulas entre 50 y 200 mm costarán tres veces más, y las válvulas por encima de 200 mm dos veces más que una válvula convencional.
- **Válvulas de control:** Dado que se abren y cierran con frecuencia, las válvulas de control son más propensas a fugas que las válvulas de cierre. No es infrecuente encontrar más de un 20 % de válvulas de control con fugas por encima de 1000 ppm, incluso en plantas bien mantenidas con un programa riguroso de reducción de emisiones fugitivas. El uso de válvulas de control giratorias en vez de válvulas de control de vástago ascendente puede ayudar a reducir las emisiones fugitivas. Otra posibilidad es considerar un control de proceso con impulsores de velocidad variable en las bombas en lugar de válvulas de control.
- **Bridas:** En una planta típica, el porcentaje de bridas con fugas es relativamente bajo pero, debido al gran número de bridas, pueden contribuir considerablemente a las emisiones fugitivas totales. Los sistemas de tuberías con servicio térmico cíclico suelen tener índices de fugas más altos. Las fugas de las bridas son causadas a menudo por desalineación y pueden reducirse con una mayor atención a la técnica de atornillado. La clasificación nominal de la brida y el material de junta deben ser adecuados para el servicio. Puede considerarse la minimización del número de bridas (mediante la sustitución con conexiones soldadas), siempre que sea compatible con las operaciones y requisitos de mantenimiento de la planta.
- **Extremos abiertos:** La mayoría de los denominados "extremos abiertos" son las ventilaciones y salidas de desagüe de tubos, equipos o puntos que muestreo. Los extremos abiertos van equipados con una válvula (normalmente cerrada), pero son propensos a índices de fugas muy elevados sin estar mal mantenidos. Todos los desagües y ventilaciones que se utilicen de forma regular deben ser cegados, tapados o taponados. Los que deban utilizarse con regularidad deben estar equipados con dos válvulas de bloqueo. Los puntos de muestreo pueden equiparse con una válvula de muestreo de tipo pistón, o con una válvula de aguja y una válvula de bloqueo para minimizar las emisiones. Las pérdidas de los sistemas de muestreo y analizadores pueden también reducirse optimizando el volumen o la frecuencia de muestreo, minimizando la longitud las líneas de muestreo, elementos de ajuste, ventilaciones a sistemas de antorcha y enjuague en circuito cerrado (en los puntos de muestreo de líquido).
- **Válvulas de seguridad:** Las fugas a través de válvulas de seguridad que descargan a la atmósfera pueden ser significativas. Las pérdidas pueden reducirse mediante la instalación de un disco de ruptura corriente arriba de la válvula de seguridad. Como alternativa, los dispositivos de alivio de seguridad y las conexiones de purga del equipo pueden estar conectados a una antorcha u otro

sistema de eliminación de vapor, aunque esta opción pueda desestimarse por consideraciones de seguridad. Las válvulas de alivio de tipo fuelle equilibradas se utilizan también para reducir al mínimo las fugas de válvulas fuera de la capacidad de carga diseñada.

- **Bombas:** Aunque los sellos de bomba pueden tener altos índices de fugas, su contribución a las emisiones fugitivas totales es por lo general relativamente pequeña debido al número limitado de bombas instaladas en una planta. Las emisiones fugitivas pueden minimizarse mediante el uso de sistemas de alta calidad y doble sello. Las bombas centrífugas utilizan un doble sello mecánico con un líquido de barrera de sellado, aunque este sistema sea bastante caro. En muchos casos, sistemas de sello más simples de alto rendimiento pueden conseguir el rendimiento deseado en cuanto a emisiones fugitivas. Siempre que sea aplicable, las bombas sin sello (magnéticas o herméticas) eliminan las emisiones fugitivas por completo. Las bombas sin sello no están disponibles para todas las funciones y no son convenientes en servicios que contengan partículas, en particular hierro (que puede proceder de la corrosión).
- **Compresores:** Los aspectos relativos a compresores son similares a los de las bombas. Sin embargo, los índices de fugas de compresores grandes pueden ser muy significativos, en particular para máquinas de desplazamiento positivo. Además de las soluciones disponibles para bombas, puede ser también posible recoger las pérdidas de los sellos y enviarlos a un sistema de baja presión, si existe, o a combustión en antorcha.

Los factores generales aplicables a todo el equipo son:

- La minimización del número de válvulas, válvulas de control y reducirá las fuentes de fugas potenciales, pero esto debe ser consecuente con la operación segura de la planta y las necesidades de mantenimiento.
- La mejora del acceso a los componentes susceptibles de fugas potenciales permitirá un mantenimiento futuro eficaz.

En muchos casos, el uso de equipo de mejor calidad puede producir reducciones significativas de emisiones fugitivas. En plantas nuevas, esto no aumenta generalmente el coste de inversión, pero, en plantas existentes, la sustitución del equipo existente por equipo de calidad mejorada puede ser un coste significativo (ver Sección 5.9.1 para factores contribuyentes). Tanto en plantas nuevas como existentes, el control de emisiones fugitivas también se basa en programas LDAR (Detección y Reparación de Fugas).

5.3.1.3.2 Detección de fugas

El primer paso en la reducción de emisiones fugitivas es detectar cuáles de los numerosos puntos de fugas potenciales presentan fugas. El método de detección habitual es el llamado "olfateo" utilizando un analizador de vapores orgánicos portátil (OVA) para medir la concentración de vapor en la interfase de la fuga potencial. El mejor método para "oler" se considera generalmente el Método 21 desarrollado por la USEPA. El OVA puede ser del tipo FID (detector de ionización de llama) o PID (detector de fotoionización), según la naturaleza de los vapores. Las técnicas de PID pueden usarse en zonas de la planta con riesgo de explosión, pero son insensibles a muchas sustancias. Las técnicas de FID son por lo tanto las más extensamente usadas.

La concentración medida (en ppm) se denomina el valor de clasificación, y se considera una "fuga" cuando excede un nivel definido. Las medidas de concentración recogidas de este modo no son muy exactas, ya que la medida y la interpretación están influenciadas por factores como:

- Tipo de OVA y fabricante: La concentración medida está influenciada por la velocidad de bombeo y por el tamaño y la forma de la punta de la sonda.
- Habilidad del operario: La velocidad a la cual se mueve la punta de la sonda y la distancia a la interfase del punto de fuga tienen influencia. La práctica adecuada se describe en el Método 21 de la USEPA.
- Condiciones meteorológicas durante las mediciones: Las mediciones realizadas con viento fuerte son inútiles. La intensidad de precipitación y el ambiente pueden desempeñar también un papel.
- Concentración de fondo: La concentración media de fondo puede ser medida y restada de las mediciones, pero esto no tiene en cuenta la variabilidad de fondo.

- Naturaleza del vapor emitido: El factor de respuesta del instrumento a las sustancias emitidas debe ser considerado. Sin embargo, la composición exacta de los vapores se conoce muchas veces con precisión definida para cada punto de fuga potencial.
- Calibración del OVA: El detector debe ser recalibrado de forma regular para evitar la deriva de su precisión.
- Presión en el sistema: Los apéndices a presión elevada tienen una mayor tendencia a fugas que los apéndices en servicio a presión atmosférica, pero el uso de mejores estándares de construcción reduce esta tendencia.
- Sustancias presentes en el equipo: La información sobre las sustancias es importante a efectos de clasificación (gaseosos, punto de ebullición bajo o alto), de modo que pueda calcularse la carga de emisión (ej. utilización del método de correlación de la EPA).

En el futuro cabe esperar nuevos desarrollos en los métodos de detección de fugas, pero hay métodos alternativos que ya se utilizan o están en desarrollo, como por ejemplo:

- Uso de perros: Los perros entrenados pueden detectar emisiones con valores de ppm bajos, pero esto está restringido a sustancias no tóxicas a una temperatura inferior a 60 ° C. Una vez detectadas, las fugas se cuantifican por "olfateo" (como se ha descrito anteriormente).
- Dispositivo de visualización basado en láser infrarrojo: Este prometedor método de detección de fugas está siendo desarrollado por el Instituto Americano de Petróleo. El objetivo es desarrollar un dispositivo portátil que permita la visualización de las fugas en el visor del dispositivo.

Algunas fuentes de fugas que tienen un riesgo muy bajo de causar emisiones fugitivas no son cubiertas por el programa de descubrimiento de fugas. Por ejemplo, el "olfateo" no es un método apropiado para la detección de fugas en sistemas que sólo contienen líquidos pesados con una presión de vapor inferior a 0,3 kPa a 20°C. Estas fugas pueden detectarse de todos modos visualmente, y las pérdidas no contribuyen considerablemente a las emisiones fugitivas totales.

5.3.1.3.3 Reparación de fugas

La detección de fugas se realiza con el fin de que puedan efectuarse las reparaciones y reducir las emisiones fugitivas. Si las reparaciones no se realizan o son ineficaces, no se conseguirá ninguna reducción de emisiones. Las reparaciones deben por lo tanto realizarse cuanto antes tras la detección de una fuga, y se suele aplicar un enfoque de reparación gradual para reducir los costes:

- Las reparaciones menores inmediatas pueden ser realizadas mientras el equipo sigue en funcionamiento, por ejemplo, apretando los bulones de fijación para eliminar fugas de vástagos de válvulas o bridas, o instalando / apretando tapas en extremos finales. Esto es a menudo eficaz para extremos abiertos y bridas, pero no siempre lo es para las empaquetaduras de vástagos de válvulas, ya un apriete excesivo puede impedir el funcionamiento de la válvula o puede destruir completamente la empaquetadura, causando con ello una fuga mayor. En cualquier caso, el apriete de bulones en equipos a presión debe ser ejecutado con cuidado por operarios expertos y puede que no sea siempre apropiado por motivos de seguridad (ej. presión alta).
- Las fugas que no puedan ser detenidas mediante reparación menor inmediata deben programarse para una reparación más intensiva. Dado que esto puede implicar la sustitución de una junta o empaquetadura de válvula, requiere que el equipo sea puesto fuera de servicio. Las reparaciones en equipos que están continuamente en servicio se retrasan por lo general hasta la siguiente parada de la planta o tiempo de carga / descarga.
- Cuando no pueda realizarse una reparación eficaz, deberá considerarse la sustitución del equipo.

El umbral de fuga en el cual se realizan reparaciones depende de la situación de planta y el tipo de reparación requerida. Las reparaciones menores son intervenciones de bajo coste y pueden realizarse en todas las fugas por encima de un umbral bajo (CEFIC indica una cifra de 1000 ppm). El ajuste del umbral de reparación en un nivel bajo reduce el número de fugas que evolucionan a fugas mayores (que requieren una reparación más difícil y cara). Sin embargo, la realización de reparaciones intensivas en el mismo umbral bajo no es justificable, y el valor del umbral de fuga para este tipo de reparaciones se sitúa más alto: CEFIC indica una cifra de al menos 10000 ppm [CEFIC, 2001 #147].

En Holanda, los niveles de umbral para la reparación de fugas son más estrictos y distinguen también entre sustancias no cancerígenas y cancerígenas. La zona de servicios del DCMR (Puerto de Rijnmond-Rotterdam) tiene el enfoque siguiente (fuente: correo electrónico de Infomil a la EIPPCB del 17/07/01):

"A concentraciones moderadas de más de 1000 ppmv (umbral de fuga), se emprende una acción directa para reparar la fuga. Una vez reparada la fuga, el punto se mide otra vez. Si la fuga persiste (> 1000 ppm), se procede nuevamente a su reparación.

En caso de sustancias cancerígenas, se respeta un umbral de fuga de 500 ppm.

Cuando se miden concentraciones entre 500 y 1000 ppm, el equipo sólo puede ser usado para sustancias no cancerígenas.

Las concentraciones indicadas son corregidas según el factor de respuesta del equipo de medición a la sustancia en cuestión."

5.3.1.3.4 Cuantificación de las emisiones

En términos generales, el nivel de emisiones fugitivas dependerá de factores tales como:

- La presión de vapor de la sustancia manipulada;
- El número y tipo de fuentes;
- El método de determinación (estimación o monitorización);
- El régimen de inspección y mantenimiento de las fuentes; y
- En menor medida, el ritmo de producción.

Hay diversas técnicas establecidas para la cuantificación de las pérdidas fugitivas de una planta, y puede encontrarse más información en el BREF sobre Monitorización [EIPPCB, Draft #51]. La mayor parte de técnicas requieren primero un recuento exacto de componentes y el establecimiento de una base de datos. Esto puede realizarse mediante esquemas de flujo, inspección in situ o una combinación de ambos. Al realizar el recuento de componentes, se suelen considerar todas las conducciones de proceso, pero no las conexiones a instrumentos de pequeño diámetro (ya que estos incluyen un número grande de válvulas muy pequeñas con un índice de fugas potenciales relativamente bajo). Los componentes son clasificados en función de tipo, servicio y condiciones de proceso, con el fin de identificar aquellos elementos con el potencial más alto de pérdidas fugitivas y facilitar la aplicación de factores de fuga estándar en la industria (por ejemplo, los de la USEPA en la Tabla 5.11). Puede derivarse una estimación de las emisiones fugitivas totales de la planta, pero la experiencia muestra que esto puede dar una sobrestimación de las pérdida fugitivas [CEFIC, 2000 #111].

Tipo de equipo	Servicio	Factor de emisión (g/h/fuente)
Válvulas	Gas	5,97
	Líquido ligero	4,03
	Líquido pesado	0,23
Sellos de bombas	Líquido ligero	19,9
	Líquido pesado	8,62
Sellos de compresores	Gas	228
Válvulas de alivio de presión	Gas	104
Conectores	Todos	1,83
Líneas abiertas	Todos	1,7
Conexiones de muestreo	Todos	15,0
Nota: Los factores de emisión se especifican para distintos índices de fuga.		

Tabla 5.11: Factores de emisión medios de la USEPA
[InfoMil, 2000 #83]

Una cuantificación más precisa de las emisiones implica típicamente la deducción del índice de fuga (kg/año) del valor de clasificación para cada punto, sumando los índices de fuga de todas las fuentes de fuga e integrando a lo largo del período de tiempo reportado (típicamente un año). En cada etapa intervienen incertidumbres en el cálculo, por lo que la cuantificación de emisiones fugitivas es bastante inexacta, aun si está basada en los resultados de una campaña de olfateo extensa.

Las estimaciones de niveles de emisión pueden ser validadas por espectrometría de gases [European Sealing Association, 2001 #155], modelado de dispersión (para predecir los flujos de masa y las concentraciones atmosféricas) y técnicas de monitorización ambiental (para comparar las situaciones predichas y medidas). Puede encontrarse más información sobre estos métodos en el BREF sobre Monitorización [EIPPCB, Draft #51].

5.3.1.3.5 Monitorización de objetivos

Dado que la detección de fugas es una actividad que requiere mucha mano de obra y es cara, es importante desarrollar una metodología que reduzca al mínimo el trabajo maximizando las reducciones en las emisiones fugitivas. Los programas de monitorización para olfateo consideran y ajustan los parámetros siguientes para definir el programa más conveniente:

- La frecuencia de monitorización: ¿Con qué intervalo de tiempo deben monitorizarse los puntos de fugas potenciales?
- El porcentaje del hardware que debe ser supervisado: la prueba puede ayudar a reducir costes proporcionando indicaciones fiables sobre la tendencia de emisiones de los componentes relacionados.
- El tipo de hardware que debe ser supervisado: ¿Cuáles son los límites en tamaño, servicio o tipo de hardware más allá de los cuales la monitorización de fugas no es beneficiosa?

La "Monitorización de Objetivos" define un programa encaminado principalmente a los puntos de fugas con índices de fuga más elevados. Comporta los siguientes pasos:

- Efectuar una revisión de todos los puntos de fugas potenciales en la planta. Idealmente, debería realizarse un estudio completo de la planta utilizando planos de conducciones e instrumentación actualizados para establecer un recuento de equipos y accesorios. La revisión debe cubrir los servicios de gas, vapores y líquidos ligeros. En plantas grandes, los costes de revisión obligan a adoptar un enfoque gradual, dividiendo la planta en unidades o monitorizando primero sólo las válvulas / equipos giratorios, seguido más tarde de la revisión de las bridas. Alternativamente, puede realizarse un muestreo de los elementos en los que cabe esperar índices de fugas bajos (como bridas) a fin de evaluar sus índices de fugas.
- Analizar los resultados de la primera revisión de monitorización. Hay siempre grandes diferencias en los índices de fugas de los componentes, y a menudo es imposible predecir qué componentes registrarán mayores fugas. Este análisis se realiza mejor con ayuda de una base de datos que registra datos relevantes sobre cada punto de fuga potencial. Los puntos de fuga potenciales pueden ser divididos en familias (ej. según el tipo de componente, tamaño, servicio) y para cada familia puede definirse el porcentaje de elementos que tienen fugas por encima de un umbral definido (ej. 1000 ppm).
- Enfocar la monitorización y reparación ulterior en aquellas familias con un porcentaje más alto de elementos con fugas. Esto maximiza la reducción de emisiones fugitivas por unidad de coste. A veces puede ser caro reparar elementos con elevados índices de fuga, y la contribución de estos elementos a las emisiones fugitivas totales debe ser tomada en consideración. Si la contribución de la familia a la emisión total es baja (es decir, pocos elementos en la familia), entonces una reparación costosa puede estar menos justificada que en otros elementos que contribuyen más al total (pero con un porcentaje más pequeño de elementos con fugas).
- Definir si los índices de fuga elevados son debidos a causas estructurales (ej. material de junta inadecuado, tipo incorrecto de válvula) y definir la acción correctiva consiguiente.
- A medida que se realicen reparaciones eficaces en los componentes con una mayor prioridad, enfocar la prioridad en nuevas familias de componentes que van subiendo a la parte superior de la lista.
- Utilizar una estrategia de muestreo para comprobar que las familias de componentes que tienen un bajo porcentaje de componentes con fugas se mantengan a ese nivel.

Este enfoque tiene diversas ventajas:

- Maximiza la reducción de emisiones fugitivas y reduce al mínimo el coste.
- Define las mejoras requeridas en la especificación de los componentes de la planta.
- Identifica mejoras en los métodos de reparación.
- Significa que un porcentaje significativo de todos los puntos de fuga potenciales no tiene que ser monitorizado de forma anual. Los cálculos de emisión están por lo tanto basados en un conjunto parcial de valores de monitorización y en índices de emisión medios de revisiones anteriores para los puntos restantes.

Hay distintas opiniones sobre la frecuencia de referencia para medir fugas. El CEFIC indica que “cada cuatro años parece una frecuencia razonable” mientras que un Estado Miembro considera que “todas las fuentes de fugas deberían medirse normalmente una vez al año”. Generalmente se reconoce, sin embargo, que el programa exacto para la medición de fugas dependerá de los resultados del ejercicio de medición inicial (de referencia) y de la información que proporcione la actividad de LDAR subsiguiente.

Pueden requerirse también una serie de sistemas de gestión para apoyar un programa de LDAR, por ejemplo:

- Etiquetado físico de fuentes con un número de referencia único.
- Mantenimiento actualizado de diagramas de proceso e instrumentación (DP+I) que muestren las fuentes.
- Una base de datos de fuentes (con número de referencia, fabricante de equipo, material de junta, etc.), las fechas de revisión de detección programadas, los resultados de detección de fugas, el trabajo de reparación completado y el trabajo de reparación previsto.

5.3.1.3.6 Costes

Se han realizado estimaciones de los costes de prevención de emisiones fugitivas, pero para técnicas como la instalación de equipos y accesorios de alta integridad, es difícil desglosar el verdadero incremento de costes. Un esquema simple de LDAR, que implica la inspección anual de componentes de servicio de gas y líquidos volátiles, se estima que tiene un coste anualizado neto de 12000£ por año o 760£ por tonelada de COV (para una planta típica que maneja 20000 tpa de corrientes de hidrocarburos gaseosos y 30000 tpa de líquidos volátiles).

5.3.1.3.7 Fuentes de emisiones difusas y otras emisiones fugitivas

El término emisiones fugitivas puede aplicarse también a emisiones que provienen de operaciones de proceso (ej. apertura de recipientes, filtración, sellos de agitación) y debido a la volatilización de los vertidos de líquidos, sistemas de recolección de efluentes y plantas de tratamiento de aguas residuales. Estas emisiones fugitivas se miden y controlan mediante técnicas distintas a las descritas para fugas de equipos y tuberías. Entre las técnicas operativas y de mantenimiento relevantes se incluyen:

- Inversión del gradiente de presión haciendo funcionar la planta por debajo de la presión ambiente (esto es probablemente más factible en la etapa de diseño).
- Evitar la necesidad de abrir recipientes mediante modificaciones de diseño (ej. rociadores de limpieza) o cambiar el modo de operación (ej. rociar reactivos antiaglomerantes directamente en los recipientes).
- Llevar las fugas de sellos de compresores, líneas de ventilación y purga a antorchas, o a oxidadores sin llama (el Reino Unido reporta el uso de unidades Thermatrix).
- Cierre de los sistemas de recogida de efluentes y tanques usados para el almacenaje o tratamiento de efluentes con objeto de reducir las pérdidas por evaporación (mientras esto no comprometa la seguridad de sistema).
- Monitorización del agua de refrigeración por si presenta contaminación con compuestos orgánicos (ej. de intercambiadores de calor).

5.3.1.3.8 Más información

Pueden encontrarse más detalles sobre emisiones fugitivas en el Anexo II: Pérdidas por Fugas. Este estudio concluyó que:

- Debido a los esfuerzos realizados para reducir las fuentes de emisiones puntuales, las pérdidas por fugas forman una parte significativa de las emisiones totales de la industria de LVOC.
- Las pérdidas por fugas son difíciles de determinar y un programa de monitorización es un buen punto de partida para llegar a comprender bien las emisiones y sus causas. Esto puede ser la base del plan de acción.
- La eliminación con éxito de pérdidas por fugas depende fuertemente de mejoras técnicas y de los aspectos de gestión.
- La motivación del personal parece ser un factor importante en la reducción global de las emisiones de pérdidas por fugas.
- Los programas de reducción pueden reducir las pérdidas no eliminadas (calculadas en factores de emisión medios de la EPA) en un 80 - 95 %.
- Debe prestarse especial atención a los resultados a largo plazo.
- La mayoría de emisiones fugitivas reportadas son calculadas y no monitorizadas, y no todos los formatos de cálculo son comparables. La monitorización en plantas holandesas bien mantenidas muestra que los factores de emisiones medios son generalmente más altos que los valores medidos.
- La eliminación de emisiones fugitivas está menos relacionada con el proceso que la de las emisiones de proceso.

5.3.1.4 Ventilaciones intermitentes

Pueden producirse emisiones de COV significativas de actividades intermitentes como alivio de presión, purgas y arranques / paradas del proceso. Hay varias técnicas que pueden usarse para reducir estas emisiones:

- Minimizar los inventarios antes de una parada.
- Establecer procedimientos de arranque y parada que reduzcan al mínimo las emisiones por alivio de presión y purgas.
- Descargar el contenido de recipientes a receptores cerrados (bidones de purga).
- Transferir las ventilaciones a una antorcha o caldera in situ (ej. corrientes creadas por purga y limpieza con vapor del equipo, manipulación de catalizadores y desecho de residuos).
- Instalar dos niveles de alivio de presión – uno a una presión de disparo baja que permita el paso de caudales bajos a eliminación, y el otro a una presión más alta para tratar con episodios de elevado caudal y baja probabilidad.

5.3.2 Gases de combustión

Por lo que respecta a contaminantes de unidades de combustión, las emisiones principales son de dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas:

- Las emisiones de **dióxido de carbono** pueden reducirse cambiando a combustibles bajos en carbono o a combustibles no fósiles. El cambio a combustibles bajos en carbono (ricos en hidrógeno) no es por lo general rentable si sólo se calculan los beneficios del CO₂. Sin embargo, estos combustibles normalmente también tienen un menor contenido de azufre y ceniza, y si se incluyen las ventajas de la reducción de emisiones de SO_x y de polvo, el cambio de combustible puede ser muy rentable [InfoMil, 2000 #83].
- Las emisiones de **dióxido de nitrógeno** de la combustión se reducen más comúnmente por modificaciones de la combustión que reducen las temperaturas y con ello la formación de NO_x térmico. Las técnicas incluyen quemadores bajos en NO_x (hasta un 70 % de reducción de NO_x), recirculación de gases de combustión y precalentamiento reducido. Los óxidos de nitrógeno pueden ser también eliminados una vez formados mediante reducción a nitrógeno. La Reducción No Catalítica Selectiva (NCSR) utiliza inyección de amoníaco o urea y consigue índices de eliminación del 60 - 80 % [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. La Reducción Catalítica Selectiva (RCS) inyecta el amoníaco en un lecho de catalizador y puede conseguir una reducción de hasta un 95 % [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. El incremento de coste en una planta nueva es pequeño, aunque los gastos se hacen más significativos cuanto más pequeña es la planta, y la viabilidad global probablemente depende del impacto ambiental local. Los gastos estimados para la modernización de una planta existente se muestran en la Tabla 5.12. Las emisiones pueden limitarse a <30 mg NO_x/MJ quemando gas con tecnología baja en NO_x [SEPA, 2000 #75].

Técnica de eliminación	Coste de inversión (000£)	Coste anualizado (£)	Coste por tonelada NOx (£/tonelada)
Quemadores bajos en NOx	190	38	1200
Reducción No Catalítica Selectiva (NCSR) ⁽¹⁾	540	171	3600
Reducción Catalítica Selectiva (CSR) ⁽¹⁾	1865	417	6950

Nota 1: Basado en el gas de combustión de un calentador de combustión de 40 MW.

Tabla 5.12: Coste de eliminación de óxidos de nitrógeno
[Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

- Las emisiones de **dióxido de azufre** son por lo general bajas, pero pueden reducirse cambiando a fuel-oil bajo en azufre o a gas natural. Esto tiene un coste estimado [Environment Agency (E&W), 1999 #7] de unas 300 - 500 £ por tonelada de dióxido de azufre (excluyendo todo coste de conversión de quemadores). También pueden conseguirse reducciones mediante la inyección de álcali en el horno o por el tratamiento del gas de combustión.
- Las emisiones de **partículas** pueden reducirse mediante la optimización de las condiciones de combustión o cambiando a gas natural. Las emisiones inevitables pueden capturarse en filtros de manga o precipitadores electrostáticos.

En términos generales, los procesos de LVOC pueden generar los siguientes gases de combustión en hornos de proceso, calderas de vapor y turbinas de gas:

- Hornos de proceso.** Los hornos a gas con configuración de quemadores bajos en NOx pueden conseguir una reducción de NOx hasta 50 - 100 mg/Nm³ para instalaciones nuevas y existentes. Los valores hacia la parte más alta del rango indican el efecto adverso de las temperaturas altas (precalentamiento de aire) y combustibles ricos en hidrógeno. En situaciones excepcionales, con pocas posibilidades de modernización, las emisiones pueden llegar hasta 200 mg/Nm³.
- Calderas de vapor:** El uso de combustión a gas, quemadores bajos en NOx y recirculación de gases de combustión puede conseguir emisiones de NOx mg/Nm³ en calderas nuevas y de 100 mg/Nm³ en calderas existentes. Al quemar gas, las emisiones de polvo y SOx son insignificantes.
- Turbinas de gas:** Los combustores secos de bajo nivel de NOx (gas natural) en turbinas de gas nuevas pueden conseguir un nivel de NOx de 50 mg/Nm³ (a un contenido de oxígeno de 15 % vol.) con emisiones insignificantes de polvo y SOx. La inyección de vapor o RCS también se utilizan en turbinas de gas existentes, aunque la rentabilidad de la RCS deberá también tenerse en consideración. La inyección de vapor se utiliza principalmente con combustibles derivados del petróleo para los cuales los combustores secos de bajo nivel de NOx son menos eficaces. Puede alcanzarse un nivel de NOx de 75 - 100 mg/Nm³ con inyección de vapor. La aplicación de CSR puede reducir el NOx hasta en un 95 % (18 mg/Nm³). Las emisiones del polvo y SOx son insignificantes.

Dado que normalmente están basadas en diseños estándar, puede encontrarse información más detallada sobre calderas de vapor y turbinas de gas en el BREF sobre Grandes Plantas de Combustión [EIPPCB, Draft #127].

5.3.3 Partículas

En los procesos de LVOC no hay por lo general muchas emisiones de partículas, pero, donde las hay, las siguientes técnicas de prevención han demostrado ser beneficiosas.

- Los materiales que pueden generar polvo deben estar contenidos en silos, tanques de almacenaje o áreas cubiertas, y disponer de equipo de supresión de polvo (ej. rociadores de agua)
- Aplicar sellos flexibles en las bocas de carga de recipientes.
- Encerrar las instalaciones de manipulación en una nave.
- Disponer de áreas de manipulación con extracción de vacío local conectada a un sistema de eliminación de polvo.

Cuando estos controles en origen no pueden evitar que se produzca polvo, pueden utilizarse diversas técnicas para su eliminación, a saber:

- **Ciclones.** Utilizan la fuerza centrífuga para separar partículas de hasta 5 - 10 μm . Son robustos y son extensamente usados en operaciones a temperatura y presión elevadas.
- **Filtros.** Los filtros de manga o cerámicos se utilizan para retener partículas. Proporcionan una eficacia de eliminación más alta que los ciclones y pueden potenciarse mediante el uso de un pre-recubrimiento.
- **Dispositivos de recogida húmedos.** Las partículas se humedecen y se retiran de la corriente de gas en lavadores Venturi, de chorro o dinámicos. Son adecuados para gases a alta temperatura y con humedad elevada.
- **Precipitadores electrostáticos.** Pueden ser del tipo húmedo y seco, pero tienen aplicación limitada en procesos de química orgánica debido al riesgo de explosión e incendio que plantean para gases inflamables.

5.3.4 Eficacia de las técnicas de control de contaminantes atmosféricos

Cuando se ha aplicado la combinación de técnicas genéricas descritas en la Sección 5.3 a procesos de LVOC, se han podido conseguir los rangos de emisiones indicados en la Tabla 5.13. En términos generales, los rangos de emisión indicados serían alcanzables por la combustión térmica de corrientes gaseosas contaminadas (a veces con el tratamiento subsiguiente del gas de combustión) y el uso de gas sin azufre como combustible para facilitar la combustión. En algunos casos, las eficacias no son alcanzables por combustión catalítica, sino sólo mediante oxidación térmica a alta temperatura.

Subsector	NO _x mg/m ³	SO ₂ mg/m ³	CO mg/m ³	Total C mg/m ³	Polvo mg/m ³	PCDD/F ng/m ³	Compuestos específicos (mg/m ³)
Aromáticos	115 - 300	3	4 - 50	6	3		
Olefinas	80 - 200	5 - 35	10 - 180	10 (5 - 150) *			Butadieno 1 mg/m ³
Compuestos halogenados	30 - 200	-	5 - 50	4 - 35		0,07- 0,05	Comp inorgánicos 4 – 8 mg/m ³ HCl 10 mg/m ³ Cloro 1 - 5 mg/m ³ Cloruro de vinilo < 1 mg/m ³ 1,2 – Dicloroetano < 1 mg/m ³ Cloruro de etileno < 5 mg/m ³
Compuestos oxigenados	100 - 300	< 2 - 6 SO ₂ / SO ₃	< 5 - 100	3 - 100	1		Formaldehído 0.2 – 0.4 mg/m ³ Ácido acético 1 - 22 mg/m ³ Acetaldehído 6 - 20 mg/m ³ Óxido de etileno 0.5 – 5 mg/m ³ Óxido de propileno 0.1 – 5** mg/m ³ Etilenglicol 30 – 100 mg/m ³
Compuestos nitrogenados	12 - 200	<20	< 2 - 130	< 1 - 35	< 1 - 5		Caprolactama 100 mg/m ³ HCN 1 - 3 mg/m ³ Nitrotolueno 0.7 mg/m ³ Toluidiamina (TDA) 0.6 mg/m ³ Tolendiisocianato (TDI) 4 mg/m ³
Nota: NO _x , SO ₂ , CO, Total C, y polvo medidos como medias de 1/2 hora. PCDD/F como medición única. Nota: * después del tratamiento en antorcha. ** después del tratamiento en lavador de gas / torre de refrigeración.							

Tabla 5.13: Niveles de emisiones asociados con las MTD
[UBA (Alemania), 2000 #91]

5.3.5 Monitorización de emisiones atmosféricas

Puede encontrarse información general sobre la monitorización de emisiones a la atmósfera en el BREF horizontal sobre Monitorización [EIPPCB, Draft #51].

5.4 Control de contaminantes del agua

Las técnicas que pueden aplicarse a nuevas plantas y a instalaciones existentes son distintas. En plantas existentes, la elección de técnicas de control está por lo general restringida a medidas de control integradas en el proceso (en planta), tratamiento en planta de corrientes individuales separadas y tratamiento de postproducción (end of pipe). Las nuevas plantas proporcionan mayores oportunidades de mejorar el comportamiento ambiental mediante el uso de tecnologías alternativas para impedir emisiones de aguas residuales.

Una estrategia de control apropiada para aguas residuales de la industria de LVOC puede resumirse del modo siguiente [InfoMil, 2000 #83]:

- Las corrientes de aguas residuales orgánicas que no contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables son potencialmente adecuadas para tratamiento biológico combinado de aguas residuales (sujeto a una evaluación de biodegradabilidad, efectos inhibitorios, efectos de deterioro de lodo, volatilidad y niveles de contaminantes residuales en el efluente).
- Las corrientes de aguas residuales que contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables (p.ej. indicado por índices elevados de AOX/EOX o de DQO/DBO) son preferentemente tratadas o recuperadas separadamente. Las corrientes que tienen una baja biodegradabilidad, son tratadas separadamente, por ejemplo por oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (con vapor), hidrólisis (para mejorar la biodegradabilidad) o pretratamiento anaerobio. Algunos ejemplos específicos de corrientes de aguas residuales de procesos de LVOC son: metales pesados (ej. cobre de la producción de ácido adípico o HMD), inhibidores orgánicos (ej. aguas alcalinas de la producción de anilina) y baja degradabilidad (ej. producción de ciclohexanona/ol, caprolactama).

El Anexo en la página 380 proporciona una interesante revisión histórica de las estrategias de tratamiento de aguas residuales adoptadas por dos complejos de LVOC holandeses. Estos estudios de caso subrayan la importancia doble de adoptar medidas técnicas y sistemas de gestión, así como la necesidad de agotar las técnicas integradas de proceso antes de construir costosas plantas de tratamiento de aguas residuales postproducción (end of pipe).

5.4.1 Técnicas de prevención generales

Antes de considerar técnicas de tratamiento de aguas residuales, primero es necesario agotar todas las oportunidades de prevenir, minimizar y reutilizar el agua residual. Sin embargo, el consumo de agua, la generación de efluentes y el tratamiento de aguas residuales están todos intrínsecamente unidos y deben ser considerados en combinación. Un ejercicio típico de prevención de aguas residuales puede incluir los pasos siguientes:

Paso 1: Identificación de las aguas residuales: El primer paso es identificar todas las emisiones de aguas residuales de un proceso y caracterizar su calidad, cantidad y variabilidad. El análisis de Pareto es útil para identificar aquellas fuentes que consumen la mayor parte de agua y contribuyen más a las aguas residuales. Puede tenerse una mayor claridad mediante la preparación de planos que muestren todas las redes de desagüe, puntos de emisión, válvulas de aislamiento, bocas de carga y puntos de descarga.

Paso 2: Minimización de los caudales de agua: El objetivo global es minimizar el consumo de agua en el proceso a fin de evitar la producción de efluentes o, si esto no es posible, producir efluentes más concentrados. Será necesario determinar la cantidad mínima del agua que se necesita (o se produce) en cada paso del proceso de producción, y luego asegurar que estos requisitos sean atendidos por prácticas como:

- Uso de técnicas sin agua para la generación de vacío (ej. utilizar el producto como líquido de sellado en bombas neumáticas, utilizar bombas secas).
- Cambio que procedimientos de limpieza para usar lavado a contracorriente (en lugar de cocorriente) y rociadores de agua (en lugar de chorros).
- Empleo de ciclos de agua de refrigeración de circuito cerrado.
- Colocación de techos en la instalación para reducir al mínimo la entrada de agua de lluvia.
- Uso de herramientas de gestión como objetivos de consumo de agua y mayor transparencia en los costes del agua.

- Instalación de contadores de agua dentro del proceso para identificar las áreas de elevado consumo.
- Uso de técnicas de limpieza seca donde sea posible.

Paso 3: Minimización de la contaminación - Las aguas residuales se crean por la contaminación del agua de proceso con materias prima, productos o residuos; como parte de la operación de proceso, o involuntariamente. Las técnicas siguientes pueden prevenir esta contaminación:

Operación de proceso:

- Uso de sistemas de refrigeración indirectos para condensar o refrigerar las fases de vapor (sin sistemas de inyección directa).
- Uso de materias primas y reactivos auxiliares de mayor pureza (es decir, sin contaminantes).
- Uso de aditivos para el agua de refrigeración no tóxicos o de menor toxicidad (ej. aditivos a base de cromo).

De vertidos:

- Construcción de recintos impermeables alrededor de los tanques con una capacidad del 110 % de la capacidad del mayor tanque.
- Incorporación de contención secundaria en recipientes y conducciones que planteen un riesgo alto de fugas.
- Almacenaje de bidones sobre suelo duro de hormigón con desagüe a un sumidero de retención.
- Existencia de material de limpieza de vertidos (adsorbentes, brazos de grúa, tapones de desagües etc.) en puntos estratégicos alrededor de la instalación y preparar planes de emergencia en caso de vertido.
- Uso de métodos de limpieza secos (ej. vacío) en lugar de crear efluentes con agua.
- Realización de inspecciones regulares de fugas y existencia de sistemas para su pronta reparación.
- Uso de sistemas de recolección separados para efluentes de proceso, aguas residuales y agua de lluvia (aunque pueda haber casos en los que la mezcla de corrientes de aguas residuales ofrezca ventajas de tratamiento).
- Existencia de áreas de contención para el agua contra incendios, de modo que pueda aislarse de otros sistemas de desagüe y ser tratada como sea necesario.
- Instalación de suelo duro de hormigón en las zonas de carga y descarga áreas con bordillos / "bandas rugosas" (promontorios bajos en la carretera para ralentizar el tráfico) con desagüe a un sumidero.

Paso 4: Maximizar la reutilización de agua residual: Incluso aunque se creen aguas residuales, no tienen que ser necesariamente enviadas a una planta de tratamiento. Para determinar las opciones de reutilización primero es necesario definir la calidad más baja de agua que puede usarse para cada actividad en el proceso. Una metodología ampliamente usada para la conservación del agua y la minimización de aguas residuales es el análisis de Pinch™. Cuando se utiliza en procesos petroquímicos, este método permite identificar ahorros de agua "fáciles" de hasta un 25 % mediante cambios simples en conducciones y de control, así como ahorros de más del 50 % con modificaciones de proceso [Linhoff, 1998 #38]. El método analiza la pureza y el caudal para todas las fuentes y sumideros de agua fresca y aguas residuales. Los "perfiles de pureza" resultantes determinan la posibilidad de reutilización de agua, lo que permite evaluar la viabilidad económica de estas opciones.

La reutilización de aguas residuales puede conseguirse refinando y reutilizando (en lugar de desechar) los licores madre; mediante la reutilización de agua residual en el proceso (ej. para preparación de materias primas); y reutilizando agua residual para otros fines (ej. limpieza de equipos).

El potencial de reutilización puede mejorar con la disposición de tanques de almacenaje de modo que la producción de agua residual y la demanda de reutilización puedan sincronizarse. El potencial mejora aún más recogiendo las materias insolubles en agua (ej. aceite, compuestos orgánicos ligeros y pesados, sólidos en suspensión) de la fase acuosa instalando separadores apropiados cerca del punto de origen.

Paso 5: Maximización de la recuperación / retención de sustancias de licores madre que no puedan reutilizarse. La retención de sustancias puede conseguirse por métodos de prevención, como la modificación de los parámetros de reacción, así como medidas adicionales, sobre todo la mejora de la gestión de licores madre. La retención puede conseguirse eliminando sustancias (ej. por adsorción, extracción) o mediante la conversión de sustancias (ej. por oxidación). Las medidas para recuperar componentes de aguas residuales sólo pueden realizarse generalmente con corrientes concentradas (licores madre) a un coste razonable. Las medidas de recuperación pueden estar justificadas en caso de contenidos de varias unidades porcentuales – incluso a concentraciones inferiores con sustancias que pueden ser eliminadas fácilmente (sustancias volátiles, sólidas, precipitables o extraíbles).

Las aguas subterráneas son parte integrante del entorno acuoso, y muchas de las medidas generales para la protección de las aguas superficiales serán aplicables a las aguas subterráneas. Sin embargo, remediar la contaminación de las aguas subterráneas es notoriamente difícil, por lo que debería haber un énfasis aún más fuerte en la prevención de contaminación. El riesgo de fugas de proceso debería ser evaluado en el contexto de la hidrogeología local, y deberían considerarse medidas adicionales a fin de prevenir la contaminación del suelo y de las aguas subterráneas. Estas medidas pueden incluir [Finnish Environment Institute, 1999 #55]:

- Instalar sistemas de detección de fugas (especialmente en tanques subterráneos).
- Instalar sistemas de detección de sobrellenado (ej. alarmas de nivel alto y corte automático).
- Sustituir cualquier tierra permeable en el área de proceso (incluidas zonas de carga y descarga) por hormigón o asfalto impermeable (nótese que hay disolventes que pueden ser incluso capaces de pasar a través del asfalto).
- Evitar desagües que descarguen en el suelo (ej. agua de lluvia, agua de extinción de incendios).
- Impermeabilización de recipientes.
- Instalar instalaciones de recogida donde puedan producirse fugas (ej. recoge gotas, fosos de recogida).
- Asegurar que los procedimientos de mantenimiento requieran que el equipo sea totalmente drenado antes de su apertura.
- Prestar especial atención a la conexión y desconexión de vehículos cisterna.
- Prestar atención a la posible contaminación por emisiones de polvo.
- Asegurar que haya un programa de inspección y mantenimiento para todos los recipientes (especialmente tanques subterráneos) y desagües.
- Para escenarios de riesgo particularmente alto, considerar el uso de desagües sobre el nivel del suelo con bombeo.
- Monitorizar la calidad del agua subterránea para poder detectar cambios en su calidad.

5.4.2 Técnicas de eliminación

La mayoría de los componentes de las aguas residuales de procesos de LVOC son biodegradables. Las corrientes correspondientes de agua residual pueden tratarse biológicamente cuando sea necesario, normalmente en plantas de tratamiento centralizadas, o en plantas separadas. En ambos casos se recomienda separar las corrientes no biodegradables de agua residual, así como las corrientes poco o nada contaminadas de agua residual, que pueden diluir innecesariamente las corrientes de agua residual que vayan a tratamiento biológico.

Otras plantas de LVOC aplica el tratamiento separado de corrientes segregadas de unidades de proceso individuales, y esto permite que el tratamiento esté adaptado a componentes específicos del efluente. Esto garantiza una elevada eficacia de eliminación de los compuestos no deseados, pero generalmente cuesta más y las unidades de tratamiento son más sensibles para procesar fluctuaciones y perturbaciones.

La idoneidad del agua residual para el tratamiento puede mejorarse mediante técnicas tales como:

- Utilizar el equilibrado de caudales para ecualizar el caudal y la carga de entrada a la planta de tratamiento.
- Instalar fosos de recogida adecuados en las redes de recolección de aguas residuales para capturar los vertidos y prevenir un impacto catastrófico sobre las plantas de tratamiento de aguas residuales.
- Evitar la sobrecarga hidráulica de las plantas instalando un sistema de desagüe separado para agua de tormentas, o sistemas de derivación para dirigir sólo el "primer enjuague" del agua de lluvia (que lleva la contaminación de tejados, carreteras y áreas pavimentadas) a la instalación de tratamiento de desecho de aguas residuales.
- Aplicar tratamiento previo a las aguas residuales para eliminar componentes (ej. aceite, compuestos tóxicos, volátiles, metales) que pueden dificultar el tratamiento biológico.

Aunque los sistemas de tratamiento de aguas residuales reducen las emisiones al agua, pueden causar sus propias emisiones ambientales. Los compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles escapan de los efluentes cuando están en el contacto con la atmósfera. Pueden producirse emisiones de la aireación de balsas de tratamiento biológico de aguas residuales, operaciones de agitación, tanques intermedios abiertos, tanques de sedimentación, la mezcla de caudales de agua a distintas temperaturas o la adición de ácidos o sosa cáustica para el ajuste del pH. Otras posibles emisiones a otros medios se indican en la Tabla 5.14.

Medio	Posible efecto / emisión	Posibles técnicas de control
Aire	Evaporación / formación de olor (ej. H ₂ S, NH ₃ , mercaptanos etc.). Emisiones de COV (que se evaporan del agua).	Sistemas cerrados.
Agua	En principio, reducción significativa de las emisiones al agua. Puede ser una fuente adicional de emisiones si se trata el agua de lluvia junto con el agua de proceso y el sistema de tratamiento se sobrecarga.	Separar el agua de lluvia de los efluentes del proceso.
Residuos	Lodo de tratamiento de aguas residuales.	Tiempos de residencia extendidos para promover la respiración endógena.
Otros	Las plantas de tratamiento de aguas residuales consumen energía. Puede generarse biogás, que puede utilizarse como fuente de energía.	

Tabla 5.14: Emisiones a otros medios de las plantas de tratamiento de aguas residuales
[InfoMil, 2000 #83]

La selección de las tecnologías de tratamiento apropiadas requiere la consideración detallada de la naturaleza física y química de todas las aguas residuales. La atención debería concentrarse en principio en la identificación y evaluación de las oportunidades de tratamiento de efluentes separados, y sólo cuando éstas hayan sido agotadas se debería considerar el tratamiento en una planta general de corrientes combinadas. La combinación de tratamientos individuales en planta y medidas de tratamiento postproducción se basa en factores tales como:

- La eficacia de eliminación de, por ejemplo, el contenido orgánico (DBO, DQO), AOX, EOX, compuestos orgánicos tóxicos, metales y nutrientes (N, P). Se utilizan sistemas de tratamiento individuales para tratar contaminantes específicos "objetivo", pero debería darse consideración a los "contaminantes secundarios" que no son eliminados por el tratamiento o que incluso lo inhiben, ya que pueden restringir la aplicabilidad del método de tratamiento.
- Balance de efectos sobre otros medios (atmósfera, residuos y energía).
- Viabilidad financiera.
- Viabilidad organizativa y técnica.

La técnica de tratamiento elegida puede implicar una combinación de métodos físicos, químicos y biológicos. Los párrafos siguientes dan breves descripciones genéricas de las corrientes de aguas residuales típicas que provienen de procesos de LVOC y las posibles técnicas de tratamiento. Para más información, consultar el BREF horizontal.

- **Aguas residuales ácidas / alcalinas.** Puede agregarse un agente de neutralización conveniente para ajustar el pH. Cuando sea posible, deben usarse otros residuos (y no materias primas vírgenes) para neutralización. En algunos casos, la adición de ácido en las aguas residuales puede liberar gases tóxicos.
- **Mezclas de aceite / compuestos orgánicos y agua.** Las dos fases pueden ser separadas mediante técnicas como separadores de platos inclinados, separadores del Instituto Americano de Petróleo (API), flotación por aire, agentes coalescentes o hidrociclones.
- **Compuestos orgánicos biodegradables.** El material biodegradable (medido como DBO) puede ser degradado biológicamente, normalmente utilizando la actividad microbiana aerobia (aunque la actividad anaerobia tiene aplicaciones como técnica de pretratamiento). La tratabilidad de las aguas residuales dependerá de la presencia de materiales inhibidores, la ausencia de los nutrientes necesarios, la concentración de contaminantes y su variabilidad. En la preparación para el tratamiento biológico puede ser necesaria la separación con vapor o aire de componentes volátiles.

- **Carga orgánica elevada.** El tratamiento biológico convencional aerobio o anaerobio puede no ser aplicable a aguas residuales con concentraciones orgánicas altas si son tóxicas o difíciles de degradar. Puede ser necesario usar diversas formas de oxidación extrema, como incineración, oxidación húmeda, u oxidación en agua supercrítica. Todas las técnicas tienen importantes costes de inversión y costes operativos, pero suelen ser difíciles de determinar cuando las aguas residuales de proceso pasan a una planta de tratamiento central de aguas residuales. Sin embargo, se han realizado estimaciones de los costes de tratamiento de un efluente con carga orgánica elevada mediante distintas técnicas (Tabla 5.15).

Técnica de eliminación	Coste de inversión (000£)	Coste operativo (000£ por año)	Coste anualizado (£)	Coste unitario (£/m ³)
Incineración	4000	1750	2400	60
Oxidación con aire húmedo	5000	360	1170	29
Oxidación en agua supercrítica	7000	690	1830	46
<i>Suposición: Caudal de efluente de 5 m³/h con concentración orgánica de 5000 mg/l</i>				

Tabla 5.15: Coste del tratamiento de un efluente con elevada carga orgánica
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

- **Compuestos orgánicos recalcitrantes.** Los compuestos orgánicos recalcitrantes son compuestos que no pueden ser eliminados de forma eficaz por biodegradación, pero pueden ser eliminados con eficacia mediante un tratamiento previo apropiado o incineración. Esto hace referencia a sustancias solas y a efluentes tributarios con DBO:DQO <4. Algunos compuestos alifáticos de cadena larga, compuestos aromáticos y compuestos altamente clorados son difíciles de biodegradar y pueden tener que ser tratados por adsorción con carbón activado o, otras técnicas de adsorción, hidrólisis, filtración o técnicas de oxidación avanzadas. La idoneidad para tratamiento biológico puede mejorarse mediante separación con vapor o aire para eliminar los componentes volátiles. Cuando los compuestos volátiles son especies cloradas, los gases de escape se pasan a un incinerador. En la Tabla 5.16 se da comparación de costes.

Técnica de eliminación	Coste de inversión (000£)	Coste operativo (000£ por año)	Coste anualizado (£)	Coste unitario (£/m ³)
Carbón activado granulado	400	67	132	0.37
Peróxido de hidrógeno + rayos UV	500	52	133	0.37
<i>Suposición: Caudal de efluente de 45 m³/h con concentración de tricloroetileno de 5 mg/l.</i>				

Tabla 5.16: Coste del tratamiento de un efluente halogenado
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

- **Sólidos en suspensión.** Los sólidos pueden tener que ser eliminados como fase previa al tratamiento adicional, o como paso de limpieza antes de la descarga. Las técnicas incluyen sedimentación, flotación, precipitación y filtración. Los sólidos producidos por estas técnicas tendrán que ser deshidratados y secados antes de su desecho. Las eficacias de eliminación pueden mejorarse mediante el uso de coagulantes y floculantes.
- **Metales.** Los metales pueden aparecer en aguas residuales, por ejemplo, por el uso de catalizadores. Los metales generalmente tienen que ser eliminados mediante tratamiento separado, ya que no pueden ser eliminados de manera eficiente en plantas de tratamiento biológicas. El impacto de los metales pesados sobre una instalación de tratamiento biológica debe ser evaluado en cuanto a efectos inhibitorios, efectos de deterioro del lodo y niveles de contaminantes residuales en el efluente. Cuando se esperen efectos inaceptables, la corriente individual de aguas residuales deberá ser sometida a tratamiento separado o tratamiento central (combinado) especial, utilizando métodos de tratamiento tales como precipitación química (creando un lodo que puede permitir la recuperación de metales), intercambio iónico, recuperación electrolítica u ósmosis inversa. Los metales también hacen que sea más difícil el aprovechamiento del lodo biológico (por ejemplo en agricultura).

5.4.3 Monitorización de emisiones al agua

Puede encontrarse información general sobre la monitorización de emisiones al agua en el BREF horizontal sobre Monitorización [EIPPCB, Draft #51].

Los bioensayos ("Caracterización Completa de Efluentes") son un instrumento importante para la evaluación de las aguas residuales de LVOC tanto antes como después del tratamiento. Se ha acumulado mucha experiencia acerca de la toxicidad aguda, y está bien establecida por lo que respecta a estándares de emisión, exigencias de permisos o tasas por aguas residuales en algunos Estados Miembros. Para más información, ver el taller OSPAR sobre caracterización completa de efluentes, 1999, así como el informe Final del proyecto LIFE de la UE, métodos de estimación de la contaminación de aguas residuales industriales en la cuenca del Mosa, 1998 [UBA (Germany), 2000 #126]. También puede encontrarse más información en el BREF horizontal sobre el tratamiento y gestión de aguas y gases residuales [EIPPCB, Draft #48].

Aunque no hay métodos estándar para la evaluación de la toxicidad, bioacumulación, mutagenicidad y persistencia crónica de aguas residuales, hay desarrollos en curso (en ISO, CEN, OCDE). Se aplican dos procedimientos para la evaluación de los datos brutos de pruebas de toxicidad:

- El enfoque EC/LC50 usa el análisis estadístico de datos después de su transformación a una distribución apropiada (ej. transformación logarítmica / probit). Se asume una relación de concentración / respuesta y se requieren al menos 5 pares de datos con una respuesta entre el 0 % y el 100 %.
- El enfoque LID (dilución ineficaz mínima) usa como el resultado del ensayo el valor recíproco (o factor de dilución) del agua residual en el cual no se observan efectos. Los resultados de LID se indican como valores T o G en el Anexo I. Por ejemplo, el resultado del ensayo TF = 2 significa que no hay ningún efecto tóxico observado con una dilución de 2 veces de la muestra (ej. sobre la toxicidad aguda para peces). No se requiere ninguna relación de concentración / respuesta, y el procedimiento de prueba puede ser más simple, pero no puede asignarse evaluación estadística y límites de confianza.

En principio, ambos métodos de evaluación dan información sobre concentraciones de aguas residuales peligrosas, y podría realizarse la conversión de uno a otro a partir de los datos brutos. La única ventaja del enfoque LID consiste en que permite realizar procedimientos de monitorización rentables. Puede encontrarse información adicional en la "Evaluación de Ecotoxicológica de aguas residuales dentro de la Caracterización Completa de Efluentes" (Borrador de documento de referencia OSPAR acerca de la elaboración de programas y medidas relativas a la Caracterización Completa de Efluentes; noviembre de 1999, p77).

La evaluación de toxicidad es un parámetro resumen particularmente valioso para evaluar las corrientes residuales complejas que provienen de la industria de LVOC. El sistema de clasificación holandés para la toxicidad de aguas residuales [InfoMil, 2000 #83 83] está basado en el porcentaje de aguas residuales añadidas al ambiente de ensayo y usa el enfoque EC/LC50. Si las aguas residuales son diluidas más de 100 veces (es decir <1 % en volumen) y todavía el 50 % de los organismos ensayados muere por intoxicación aguda (LC50), entonces las aguas residuales se califican como "muy fuertemente tóxicas". La gama completa de categorías es:

• Muy fuertemente tóxicas	<1 vol. %
• Fuertemente tóxicas	1 - 10 vol. %
• Tóxicas	10 - 50 vol. %
• Levemente tóxicas	50 - 100 vol. %
• No tóxicas	> 100 vol. %

Un análisis estadístico de datos de bioensayo en Alemania para los efluentes de complejos químicos mostró que, con las medidas apropiadas, la toxicidad aguda (valores LID) ha sido reducida a niveles muy bajos. Los efluentes de procesos de LVOC se encuentran generalmente en la parte inferior de los rangos siguientes, a menos que concentraciones elevadas de sal afecten los valores medidos.

	T _{Peces}	T _{Dafnia}	T _{Lumin• bacterias}	T _{Algas}
Número de ensayos	599	879	830	387
Mediana (LID)	2	2	2	1
Percentil 90	3	4	12	16

5.5 Residuos

5.5.1 Prevención de residuos

Los residuos son una cuestión importante en la industria química y generalmente hay fuertes incentivos económicos y ambientales para reducir su generación. Las auditorías de residuos se utilizan para recoger información sobre el origen, composición, cantidad y variabilidad de todos los residuos. Por regla general, las técnicas de prevención deberían adoptarse según la siguiente jerarquía de gestión de residuos [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- **Prevención de emisiones de residuos en origen:** Los residuos generados por conversión incompleta, degradación o destrucción de las materias primas (ej. alquitranes, subproductos no deseados) pueden ser un indicador de la ineficiencia del proceso y se evitan mediante medidas integradas en el proceso que optimizan las materias primas, las condiciones de funcionamiento o incluso la vía de proceso.
- **Minimización de las emisiones de residuos inevitables:** Muchos agentes de proceso (ej. ácidos, sosa cáustica, arcilla, disolventes) generan residuos (ej. ácido consumido, sosa cáustica consumida, arcilla consumida, disolventes consumidos). Se trata de corrientes residuales de gran volumen y bajo valor que a menudo están contaminadas por productos químicos de proceso y son difíciles de tratar de un modo rentable. Si el uso de tales agentes de proceso es necesario, el objetivo es reducir al mínimo el consumo (ej. extendiendo la vida del catalizador) y encontrar una salida útil para los residuos generados.
- **Reciclaje de residuos:** Internamente o externamente. Los catalizadores consumidos son normalmente regenerados, sobre todo si contienen metales preciosos o tóxicos, pero esto debería hacerse sólo después de haberse cuestionado su utilización en el proceso y haber minimizado la desactivación del catalizador optimizando las condiciones de proceso. La recuperación de metales de catalizadores puede ser cubierta por el BREF sobre "Metales no férreos".

5.5.2 Control de residuos

La elección de la técnica de tratamiento es muy específica del proceso y del tipo de emisiones de residuos. La generación de residuos es tan específica de cada proceso que no es posible identificar niveles de emisión generalmente alcanzables. Además, muchas plantas no tratan sus propios residuos, sino que subcontratan el tratamiento a compañías especializadas.

Cuando se aplican técnicas de control, hay una necesidad de sistemas para gestionar el almacenaje, la manipulación, el transporte y el desecho / destrucción de los residuos. Los residuos se clasifican por lo general según la cantidad o la concentración de componentes "peligrosos" (como metales pesados, compuestos orgánicos persistentes) y las propiedades físicas / químicas de los residuos (ej. piróforos, lixiviables).

Por regla general, se utilizan las técnicas siguientes para tratar los tipos de residuos identificados en la Sección 4.3.

- **Catalizadores.** Los catalizadores tienen una vida finita debido a su desactivación química, degradación física o ensuciamiento. Los catalizadores están a menudo basados en metales caros y exóticos, y esto proporciona un incentivo económico para la regeneración del catalizador (in situ o externamente). Los soportes de catalizador inertes son desechados en vertedero cuando ya no son físicamente útiles.

- **Medios de purificación consumidos.** Los medios como carbón activado, tamices moleculares, medios de filtración, desecantes, y resinas de intercambio iónico se utilizan para purificar el producto de impurezas. Cuando es posible, estos medios son regenerados, pero también puede recurrirse a su desecho en vertedero e incineración (en condiciones apropiadas).
- **Residuos de proceso orgánicos.** Los residuos orgánicos pesados de columnas de destilación y lodos de recipientes, etc. pueden usarse como materias de partida para otro proceso o como combustible para aprovechar su valor calorífico. Cuando esto no es posible, son incinerados (en condiciones apropiadas).
- **Reactivos consumidos.** Si los reactivos consumidos (ej. disolventes orgánicos) no pueden ser recuperados o utilizados como combustible, normalmente se incineran (en condiciones apropiadas).

5.6 Calor

Aunque es menos obvio que las emisiones a la atmósfera y al agua, el "calor" es definido como una emisión en el Artículo 2 de la directiva de IPPC. La existencia de emisiones de calor puede ser indicativa de un proceso que tiene una baja eficacia energética. Una mejor eficacia energética tiene la ventaja económica de reducir los costes de energía, y las ventajas ambientales de reducir las emisiones de calor y la emisión de dióxido de carbono.

Las técnicas para reducir al mínimo emisiones de calor de la industria de LVOC dependen mucho de las circunstancias locales de un proceso. En general, las plantas nuevas proporcionan mejores oportunidades de ahorro de energía que las plantas existentes.

Las técnicas "duras" pueden incluir la instalación de nueva tecnología, adaptaciones de procesos, intercambio de calor y mejoras menores del equipo. La incorporación de aislamiento térmico en recipientes y conducciones reduce al mínimo el consumo de energía, la degradación de materiales y las fluctuaciones en la temperatura de proceso.

Las centrales eléctricas convencionales independientes tienen una eficacia energética total de tan sólo un 35 - 40 %, pero la integración de electricidad y calor en las plantas químicas integradas de gran escala pueden producir eficacias energéticas globales del 70 - 90 % [CEFIC, 1999 #17]. Los procesos de LVOC pueden proporcionar también oportunidades de mejora de la eficacia considerando la integración energética más allá de los límites del complejo (ej. transferencias de calor a otros complejos – la denominada "ecología industrial", calefacción urbana, exportación de CO₂) [InfoMil, 2000 #83].

Hay también un papel importante para técnicas "blandas" basadas en sistemas de gestión ambiental. Esto puede incluir la atribución plena de los costes de energía a cada proceso, un sistema interno de informes de consumo / eficacia energética, uso de referencias externas, y auditorías energéticas mediante Análisis de Pinch TM. El Análisis de Pinch TM identifica primero todas las fuentes y sumideros de calor en un proceso y luego reconcilia las transferencias de calor para optimizar la eficacia energética global. Por ejemplo, la energía generada por una reacción exotérmica puede ser transferida (directa o indirectamente) a un equipo que tenga un requisito de calentamiento. Estas auditorías energéticas deberían ser parte integral en la aprobación de cualquier cambio de proceso significativo.

Puede no ser factible, debido a motivos técnicos o económicos, usar los niveles más bajos de la energía que se originan de un proceso. Esta energía puede ser transferida al ambiente por sistemas de refrigeración por aire o por agua. Sin embargo, los sistemas de refrigeración deberían considerarse como el último recurso para tratar las emisiones de calor.

5.7 Vibración

La vibración es definida también como una emisión en el Artículo 2 de la directiva 96/61/CE de la CE. Para reducir las vibraciones puede aplicarse una combinación de medidas primarias y secundarias, que podrían incluir:

- Selección de equipo con vibración intrínsecamente baja (ej. máquinas de funcionamiento continuo en lugar de máquinas pulsantes; compresores de tornillo en lugar de compresores alternativos).
- Montajes antivibración (ej. bombas montadas sobre bases de goma).
- Desconexión de las fuentes de vibración y los alrededores (ej. bases separadas para compresores alternativos y tubos conectados).
- Consideración en la etapa de diseño de la proximidad con respecto a receptores potenciales (ej. barrios residenciales).

5.8 Ruido

El ruido se incluye también como una emisión bajo el Artículo 2 de la directiva 96/61/CE de la CE. El ruido es una característica constante de la mayor parte de instalaciones de LVOC, pero las cuestiones particulares pueden provenir de equipos como compresores, bombas, antorchas y ventilaciones de vapor.

Para reducir el ruido puede usarse una combinación de medidas primarias y secundarias, como por ejemplo:

- Prevención de ruido mediante una construcción adecuada (ej. prevención de vibración resonante).
- Amortiguadores de sonido (ej. para válvulas de seguridad, máquinas de combustión).
- Cabinas de control de ruido / encapsulado de las fuentes de ruido (ej. compresores, centrífugas).
- Configuración de las edificaciones para reducir el ruido.
- Consideración en la etapa de diseño de la proximidad con respecto a receptores potenciales (ej. barrios residenciales).

La Tabla 5.17 indica los valores objetivo de Agencia de Protección del Medio Ambiente sueca para exposición externa al ruido en instalaciones industriales nuevas y existentes [SEPA, 2001 #146].

Entorno circundante	Nivel sonoro equivalente en dBA			Nivel sonoro máximo; medición "FAST"
	Día (07 – 18)	Tarde (18 - 22,) Domingos y festivos (07 – 18)	Noche (22 – 07)	Sonido instantáneo por la noche (22 – 07)
Lugares de trabajo con actividades silenciosas	Nuevas 60 Existentes 65	Nuevas 55 Existentes 60	Nuevas 50 Existentes 55	-
Zonas residenciales y recreativas próximas a viviendas; zonas con escuelas o residencias	Nueva 50 Existentes 55	Nuevas 45 Existentes 50	Nuevas 40 ⁽¹⁾ Existentes 45 ⁽¹⁾	Nuevas y existentes 55
Zonas de recreo y ocio al aire libre, donde la experiencia de la naturaleza es importante ⁽²⁾	Nueva 40 Existentes 45	Nuevas 35 Existentes 40	Nuevas 35 Existentes 40	Nuevas y existentes 50
1. No es necesario aplicar los requisitos nocturnos a zonas de escuelas. 2. Sólo cuando el plan zonal las califique como tales.				

Tabla 5.17: Valores objetivo para ruido industrial externo de instalaciones nuevas y existentes [SEPA, 2001 #146]

Son puntos particulares en la aplicación de las directrices suecas sobre ruido [SEPA, 2001 #146]:

- Los valores objetivo se consideran junto con las circunstancias locales de las instalaciones individuales, y las condiciones de permiso reales pueden ser más altas o bajas.
- Los valores para "Instalaciones Nuevas" son el objetivo a largo plazo para instalaciones existentes y se aplican a instalaciones existentes cuando son técnicamente y económicamente viables.
- Los valores objetivo se aplican a actividades que se realizan a lo largo de un periodo completo (es decir día, tarde o noche) y los niveles de sonido equivalentes se calculan cuando las actividades son durante periodos incompletos.
- Si el sonido contiene pulsos repetitivos (ej. de remachado, transportadores, descarga de chatarra, etc.) y/o contiene componentes de tonos audibles, entonces el valor de nivel de sonido equivalente está 5 dBA por debajo del indicado en la tabla anterior.
- La ampliación de una determinada planta no debería causar un nivel de sonido aumentado del conjunto de la instalación.
- Para instalaciones existentes, se requieren acciones inmediatas que reduzcan el ruido si se excede cualquier valor objetivo en más de 5 dBA.

La medición de niveles de ruido según las directrices suecas tiene los siguientes requisitos [SEPA, 2001 #146]:

- Equipo. La medida del nivel de sonido equivalente debería realizarse con un dosímetro. En los casos en que se utilice un dispositivo de nivel sonoro, éste debe cumplir los requisitos de IEC 179 (medidor de nivel sonoro de precisión) o IEC-651 (tipo 1). Cuando se utilice un medidor de nivel sonoro, su filtro A debe estar activado, y el modo de medición debe estar en posición "FAST". El micrófono debe tener una pantalla antiviento.
- Condiciones. La medición debe ser realizada a favor del viento y con una velocidad media del viento de menos de 5 m/s (medida en una altura de 10m). Con velocidades de viento por debajo de 2 m/s, la medición debería realizarse con tiempo despejado por la noche. Para empresas que funcionan continuamente, se prefiere la medición por la noche. El nivel de ruido de fondo debe estar al menos 10 dBA por debajo del nivel del establecimiento. Si es posible, el nivel de fondo debe registrarse al mismo tiempo. En algunos casos un cálculo del nivel de fondo puede ser apropiado, por ejemplo, para el ruido del tráfico.
- Puntos de medición. El nivel de sonido debe medirse en puntos representativos en las zonas que rodean el complejo. Debe incluirse siempre el valor en viviendas cercanas, aunque no limiten con el complejo en cuestión. Debe usarse un mínimo de cuatro puntos de medición, cada uno de los cuales debe cumplir las exigencias para mediciones en campo abierto. La medición debe realizarse a una altura de 1,5 m sobre el nivel del suelo. Una medición en campo abierto no está influenciada por reflexiones. Las situaciones en las que la distancia a una superficie reflectante tenga un efecto amortiguador satisfactorio en comparación al sonido directo, podrán también considerarse como campo abierto. En ciertas condiciones, pueden usarse también medidas de reflexión. El control de una sola acción de reducción de ruido debe realizarse a través de la medición del cambio en la emisión sonora, y no a través de la exposición al ruido.

5.9 Instrumentos para la evaluación de técnicas

La directiva de IPPC requiere una consideración de costes y beneficios en la determinación de las Mejores Técnicas Disponibles, pero es muy difícil llegar a límites de coste excesivo, ya que la industria es muy heterogénea. Los factores que son relevantes en la evaluación de si los costes de eliminación ambiental pueden ser soportados por un sector industrial pueden ser [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

- En algunas ocasiones en el ciclo comercial, las compañías del sector generan un flujo de fondos sustancial mientras en otros periodos pueden sufrir una falta de efectivo o déficit.
- Hay factores especiales, como fluctuaciones de los tipos de cambio, que pueden afectar la rentabilidad.
- No es significativo indicar los costes ambientales como un porcentaje de margen durante sólo un año, ya que se requiere hacer un promedio a través del ciclo comercial.
- Los productores de productos de base no pueden repercutir los aumentos de coste, que se les aplican sólo a ellos.

- La posición de una planta en la curva de liquidez y coste determina si se queda a la par o sufre una pérdida considerable de liquidez en periodos malos. En la práctica, esto influye seriamente en las decisiones de las compañías sobre cierre de una planta y el abandono del negocio.

Los parámetros típicos para evaluar la capacidad de un sector para soportar el gasto ambiental son los beneficios de explotación y los niveles de inversión. Los beneficios de explotación para la industria de productos químicos orgánicos de gran volumen de producción depende mucho de la etapa del ciclo comercial y el proceso, pero normalmente se extiende entre un -5 % y un 15 % de los ingresos brutos. Si se omiten las principales adquisiciones y ampliaciones, la inversión fija varía típicamente entre el 1 % y el 6 % de los ingresos brutos.

No obstante, la nueva tecnología de proceso y las técnicas de control ambiental puedan aportar ventajas financieras además de un mejor comportamiento ambiental. Algunos cambios importantes de proceso pueden ser sólo válidos para nuevas instalaciones, pero los procesos existentes pueden proporcionar también oportunidades de mejora. La modificación de procesos existentes es a menudo difícil debido a las especificaciones de los equipos y los costes de modernización.

A menudo es difícil identificar qué técnicas proporcionan las mejores soluciones desde un punto de vista ambiental y económico, y se ha desarrollado una gama completa de instrumentos ambientales para apoyar esta toma de decisiones. El BREF horizontal sobre "Aspectos Económicos y Efectos sobre Otros Medios" puede proporcionar orientación adicional. Una descripción útil de los instrumentos disponibles puede encontrarse en [InfoMil, 2000 #83], y puede resumirse como sigue:

- **Análisis de riesgo y modelos de dispersión:** Para evaluar el impacto de emisiones, o accidentes simulados, sobre el ambiente local.
- **Métodos de análisis en cadena:** Para analizar contaminantes, productos o materias primas "desde la cuna hasta la tumba". Los métodos incluyen Balances de Masa (para cuantificar el flujo de materia en un área de la planta o subplanta), y Análisis del Ciclo de Vida (LCA) (a menudo asociado con la comparación de dos o más productos, aunque también se utiliza para comparar distintos procesos de producción o distintas técnicas).
- **Instrumentos de planificación:** Ayuda para predecir el impacto ambiental futuro potencial de una empresa y desarrollar una estrategia para reducir dicho impacto (ej. Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), Planes Ambientales de la Empresa).
- **Métodos de análisis económico:** Para apoyar la evaluación económica de técnicas de protección del medio ambiente. Esto implica el cálculo de los costes totales de una técnica (costes de inversión, costes operativos, etc.); lo razonables que son dichos gastos en general (valores de referencia para rentabilidad); y lo razonables que son los gastos para la empresa o sector específico (capacidad de asumir dichos costes). Los métodos incluyen Rentabilidad, Coste del Ciclo de Vida y Método de Precios Sombra.
- **Métodos de ponderación ambiental:** Compara distintos aspectos ambientales entre sí de un modo transparente y "objetivo". Todos los métodos hacen la comparación que usa un conjunto de factores de ponderación que se derivan de: Requisitos de calidad ambiental; método de Panel o Delphi; Distancia al objetivo; o Precios Sombra.
- **Otros instrumentos:** De los muchos otros métodos disponibles para empresas y autoridades que conceden permisos para asistir en la toma de decisiones, algunos métodos importantes son: Pinch-Energía, Pinch-Agua y Estudios de Referencia.

5.9.1 Aplicación de técnicas a instalaciones existentes

Dado que la probabilidad de construcción de nuevas instalaciones grandes de LVOC en Europa es baja, la mejora ambiental del sector se consigue normalmente mediante la modernización (renovación) de instalaciones existentes.

Se requiere una evaluación específica de la conveniencia de una técnica para modernización en cada caso, pero muchas de las técnicas mencionadas en este BREF han sido adaptadas ya con éxito a instalaciones de LVOC y ofrecen una eficacia ambiental equivalente a la que cabe esperar en plantas nuevas. Los proyectos de modernización en instalaciones existentes se encuentran con una serie de cuestiones técnicas y de gestión, las más comunes de las cuales se señalan debajo (ver artículo del CEFIC [CEFIC, 2001

#151] para información adicional). Estas cuestiones no son excusas para evitar la adopción de técnicas de mejora ambiental, pero son algunos de los factores pertinentes en una modernización:

- Una fase de definición de proyecto compleja y que requiere mucho tiempo.
- Consideración en la etapa de diseño de los efectos sobre todas las instalaciones existentes.
- Estudios de las instalaciones existentes en la etapa de ingeniería detallada para definir la posición exacta de todas las interfaces. La disponibilidad de espacio puede introducir restricciones (ej. equipo colocado en una estructura elevada, encaminamiento de conducciones, necesidad de recolocar algunas instalaciones existentes, construcción de instalaciones temporales)
- Precauciones especiales de modo que las obras puedan ser realizadas de forma segura, y sin daños, mientras la planta sigue funcionando.
- Aprovechamiento de una parada programada (vuelta) para realizar cualquier trabajo de construcción que no pueda hacerse durante las operaciones normales. Estos episodios, que se registran cada varios años, pueden dictar el calendario de la modernización.
- Una parada más larga, o antes de lo programado (con implicaciones comerciales y económicas).
- El desmontaje y desmantelamiento del equipo antiguo y obsoleto.

Además del objetivo principal de un mejor comportamiento ambiental, la modernización de instalaciones puede conferir otros beneficios significativos. Algunas técnicas producen importantes beneficios económicos, por ejemplo en forma de una mayor eficacia y producciones más elevadas, o reducciones de coste asociadas con ahorros de energía, agua y servicios auxiliares, que pueden compensar la inversión y costes operativos de la modernización. La modernización puede aportar también una ventaja competitiva, mostrando a los compradores de producto y grupos de presión (ej. accionistas, comunidades locales, autoridades y grupos ecologistas) que la empresa ha adoptado la tecnología más avanzada.

La experiencia muestra que la adaptación de equipos nuevos a plantas químicas existentes puede comportar gastos suplementarios. A modo de ejemplo, la Tabla 5.18 describe los costes para la instalación de elementos típicos utilizados en procesos de LVOC. Nótese que los términos "renovación fácil" y "renovación difícil" son subjetivos y no han sido definidos.

Instalación y conexión de un nuevo:		Coste de:						
		Compra (recordatorio)	Compra, montaje y conexión	Desmantelamiento del existente	Inversión en hardware	Ingeniería básica y detallada	Gran total ⁽¹⁾	Índice de coste
Bomba	Desde cero	(100)	206	0	206	40	246	1,0
	Renovación fácil	(100)	233	21	254	60	314	1,27
	Renovación difícil	(100)	279	61	340	80	420	1,7
Recipiente de acero al carbono (> 2m³)	Desde cero	(100)	367	0	367	73	440	1,0
	Renovación fácil	(100)	383	37	420	95	515	1,17
	Renovación difícil	(100)	429	133	562	128	690	1,57
Intercambiador de calor de acero al carbono	Desde cero	(100)	310	0	310	60	370	1,0
	Renovación fácil	(100)	322	32	354	76	430	1,16
	Renovación difícil	(100)	355	90	445	105	550	1,48
Columna de acero al carbono, excluidos elementos internos	Desde cero	(100)	345	0	345	70	415	1,0
	Renovación fácil	(100)	362	35	397	91	488	1,18
	Renovación difícil	(100)	425	112	537	123	660	1,59

(1). Excluye costes de permisos, reservas de contingencia tomadas durante la estimación de costes, y costes financieros.

Tabla 5.18: Comparación de costes de instalación y conexión
[CEFIC, 2001 #151] – por gentileza de ATOFINA

Por lo que respecta a los costes generales del proyecto completo (aparte de los elementos individuales de equipo), no sólo está el precio de la instalación ambiental, sino también los costes de inversión adicionales para conducciones, ingeniería, reservas especiales para construcción etc. Estos costes adicionales pueden representar una proporción significativa (30 - 250 %) del precio de la instalación ambiental. La Tabla 5.19 da ejemplos de los costes adicionales para proyectos que implican una variedad de técnicas de postproducción y técnicas integradas en el proceso:

	Situación simple	Situación compleja
Instalación nueva	+ 30 – 50 %	+ 50 – 100 %
Instalación existente	+ 50 – 100 %	+ 100 – 250 %

Tabla 5.19: Costes de inversión adicionales a los costes básicos de una inversión ambiental [InfoMil, 2000 #83]

Pueden usarse una serie de métodos de evaluación económica para evaluar las técnicas de mejora ambiental, y hay tres aspectos importantes en la evaluación económica a nivel de planta o empresa, a saber:

- El cálculo del coste de la medida (costes de inversión, costes operativos, etc.), a veces también combinado con los beneficios ambientales (rentabilidad).
- La racionalidad de los costes en general (valores de referencia para rentabilidad).

Puede encontrarse información adicional en el BREF sobre aspectos Económicos y Efectos sobre Otros Medios [EIPPCB, Draft #52], pero algunos ejemplos de métodos de análisis económico son [InfoMil, 2000 #83]:

- **Rentabilidad:** El método de rentabilidad proporciona un instrumento para estandarizar el cálculo de los costes inversión y costes operativos, y tomar medidas en distintas empresas comparables. El método también incluye la mejora ambiental que puede conseguirse poniendo en práctica la medida. Los resultados se expresan en "€ por tonelada de contaminante reducida". Así, apunta directamente a las medidas que son más rentables.
- **Coste del Ciclo de Vida:** El Coste del Ciclo de Vida (LCC) es un concepto básico que se adhiere a los métodos de contabilidad analítica de costes que consideran el ciclo de vida de un producto o proceso. Hay dos tipos básicos: LCC internos y LCC externos. Los métodos de LCC internos sólo consideran los costes internos (ej. todos los costes en que incurre la empresa). Los métodos de LCC externos LCC tienen en cuenta también los costes sociales (como el valor de monumentos, ecosistemas, la gente). Los métodos de LCC internos son aceptados y aplicados de forma más general (ej. rentabilidad). Los métodos de LCC externos están adquiriendo importancia. No obstante, en general los métodos de LCC no son de aplicación común en el sector de LVOC.
- **Método de Precios Sombra:** El método de Precios Sombra es un método de análisis económico que se basa en la priorización de (conjuntos de) medidas ambientales. Se basa en la existencia de objetivos ambientales y en la suposición de que la sociedad (y las empresas) quieren conseguir los objetivos ambientales del modo más rentable. Así, primero se adoptan las medidas más baratas. El "Precio Sombra" es el precio (por unidad de contaminante) que debe pagarse por la última (y más costosa) medida que es necesaria para conseguir el objetivo ambiental (ver cálculo de costes marginales). De un modo indirecto, usando los objetivos ambientales, el método tiene en cuenta los costes sociales. Produce un "criterio razonable" para inversiones en medidas ambientales. Este método no es comúnmente aplicado en el sector de LVOC.

6 MTD (MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES) GENÉRICAS

6.1 Introducción

Para entender este capítulo y su contenido, se llama de nuevo la atención del lector al prefacio de este documento y en particular a la sección quinta del prefacio: "Cómo entender y utilizar este documento". Las técnicas y los niveles de emisiones y/o consumo asociados, o los rangos de niveles, presentados en este capítulo se han determinado con un proceso iterativo que implica los pasos siguientes:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves para el sector;
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estas cuestiones claves;
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, en base a los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo;
- Examen de las condiciones bajo las cuales se han alcanzado estos niveles de comportamiento; por ejemplo costes, efectos sobre otros medios, motivos principales implicados en la aplicación de estas técnicas;
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en general, todo según el Artículo 2(11) y el ANEXO IV de la Directiva.

El juicio experto de la Oficina Europea de IPPC y del Grupo de Trabajo Técnico (Grupo de Trabajo) relevante ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y en la forma en que se presenta la información.

En base a esta evaluación, en este capítulo se presentan las técnicas, y en la medida de lo posible los niveles de emisiones y consumo asociados con el uso de las MTD, que se consideran apropiadas para el sector en su conjunto, y que en muchos casos reflejan el funcionamiento actual de algunas instalaciones dentro del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumo "asociados con las mejores técnicas disponibles", debe entenderse que esto significa que tales niveles representan el funcionamiento medioambiental que se podría prever como resultado del uso, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el balance de los costes y de las ventajas inherentes dentro de la definición de MTD. Sin embargo, no son valores límite de emisiones ni de consumo, y no deben ser entendidos como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible alcanzar niveles mejores de emisión o de consumo pero, debido a los costes involucrados o a las consideraciones de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su totalidad. Sin embargo, tales niveles pueden considerarse justificados en casos más específicos donde haya motivaciones especiales.

Los niveles de emisiones y consumo asociados con el uso de las MTD deben contemplarse junto con las condiciones de referencia especificadas (ej. periodos de promedio).

El concepto de "niveles asociados con las MTD" descrito arriba debe distinguirse del término "nivel alcanzable" utilizado en otras partes de este documento. Cuando un nivel se describe como "alcanzable" usando una técnica o una combinación particular de técnicas, esto debe entenderse que significa que puede esperarse que el nivel se alcance durante un período de tiempo substancial en una instalación bien mantenida y gestionada usando esas técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se indican los datos referentes a costes junto con la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Éstos dan una indicación general de la magnitud de los costes involucrados. Sin embargo, el coste real de aplicar una técnica dependerá fuertemente de la situación específica en relación con respecto a, por ejemplo, impuestos, tasas, y las características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar tales factores específicos de cada instalación de forma completa en este documento. En ausencia de datos referentes a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen de observaciones sobre instalaciones existentes.

Se ha previsto que las MTD generales en este capítulo sean un punto de referencia frente al cual se juzgue el funcionamiento actual de una instalación existente o una propuesta para una nueva instalación. De esta manera servirán de ayuda para la determinación de condiciones "basadas en MTD" apropiadas para la instalación o en el establecimiento de reglas obligatorias generales bajo el Artículo 9(8). Se prevé que las nuevas instalaciones pueden diseñarse para funcionar a los niveles generales de MTD aquí presentados, o a niveles incluso mejores. También se considera que las instalaciones existentes podrían evolucionar hacia los niveles generales de MTD o mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREF no fijan estándares legalmente obligatorios, se intenta dar información de guía a la industria, los Estados miembros y el público con respecto a los niveles de emisiones y consumos alcanzables al usar las técnicas especificadas. Los valores límites apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse considerando los objetivos de la Directiva sobre IPPC y las consideraciones locales.

Que son las MTD genéricas?

Este capítulo describe aquellas técnicas que se consideran MTD para procesos en el sector LVOC en total, sin tener en cuenta el proceso o producto. Los lectores deben tener en cuenta que, a consecuencia de los límites establecidos para intercambios de información sobre IPPC, las MTD genéricas se han extraído no sólo de las técnicas descritas en el Capítulo 5 de este documento, sino también de técnicas relevantes descritas en BREF horizontales (especialmente el BREF sobre gestión y tratamiento de aguas y gases residuales).

No obstante, la MTD para un proceso de LVOC particular se determina considerando los tres niveles de MTD en el orden siguiente de preferencia:

- MTD para proceso ilustrativo (cuando existe)
- MTD genérica para LVOC; y por último
- Cualquier MTD horizontal relevante (especialmente de los BREF sobre gestión y tratamiento de aguas y gases residuales, almacenaje y manipulación, refrigeración industrial, y monitorización).

Las MTD genéricas en este capítulo se describen en términos de sistemas de gestión (Sección 6.2), prevención / minimización de la contaminación (Sección 6.3), control de contaminantes atmosféricos (Sección 6.4), control de contaminantes del agua (Sección 6.5) y control de residuos / desechos (Sección 6.6). Nótese que la eficacia ambiental de una MTD Genérica no será idéntica en cada proceso de LVOC. A la inversa, puede ser posible conseguir la misma eficacia ambiental utilizando MTD distintas.

6.2 Sistemas de gestión

Los sistemas de gestión eficaces y eficientes son muy importantes en la consecución de un buen comportamiento ambiental en procesos de LVOC. La MTD para sistemas de gestión medioambiental es una selección o combinación apropiada de las técnicas siguientes:

Política:

1. Formulación de una estrategia ambiental al máximo nivel de dirección de una empresa y un compromiso de seguir la estrategia.
2. Estructuras organizativas claras para asegurar que la responsabilidad de las cuestiones ambientales esté totalmente integrada en la toma de decisiones por todos los empleados.
3. Procedimientos escritos o prácticas para todos los aspectos ambientalmente importantes de diseño de planta, operación, mantenimiento, montaje y desmantelamiento.
4. Sistemas de auditoría interna para examinar la aplicación de políticas ambientales y verificar el cumplimiento de los procedimientos, normas y requisitos legales.
5. Prácticas contables que tengan en cuenta la totalidad de costes de materias primas (incluso energía) y recogida / tratamiento de residuos.
6. Planificación financiera y técnica a largo plazo para inversiones medioambientales.
7. Una consideración de la "Ecología Industrial", es decir, del impacto de un proceso sobre sus alrededores y las oportunidades de mejor eficacia y comportamiento.

Diseño de proceso:

1. Estudio de las implicaciones ambientales de todas las materias primas, compuestos intermedios y productos.
2. Identificación y caracterización de todas las emisiones previstas y posibles imprevistas.
3. Separación de residuos en origen (para facilitar su reutilización y tratamiento).

4. Tratamiento de corrientes residuales en origen (para explotar las corriente de alta concentración / bajo caudal).
5. Previsión de almacenaje intermedio de caudales y cargas.
6. Instalación de sistemas de eliminación de refuerzo (si se requieren).
7. Crear las condiciones para permitir, o facilitar, las técnicas de "Operación de proceso" abajo indicadas.

Operación de proceso:

1. Uso de sistemas de control (hardware y software) tanto para el proceso principal como para el equipo de control de contaminación, a fin de asegurar operaciones estables, altos rendimientos y un buen comportamiento ambiental en todos los modos operativos.
2. Aplicación de sistemas para asegurar la conciencia y formación ambiental de los operarios.
3. Procedimientos de respuesta definidos a episodios anormales.
4. Disponibilidad de chequeos de control de proceso / datos de monitorización continuos sobre parámetros ambientales críticos con el fin de descubrir emisiones / condiciones de funcionamiento anormales, y existencia de sistemas asociados para asegurar su pronta corrección.
5. Uso de sistemas de inspección y mantenimiento preventivo y, cuando sea necesario, reactivo, a fin de optimizar el comportamiento del equipo y la planta de proceso.
6. Considerar y evaluar la necesidad de tratar las emisiones de despresurización, vaciado, purga y limpieza del equipo en sistemas de eliminación de contaminación atmosférica o del agua.
7. Aplicación de un sistema de gestión de residuos que incluya la minimización continuada de residuos para identificar y aplicar técnicas que reduzcan las emisiones y el consumo de materias primas.

6.3 Prevención y minimización de la contaminación

La selección de MTD para procesos de LVOC, para todos los medios, es dar consideración secuencial a las técnicas según la jerarquía siguiente:

- a) Eliminar las emisiones de todas las corrientes de residuos (gaseosos, acuosos y sólidos) mediante el desarrollo y diseño del proceso, en particular mediante pasos de reacción de alta selectividad y catalizadores apropiados.
- b) Reducir las corrientes residuales en origen mediante cambios integrados en el proceso en materias primas, equipos y procedimientos, con particular atención al paso de preparación (minimizar las pérdidas y la degradación de productos valiosos) y condiciones operativas favorables.
- c) Reciclar las corrientes residuales mediante reutilización directa o recuperación / reutilización.
- d) Recuperar cualquier recurso valioso de las corrientes residuales.
- e) Tratar y desechar las corrientes residuales mediante técnicas de postproducción (end of pipe).

Las MTD para el diseño de nuevos procesos de LVOC, y para modificaciones importantes de procesos existentes, es una selección o combinación apropiada de las técnicas siguientes:

1. Realizar las reacciones químicas y procesos de separación de forma continua, en equipos cerrados.
2. Someter las corrientes de purga continua de los vasos de proceso a la jerarquía de: reutilización, recuperación, combustión en equipo con control de contaminación, y combustión en equipo no específico.
3. Minimizar el consumo de energía y maximizar la recuperación de energía.
4. Uso de compuestos con presión de vapor baja o muy baja.
5. Dar consideración a los principios de la "química verde" según se describe en la Sección 5.2.1.

Las MTD para la prevención y control de **emisiones fugitivas** es una selección o combinación apropiada de las técnicas siguientes:

1. Aplicar un programa formal de Detección y Reparación de Fugas (LDAR = Leak Detection and Repair) concentrado en los puntos de fugas en conducciones y equipos que proporcionen una mayor reducción de emisión por unidad de gasto.

2. Reparar las fugas en conducciones y equipos por fases, realizando reparaciones inmediatas menores (a menos que esto sea imposible) en puntos con pérdidas por encima de un cierto umbral bajo y, si las fugas están por encima de un cierto umbral más alto, realizar una reparación puntual intensiva. El umbral exacto de fuga en el cual se realizarán las reparaciones dependerá de la situación de la planta y del tipo de reparación requerida.
3. Sustituir el equipo existente por equipo de superiores características para fugas grandes que no puedan controladas de otro modo.
4. Construir nuevas instalaciones con especificaciones más estrictas para emisiones fugitivas.
5. Cuando se sustituya equipo existente, o se instale equipo nuevo, las MTD son:
 - **Válvulas:** válvulas de bajo nivel de fugas con doble guarnición o equipo de alto rendimiento con eficacia similar. Para aplicaciones de riesgo elevado (ej. sustancias tóxicas), juntas de fuelle o equipo de alto rendimiento con eficacia similar.
 - **Bombas:** sellos dobles con barrera de líquido o gas, o bombas sin sellos (magnéticas o herméticas) o equipo de alto rendimiento con eficacia similar.
 - **Compresores y bombas neumáticas:** sellos dobles con barrera de líquido o gas, o bombas sin sellos (magnéticas o herméticas), o tecnología de sellos simples con niveles de emisión equivalentes, o equipo de alto rendimiento con eficacia similar.
 - **Bridas:** Minimizar su uso, utilizar juntas eficaces.
 - **Extremos abiertos:** instalar bridas ciegas, tapas o tapones en las conexiones utilizadas infrecuentemente; enjuague de circuito cerrado en los puntos de muestreo de líquido; y, para los sistemas de muestreo / analizadores, optimizar el volumen y la frecuencia de muestreo, minimizar la longitud de las líneas de muestreo o instalar recintos aislantes.
 - **Válvulas de seguridad:** teniendo en cuenta la prioridad máxima de la seguridad, considerar medidas de reducción (ej. disco de ruptura corriente arriba, descarga al sistema de control de emisiones a la atmósfera).
6. Adoptar las siguientes medidas generales según convenga:
 - Doble aislamiento en cualquier punto con elevado riesgo de fuga.
 - Evitar la necesidad de abrir recipientes mediante modificaciones del diseño o modo de operación.
 - Encapsular los sistemas de recogida de efluentes y tanques utilizados para almacenaje / tratamiento de efluentes.
 - Monitorizar el agua de refrigeración, por si presenta contaminación con compuestos orgánicos.
 - Según la velocidad de fuga, transportar las fugas y purgas de sellos de compresores a un sistema de baja presión (circuito cerrado operado a baja presión) para su reutilización o combustión en antorcha.

La MTD para **almacenaje, manipulación y transferencia** es, además de lo indicado en el BREF sobre Almacenaje [EIPPCB, Draft #49], una selección o combinación apropiada de, entre otras, las siguientes técnicas:

1. Techo flotante externo con sellos secundarios (excepto para sustancias muy peligrosas).
2. Tanques de techo fijo con tapas internas flotantes y sellos de borde (para líquidos más volátiles).
3. Tanques de techo fijo con protección de gas inerte (cuando se requiera por motivos de seguridad).
4. Almacenaje presurizado (para sustancias muy peligrosas u olorosas).
5. Reducir al mínimo la temperatura de almacenaje (aunque puede tener impacto sobre la viscosidad o solidificación).
6. Instrumentación y procedimientos para prevenir un sobrellenado.
7. Contención secundaria impermeable con una capacidad del 110 % del tanque más grande.
8. Recuperación de COV (por condensación, absorción o adsorción) antes de su reciclaje o destrucción por combustión en una unidad de producción de energía, incinerador o antorcha.
9. Monitorización continua del nivel de líquido y de los cambios en el nivel de líquido.
10. Tubos de llenado de tanques que se extienden bajo la superficie del líquido.
11. Carga por el fondo para evitar salpicaduras.
12. Líneas de equilibrado de vapor que transfieren el vapor desplazado del recipiente que se está llenando al que se está vaciando.
13. Ventilación de retorno a una planta de eliminación apropiada.
14. Dispositivos de detección en los brazos de carga para detectar un movimiento excesivo.
15. Conexiones de manguera autosellantes / acoplamiento hermético.

16. Barreras y sistemas de bloqueo para evitar el movimiento accidental o imprevisto de vehículos.

La MTD para la prevención y minimización de la emisión de **contaminantes al agua** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

- A. Identificación de todas las emisiones a las aguas residuales y caracterización de su calidad, cantidad y variabilidad.
- B. Minimización del aporte de agua al proceso, mediante:
 - 1. Técnicas sin agua para generación de vacío y limpieza.
 - 2. Sistemas de lavado a contracorriente en lugar de sistemas a cocrriente.
 - 3. Rociadores de agua (en lugar de chorros).
 - 4. Ciclos de agua de refrigeración de circuito cerrado.
 - 5. Colocación de tejados en la instalación para minimizar la entrada de agua de lluvia (cuando sea compatible con la salud y seguridad).
 - 6. Instrumentos de gestión como objetivos de consumo de agua y transparencia en el coste del agua.
 - 7. Medidores de caudal de agua en el proceso para determinar las áreas de elevado consumo.
- C. Minimización de la contaminación del agua de proceso con materia prima, productos o residuos, mediante el uso de:
 - 1. Equipo de planta y sistemas de recogida de efluentes fabricados con materiales resistentes a la corrosión para evitar fugas y reducir la disolución de metales en el agua residual.
 - 2. Sistemas de refrigeración indirecta (a menos que se requiera lo contrario por motivos de proceso).
 - 3. Materias primas y reactivos auxiliares de mayor pureza.
 - 4. Aditivos del agua de refrigeración atóxicos o de baja toxicidad.
 - 5. Almacenaje de bidones en superficies duras de hormigón con desagüe a un sumidero de retención.
 - 6. Material de limpieza de vertidos en puntos estratégicos alrededor de la instalación.
 - 7. Planes de contingencia en caso de vertidos.
 - 8. Métodos de limpieza seca.
 - 9. Chequeos regulares de fugas y sistemas para su pronta reparación.
 - 10. Sistemas de recogida separados para efluentes de proceso contaminados, alcantarillado, agua sin contaminar, y efluentes que contienen aceite mineral.
 - 11. Desagües sin contaminar.
 - 12. Zonas de contención para el agua de extinción de incendios.
 - 13. Áreas de carga y descarga con superficies duras de hormigón con bordillos / "bandas rugosas" (promontorios bajos en la carretera para ralentizar el tráfico) con desagüe a un sumidero.
 - 14. Sistemas de recogida de efluentes (tuberías y bombas) colocados sobre el nivel del suelo o en conductos accesibles para inspección y reparación, o en alcantarillas sin pérdidas (ej. HDPE soldado, GRP).
 - 15. Tanque intermedio corriente arriba de la planta de tratamiento de efluentes.
- D. Maximización de la reutilización de aguas residuales mediante:
 - 1. Definición de la calidad de agua más baja que puede usarse para cada actividad del proceso.
 - 2. Identificación de opciones para la reutilización de aguas residuales de acuerdo con su calidad.
 - 3. Existencia de tanques de almacenaje de aguas residuales para equilibrar los periodos de producción y demanda.
 - 4. Uso de separadores para facilitar la recogida de materias insolubles en agua.
- E. Maximizar la recuperación / retención de sustancias de los licores madre no aptos para ser reutilizados, optimizando los procesos y especialmente mejorando la preparación de licores madre.

Debe prestarse especial atención a la prevención de la contaminación de las **aguas subterráneas**. La MTD es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

- 1. Tanques de almacenaje e instalaciones de carga y descarga diseñados para evitar fugas y prevenir la contaminación del suelo y del agua causada por las fugas.
- 2. Sistemas de detección de sobrellenado (ej. alarmas de nivel alto y corte automático).
- 3. Uso de materiales impermeables en el suelo en la zona de proceso, con desagüe a sumidero.
- 4. Evitar los vertidos deliberados al suelo o a las aguas subterráneas.

5. Instalaciones de recogida donde puedan producirse fugas (ej. recoge gotas, fosos de recogida).
6. Equipo y procedimientos para asegurar que el equipo sea totalmente drenado antes de su apertura.
7. Sistemas de detección de fugas y programa de inspección y mantenimiento para todos los recipientes (especialmente tanques subterráneos) y desagües.
8. Monitorización de la calidad del agua subterránea.

La MTD para prevenir y minimizar la generación de **residuos y desechos** es:

1. Evitar las emisiones de residuos en origen.
2. Minimizar las emisiones de residuos inevitables.
3. Maximizar el reciclaje de residuos.

La MTD para **eficiencia energética** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

1. Optimizar la conservación de energía (ej. mediante el aislamiento térmico del equipo de proceso).
2. Aplicar sistemas de contabilidad que atribuyan de forma plena los costes energéticos correspondientes a cada unidad de proceso.
3. Realizar frecuentes estudios energéticos.
4. Optimizar la integración de calor a niveles interprocesos e intraprosos (y a ser posible más allá de los límites de la planta) relacionando las fuentes y sumideros de calor.
5. Usar sistemas de refrigeración sólo cuando haya sido plenamente explotada la reutilización de las fuentes de energía del proceso.
6. Adoptar sistemas de Cogeneración de Calor y Electricidad (CHP) cuando sea económica y técnicamente viable.

La MTD para la prevención y minimización de **ruido y vibraciones** es una selección o combinación apropiada de las siguientes técnicas:

1. Consideración, en la etapa de diseño, de la proximidad de receptores potenciales.
2. Seleccionar equipos con niveles de ruido / vibraciones inherentemente bajos;
3. Utilizar montajes antivibración para equipos de proceso;
4. Desconexión de las fuentes de vibración de sus alrededores.
5. Utilizar amortiguadores acústicos o recintos aislantes para las fuentes de ruido.
6. Estudios periódicos de ruido y vibraciones.

6.4 Control de contaminantes atmosféricos

Las siguientes MTD para contaminantes atmosféricos suponen la optimización de las MTD para gestión medioambiental y prevención / minimización (indicadas en las Secciones 6.2 y 6.3).

La selección de MTD para un caso específico requiere la consideración de muchos parámetros distintos. Estos se consideran en detalle en el BREF horizontal sobre Aguas y Gases Residuales, pero los más importantes son:

- Caudal de gas (valor medio, rango, índice de variación).
- Tipos de contaminantes y concentraciones de entrada (valor medio, rango, índice de variación).
- Presencia de impurezas (ej. vapor de agua, polvo, sustancias corrosivas).
- Concentración permitida en el escape.
- Seguridad.
- Coste de inversión y costes operativos (menos créditos por recuperación de sustancias / energía).
- Configuración de la planta.
- Disponibilidad de servicios.

Según estos parámetros, la MTR Genérica para contaminantes atmosféricos de procesos de LVOC es una selección o combinación apropiada de las técnicas indicadas en la Tabla 6.1 (para COV) y la Tabla 6.2 (para otros contaminantes atmosféricos). En el caso de elevadas concentraciones de entrada de contaminantes o una menor eficacia de recuperación / eliminación, es posible que haya que aplicar una combinación de técnicas para conseguir los niveles de emisiones asociados con las MTD.

Técnica	Valores asociados con las MTD ⁽¹⁾	Comentarios
Separación selectiva con membranas	Recuperación 90 - >99,9 % COV < 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo 1 - >10g COV/m ³ La eficacia puede verse afectada negativamente, por ejemplo, por productos corrosivos, gas polvoriento o gas cerca de su punto de rocío.
Condensación	Condensación: 50 - 98 % recuperación + eliminación adicional. Criocondensación: ⁽²⁾ Recuperación 95 - 99,95 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 100 - >100000 m ³ /h, 50 - >100g COV/m ³ . Para criocondensación: caudal 10 - 1000 m ³ /h, 200 - 1000 g COV/m ³ , 20 mbar-6 bar
Adsorción ⁽²⁾	Recuperación 95 - 99,99 %	Rango de aplicación indicativo para adsorción regenerativa: caudal 100 - >100000 m ³ /h, 0,01 - 10g COV/m ³ , 1 - 20 atm. Adsorción no regenerativa: caudal 10 - >1000 m ³ /h, 0,01 - 1,2g COV/m ³
Lavador ⁽²⁾	Reducción 95 - 99,9 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 50000 m ³ /h, 0,3 - >5g COV/m ³
Incineración térmica	Reducción 95 - 99,9 % COV ⁽²⁾ < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 1000 - 100000m ³ /h, 0,2 - >10g COV/m ³ . El rango de 1 - 20 mg/m ³ está basado en límites de emisión y valores medidos. La eficacia de reducción de los incineradores térmicos regenerativos o recuperativos puede ser inferior al 95 - 99 %, pero permiten alcanzar < 20 mg/Nm ³ .
Oxidación catalítica	Reducción 95 - 99,9 % COV < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 100000 m ³ /h, 0,05 - 3 g COV/m ³
Combustión en antorcha	Antorchas elevadas > 99 % Antorchas de suelo > 99,5 %	
1. Si no se indica otra cosa, las concentraciones hacen referencia a medias semihorarias / diarias para condiciones de referencia de gas de escape seco a 0°C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno de 3 % vol. (contenido de oxígeno del 11 vol% en el caso de oxidación catalítica / térmica). 2. La técnica tiene efectos sobre otros medios que requieren consideración.		

Tabla 6.1: Valores asociados con las MTD para la recuperación / eliminación de COV

Contaminante	Técnica	Valores asociados con las MTD ⁽¹⁾	Comentarios
Partículas	Ciclón	Reducción de hasta un 95 %	Depende mucho del tamaño de partícula. Normalmente sólo es MTD en combinación con otra técnica (ej. precipitador electrostático, filtro de manga).
	Precipitador electrostático	5 – 15 mg/Nm ³ Reducción 99 – 99,9 %	Basado en el uso de la técnica en distintos sectores industriales (distintos del de LVOC). Su eficacia depende mucho de las propiedades de las partículas.
	Filtro de manga	< 5 mg/Nm ³	
	Filtro de polvo de dos etapas	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtro cerámico	< 1 mg/Nm ³	
	Filtro absoluto	< 0,1 mg/Nm ³	
	Filtro HEAF	Reducción de hasta un 99 % de gotas y aerosoles	
	Filtro de neblina	Reducción de polvo y aerosoles hasta un 99 %	
Olor	Biofiltro de adsorción	95 - 99 % de reducción de olor y algunos COV	Rango de aplicación indicativo: 10000 - 200000 ou/Nm ³
Dióxido de azufre y ácidos gases	Lavado con caliza húmeda	Reducción 90 – 97 % SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Rango de aplicación indicativo para SO ₂ < 1000 mg/ m ³ en el gas crudo.
	Lavadores	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Concentraciones basadas en los límites de permisos austriacos.
	Inyección de absorbente semiseco	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 - 20 mg/Nm ³ HF < 1 - 5 mg/Nm ³	Rango de aplicación indicativo para SO ₂ < 1000 mg/ m ³ en el gas crudo.
Oxidos de nitrógeno	RNCS	Reducción NO _x 50 – 80 %	
	RCS	Reducción 85 - 95 % NO _x < 50 mg/m ³ . Amoníaco < 5 mg/m ³	Puede ser mayor cuando el gas residual contiene una alta concentración de hidrógeno.
Dioxinas	Medidas primarias + adsorción Catalizador de triple lecho	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	La generación de dioxinas en el proceso debe evitarse en la medida de lo posible.
Mercurio	Absorción	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ medido en una planta austriaca de incineración de residuos con filtro de carbón activado.
Amoníaco y aminas	Lavador	< 1 – 10 mgNm ³	Lavador ácido
Sulfuro de hidrógeno	Absorción (lavador alcalino)	1 - 5 mg/Nm ³	Absorción de H ₂ S del 99 %+. Una alternativa es la absorción en un lavador de etanolamina seguida de recuperación de azufre.
1. Si no se indica otra cosa, las concentraciones hacen referencia a medias semihorarias / diarias para condiciones de referencia de gas de escape seco a 0°C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno de 3 % vol. 2. Valor medio diario en condiciones normales. Los valores semihorarios son HCl < 30 mg/ m ³ y HBr < 10 mg/ m ³ .			

Tabla 6.2: Valores asociados con las MTD para la eliminación de otros contaminantes atmosféricos de los LVOC

Hay potencialmente un gran número y variedad de sustancias que pueden ser emitidas a la atmósfera de procesos de LVOC. Estas sustancias tienen características ampliamente distintas por lo que respecta a toxicidad, calentamiento global, creación de ozono fotoquímico, reducción del ozono estratosférico etc.. Las características determinan el nivel y el tipo de MTD (es decir, las sustancias con mayor potencial nocivo para el medio ambiente requieren un mayor esfuerzo de prevención y control).

En la evaluación de las características de sustancias se utilizan diversos sistemas de clasificación. Por desgracia, aunque muchos Estados Miembros tienen sus propios sistemas, no existe un sistema de clasificación de contaminantes atmosféricos que se utilice universalmente en Europa. El desarrollo de un sistema de clasificación común sería una tarea muy vasta y estaba fuera del ámbito del intercambio de información sobre LVOC.

Los siguientes niveles asociados con las MTD no se han derivado usando el procedimiento estándar usado en otros BREF, sino que se presentan usando el sistema de clasificación aportado por un Estado

Miembro. En el caso de la Tabla 6.3, se utiliza el sistema de clasificación holandés NeR, ya que contiene niveles asociados con las MTD consistentes con un alto nivel de protección del medio ambiente. La clasificación NeR es sólo un ejemplo de práctica buena. El Grupo de Trabajo sobre LVOC reconoce que hay otros sistemas de clasificación igualmente válidos que pueden usarse para establecer niveles asociados con las MTD para emisiones atmosféricas. Otros sistemas de clasificación se resumen en el Anexo VIII.

Hay varios puntos a observar acerca del sistema de clasificación holandés:

- La clasificación está basada en la toxicidad humana y el impacto ambiental, así como en la capacidad técnica y económica para reducir el contaminante. Otros factores (como eficiencia energética, cambio climático global) pueden haber sido considerados en menor detalle.
- La base para la clasificación NeR es la TA-Luft alemana.
- El sistema de clasificación es revisado periódicamente, y sus detalles pueden variar.

Categorías **	Posibles soluciones de MTD (lista no exhaustiva)	Nivel de emisión asociado con las MTD (mg/Nm ³) ***	Umbral (kg/h)
Sustancias extremadamente peligrosas			
Dioxinas y furanos	Integradas en el proceso: Buenas condiciones operativas y bajo nivel de cloro en materias de entrada / combustible.	0.1 (ng I-TEQ/Nm ³)	No hay umbral
PCB's	Postproducción: Carbón activado, filtro de manga catalítico, incinerador.	0.1**** (ng PCB -TEQ/Nm ³)	No hay umbral
Partículas			
Partículas	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0.5 < 0.5
Sustancias cancerígenas *			
Σ C1	Incinerador, lavador, filtro absoluto, carbón activado.	0,1	0,0005
Σ C1 + C2		1,0	0,005
Σ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Sustancias orgánicas (gas / vapor)*			
Σ gO1	Incinerador, (regenerativo) carbón activado, unidad de recuperación de vapor.	20	0,1
Σ gO1 + gO2		100	2,0
Σ gO1+ gO2+ gO3		100 - 150	3,0
Sustancias orgánicas (sólidas)*			
Σ sO1	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,1 < 0,1
Σ sO1 + sO2	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Σ sO1 + sO2 + sO3	Si la filtración no es posible, se aplica hasta 25 Si la filtración no es posible, se aplica hasta 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Sustancias inorgánicas (gas / vapor)			
gI1	Muchas soluciones distintas (ej. lavador químico, lavador alcalino, carbón activado)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		3,0	0,3
gI4	Lavador ácido / alcalino, R(N)CS, inyección de cal.	200	5
Sustancias inorgánicas (sólidas)*			
Σ sI1	Filtro de manga, lavador, precipitador electrostático	0,2	0,001
Σ sI1 + sI2		1,0	0,005
Σ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* Se aplica la regla de la suma (es decir, el nivel de emisión dado se aplica a la suma de las sustancias de la categoría relevante más las de la categoría inferior).			
** La clasificación detallada de sustancias se da en el Anexo VIII: Sistemas de clasificación de contaminantes atmosféricos de los Estados Miembros.			
*** El nivel de emisión sólo se aplica cuando se rebasa el umbral de peso (de emisiones sin tratar). Los niveles de emisiones hacen referencia a medias semihorarias en condiciones normales (gas de escape seco, 0°C y 101,3 kPa). La concentración de oxígeno no se define en el NeR, pero es normalmente la concentración de oxígeno real (para incineradores, un 11 % vol de oxígeno puede ser aceptable).			
**** Los niveles de PCBs se dan en términos de TEQ. Para los factores correspondientes para calcular estos niveles, ver el artículo “Tóxico Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife”. “Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Volume 106, No 12, Diciembre 1998”			

Tabla 6.3: Niveles de emisiones a la atmósfera asociados con las MTD para ventilaciones de proceso en la industria de LVOC

La MTD para **combustión en antorcha** es:

- Minimizar la necesidad de desecho de hidrocarburos en el sistema de antorcha mediante un buen diseño de planta (ej. sistemas de alta integridad, sistemas de recuperación de gases de combustión) y buena gestión de la planta (ej. operarios expertos, mantenimiento apropiado).
- No hay elección de MTD entre antorchas a nivel de suelo o elevadas, ya que se trata de decisiones tomadas por cuestiones de seguridad.
- Las MTD para diseños de antorcha elevada incluye la existencia de pilotos permanentes y detección de llamas piloto, mezcla eficaz (normalmente por inyección de vapor), relación controlada en el caudal de hidrocarburos y monitorización remota mediante circuito cerrado de televisión (CCTV).
- Eficacia de destrucción > 99% para antorchas elevadas y > 99,5% para antorchas de suelo.

La MTD para **hornos de proceso** es la combustión a gas y una configuración de quemadores bajos en NO_x. Esto puede conseguir emisiones asociadas de 50 - 100 mg NO_x /Nm³ (media horaria) para instalaciones nuevas y existentes. Los valores en la parte superior del rango indican el efecto adverso de las temperaturas elevadas (precalentamiento de aire) y combustibles ricos en hidrógeno. En situaciones excepcionales, con escasas posibilidades de modernización, emisiones de hasta 200 mg/Nm³ pueden ocasionalmente considerarse MTD.

Las MTD para **otras unidades de combustión** (ej. calderas de vapor, turbinas de gas) pueden encontrarse en el BREF sobre Grandes Plantas de Combustión [EIPPCB, Draft #127].

Las emisiones de dióxido de carbono están directamente relacionadas con el consumo de energía y el contenido de carbono de los combustibles empleados. La MTD para **emisiones de dióxido de carbono** es una mejora en la eficacia energética, pero un cambio a combustibles bajos en carbono (ricos en hidrógeno) o a combustibles fósiles sostenibles puede también considerarse MTD.

6.5 Control de contaminantes del agua

La siguiente MTD para contaminantes del agua presume la optimización de las MTD de gestión ambiental y prevención / minimización (indicadas en las Secciones 6.2 y 6.3). Las MTD para contaminantes del agua son:

- Las corrientes de aguas residuales que contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables (indicado por elevados índices de DQO/DBO) se tratan o recuperan por separado. Las corrientes residuales que contienen compuestos orgánicos tóxicos o inhibidores se tratan separadamente, por ejemplo mediante oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (vapor), hidrólisis (para mejorar la biodegradabilidad) o pretratamiento anaerobio. Los efluentes de las corrientes residuales tratadas individualmente se descargan a una planta de tratamiento biológico combinado para su tratamiento ulterior. En particular, los metales y metales pesados son tratados como corrientes residuales individuales antes de su mezcla con corrientes que no contienen metales. Los valores de emisión asociados con las MTD en corrientes residuales tratadas individualmente son (como promedios diarios):

Hg	0,05 mg/l
Cd	0,2 mg/l
Cu / Cr / Ni / Pb	0,5 mg/l
Zn / Sn	2 mg/l

- Las corrientes de aguas residuales orgánicas que no contienen metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables son potencialmente adecuadas para tratamiento biológico combinado (sujeto a la evaluación de biodegradabilidad, efectos inhibidores, efectos de deterioro del lodo, volatilidad y niveles de contaminantes residuales en el efluente).

En general, el tratamiento biológico combinado puede conseguir una DBO en el efluente de <20 mg/l (como media diario). Un diseño típico para esta planta de tratamiento es una planta de tratamiento biológico de baja carga, que en el caso de una planta de lodo activado es una planta con una carga de DQO de $\leq 0,25$ kg DQO/kg lodo (como sólidos secos) / día.

Es difícil describir niveles de emisión alcanzables que son aplicables para todos los procesos de LVOC, ya que las características del agua residual están fuertemente influenciadas, entre otros por los procesos aplicados, la variabilidad del proceso operativo, el consumo de agua, las medidas de control en origen y el grado de pretratamiento. Sin embargo, basado en el juicio experto del Grupo de Trabajo, los niveles de emisión siguientes están asociados con el uso de las MTD:

Parámetro	Valores asociados con las MTD (como medias diarias)
DQO	30 – 125 mg/l ⁽¹⁾
AOX	< 1 mg/l ⁽²⁾
Total nitrógeno	10 - 25 mg/l ⁽³⁾
(1) El extremo inferior de este rango está determinado por valores de 30 – 45 mg/l para efluentes de Olefinas Bajas. Los datos de Olefinas Bajas se han extrapolado de datos de TOC y también han sido recalculados a partir del porcentaje de contribución a una planta central de tratamiento de aguas residuales. (2) La Mayor parte de procesos de LVOC pueden conseguir un valor de AOX inferior a 1 mg/l. En algunos casos específicos, como el proceso de clorhidrina, puede alcanzarse un rango de 1-5 mg/l AOX. CEFIC afirma que la experiencia en el uso de AOX es inadecuada y no es posible extraer un nivel asociado con MTD. Si se utilizan EOX como alternativa para AOX, hay que destacar que los métodos analíticos se centran en distintos grupos de hidrocarburos halogenados y que no existe ninguna correlación universal entre AOX y EOX, salvo que $AOX > o \gg EOX$. (3) La cifra exacta depende en gran medida de los procesos aplicados y del tipo de sistema de tratamiento biológico (eliminación de N).	

Tabla 6.4: Valores asociados con las MTD para emisiones al agua

6.6 Control de residuos y desechos

Las siguientes MTD para residuos y desechos presumen la optimización de las MTD de gestión ambiental y prevención / minimización (indicadas en las Secciones 6.2 y 6.3).

- La MTD para **catalizadores** es su regeneración / reutilización y, cuando estén agotados, recuperación del contenido de metales preciosos antes de desechar el soporte del catalizador.
- La MTD para **medios de purificación consumidos** es, cuando sea posible, su regeneración, y si no desecho en vertedero o incineración en condiciones apropiadas.
- La MTD para **residuos de proceso orgánicos** es, cuando sea posible, la maximización de su uso como material de entrada o combustible, y si no incineración en condiciones apropiadas.
- La MTD para **reactivos consumidos** es, cuando sea posible, la maximización de su recuperación o uso como combustible, y si no incineración en condiciones apropiadas.

Más del 50 % del **propileno** se utiliza para producir polipropileno. Otros productos importantes incluyen ésteres acrílicos (vía ácido acrílico), fenol y acetona (vía cumeno), fibras de acrilonitrilo, butanol y etilhexanol (vía butiraldehído), y glicol (vía óxido de propileno).

Aproximadamente el 47 % del **butadieno** se utiliza para producir gomas y látex de estireno / butadieno. Un 27 % adicional se utiliza para producir goma de polibutadieno, en particular goma de EPDM (etileno propileno dieno monómero), que se produce vía 1,4 hexadieno. También se utiliza para la producción de adiponitrilo – un precursor para la producción de nylon.

7.1.1 Capacidad de producción

La capacidad de producción nominal total de **etileno** en los Estados Miembros de la Unión Europea es de 20 millones de toneladas al año, y esto representa alrededor del 25 % del suministro mundial. La capacidad de producción europea de etileno se ha ampliado en 5 millones de toneladas en los últimos 10 años, pero durante este periodo sólo se construyeron cuatro nuevos crackers. El aumento de capacidad se ha conseguido en gran parte mediante la ampliación y optimización de plantas existentes, y esto se refleja en una utilización de capacidad del 93 % [CEFIC APPE, 1998 #15]. Dentro de los Estados Miembros Europeos hay 50 crackers, localizados en 39 complejos distintos (ver Tabla 7.1).

La capacidad de **propileno** en Europa Occidental era de 14,5 millones de toneladas en 1997, con una producción efectiva de 12,6 millones de toneladas. Alrededor de 9,6 millones de toneladas se producían en crackers con vapor, y el resto se recuperaba de corrientes de refinería. Generalmente, el crecimiento de derivados del propileno superado a los del etileno, produciendo un crecimiento del mercado del propileno del 4,5 % anual en los últimos 10 años. La producción anual de **butadieno** en Europa Occidental es de 2 millones de toneladas, lo que representa una utilización de capacidad del 85 %.

Durante los próximos 5 años, se prevé que el etileno crezca alrededor del 2,4 % anual, y la demanda de propileno está previsto que aumente en un 3,9 % anual. Esto produciría un desequilibrio entre la oferta y demanda para los dos productos, causando un posible déficit en el suministro de propileno.

7.1.2 Materias primas

En Europa Occidental, la nafta líquida (del refino de petróleo crudo) es con mucho la materia prima más importante y representa el 73 % de la producción de etileno. Otras materias primas son menos significativas en Europa Occidental, pero también se produce etileno a partir de gasóleo (10 %), butano (6 %), etano (5 %), propano (4 %) y otras fuentes (2 %).

Las materias de partida líquidas predominan en Europa, ya que son relativamente abundantes y fáciles de transportar. No es esencial co-localizar las plantas de etileno con una fuente adecuada de materia prima, y esto es a menudo una ventaja para la integración con plantas de derivados, ya que la cadena de demanda total juega un papel crítico en el valor global del negocio. El craqueo de gasóleo puede realizarse cuando las plantas estén localizadas adyacentes a refinerías e integradas con las mismas.

Las materias primas gaseosas son menos usadas en Europa, ya que raramente están disponibles de forma económica. El etano se extrae del gas natural por licuefacción criogénica, y hay pocos lugares en Europa donde el gas esté suficientemente concentrado para permitir su recuperación económica (ej. con acceso a gasoductos de suministro de los campos de producción del Mar del Norte). El etano es también difícil de transportar, ya que requiere barcos especiales refrigerados o sistemas de tuberías de alta presión. Algunas plantas europeas tienen un grado de flexibilidad para procesar GPL (Gas de Petróleo Licuado), pero esto está limitado por las distintas configuraciones físicas de los crackers alimentados con "gas" y con "líquido".

En EE.UU., en particular en la Costa del Golfo de México, la mayoría de crackers utilizan materias primas en forma de gas en lugar de nafta, y disfrutan de menores costes de inversión y costes operativos. Esta ventaja puede verse mermada por precios del petróleo bajos y el aumento del valor de los coproductos, en particular el propileno. En EE.UU., los costes de mano de obra y servicios son también inferiores a los de Europa, y hay una infraestructura de conducciones más establecida que permite un movimiento virtualmente "sin portes" de olefinas a las plantas de derivados.

País	Lugar	Empresa	Número de crackers	Capacidad (kt/año etileno)
Austria	Schwechat	OMV	1	345
Bélgica	Antwerp	FAO	3	1050
	Antwerp	BASF	1	670
Holanda	Geleen	DSM	2	1100
	Moerdijk	Shell	1	650
	Terneuzen	Dow	2	1100
Finlandia	Kulloo	Borealis	1	290
Francia	Berre	Montell/Elenac	1	420
	Carling	Elf Atochem	2	480
	Dunkerque	Copenor	1	350
	Feyzin	AP Feyzin	1	240
	Gonfreville	Elf Atochem	1	480
	Lacq	Elf Atochem	1	75
	Lavera	Naphtachimie	1	700
	ND Gravenchon	Exxon	1	400
Alemania	Böhlen	BSL	1	464
	Burghausen	OMV	1	310
	Gelsenkirchen	Veba Oel	2	880
	Heide	RWE-DEA	1	86
	Köln-Worringen	Erdoelchemie	2	780
	Ludwigshafen	BASF	2	560
	Munchmunster	Veba Oel	1	280
	Wesseling	Elenac	2	860
	Wesseling	RWE-DEA	2	480
Gracia	Thessaloniki	EKA	1	20 ⁽³⁾
Italia	Brindisi	Polimeri Europa	1	360 ⁽¹⁾
	Gela	Enichem	1	250
	Priolo	Enichem	1	740
	Porto Marghera	Enichem	1	460
	Porto Torres	Enichem	1	250
Portugal	Sines	Borealis	1	340
España	Puertollano	Repsol	1	280
	Tarragona	Repsol	1	600
	Tarragona	Dow	1	530
Suecia	Stenungsund	Borealis	1	405 ⁽²⁾
Reino Unido	Fawley	Exxon	1	120
	Grangemouth	BP Amoco	2	700
	Mossmorran	Exxon/Shell	1	720
	Wilton	Huntsman/ICI	1	865
TOTAL UE			50	19690
Noruega			1	410
Suiza			1	25
TOTAL EUROPA OCCIDENTAL			52	20125
Bulgaria			2	450
Croacia			1	70
República Checa			1	400
Hungría			1	300
Polonia			1	360
Rumania			1	200
Eslovaquia			1	200
Yugoslavia			1	200
TOTAL AFILIADOS APPE			61	22305

Nota 1: La capacidad en el año 2000 es 410 kpta [Federchimica, 2000 #123]
Nota 2: La capacidad en el año 2000 es 610 kpta.
Nota 3: La planta de etileno de la Hellenic Petroleum Company fue cerrada en 2000.

Tabla 7.1: Ubicación de plantas de etileno en la Unión Europea y resto de Europa [CEFIC APPE, 1998 #15]

7.1.3 Factores económicos

La industria petroquímica europea representa el 28 % de volumen de ventas mundial, y los productos a base de olefinas constituyen una proporción significativa de esta actividad. Es uno de los sectores más importantes de fabricación en la Unión Europea y tiene una capitalización estimada de mercado de más de 15 mil millones de Euros. La industria petroquímica europea emplea directamente alrededor de 20000 personas, y la producción de los principales productos derivados (plásticos y polímeros) da empleo a unas 70000 personas más en Europa. La cadena de industria más amplia, incluyendo fabricantes de maquinaria y convertidores, se estima que da empleo a 1,1 millones de personas [CEFIC, 1999 #43].

En años recientes, la industria química en general ha sido objeto de una importante reestructuración, que ha hecho que se preste mayor atención a áreas como especialidades, ciencias de la vida, química inorgánica, y productos químicos de base. Para olefinas bajas, a pesar de una cierta redistribución de activos, sólo se han construido cuatro nuevos crackers de vapor han en la última década, y más del 50 % de las plantas actualmente en funcionamiento tienen más de 25 años. Esto es consecuencia directa de los grandes costes de inversión para plantas nuevas, y los bajos márgenes de la producción de olefinas.

Mercados. Las olefinas bajas se venden sobre especificación química más que por su comportamiento en el uso, por lo que la competencia está fuertemente enfocada hacia el precio. Esto promueve el comercio internacional, pero hace que Europa sea potencialmente vulnerable a importaciones de fuentes que utilizan materias primas más baratas (en particular gas), o de lugares donde los costes operativos son inferiores. Los productores de EE.UU., Oriente Medio y Asia pueden tener acceso al menos a una de estas ventajas, y por lo tanto pueden competir agresivamente contra los fabricantes europeos. Mientras los gastos de transporte para olefinas son relativamente altos, los de los polímeros derivados primarios son muy bajos, lo que hace atractiva la importación de producto de polímero a Europa de todas partes del mundo. En términos reales, el coste de estos productos sigue cayendo a medida que nuevos productores compiten por la cuota de mercado [CEFIC, 1999 #43]. Hay por lo tanto una presión constante sobre el precio de venta de las olefinas, y para permanecer competitivos, los productores deben recurrir a modos de reducir los márgenes de costes operativos. En ausencia de una ventaja tecnológica, esto sólo puede conseguirse mediante mejoras continuas en los costes operativos, que a menudo implican inversión en nuevas plantas y equipos, y mediante un recorte constante de los costes operativos fijos.

En comparación con otros sectores químicos, las olefinas bajas se caracterizan por un número excepcionalmente alto de productores separados, y esto refleja en parte el deseo estratégico de cada país de tener su propia fuente de producción de etileno. No hay una sola empresa que domine el mercado en Europa, aunque haya varias alianzas cooperativas y una serie de conductos de etileno de larga distancia a través de Europa que unen a productores y usuarios que de otro estarían demasiado alejados. Puede haber una racionalización del sector en el futuro debido al gran número de productores y los bajos márgenes de beneficios.

Costes de inversión. Los crackers de vapor son plantas muy grandes y complejas que comportan importantes costes de inversión. Todos los crackers incorporan diseños patentados cuya licencia es concedida por un pequeño número de contratistas de tecnología en EE.UU. y Europa. A nivel mundial no se anuncian más de 4 - 6 nuevos crackers en un año, y esto fuerza una competición intensa entre contratistas. Los gastos de inversión varían de una región a otra, influenciados por el coste de la mano de obra de construcción y la proximidad a una infraestructura desarrollada. En términos reales, los costes de inversión han disminuido en la década pasada debido al aumento de la escala de producción, la mejora en el diseño y la ejecución mejorada de los proyectos. La Tabla 7.2 muestra los costes de inversión para una planta de escala mundial (600 kt/año etileno) construida en una planta en polígono verde europea.

Materia prima	Coste de Inversión (M Euros)	Coste unitario (Euros por tonelada de etileno)
Etano	540 - 600	900 - 1000
Nafta	660 - 780	1100 - 1300
Gasóleo	720 - 850	1200 - 1400

Tabla 7.2: Costes de inversión de una planta de etileno para distintas materias primas
[CEFIC, 1999 #43]

Con los márgenes medios de los crackers, la inversión en una planta en polígono verde en Europa no permite amortizar los costes de inversión. Los inversionistas, por lo tanto, procuran capturar otras fuentes de valor para conseguir rendimientos aceptables [CEFIC, 1999 #43], lo que puede comportar:

- Acceso a materias primas de gas de menor coste (esto está restringido a lugares costeros, y sólo es viable cuando el gas puede considerarse como "escaso").
- Integración con otras unidades de producción (para reducir costes generales compartiendo servicios comunes).
- Inversión en plantas en "polígonos marrones" (cuando la infraestructura ya existe).

No es posible derivar costes de inversión genéricos para plantas en polígonos marrones, ya que el ámbito de trabajo es específico de la ubicación. El coste "básico" de un cracker (por lo general denominado ISBL - dentro de los límites de las baterías) puede representar el 60 - 65 % del coste total de una planta en polígono verde. Habrá otros gastos, como una mayor necesidad de instalaciones de servicios, pero dependerán de la cantidad del espacio libre disponible en sistemas existentes. Los gastos de inversión para la ampliación de plantas existentes son aún más difíciles de definir, ya que deben considerarse factores de accesibilidad, configuración física de la planta y modificaciones en el equipo existente. Además, la justificación comercial para una ampliación viene determinada por factores particulares (ej. aumento de la demanda de producto local).

Costes de producción. Los costes de producción de cualquier proceso incluyen costes variables (que dependen en gran parte de la producción), y costes fijos (como mano de obra, mantenimiento, y gastos generales de la planta). Al coste monetario "franco fábrica" hay que agregar los costes del flete al comprador y de servicio técnico y ventas. Los costes efectivos para la producción de olefinas bajas de las plantas líderes en Europa Occidental se muestran en la Tabla 7.3. El coste de las materias primas representa la mayor parte del coste variable y por lo tanto causa la mayor parte de la fluctuación de coste.

	Butadieno	Etileno
Capacidad (Kt/año)	90	620
Inversión total – coste de sustitución (millones de £)	45	393
Costes variables netos (incl. crédito por subproductos) (£/t)	146	107
Total Costes Fijos (£/t)	27	30
COSTE EFECTIVO (£/t)	173	137
Flete (£/t)	24	12

Tabla 7.3: Costes efectivos de producción de Olefinas Bajas – plantas líderes en Europa Occidental [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Sensibilidad de Precios. Los precios de los productos y de las materias primas son muy cíclicos (Figura 7.2). El precio de la nafta fluctuó en un 93 % durante el periodo 1993 – 98, y esto causó fluctuaciones en el precio de los productos entre un 63 % (para butadieno) y un 104 % (para propileno).

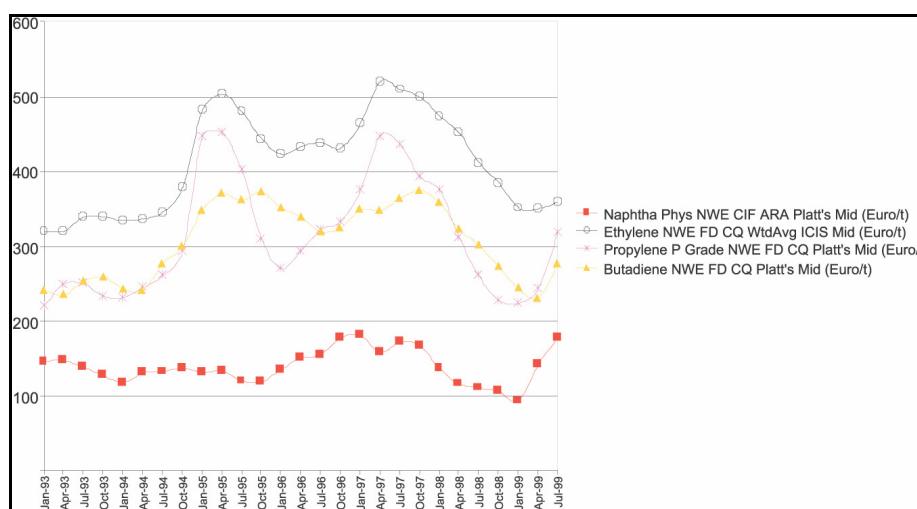


Figura 7.2: Fluctuaciones de precios de las materias primas y productos de Olefinas Bajas [CEFIC, 1999 #43]

Rentabilidad. El elemento de beneficio (margen) de una instalación puede determinarse por su posición en la curva de costes de producción para el conjunto de la industria. El precio del producto viene determinado por los costes de producción en las plantas menos competitivas. La curva de costes efectivos para etileno en Europa Occidental (Figura 7.3) tiene una forma que representa no sólo las distintas eficiencias y escalas de las plantas, sino también distintas fuentes de materias primas.

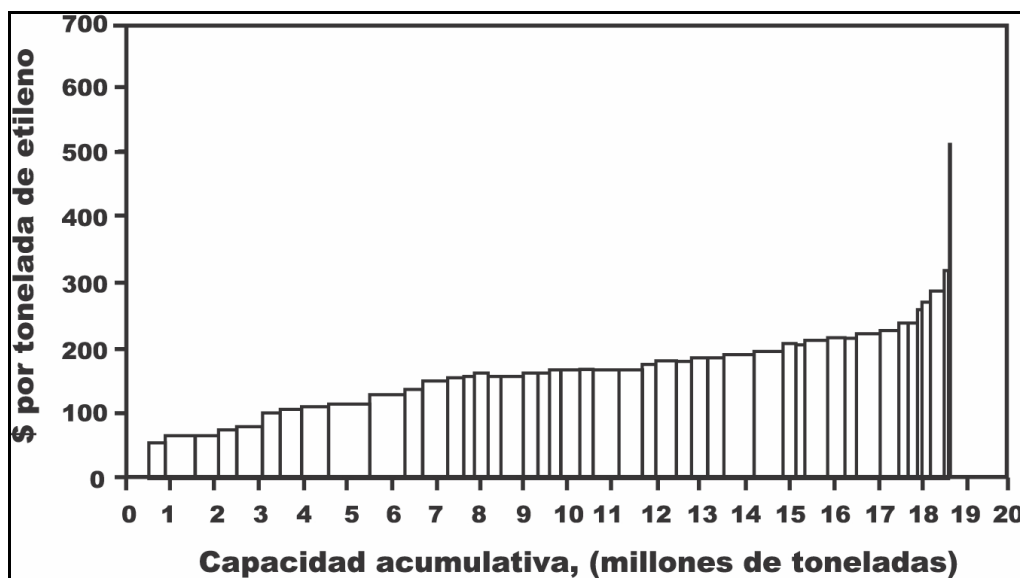


Figura 7.3: Curva de costes de producción para etileno
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

La pendiente de la curva de costes efectivos es un indicador del potencial de un productor competitivo para obtener beneficios. Un indicador simple de la pendiente de la curva de costes efectivos es la diferencia entre los costes efectivos de las plantas líderes y los de las plantas más rezagadas (grosso modo, el 20 por cien mejor y el 20 por cien peor de la curva de costes regional). La diferencia entre las plantas con resultados mejores (líderes) y peores (rezagadas) en Europa se estima que produce un rango de costes entre 137 £/tonelada y 198 £/tonelada [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. La diferencia (61 £/tonelada) parece indicar un sector industrial sano, pero un análisis más detallado sugiere que, si se tienen en cuenta los descuentos y otros factores, el rendimiento de la inversión en Europa se sitúa por debajo del coste del dinero en alrededor del 7 % [CEFIC, 1999 #43].

Considerando que los proyectos por lo general sólo se aprueban cuando los rendimientos exceden una carga de capital mínima de alrededor del 16,25 % anual (equivalente al 10 % por año durante 10 años) es poco sorprendente que se hayan construido pocos crackers nuevos en la década pasada. En cambio, los productores han decidido mantener su posición competitiva ampliando la vida de las plantas existentes con inversiones para aumentar la capacidad y mejoras en el equipo. El 75 % de la nueva capacidad aportada en los 10 últimos años se ha conseguido mediante proyectos de ampliación, más que a través de nuevas instalaciones. Esta política ha sido perfectamente razonable desde el punto de vista económico para un negocio de productos de base muy cíclico en el que los costes de inversión en una nueva planta son muy grandes y los rendimientos inciertos.

Las evoluciones de los márgenes de costes efectivos para etileno y butadieno para las plantas líderes en Europa Occidental se muestran en la Figura 7.4. Los márgenes fluctúan ampliamente, en gran parte sincronizados con el ciclo de negocio de la industria. Esto indica que los cambios en los costes no pueden ser repercutidos a los consumidores. En estos mercados, tanto compradores como vendedores están bien informados y presionan para beneficiarse de una oferta excesiva o de una oferta escasa, respectivamente.

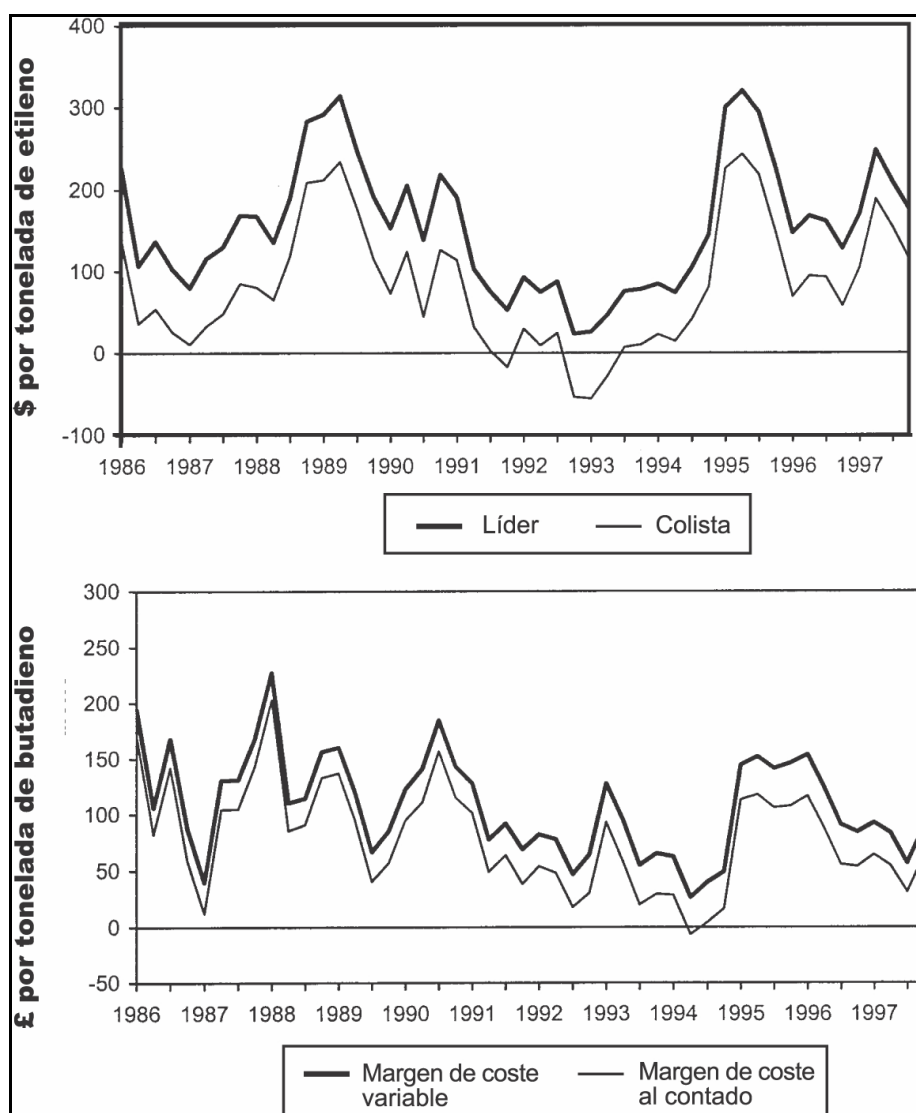


Figura 7.4: Tendencia de costes de producción para etileno y butadieno
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Inversión. La fabricación de etileno mediante el proceso de craqueo con vapor es una tecnología madura que ha sido el estándar de la industria durante casi 50 años. El proceso sigue siendo mejorado por compañías tanto de tecnología de la fabricación como de ingeniería, especialmente por lo que respecta al desarrollo del diseño de horno, donde los nuevos materiales y la mejora de la configuración de las bobinas ha conducido a una mejora significativa en la conversión y selectividad a los productos deseados. Además, las mejoras de la eficacia de maquinaria y de los interiores de las columnas de destilación han permitido un mayor rendimiento con los mismos elementos de equipo principales. La inversión en una nueva planta se justifica normalmente a lo largo de una vida útil de al menos 20 años, aunque la esperanza de vida del equipo de proceso principal varía bastante. Debido al régimen operativo severo en la sección de craqueo, algunos componentes necesitan ser sustituidos varias veces en este periodo, mientras que gran parte del equipo en el ambiente interno no corrosivo de la sección de recuperación tiene una esperanza de la vida superior a 50 años.

Independientemente de la opción de inversión considerada, es necesario tener en cuenta el ciclo completo de márgenes de beneficios (históricamente de unos 7 años). Este ciclo es sumamente difícil de romper, ya que está relacionado con el tiempo que se tarda para aportar nueva capacidad en línea, y la disponibilidad de fondos de inversión. Idealmente, los fabricantes quieren invertir cerca de la parte baja del ciclo, de modo que la nueva capacidad entre en producción 3 o 4 años más tarde y aproveche los márgenes máximos en los primeros años críticos de la producción. En la práctica, el flujo de efectivo reducido en la parte baja del ciclo limita severamente la disponibilidad de capital para reinversión, y normalmente hace

que las decisiones de inversión se aplacen a periodos en los que los márgenes son mayores. Esto hace que la nueva capacidad entre en producción en el peor momento posible (en la parte baja del ciclo), lo que contribuye a que los márgenes sigan deprimidos [CEFIC, 1999 #43].

La justificación para la inversión de capital en la mejora ambiental también tiene que tener en cuenta los márgenes medios conseguidos durante muchos años. Se ha reportado [Environment Agency (E&W), 1998 #1] que un coste asequible para la mejora ambiental, promediado sobre un ciclo, puede ser del orden de 1,5 a 15 euros/tonelada de etileno. Una inversión en la parte superior del rango puede causar a algunas empresas pérdidas financieras durante periodos de flujo de efectivo negativo. También puede ser difícil repercutir nuevos costes a los clientes, ya que los precios del etileno son muy poco elásticos.

Es difícil establecer costes de inversión genéricos para la planta de mejora ambiental, ya que dependen tanto de los factores locales como del espacio disponible, así como de la facilidad de acceso. Los costes de inversión de las mejoras ambientales pueden ser varias veces superiores en un proceso existente en comparación con la incorporación de la misma mejora en una planta nueva. Esto puede ser una restricción a la modernización a los estándares de MTD de instalaciones existentes, y subraya la importancia de adoptar las MTD en el momento de la construcción de un nuevo cracker.

Fuentes de datos. La industria de Olefinas Bajas tiene sistemas bien establecidos para compartir una serie de datos económicos que ayudan a optimizar los ciclos de producción en esta industria altamente integrada. Los consultores americanos Solomon Associates ofrecen un estudio internacional completo de crackers a través de un informe bienal basado en respuestas a un cuestionario de los productores que colaboran. Otros estudios económicos son el "Informe Europeo sobre Olefinas" de CMAI y estudios ad hoc de Chemsystems. La Asociación de Productores de Productos Petroquímicos en Europa (APPE) es parte del CEFIC y coteja gran variedad de datos en su papel de representar los intereses de los productores de Olefinas Bajas.

7.2 Técnicas y procesos aplicados

El craqueo es el proceso por el cual los hidrocarburos saturados se convierten en compuestos insaturados, de mayor interés. Se trata de una reacción de deshidrogenación que puede ser efectuada catalítica o térmicamente. En Europa Occidental, el craqueo con vapor representa más del 95 % de la producción de etileno y butadieno, y el 75 % de la producción de propileno [CEFIC, 1999 #43]. También se recupera propileno de operaciones de refino, en particular del gas de escape de Crackers Catalíticos Fluidizados, y a través de la deshidrogenación de propano.

7.2.1 Craqueo catalítico

El craqueo catalítico se utiliza en refinerías para convertir las fracciones pesadas (de punto de ebullición más elevado) fracciones en parafinas ramificadas saturadas, naftenos (cicloparafinas) y compuestos aromáticos. Las refinerías típicamente consiguen esto mediante un lecho fluidizado (Craqueo Catalítico Fluidizado – FCC) o un cracker con catalizador ascendente (Craqueo Ascendente). La mayor parte de los productos son líquidos, por lo que este método es de la máxima utilidad para la preparación de combustibles. La concentración de olefinas en la corriente de producto es muy baja, y la recuperación de etileno es generalmente poco atractiva debido a la economía del proceso. Cuando se lleva a cabo la recuperación, se realiza invariablemente a través de las etapas de proceso de un cracker de vapor anexo. El proceso de cracking catalítico se trata en el BREF sobre Refinerías.

7.2.2 Craqueo con vapor

Casi la totalidad de la demanda mundial de etileno y butadieno, y la mayoría del propileno, se produce mediante el proceso de craqueo con vapor. En este proceso, los hidrocarburos apropiados se calientan a temperaturas muy altas, en presencia de vapor, para escindir o "craquear" las moléculas en los productos deseados de olefinas bajas.

A diferencia de la mayor parte de la industria química, un pequeño número de contratistas de tecnología internacionales otorga licencias para el uso del equipo empleado en los crackers. Estos contratistas especializados utilizan diseños genéricos similares, pero con modificaciones que optimizan el

rendimiento de la planta según las condiciones locales (sobre todo con respecto a la eficacia energética integral). La mayoría de diseños patentados hacen referencia al horno, pero puede haber también variaciones en la presión y temperatura de las columnas de fraccionamiento; los sistemas de refrigeración (circuito abierto o cerrado); y el uso de turboexpansores. Los fabricantes no están ligados a un contratista de tecnología particular, y es normal encontrar un cracker instalado con equipo de contratistas de la competencia.

Independientemente del contratista o de las materias de partida, un cracker puede desglosarse en tres secciones separadas: pirólisis; fraccionamiento primario / compresión; y fraccionamiento de productos (Figura 7.5).

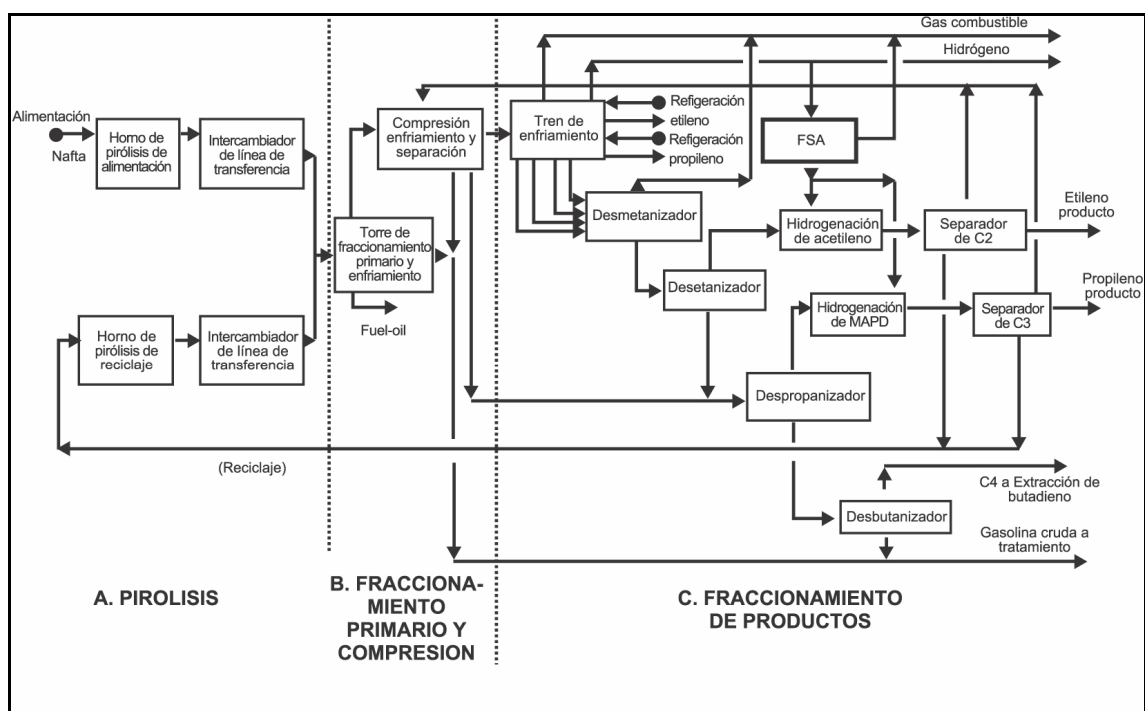


Figura 7.5: Diagrama de flujo típico de una secuencia de desmetanizado frontal [CEFIC, 1999 #54]

7.2.2.1 Sección de pirólisis

La materia de partida de hidrocarburos se precalienta en intercambiadores de calor y luego con vapor sobrecalentado antes de pasar a tubos dispuestos en un **horno de craqueo** (ver Figura 7.6). Los tubos son largos (50 - 200 metros) y de calibre estrecho (25 - 125 mm), y normalmente fabricados de níquel cromado. Los tubos son calentados externamente a 750 - 875 °C mediante quemadores a fuel-oil o a gas. Controlando el tiempo de residencia, el perfil de temperaturas y la presión parcial, las materias primas de hidrocarburos se descomponen en moléculas más pequeñas (principalmente etileno, propileno, otras mono-olefinas y di-olefinas). La conversión de hidrocarburos saturados en compuestos insaturados es muy endotérmica y por lo tanto requiere un gran aporte de energía. Se inyecta vapor para reducir la presión parcial de la mezcla de hidrocarburos, y también para minimizar la formación de coque. También pueden agregarse cantidades muy pequeñas de disulfuro de dimetilo (DMDS) u otros aditivos que contengan azufre, para reducir al mínimo la formación de coque y monóxido de carbono.

Los **intercambiadores de línea de transferencia** (TLE) se utilizan para enfriar rápidamente los gases de producto a 550 - 650 °C (para prevenir su degradación por reacciones secundarias) y generar vapor a alta presión para su reutilización en la planta. Las materias primas gaseosas tienen por lo general TLE secundarios para maximizar la recuperación de calor. Los crackers que usan materias primas líquidas pesadas (gasóleo o gasóleo al vacío) no utilizan generalmente TLE, debido al riesgo de formación de coque, y en cambio usan enfriamiento directo del aceite.

Los tubos del horno y TLE son propensos a la formación de coque en sus superficies internas. Según la base del diseño y las materias primas, la eliminación de coque en línea mediante aire-vapor de los tubos de horno y TLE puede permitir periodos de producción controlada de hasta 120 días, ocasionalmente más largos, antes de que haya necesidad de lavado con agua a alta presión o eliminación mecánica de coque (si se requiere en absoluto).

7.2.2.2 Fraccionamiento primario y compresión

La **sección de fraccionamiento primario y compresión** consiste en el fraccionador primario (alimentación sólo de nafta y gasóleo), torre de enfriamiento, compresor de gas e instalaciones de limpieza de gas. Esto puede incluir una unidad de aminas o de sosa cáustica e instalaciones de secado. El fraccionador primario se utiliza para condensar y fraccionar las corrientes de fuel-oil producidas en los crackers alimentados con nafta y gasóleo. Los gases son de-sobrecalentados en la torre de enfriamiento por una corriente circulante de aceite circulante o agua. La corriente de aceite o agua circulante se utiliza como una fuente de calor de nivel medio para el resto de la planta. Algunas plantas no tienen torre de agua de enfriamiento y usan refrigeración directa del gas craqueado con refrigeradores de aire y/o agua de refrigeración. Los fondos alquitranosos son eliminados del sistema como producto, que se utiliza especialmente como combustible para calderas y hornos de craqueo sin vapor. La mayor parte del vapor de dilución es condensado. El vapor de dilución es generalmente recuperado y reciclado de nuevo a la entrada de la planta. Durante el arranque de las zonas de recuperación y fraccionamiento, los gases pueden quemarse en antorcha mientras se establecen las condiciones operativas correctas, mientras que el reciclaje del gas puede usarse para reducir la necesidad de combustión en antorcha.

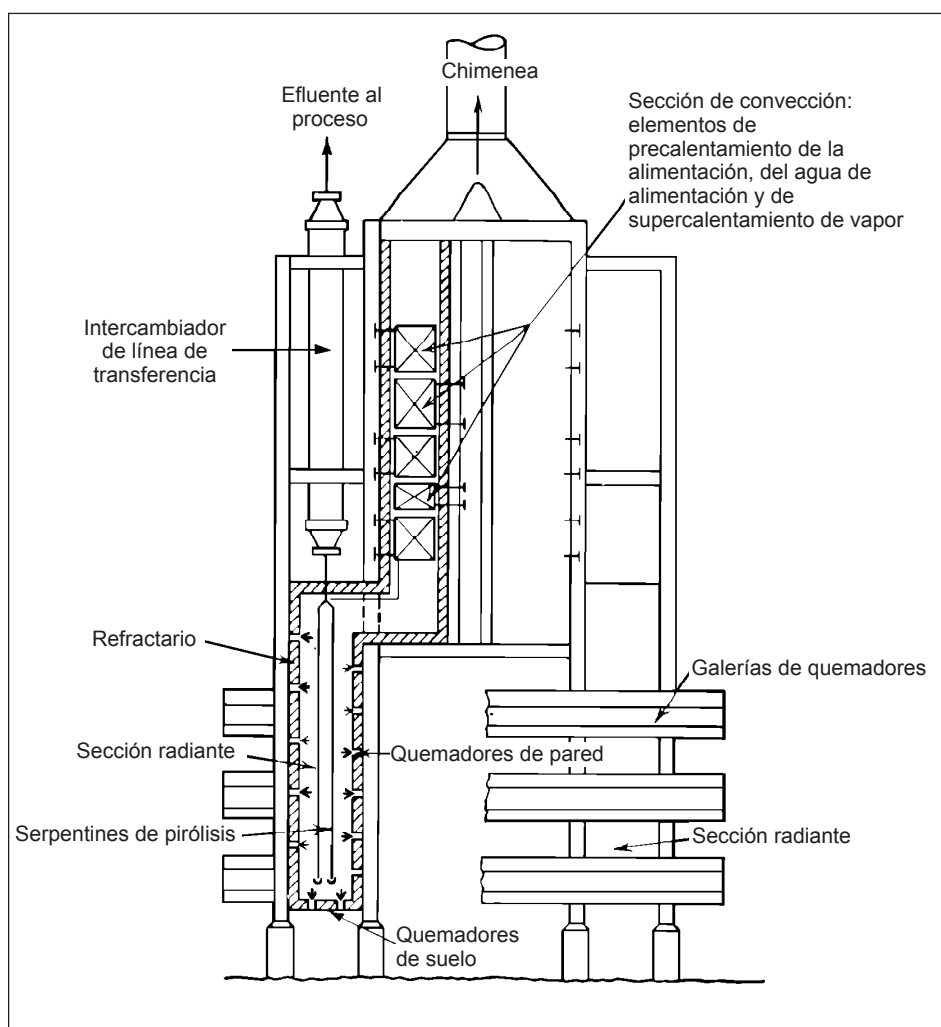


Figura 7.6: Configuración típica de un horno de craqueo
[CEFIC, 1999 #54]

Compresión de gas. Los gases de producto de la torre de enfriamiento son condensados por cuatro o cinco etapas de compresión de gas. El gas es refrigerado después de cada etapa y pasa por un bidón de extracción de líquido. Se utilizan grandes compresores centrífugos, generalmente propulsados por turbinas de vapor de condensación a alta presión, o a veces por motores eléctricos.

Limpieza de gas. Algunas alimentaciones de nafta y gasóleo pueden contener hasta 10000 ppm (1 %) de azufre, aunque la mayoría tienen niveles típicos de 100 ppm o menos. La alimentación gaseosa tiene un requisito general de eliminación de gases ácidos corriente arriba del cracker, y por lo tanto la alimentación del cracker está virtualmente exenta de azufre. No obstante, el azufre es un inhibidor conocido de la formación catalítica de coque, y la mayoría parte productores inyectan azufre en el vapor de dilución o en la corriente de alimentación de hidrocarburos, para dar un nivel de azufre en la alimentación del horno de alrededor de 50 - 100 ppm.

Hay necesidad de eliminar los gases ácidos y el dióxido de carbono (producido a niveles de unas cien partes por millón en el proceso de craqueo) del gas craqueado (productos de etileno y propileno). El dióxido de carbono puede formar depósitos sólidos en las secciones criogénicas de la planta, y es una impureza inaceptable en el producto final de etileno.

Los sistemas de eliminación de gases ácidos están diseñados para reducir la concentración de dióxido de carbono y de compuestos de azufre en el gas craqueado a menos de una ppm. La eliminación de gases ácidos requiere una unidad cáustica (a veces en combinación con aminas) y esto genera un efluente que requiere tratamiento. También puede inyectarse gasolina en el lavador cáustico para reducir la formación de polímeros y disolver los que pueda haber presentes. El dióxido de carbono puede eliminarse mediante absorción en monoetanolamina (MEA). También se requiere secado, normalmente en tamices moleculares, después de la etapa de compresión final, ya que las temperaturas criogénicas en el equipo de fraccionamiento corriente abajo causarían la formación de hielo.

7.2.2.3 Fraccionamiento de productos

El **tren de enfriamiento** consiste por lo general en cuatro o cinco etapas sucesivas de enfriamiento, que incorporan refrigeración con etileno y propileno, así como un complejo sistema de autorefrigeración. Esto produce hidrógeno que se utiliza para hidrogenación corriente abajo, hidrotratamiento de los productos más pesados (ej. fuel-oil) y como producto vendible. En algunos procesos, se hidrogena acetileno C_2 en el gas craqueado, antes de su desmetanización. La corriente de metano de la unidad de enfriamiento se utiliza como combustible gas, sobre todo internamente en los hornos y calderas de la planta.

La secuencia exacta de flujo del proceso varía según la materia prima y la configuración del diseño, pero se utilizan varias **torres de fraccionamiento** para separar los productos deseados. Esto puede incluir una secuencia de desmetanización (para eliminación adicional de metano), seguido de una unidad de desetanización (para eliminar etano, etileno y una pequeña cantidad de acetileno). Los fondos de la desetanización pasan a una unidad de despropanización, y luego de desbutanación. Cuanto más ligero es el material de partida, menos necesidad hay de sistemas de separación posteriores.

Después de la separación, el etileno todavía contiene acetileno y etano, que son indeseables. El acetileno se elimina por **hidrogenación catalítica** selectiva o por **destilación extractiva**. La separación de etileno y etano requiere una columna particularmente eficaz debido a la gran proximidad de sus puntos de ebullición. El componente de etano puede ser reciclado de nuevo al cracker para su reproceso. Del mismo modo, la fracción de C_3 todavía contiene el metilacetileno y propadieno después de la separación. La hidrogenación selectiva se utiliza para convertir esta fracción en propileno y propano antes de la separación en un separador de C_3 .

7.2.3 Consideraciones sobre materias primas

Las materias primas ideales para la producción de etileno por craqueo con vapor son parafinas normales de cadena lineal (C_nH_{2n+2}), donde n tiene normalmente un valor entre 2 a 12. Aparte de etano (C_2) y propano (C_3), es poco habitual encontrar alimentaciones de componentes puros. Los butanos (C_4) se encuentran con frecuencia como una mezcla de los isómeros normal e isobutano, mientras que para C_5 y cadenas más largas el número de isómeros aumenta considerablemente. La mayoría de productores se ven por lo tanto obligados a craquear mezclas de materias de partida que son gaseosas (etano, propano, y a veces butano) o líquidas (naftas ligeras, media, pesadas y de gama completa, condensados de gas natural, butano y gasóleo).

Distintas materias primas producen distintos rendimientos de etileno y distintas gamas de productos. Generalmente, cuando el peso molecular de una materia prima aumenta, el rendimiento de etileno disminuye, y se producen otros productos (como propileno, butadieno y benceno) en cantidades recuperables (aunque la separación y la purificación de estos coproductos añadan complejidad y coste al proceso). Las fracciones más pesadas de petróleo están también sujetas a más reacciones secundarias que producen productos alquitranosos y contienen a precursores de coque. En la Tabla 7.4 se muestra la gama completa de rendimientos de productos (para un paso a través del horno).

Producto	Materia prima				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Hidrogeno	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metano	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Acetileno	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etileno	56	40,9	40,4	28,4	20,6
Etano	30	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadieno	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propileno	1	11,5	14,4	16,5	14
Propano	0,2	5	0,1	0,5	0,8
Butadieno	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Butilenos	0,2	1	1,3	5,2	3,9
Butano	0,2	0,1	2	1	0,1
C ₅ /C ₆	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C ₇ + no aromáticos				1,2	2,1
Aromáticos				10,5	12,5
< 430 °C				5,2	2,6
> 430 °C				3,4	19,7
Total	100	100	100	100	100

Tabla 7.4: Rendimientos de productos (en %) para distintas materias primas [CEFIC, 1999 #54]

Una proporción grande de la demanda de propileno de Europa (y toda la demanda de butadieno) puede ser satisfecha por el craqueo con vapor de nafta y gasóleo. El resto de la demanda de propileno es esencialmente servida por la extracción de propileno del gas de escape de Crackers Catalíticos Fluidizados de refinerías. Hay una planta de PDH (deshidrogenación de propano) en Europa, pero es sólo económica cuando los precios del propano son bajos. También hay disponible un proceso similar para la producción de butadieno (por deshidrogenación de n-butano), pero no se utiliza en Europa, donde hay generalmente un exceso de butadieno del craqueo con vapor.

Incluso para una materia prima dada, hay un poco de flexibilidad dentro del proceso de craqueo para ajustar los rendimientos relativos de los productos. Si el valor de propileno aumenta (con relación al etileno), entonces el índice de producción de propileno a etileno puede también aumentarse (dentro de límites estrechos) reduciendo la "severidad" del craqueo.

Mientras el proceso de craqueo con vapor es ampliamente similar en todas partes de Europa, cada planta tiene una distinta configuración económica óptima para el productor. Por lo tanto, no hay una materia prima que pueda ser descrita como óptima para la producción de olefinas, ya que la economía de la oferta y la demanda gobierna el coste relativo de las materias primas y el valor de los coproductos. Esto se aprecia durante los meses de verano, cuando los efectos estacionales reducen el coste del GPL (en relación a la nafta) y se hace económico craquear cantidades bastante significativas de GPL (propano y butano). Distintas materias de partida requieren diferencias sutiles en el equipo y régimen operativo del proceso de la Unidad de Craqueo, que se resumen a continuación.

7.2.3.1 Gas

Las olefinas bajas se producen a menudo a partir de alimentaciones gaseosas de etano o propano, o, en mucha menor medida, n-butano. El craqueo de etano produce etileno y sólo pequeñas cantidades de productos que son más pesados que C_3 . El etano da el mejor rendimiento de etileno (una tonelada de etileno se produce a partir de 1,25 toneladas de etano) y, por contra, se requieren 2,17 toneladas de propano o 2,3 toneladas de butano para producir una tonelada de etileno. El butano crudo (una mezcla de n-butano e isobutano) puede también usarse como materia prima gaseosa, y el isobutano tiene un excelente rendimiento de propileno.

En Europa, ha habido un acceso limitado a materias primas gaseosas, y pocas plantas están diseñadas para su uso exclusivo. Sin embargo, los cambios en los reglamentos sobre volatilidad de las gasolinas para motores han hecho necesaria una reducción de la cantidad de butanos que las refinerías pueden mezclar en la gasolina durante los meses de verano, y esto ha producido un aumento del craqueo de butano.

El proceso de craqueo de gas no cambia para cantidades moderadas de n-butano en la alimentación (hasta un 25 % v/v), pero concentraciones de butano más elevadas requieren instalaciones que son más similares a un cracker de nafta. En un esquema de fraccionamiento con un desmetanizador, gas y vapor de dilución (con una relación en peso vapor / hidrocarburos de 0,3) se calientan a una temperatura de craqueo de 840 - 860 °C en hornos tubulares. Los componentes de los hidrocarburos craqueados fluyen al sistema de compresión y salen con el gas craqueado a alta presión. La compresión se realiza por lo general en 4 - 6 etapas para etano.

Los crackers de etano son operados con frecuencia sin desbutanizador, y los productos más pesados se utilizan como combustible o en gasolinas. El equipo para la separación de las fracciones pesadas depende de la concentración de propano y/o butano en la alimentación del cracker. Para plantas de alimentación a gas, el rendimiento de la gasolina de pirólisis (pygas) es generalmente demasiado bajo para justificar el gasto de un sistema de hidrotratamiento de primera etapa dentro de la planta para hacer que el producto entre en el pool de gasolinas. Por lo tanto, las plantas diseñadas para craqueo de etano tienen un diseño más simple que las diseñadas para craquear alimentaciones más pesadas.

Puede haber también necesidad de preparación del gas de alimentación. Por ejemplo, el proceso Sulfinol de Shell se utiliza para eliminar la mayor parte del H_2S y CO_2 de las alimentaciones de etano, aunque esto produzca una corriente de gas residual que requiere desecho (ej. a calderas). Si es necesario, los niveles de trazas de contaminantes pueden eliminarse por adsorción mediante un proceso no regenerable o regenerable. Un proceso no regenerable requerirá la disposición del adsorbente a intervalos periódicos, mientras que un proceso regenerable puede producir una corriente intermitente de gas residual para incineración o ventilación. La preparación de las materias primas de gas puede realizarse en una planta remota. Para más información sobre la preparación del gas de alimentación, consultar el BREF sobre Refinerías.

7.2.3.2 Nafta

La "nafta" (también conocida como Fracción de Destilados Ligeros o gasolina cruda) describe los hidrocarburos C_6 - C_{10} que hierven en el rango de ebullición de la gasolina de 50 - 200 °C. El craqueo de nafta produce una amplia variedad de coproductos (desde propileno al fuel-oil) y normalmente se requieren 3,17 toneladas de nafta para producir una tonelada de etileno. La "nafta virgen ligera" (independiente de la fuente de crudo) da un alto rendimiento de etileno a una elevada severidad de craqueo. Por contra, las naftas "completas" y "pesadas" dan rendimientos más elevados de compuestos aromáticos, isoparafinas, y naftenos, y producciones inferiores de butadieno y etileno.

Un proceso típico de craqueo de nafta típico sigue la misma secuencia de proceso general descrita para el gas, pero requiere una relación en peso de vapor / hidrocarburos más alta (alrededor de 0,5) para conseguir la presión parcial apropiada de hidrocarburos en el horno de craqueo. Pueden utilizarse relaciones del orden de 0,25-0,60 según la severidad de craqueo y la calidad de la nafta. Con una severidad alta, la reacción de craqueo utiliza una temperatura de salida del serpentín de 800 - 850 °C, mientras que una operación de severidad baja puede realizarse a 780 °C.

Dado que la nafta produce grandes cantidades de gasolina y fuel-oil por pirólisis, el enfriamiento del gas craqueado requiere que una torre adicional elimine los componentes de fuel-oil antes de que el gas craqueado entre la torre de enfriamiento por agua. Esto permite que la gasolina sea separada del vapor de dilución condensado y con ello pueda practicarse la revaporización del vapor de dilución. Cuando la torre adicional (fraccionador primario) se combina con la torre de enfriamiento por agua, se produce una corriente de vapor superior que contiene la mayoría de la gasolina y componentes ligeros, una corriente líquida de gasolina pesada, y una corriente de fondo de fuel-oil.

En el sistema de enfriamiento con aceite se genera vapor a baja presión, que se utiliza para refrigerar el efluente de TLE desde unos 400 - 450 °C hasta la temperatura del fondo de la columna, de 135 - 200 °C. La corriente de agua circulante de la torre de enfriamiento con agua puede proporcionar calor de bajo nivel para precalentamiento de la alimentación y re-ebullición en columna. Los productos netos de fuel-oil son separados con vapor. La gasolina pesada se desbutaniza y se combina con la corriente de gasolina principal de los fondos desbutanizados.

La secuencia de fraccionamiento es la misma descrita para alimentaciones gaseosas. El co-producto principal, propileno, tiene aplicaciones como producto de calidad química (pureza aproximada del 95 % peso / peso) o producto de calidad para polímeros (por lo general > 99 % peso / peso). Ambos productos requieren que el uso de equipo de fraccionamiento, pero en caso de material de calidad de polímero se requiere una separación adicional, en un separador de C₃.

Además, la fracción ligera del producto del desbutanizador contiene una cantidad apreciable de butadieno (típicamente 40 - 45 %p/p) y es una buena alimentación para una unidad de extracción. Hay disponibles varias opciones de proceso para el productor, según las circunstancias específicas. La corriente de C₄ cruda puede ser hidrogenada selectivamente a butenos, hidrogenada totalmente a butanos (para reciclaje en craqueo o ventas como GPL) o enviada a una unidad de extracción de butadieno.

La cantidad del producto de gasolina craqueado (con un 25 - 40 p/p de benceno y un 10 - 15 p/p de tolueno) justifica por lo general una unidad de hidrogenación para eliminar las diolefinas como materia prima para unidades de extracción de compuestos aromáticos. Alternativamente, la pygas puede ser fraccionada para recuperar moléculas de C₅ para aplicaciones especiales, o tratada con calor para producir una corriente estable que pueda ser mezclada en gasolinas de motor.

7.2.3.3 Gasóleo

Los gasóleos se clasifican como "atmosféricos" o "de vacío" según tengan su origen en una torre de crudo atmosférica o una columna de vacío de fondos de crudo. El gasóleo atmosférico hierve en torno a 200 - 400 °C mientras el gasóleo de vacío (VGO) hierve a 400 - 500 °C o más. Algo de VGO (tanto tratado como sin tratar) se craquea comercialmente, aunque la proporción es relativamente pequeña y puede haber ciertas cuestiones por el elevado contenido de azufre (a menudo por encima de 1000 ppm).

Las únicas variaciones significativas del craqueo de nafta ocurren en la zona del horno y en el fraccionador primario. Al igual que en el craqueo de nafta, los gases craqueados se enfrían de forma indirecta (intercambiadores de línea de transferencia), directa (enfriamiento con aceite), o una combinación de ambas. Dado que los rendimientos globales de etileno a partir de gasóleo son bastante más bajos (se necesitan 4,08 toneladas para una tonelada de etileno) se requiere más materia prima. En combinación con relaciones de vapor de dilución mucho más altas, esto impone una carga considerablemente más alta en el fraccionador primario. Los fraccionadores primarios de gasóleo son por lo tanto más grandes, más complejos, emplean más recuperación de calor y producen más productos secundarios.

Se requieren una relación en peso de vapor de dilución / hidrocarburos de 0,6 - 1,0 (según la densidad del material de partida) para conseguir la presión parcial de hidrocarburos apropiada en las condiciones del horno de craqueo. El diseño de horno es sumamente crítico cuando se craquea una materia prima pesada como el gasóleo, ya que se requiere una conversión máxima de alimentación a productos de olefinas evitando la formación excesiva de coque en los tubos del horno y el ensuciamiento de los intercambiadores de línea de transferencia.

La temperatura media de salida de los TLE es más alta que en el cracking de nafta, y el efluente de craqueo es más reactivo, por lo que puede usarse un enfriamiento por contacto directo con aceite para enfriar el efluente del horno a la temperatura de alimentación del fraccionador primario (230 - 250 °C). Como en el craqueo de nafta, la operación de enfriamiento indirecto produce vapor a 120 barg. Sin embargo, debido a la gran cantidad del combustible pesado que se deriva del cracking de gasóleo, los fondos del fraccionador primario pueden procesarse a mayor temperatura, y una parte del vapor del enfriamiento con aceite circulante se recupera a unos 15 barg, así como a una presión inferior.

La función del fraccionador primario es idéntica a la utilizada en craqueo de nafta, excepto en que el gas se produce en dos corrientes; una corriente secundaria de fuel-oil ligero y una corriente de fondo de fuel-oil pesado. El gas craqueado que sale de la columna de enfriamiento con agua contiene toda la gasolina y componentes ligeros, excepto una pequeña cantidad de gasolina pesada que se separa y se combina con la corriente de gasolina principal de los fondos del desbutanizador.

7.2.4 Otros factores que afectan el rendimiento

Hay disponibles diversas tecnologías de cracking patentadas, enfocadas sobre todo en el diseño de los hornos de craqueo. El etileno es por lo general el producto más valorado, pero habrá también coproductos (propileno, acetileno, una corriente de C_4 , compuestos aromáticos en la forma de gasolina de pirólisis) y subproductos (gas rico en metano, gas rico en hidrógeno, compuestos de C_5 , aceite de pirólisis, compuestos de C_3 , hidrocarburos ligeros). La demanda corriente abajo de otros productos influirá en la selección del diseño.

La "severidad" es la variable operativa más significativa en el ajuste de los rendimientos del craqueo de hidrocarburos, y es función de tiempo de residencia, temperatura, presión parcial y materias de partida [Weissmehl & Arpe, 1993 #59]. Una alta severidad (tiempo de residencia bajo y temperatura alta) maximiza la producción de olefinas primarias y reduce las reacciones secundarias que promueven la formación de coque. La severidad máxima alcanzable está restringida por las limitaciones físicas del horno. La Figura 7.7 ilustra el modo en que interaccionan las variables claves.

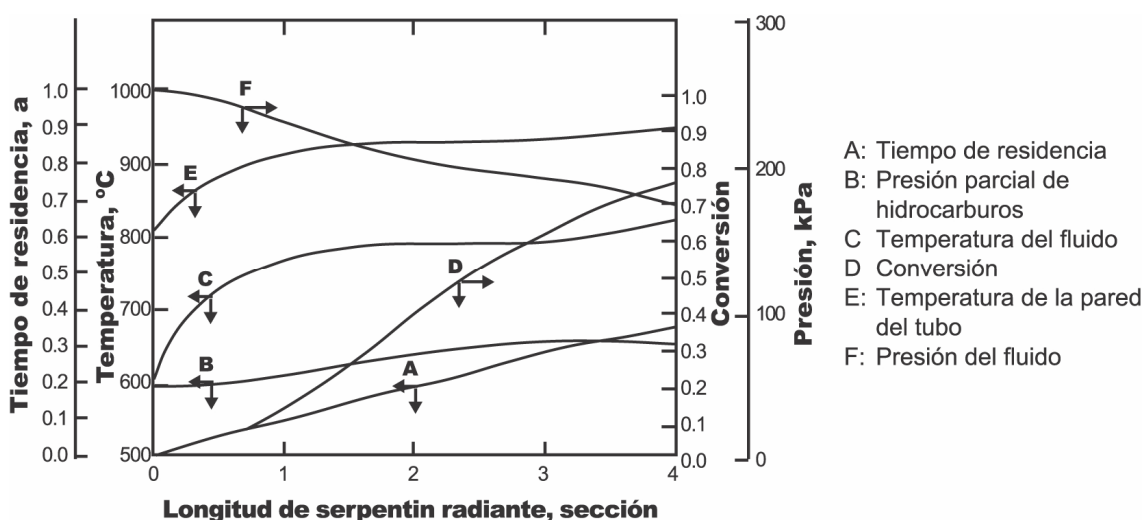


Figura 7.7: Perfiles principales para un serpentín típico de pirólisis de nafta [CEFIC, 1999 #54]

Temperatura de craqueo. Temperaturas de 400 °C hacen que la cadena de hidrocarburo se escinda por la mitad, formando olefinas de elevado peso molecular, mientras que temperaturas más altas hacen que las cadenas se rompan por sus extremos y forme olefinas bajas. Las temperaturas más altas también aumentan la velocidad de piroescisión y esto permite tiempos de residencia más cortos o menores presiones parciales.

Tiempo de residencia. Los tiempos de residencia largos permiten que las reacciones secundarias formen oligómeros y coque, mientras que los tiempos cortos (unos cientos de milisegundos) aumentan la proporción de olefinas.

Presión parcial de hidrocarburos. La reacción de craqueo aumenta el número de moles, por lo que las presiones parciales más bajas de hidrocarburos mejoran el rendimiento de las olefinas. Por lo tanto, se introduce gas de dilución (por lo general en forma de vapor) para reducir la presión parcial de hidrocarburos, lo que favorece que la reacción de craqueo se produzca a temperaturas inferiores. El aumento de la relación entre vapor e hidrocarburos mejora la producción de olefinas primarias y disminuye la producción de gas combustible. La relación óptima es el punto en el cual hay un equilibrio económico entre un mayor rendimiento de etileno (selectividad), productividad del horno, y los mayores costes de inversión y operativos de la generación de vapor.

7.2.5 Separación de butadieno

El butadieno se aísla predominantemente de fracciones de hidrocarburos C₄ que se producen durante el craqueo con vapor de etano, GPL, nafta, gasóleo, y otras fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición más alto. La nafta y el gasóleo se utilizan principalmente usados como materias primas en Europa Occidental, mientras que en EE.UU. etano y propano componen más del 60 % de las materias de partida. El butadieno no puede separarse de esta mezcla de hidrocarburos de C₄ por medio de destilación simple, ya que el 1,3-butadieno y el butano forman un azeótropo y es necesario aplicar una extracción líquido-líquido o destilación extractiva. Todos los procesos utilizados industrialmente para la separación de buteno están basados en la mayor reactividad química del isobuteno. El principio es preparar derivados del isobuteno que pueden ser fácilmente separados de la mezcla de butenos y que puedan ser convertidos de nuevo a isobuteno posteriormente.

En la **extracción líquido-líquido**, el disolvente selectivo es una solución acuosa al 20 % de Acetato Cuproso Amónico (CAA) [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. La mezcla de hidrocarburos de C₄ se extrae a contracorriente en una serie de mezcladores-sedimentadores. La destilación de la solución rica en CAA mediante el aumento sucesivo de la temperatura libera primero los hidrocarburos de menor punto de ebullición y, a 80 °C, butadieno, que es purificado por redistilación. La solución de CAA es reciclada al paso de extracción después del paso por adsorbedores de carbón (para eliminar los polímeros que podrían causar ensuciamiento). El pretratamiento de la alimentación de C₄ es necesario para eliminar el acetileno que de otro modo se combinaría con el cobre formando complejos explosivos. Pueden ocurrir emisiones a la atmósfera de hidrocarburos y amoníaco de las ventilaciones de la destilación y de los tanques de almacenaje. Pueden ocurrir emisiones al agua de compuestos de cobre, amoníaco e hidrocarburos usados en el proceso. Las emisiones al suelo pueden ser lodos que contienen cobre, carbón vegetal e hidrocarburos polimerizados. Este proceso ya no se utiliza en Europa [CEFIC, 1999 #54].

El método preferido para el aislamiento del butadieno de las fracciones de C₄ es la **destilación extractiva** mediante disolventes orgánicos selectivos. La afinidad de los hidrocarburos a disolventes polares depende directamente de su grado de insaturación. Un hidrocarburo muy insaturado no sólo es más soluble en un disolvente polar, sino que el disolvente es también más eficaz para reducir la volatilidad del hidrocarburo. Entre los disolventes usados se incluyen acetona, furfural, acetonitrilo (ACN), dimetilacetamida, dimetilformamida, y N-metilpirrolidona (NMP).

El **proceso de ACN** se compone de la preparación, extracción y purificación de la alimentación, y la purificación y recuperación del disolvente [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. El oxígeno puede iniciar una polimerización no deseada y es eliminado del material de partida lavándolo con una solución de nitrato sódico. Los hidrocarburos lavados son luego destilados para eliminar los hidrocarburos de C₃. La mezcla de hidrocarburos en fase vapor entra en contacto y es absorbida en acetonitrilo, mientras que los butanos y el buteno permanecen en gran parte sin absorber. El ACN, rico en butadieno, es destilado y se retira el butadieno con algunos butenos, acetilenos y 1,2-butadieno. Una destilación adicional da el producto purificado. Las impurezas se acumulan gradualmente debido a la degradación del solvente ACN, y se eliminan tomando una purga del disolvente circulante y diluyéndola con agua. Los polímeros

que contiene se separan como aceite en un conglutinador. La acetamida y el amoniaco se eliminan en una columna de recuperación de disolvente por destilación, y el ACN recuperado es reciclado. El proceso de ACN puede tener emisiones a la atmósfera de acetonitrilo, hidrocarburos y amoniaco (de ventilaciones del reactor, ventilaciones de la columna de recuperación de disolventes y durante el desmantelamiento de la planta para mantenimiento) y de acetamida (de ventilaciones de la columna de recuperación de disolventes). Los efluentes pueden incluir amoniaco y acetamida (de la recuperación de disolvente), acetonitrilo (en aguas residuales de proceso) y nitrito / nitrato sódico (en las aguas residuales de desoxigenación). Los residuos sólidos incluyen polímeros del proceso de destilación.

En el **proceso de NMP** (Figura 7.8), la extracción a contracorriente del material de partida produce una corriente pura de butenos y una corriente pura de butadieno [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. El disolvente es regenerado de forma continua en recipientes de evaporación al vacío para eliminar sólidos poliméricos. Los acetilenos e hidrocarburos C_5 son eliminados por destilación, añadiéndose nitrito sódico como limpiador para inhibir la formación de polímeros. Las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera pueden provenir del reactor y de ventilaciones de tanques de almacenaje, así como del desmantelamiento de la planta para mantenimiento. Los efluentes potenciales incluyen n-metilpirrolidona y nitrito sódico en las purgas del proceso. Se forma un residuo de lodo de la regeneración de la n-metilpirrolidona consumida, que contiene NMP, polímeros de NMP, nitrato sódico y butadieno.

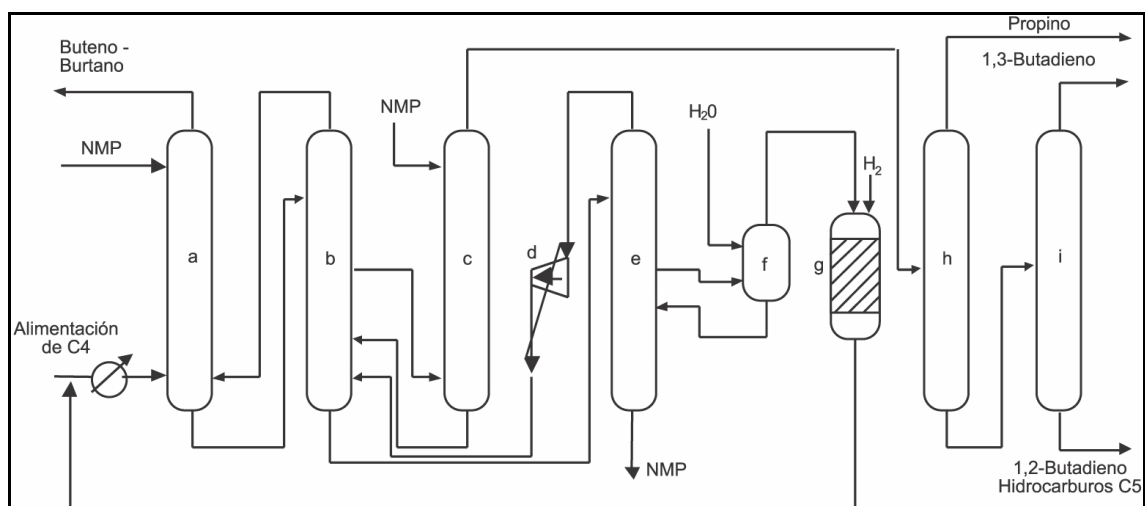


Figura 7.8: Destilación extractiva de butadieno con NMP

Clave: a) Lavador principal; b) Rectificador; c) Post-lavador; d) Compresor centrífugo o de tornillo; e) Columna de desgasado; f) Lavador de agua; g) Reactor de hidrogenación (opcional); h) Primera destilación; i) Segunda destilación

[Environment Agency (E&W), 1999 #7]

7.2.6 Deshidrogenación catalítica de propano a propileno

El propileno también puede producirse por deshidrogenación catalítica de propano. La producción de propileno por deshidrogenación de propano es sólo de interés para los productores que desean aumentar la producción de propileno en relación al etileno, y que tienen fácil acceso a GLP.

North Sea Petrochemicals en Amberes utiliza el proceso Lummus-Houdry para deshidrogenación catalítica de propano a propileno. La economía de esta vía depende mucho de la relación de coste de propileno / propano, y el proceso tiene un consumo bastante intensivo de energía. Una de las tecnologías más usadas fue desarrollada por UOP (denominada Oleflex). Thai Olefins ya tiene una planta en funcionamiento en Tailandia, y BASF-Sonatrach tiene previsto construir una planta en Tarragona, España. Hay otra planta en construcción en Malasia.

Hay otras tecnologías para aumentar la producción de propileno en relación con el etileno (ej. ABB-Lummus e IFP tienen procesos independientes para la metátesis de etileno y butileno para dar propileno, y pueden usarse para optimizar la producción del cracker cuando la demanda de propileno es alta en relación con la de etileno. El propileno puede ser también producirse por craqueo catalítico potenciado (un proceso de refinería en el que se utiliza el catalizador ZSM-5 para aumentar el rendimiento de olefinas), o mediante el Cracking Catalítico Profundo (Deep Catalytic Cracking o DCC) con el mismo fin. No se espera que ninguna de las tecnologías citadas ofrezca alguna mejora significativa en el comportamiento ambiental frente a las tecnologías existentes de craqueo con vapor, y sólo son relevantes para ubicaciones y condiciones comerciales específicas.

7.2.7 Compuestos químicos y servicios auxiliares

Hay una serie de productos químicos auxiliares y utilidades que se utilizan para apoyar el proceso de craqueo con vapor, entre los que se incluyen:

- El vapor de dilución se utiliza para reducir la presión parcial de hidrocarburos en los hornos de cracking y reducir la formación de coque. Puede generarse por vaporización del agua consumida del primer fraccionamiento.
- El hidróxido sódico, a veces en combinación con aminas, se utiliza para eliminar la acidez del gas de proceso comprimido.
- Metanol para secar los circuitos fríos antes del arranque, o disolver los hidratos de hidrocarburo sólidos.
- Agentes anti-ensuciamiento en las unidades de pirólisis, compresión, extracción de butadieno, despropanizador y desbutanizador.
- Antioxidantes para estabilizar el butadieno.
- Hidrógeno para estabilizar la gasolina ordinaria, e hidrogenar los compuestos acetilénicos en las fracciones de C₂, C₃ y C₄.
- Catalizadores de hidrogenación (generalmente metal precioso sobre soporte inerte).
- Agentes de secado de gas (generalmente tamices moleculares)
- Un horno para la regeneración de los agentes de secado.
- Agente de extracción para la recuperación de butadieno.
- Los sistemas de antorcha proporcionan un alivio seguro en caso de perturbaciones de planta y arranques. Se requiere el gas combustible para las llamas piloto de la antorcha. Son necesarios controles para asegurar un funcionamiento sin humo
- Nitrógeno para inertización permanente o intermitente (mantenimiento).
- Aire y aire con vapor para la eliminación del coque de los hornos de cracking.
- Las plantas normalmente tienen tres compresores grandes (uno para el gas de carga, otro para refrigeración de etileno y otro para refrigeración de propileno), y con frecuencia turbinas propulsadas por vapor. Los impulsores de turbina de vapor pueden ser usados para bombas de agua de alimentación de calderas, bombas de circulación de aceite (sólo con materias primas de nafta y gasóleo), bombas de circulación de agua, y bombas de agua de refrigeración.
- Analizadores de gases de combustión de pirólisis y otros sistemas de muestreo (circuito cerrado o a antorcha).

7.3 Niveles de consumos y emisiones

7.3.1 Factores que influyen en los consumos y emisiones

Los factores genéricos que pueden afectar los consumos y emisiones en procesos de LVOC han sido considerados en la Sección 4.4. Además, hay algunos factores específicos que son relevantes para la comprensión de los datos de los procesos de olefinas bajas [CEFIC, 2000 #110].

7.3.1.1 Definición de límites de la planta y grado de integración

Una serie de operaciones están directamente asociadas con la producción olefinas, como el tratamiento previo de las materias de partida, la recuperación o hidrogenación de butadieno, el tratamiento térmico o hidrotratamiento de gasolina, la concentración o extracción de benceno y la manipulación de alquitrán (residuo de alimentaciones de gasóleo pesado). Las plantas de olefinas totalmente integradas que usan nafta o gasóleo como materia prima pueden incluir algunos o todos estos procesos asociados dentro de los

límites de las baterías (ISBL) del cracker, pero estas operaciones pueden también realizarse en instalaciones separadas que también procesen corrientes de otras plantas.

Las plantas de olefinas requieren los servicios principales (vapor, energía y agua de refrigeración) así como instalaciones para el tratamiento de aguas residuales. Además requieren la capacidad de quemar en antorcha los gases residuales durante una situación de perturbación y ciertas operaciones intermitentes. Sólo en un número limitado de casos las plantas de olefinas son unidades totalmente independientes con servicios específicos. Lo más común es que las plantas de olefinas sean parte de una refinería o complejo petroquímico integrado, en el que hay servicios comunes suministrados por instalaciones centrales.

Las plantas de olefinas se utilizan con frecuencia para recuperar y purgar corrientes de otras unidades (ej. plantas de polímeros) que, en un centro integrado, elimina el requisito de desecho. Los residuos del craqueo de materias primas pesadas como gasóleo pueden también recuperarse como fuel-oil para la producción subsiguiente de vapor y energía eléctrica.

Las emisiones totales del proceso de olefinas bajas dependerán por lo tanto del modo en que se definan los límites de la planta, y de los procesos asociados que se encuentren dentro de sus límites de baterías. Por lo tanto, normalmente se suponen los siguientes límites para plantas de olefinas:

	Incluye normalmente:	Puede incluir:
ISBL	• Hornos de cracking • Fraccionador primario / enfriamiento con agua • Compresión de gas de craqueo / eliminación de gas ácido / secado • Fraccionamiento frío • Sistemas de refrigeración • Fraccionamiento caliente (sólo requisito limitado para crackers de gas) • Unidades de hidrogenación requeridas • Almacenaje intermedio	• Pretratamiento de alimentación (eliminación de contaminantes) • Procesos asociados (ej. purificación de propileno, extracción de butadieno), tratamiento térmico de gasolina, hidrotratamiento, manipulación de alquitrán / residuos) • Tratamiento de desmineralización del agua y del agua de alimentación de calderas • Calderas auxiliares / instalaciones de producción de electricidad • Sistemas de agua de refrigeración • Sistemas de tratamiento de efluentes (total o parcial) • Antorcha
OSBL	• Generación y suministro de energía • Generación y suministro de vapor • Servicios auxiliares (ej. aire, nitrógeno) • Tratamiento de efluentes (parcial o total) • Almacenaje principal	• Calderas auxiliares • Suministro / retorno de agua de refrigeración • Antorcha

7.3.1.2 Aspectos de materias primas

Los niveles de emisiones se reportan normalmente "por tonelada de etileno". Sin embargo, esto puede introducir problemas al comparar los comportamientos de las plantas, ya que las emisiones reales están relacionadas no sólo con la producción de etileno, sino también con la producción de otras olefinas, y con las materias primas seleccionadas.

Sobre la base de valores por tonelada etileno, las emisiones tienden a ser inferiores para aquellas plantas que utilizan gas como materia prima que para las que usan nafta y gasóleo. Por regla general, el porcentaje de conversión de hidrocarburos en olefinas bajas disminuye a medida que aumenta el peso molecular de las materias de partida. A modo de ilustración, aproximadamente un 80 % del etano es convertido a etileno en el proceso de cracking, mientras que el rendimiento de etileno a partir de nafta es típicamente del 30 - 35 %. Sin embargo, casi no se produce propileno (la siguiente olefina más importante) del cracking de etano, mientras que la producción de propileno a partir de nafta puede contener hasta un 70 % de etileno.

Incluso en el cracking de materias primas idénticas, hay una cierta flexibilidad para cambiar la proporción de productos de alto valor mediante el ajuste de la severidad del craqueo, según las necesidades

específicas del productor. El severidad del craqueo y tipo de materias de partida puede también afectar aspectos como el periodo de operación continua del horno (tiempo entre las operaciones eliminaciones de coque con vapor / aire) o el periodo de operación del convertidor de acetileno (tiempo entre regeneraciones) que pueden tener un efecto secundario sobre las emisiones específicas. Debe tenerse precaución a la hora de comparar niveles de emisiones basadas en valores "por tonelada de etileno". La referencia de comportamiento de la industria también suele considerar otros índices, como: consumo por tonelada de producto de etileno; consumo por tonelada de olefinas (etileno más propileno); y consumo por tonelada de productos químicos de alto valor (etileno, propileno, hidrógeno recuperado, butadieno y benceno).

Algunas materias primas de plantas de olefinas dan lugar a emisiones particulares. Las unidades de cracking de etano recuperado directamente de fuentes de yacimientos petrolíferos deben por lo general eliminar y ventilar el CO₂ que se produce naturalmente, antes de enviar la alimentación a los hornos de craqueo. Del mismo modo, las unidades que procesan gas recuperado de complejos de refinería integrados requerirán normalmente la eliminación de compuestos de azufre y otras trazas de impurezas antes de su alimentación a los hornos o a la sección de recuperación de la planta.

Las unidades de cracking de gasóleo o gasóleo al vacío son más complejas que las unidades con alimentación de etano, GLP o nafta y se encuentran normalmente en centros integrados de refinería / complejo petroquímico. El rendimiento de etileno por tonelada de materia prima es generalmente inferior y se requieren inversiones y pasos de proceso adicionales para manejar el volumen relativamente mayor de productos de combustible pesados que se forman en el proceso de craqueo. El azufre en la alimentación líquida causa la producción de más H₂S y componentes de gases ácidos en el proceso de craqueo, que deben ser eliminados antes de la alimentación a la sección de recuperación de la unidad. Esto se realiza mediante técnicas de tratamiento estándar en la refinería, como lavado cáustico o con aminas, siendo los componentes del gas ácido posteriormente recuperados como azufre elemental o combustión a SO₂, según la configuración del complejo. Estas plantas con materias de partida pesadas producen una cantidad sustancial de alquitrán de craqueo al vapor, en el que se concentra el azufre residual. En un complejo integrado, este material se mezcla generalmente en el pool de fuel-oil pesado, o se quema para generar vapor en calderas auxiliares. En general, el bajo rendimiento de etileno, la necesidad de eliminar los componentes que provienen del azufre de la alimentación y el requisito de procesar la producción de alquitrán del cracker de vapor, hacen que las emisiones específicas para una unidad de olefinas alimentada con gasóleo aumenten en relación con una alimentada con nafta, GLP o etano.

7.3.1.3 Escala de operación

La capacidad unitaria (medida en toneladas de producción de etileno) puede tener un impacto sobre las emisiones específicas, en particular a la atmósfera. La técnica utilizada para estimar las emisiones no canalizadas (fugitivas) no tiene en cuenta la productividad o el tamaño de la fuente. Ya que la mayor parte de las unidades de olefinas tienen un número similar de operaciones unitarias y fuentes puntuales, las plantas con una capacidad baja y materias primas con menor rendimiento de etileno tenderán a presentar emisiones específicas a la atmósfera desproporcionadamente altas. La escala de las plantas europeas de etileno ha aumentado desde una capacidad media inicial instalada de 220 kt/año en los años 60, hasta 550 kt/año para el periodo 1990 - 1995. La actual "escala mundial" se considera que está alrededor 600 - 800 kt/año [CEFIC, 1999 #43].

7.3.1.4 Antigüedad de la planta

Las plantas más antiguas tienden a sufrir una desventaja tecnológica por el hecho de que la conversión del horno, la selectividad, la especificación de equipo rotatorio y la eficiencia energética total es inferior a la de una planta moderna. Las plantas más antiguas pueden tener rutas de emisión más directas para situaciones no rutinarias o de emergencia, como por ejemplo descarga de válvulas de seguridad a la atmósfera (a diferencia de un sistema cerrado). Las unidades más antiguas pueden tener también un menor desarrollo en cuanto a sistemas de recuperación de energía, eficacia del tren de compresión, sistemas de control y equipo de alta integridad para evitar emisiones fugitivas. Las plantas más antiguas pueden tener por lo tanto emisiones específicas más altas que las unidades modernas.

El perfil de edad actual de los crackers en Europa se muestra en la Figura 7.9. Muchos productores han sustituido selectivamente equipos y sistemas cuando ha sido posible demostrar una ventaja económica. Debido a ello, casi todas las plantas han experimentado una cierta modificación desde su construcción inicial; esto a menudo ha supuesto mejoras que afectan directa o indirectamente a las emisiones (ej. la sustitución de bombas de un solo sello por unidades de tándem o de doble sello, y la instalación de

sistemas de control distribuido o DCS). Sin embargo, en la práctica las reestructuraciones importantes de las plantas más antiguas suelen estar restringidas por la congestión de la planta y gran proximidad a otras plantas en complejos establecidos.

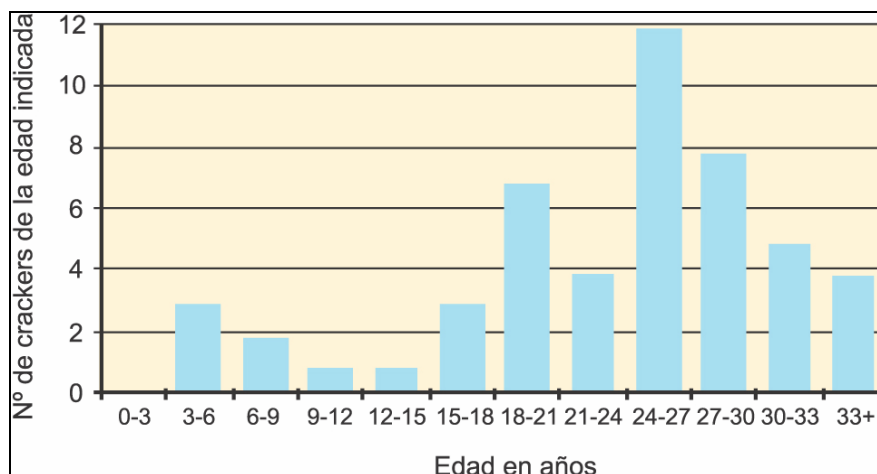


Figura 7.9: Distribución de antigüedad de los hornos de cracking europeos
[CEFIC, 1999 #43]

7.3.2 Emisiones a la atmósfera

La Tabla 7.5 resume los contaminantes principales y sus fuentes, junto con el rango de niveles de emisión encontrados en la mayoría de los crackers europeos. Para más información sobre las principales operaciones unitarias, ver las secciones siguientes.

Fuente	Contaminante				
	NO _x	SO ₂	CO	COV	Partículas
Hornos / calentadores a gas	X	X	X	X	
Turbinas con combustión a gas	X	X	X	X	
Caldera de combustible líquido	X	X	X	X	X
Fuentes puntuales ⁽³⁾	X	X	X	X	X
Actividades de mantenimiento				X	
Emisiones no canalizadas				X	
Operaciones de eliminación de coque	X		X	X	X
Disposición de gas amargo		X			
Hornos de regeneración	X	X	X	X	
Factor de emisión (kg/t etileno)	1,0 – 2,8	0,01- 3,3 ⁽¹⁾	0,2 - 1,0	0,03 - 6,0	0.05 - 1.5 ⁽²⁾
1. Incluye las unidades de gasóleo y de gasóleo al vacío que contienen hasta un 1% de azufre en la alimentación.					
2. Incluye unidades que queman alquitrán de cracker de vapor en calderas auxiliares.					
3. Ventilaciones atmosféricas, puntos de muestreo, antorchas, almacenaje intermedio [Federchimica, 2000 #123]					

Tabla 7.5: Principales emisiones de los procesos de Olefinas Bajas
[CEFIC, 2000 #110]

Las emisiones de COV de fuentes puntuales no son significativas en una planta bien explotada en funcionamiento normal. Pueden ocurrir emisiones fugitivas de COV por fugas, lo que puede causar olores.

7.3.2.1 Área del horno (operación estable)

El área de horno es definida como aquella parte del proceso que comprende los calentadores de pirólisis, junto con el equipo de intercambio de calor para generar el vapor a alta presión, los supercalentadores de vapor con combustión separada. Excluye calderas auxiliares y hornos de regeneración.

En términos de volumen y contaminantes, las emisiones más significativas a la atmósfera se derivan de la combustión de combustibles en los hornos de cracking por pirólisis. Las condiciones de funcionamiento de los hornos de craqueo se cambian con frecuencia con el fin de proporcionar la distribución de productos deseada, y esto puede afectar el control óptimo del proceso de combustión [Federchimica, 2000 #123].

Un estudio del CEFIC ha obtenido respuestas de 39 productores de Olefinas Bajas, con un total de 42 crackers (más del 80 % de la población de crackers de vapor) y 441 hornos. Los datos sobre emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno se indican en la Tabla 7.6.

	CO (mg/Nm ³)		NOx (mg/Nm ³)	
	Número	Rango	Número	Rango
Rango completo	35	0.2 - 620	39	61 - 250
1st nivel	12	0.2 - 12	13	61 - 110
2nd nivel	12	12 - 30	13	110 - 143
3rd nivel	11	30 - 620*	13	145 - 250
* Incluye 2 cifras, reportadas como > 250 mg/Nm ³ , que se cree que han sido incorrectamente reportadas. Las condiciones de referencia no fueron recogidas en el estudio CEFIC, pero los datos de concentración pueden ser interpretados como valores medios a 30 - 60 minutos a temperatura y presión normal, 3 % de oxígeno, gas seco.				

Tabla 7.6: Respuesta a un estudio del CEFIC sobre emisiones de CO y NOx [CEFIC, 2000 #110]

Emisiones de dióxido de azufre. 22 encuestados en el estudio del CEFIC reportaron niveles de emisiones de SO₂ del orden de 0,1 - 100 mg/Nm³ (como valores medios a 30 - 60 minutos a temperatura y presión normal, 3 % de oxígeno, gas seco). Todos excepto 3 son inferiores a 20 mg/N m³, lo que corresponde a la cifra esperada con el gas residual dulce normal (metano / hidrógeno). Por este motivo, las emisiones de SO₂ no se consideran normalmente significativas para crackers de vapor.

Emisiones de partículas. 15 encuestados en el estudio del CEFIC reportaron emisiones de partículas del orden de 0,2 - 25 mg/Nm³. Esto es consecuente con la información de [InfoMil, 2000 #83].

7.3.2.2 Área del horno (operaciones de descoque)

Todos los hornos de cracking requieren descoque periódico para eliminar las acumulaciones de carbón sobre los serpentines radiantes. La capa de carbón actúa como aislante, y hace necesario aplicar temperaturas más altas en el metal del tubo para mantener la conversión deseada de la materia prima. A un nivel predeterminado, dictado por la metalurgia del serpentín, el horno debe ser sometido a descoque para restablecer su rendimiento, y el carbón se quema a dióxido de carbono. Los tiempos de ciclo varían considerablemente para distintas materias de partida, configuraciones de serpentín y severidad de operaciones, pero son normalmente del orden de 14 - 100 días. Hay que destacar, sin embargo, que el grado de acumulación de coque depende del tiempo, por lo que los hornos que requieren descoquizaciones frecuentes tienen generalmente una acumulación de coque mucho menor que la de hornos con ciclos extensos.

Sobre la base de 14 respuestas al estudio del CEFIC, las emisiones de partículas reportadas fueron del orden de 8 - 600 mg/Nm³, aunque las cifras más altas están relacionadas con los valores máximos observados durante la limpieza seca. Las emisiones de descoque no son monitorizadas por equipo específico (como analizadores en línea), ya que el descoque del horno es un modo operativo infrecuente (normalmente sólo un 3 % del tiempo). Durante la fase de descoque, el control de proceso es importante para reducir al mínimo las emisiones de partículas, y normalmente se realiza una inspección visual del punto de emisión y la supervisión detallada de los parámetros de proceso (ej. temperaturas).

Las emisiones de CO reportadas son del orden de 1 - 2700 mg/ Nm³ (valores medios a 30 - 60 minutos a temperatura y presión normal, 3 % de oxígeno, gas seco). Las cifras más altas se registraron nuevamente al principio de la operación.

7.3.2.3 Antorchas

Todos los crackers disponen de sistemas de gas de antorcha para permitir la disposición segura de los hidrocarburos o del hidrógeno que no pueden ser recuperados en el proceso. Esto es particularmente cierto durante paradas inesperadas, y durante arranques, cuando las corrientes intermedias no han alcanzado las composiciones requeridas para permitir la producción de productos plenamente conformes a especificación.

Puede haber una necesidad particular de combustión en antorcha durante el arranque del cracker. La duración del periodo de arranque depende de factores tales como la duración y la naturaleza de la parada precedente, qué parte del equipo ha sido abierto para mantenimiento y el grado de integración de planta. El periodo de arranque puede variar entre 15 horas y unos días, y puede producir hasta 60 toneladas / hora de gases de horno de craqueo que requieren combustión en antorcha [Austria UBA, 2000 #133].

Se reporta que algunos crackers de vapor pueden conseguir un arranque sin antorcha operando inicialmente la etapa de fraccionamiento con etileno puro y luego introduciendo gradualmente los gases de escape del horno [Bairlein, 1997 #135]. El arranque sin antorcha tiene las ventajas de volúmenes de gas de escape muy reducidos y menor contaminación acústica. Hay que tener cuidado para asegurar que el periodo de arranque ampliado no aumente las emisiones totales y no comprometa el funcionamiento uniforme o sistemas de desconexión de alta integridad. En plantas nuevas, los costes de inversión adicionales para arranque sin antorcha son muy bajos, y las plantas existentes pueden modernizarse con costes aceptables [Austria UBA, 2000 #133].

Sin embargo, el arranque sin antorcha no es sistema tecnológico independiente que puede adquirirse y aplicarse a todas las plantas. La posibilidad de poner en práctica un arranque sin antorcha depende de la disponibilidad de instalaciones de almacenaje grandes (para etileno, propileno, C4 crudos y producto fuera de especificación) y de la integración de la planta en una refinería grande o complejo petroquímico con una red de gas de combustión. Además, la flexibilidad para hacer funcionar el equipo de fraccionamiento en reciclaje depende en gran medida del diseño de planta existente. El arranque sin antorcha por lo tanto representa un concepto más que una tecnología o metodología específica de funcionamiento. El grado en el cual puede ser aplicado a instalaciones nuevas o existentes, y su impacto sobre las emisiones totales, depende de cada complejo y puede variar enormemente. La viabilidad técnica de su aplicación requiere por lo tanto consideración caso por caso.

De los 38 encuestados que respondieron al estudio del CEFIC [CEFIC, 2000 #110], todos tienen al menos una antorcha elevada. Once crackers tienen una sola antorcha elevada, 16 tienen dos antorchas (elevada / elevada o elevada / de suelo), y el resto tienen más de dos rutas de disposición por antorcha. Los rangos de cantidades de hidrocarburos enviadas a combustión en antorcha son:

	kg alimentación hidrocarburos / t etileno producto
1 st nivel	0,003 – 2,2
2 nd nivel	2,4 – 18
3 rd nivel	21 – 50

La pérdida normalmente aceptada de material para el cuarto superior de rendimiento operativo es de alrededor de 0,3 - 0,5 % de la alimentación de hidrocarburos a la planta. Esto se traduce en 5 a 15 kg de hidrocarburos / tonelada de etileno, según las materias de partida, la mayor parte de los cuales sería enviada al sistema de antorcha [CEFIC, 2000 #110].

7.3.2.4 COV de fuentes puntuales

Durante la operación normal hay muy pocas emisiones de COV del proceso de cracking porque se reciclan en el proceso, se utilizan como combustible o se envían a procesos asociados en un complejo integrado. Las emisiones de COV elevadas de plantas de etileno son intermitentes, pero ocurren durante arranques y paradas de la planta, perturbaciones de proceso y emergencias. Los COV pueden ser emitidos de dispositivos de alivio de presión, la ventilación intencional de materias fuera de especificación o la despresurización y purga del equipo para mantenimiento. Las salidas del compresor de gas de craqueo y del compresor de refrigeración son fuentes potenciales de emisiones de COV de alto caudal y corta duración. La fuente principal de emisiones de benceno durante el funcionamiento normal es la ventilación de aceite lubricante del compresor de gas de craqueo. En general, las emisiones intermitentes, todos los dispositivos de alivio de presión, y las ventilaciones de la emergencia son enviados a combustión en

antorcha a través de la ventilación del proceso principal, que por lo general es controlada. La válvula de alivio del desmetanizador ventila normalmente a la atmósfera, pero la válvula se hace funcionar con muy poca frecuencia y emite principalmente hidrógeno y el metano. Los COV de fuentes tales como el gas combustión del horno de cracking, descoque del horno de pirólisis, eliminación de gas ácido de gas y regeneración del catalizador de hidrogenación no son por lo general significativos [Rentz, 1999 #114].

Los hidrocarburos se emiten sobre todo debido a fugas y combustión en antorcha de los gases residuales. En Holanda, las emisiones de COV fueron atribuidas en un 72% a pérdidas de fugas de apéndices, bombas, etc., un 18% de combustión en antorcha e interrupciones, un 1% a pérdidas debidas a almacenaje y manipulación, un 5% a combustión y un 4% de otras emisiones del proceso. Aproximadamente el 73% de las emisiones de COV pueden ser consideradas como independientes de la producción (fugas más pérdidas debidas a almacenaje, etc.), pero dependientes del tiempo de operación del proceso (es decir dependientes de capacidad de producción). El 27% restante es dependiente de la producción. Así, aproximadamente un 80% de las emisiones totales (excluyendo combustión y almacenaje) es atribuible a emisiones fugitivas y el 20% a combustión en antorcha [Rentz, 1999 #114].

Una información algo anticuada [EC COV Task Force, 1990 #116] reportaba que las emisiones de COV del cracking con vapor estaban compuesta de un 50% de parafinas, un 30% de etileno, un 10% de olefinas (incluido propileno) y un 10% de otros compuestos. La emisión de COV total de 0,5 – 4,9 kg / t etileno se atribuyó a:

saturados ($C \geq 2$)	0,3 – 2,5 kg / t etileno
etileno	0,1 – 1,0 kg / t etileno
otros insaturados (C_2 - C_5)	0,1 – 0,5 kg / t etileno

Los distintos países que contribuyen al inventario de emisiones CORINAIR 90 indicaron una amplia gama de factores de emisión de COV, desde 0,841 a 5 kg/t de etileno producto [Rentz, 1999 #114]. Sin embargo, se ha calculado un factor de emisión de COV inferior (0,6 kg/t de etileno producto) para Holanda [EEA, 1999 #118].

Las emisiones específicas son 147 g/t producto para emisiones de benceno del almacenaje, y 22,1 g/t producto para emisiones totales de COV de tanques de techo flotante [Rentz, 1999 #114].

El CEFIC reporta que las emisiones de ventilaciones de plantas individuales europeas están todas por debajo de 60 toneladas / año. Asumiendo un promedio de 400 kt/año por cracker, esto equivale a <0,15 kg COV / tonelada de etileno. Esta cifra es muy inferior a las citadas por otras fuentes (0,5 a 5 kg COV / tonelada de etileno), ya que la definición del CEFIC de fuentes puntuales no tiene en cuenta las emisiones fugitivas, las emisiones de combustión en antorcha y de los hornos. Las cifras globales indicadas por el CEFIC en la Tabla 7.5 son más comparables.

La CE ha estimado [EC DGXI, 1992 #23] que la producción europea de etileno produce unas emisiones totales de COV a la atmósfera de 14 kt/año (basado en una capacidad de producción de 13,8 millones de toneladas al año).

(Nota: Parte de la variación aparente entre datos de pérdidas de COV (arriba) puede ser atribuible al uso de distintas técnicas de medición en distintas plantas).

7.3.2.5 Emisiones fugitivas

Los crackers de vapor son unidades grandes y complejas que tienen un elevado número de componentes con potencial para causar emisiones fugitivas. Las emisiones fugitivas pueden provenir de cajas de estanqueidad de válvulas, bridas de tuberías, conducciones con extremos abiertos (no ciegas), válvulas de alivio de presión y otros componentes de tubería, además de las juntas de bombas / compresores y puntos de muestreo antes indicados. Muchas de las corrientes de proceso son ligeras (contienen al menos el un 20 % de sustancias con presión de vapor de más de 300 ° 300 °Pa a 20 °C) y a alta presión (1500 - 3000 kPa). Las pérdidas fugitivas pueden constituir por lo tanto una proporción significativa de las emisiones totales del proceso de craqueo con vapor, y hay ejemplos de emisiones fugitivas que explican dos terceras partes de las emisiones de COV totales [InfoMil, 2000 #83]. La experiencia de un complejo de olefinas ha mostrado que las válvulas con fugas contribuyen a un 60 - 70 % de las emisiones fugitivas totales (incluido equipo rotatorio y dispositivos de alivio), mientras la aportación de las bridas es relativamente pequeña (<10 %).

7.3.3 Emisiones al agua

Hay tres corrientes de efluentes que son específicas al proceso de cracking con vapor, a saber: agua de proceso, sosa cáustica consumida y el agua de rociado del tambor de descoque (si está instalado). Además, también pueden generarse purgas de agua de refrigeración o de calderas, así como aguas superficiales o de mantenimiento. Los contaminantes principales incluyen: hidrocarburos; sólidos inorgánicos disueltos y partículas; materias que pueden ejercer una demanda química o biológica de oxígeno; y trazas de cationes metálicos (ver Tabla 7.7).

Contaminante	Fuente
Compuestos aromáticos monocíclicos (naftaleno y fenol) y otros hidrocarburos. Sulfatos.	Purga de condensado en corriente de dilución, agua de enfriamiento, agua de lavado, descoque.
Sosa cáustica, sulfato sódico y tiosulfato sódico consumidos.	Unidad de eliminación de gas ácido.
Coque, alquitrán y aceite	Vertidos y toma de muestras.
Polímero	Deshidratación de lodos.
Aceite verde (producto de polimerización de C_2)	Hidrogenación de acetileno.
Formulaciones de Zn/Cr y Zn/P, hipoclorito, ácido sulfúrico, sulfatos	Purga de agua de refrigeración.
Coque en agua	Sistemas de descoque húmedo.
Fosfatos, aminas	Purgas de calderas de vapor.

Tabla 7.7: Contaminantes de los efluentes y sus fuentes

Basado en [CEFIC, 1999 #54] [EC DGXI, 1993 #8] e [InfoMil, 2000 #83]

7.3.3.1 Agua de proceso

En el proceso de craqueo con vapor, los hidrocarburos se craquean en presencia de vapor de dilución para mejorar la selectividad de reacción a los productos de olefinas deseados. Este vapor es luego condensado, y debe ser eliminado de los productos del horno antes de que puedan ser procesados y separados ulteriormente. El término agua de proceso hace referencia al sangrado del vapor de dilución condensado. El agua de proceso puede contener fenol y otros hidrocarburos disueltos o en suspensión. El agua de proceso es siempre sometida a tratamiento adicional [CEFIC, 2000 #110].

Un estudio del CEFIC obtuvo respuestas de más del 80 % de la capacidad de producción europea de etileno (las 38 respuestas pertinentes representan 42 crackers en 34 complejos). 32 de los crackers estudiados utilizan alguna forma de Generación de Vapor de Dilución (DSG) para permitir la recuperación y reciclaje a los hornos de hasta un 90 % del caudal de agua de proceso. De los 6 crackers restantes, algunos son crackers de gasóleo (para los que el sistema de DSG no es practicable), y en éstos el agua de proceso se dirige a una técnica de tratamiento.

El factor de emisión de los crackers que incluyen DSG está entre 0,03 y 2 m³/t etileno, mientras que el rango es de 0,03 a 7 m³/t etileno para el conjunto global de crackers.

7.3.3.2 Sosa cáustica consumida

Los gases ácidos (dióxido de carbono, mercaptanos, sulfuro de hidrógeno) son lavados de la corriente de proceso (sistema de compresión de gas de craqueo) utilizando hidróxido sódico (sosa cáustica). La sosa cáustica consumida es purgada de la base de la torre de lavado de sosa cáustica. El volumen exacto y la composición de la sosa cáustica consumida están directamente ligados al contenido de azufre en las materias primas, sino que también depende de la severidad de craqueo y del funcionamiento de la torre de lavado cáustico. La DQO antes del tratamiento es normalmente del orden de 20 – 50 g/l, y otros componentes son:

- hidróxido sódico (0,5 – 5,0 % en peso)
- sulfuro sódico (0,5 – 5,0 % en peso)
- carbonato sódico (0,5 – 10,0 % en peso)

- hidrocarburos disueltos (0,1 – 0,3 % en peso), incluso con hasta unos cientos de ppm de benceno.
- puede haber hidrocarburos en fase líquida (incluso fenoles y cresoles si se ha hecho cracking de nafta o materas primas pesadas)
- carbonilos, mercaptanos, cianuros y dienos en cantidades más pequeñas.

El contenido de sulfuro de esta corriente acuosa es típicamente de 10 g sulfuro /t etileno. El contenido de sal total se reporta entre 0,12 y 1,10 kg/t etileno cuando se utiliza oxidación con aire (5 casos), y entre 1,3 y 6,0 kg/t etileno cuando se utiliza acidificación (10 casos). Las plantas que utilizan oxidación con aire para el tratamiento de la corriente de sosa cáustica consumida tienden a tener una mayor carga total de sales que las que realizan la neutralización con ácido [CEFIC, 2000 #110].

7.3.3.3 Corriente de efluente acuoso total

Este efluente incluye todas las corrientes acuosas que salen de la unidad principal, incluidas las purgas del circuito de agua de refrigeración, el sangrado de los generadores de vapor y las corrientes de agua de proceso y corrientes de sosa cáustica consumida. En el estudio del CEFIC se pidió a los encuestados que ignoraran el agua de lluvia, así como el agua de limpieza / enjuague asociada con actividades de mantenimiento. Sin embargo, en muchos casos, todas las corrientes acuosas, de cualquier fuente, pasan por algunas o todas las instalaciones de tratamiento, y la contribución de cada una no puede ser fácilmente aislada a efectos de información. En consecuencia, el caudal de efluentes acuosos total (por tonelada de etileno) puede variar enormemente, según los requisitos particulares de gestión de agua de cada planta. Entre los factores que influyen en la cantidad de efluente se incluyen [el CEFIC, 2000 *110]:

- si se dispone de sistema de generación de vapor de dilución.
- si el circuito de agua de refrigeración es "de paso simple" o de "circuito cerrado".
- si la corriente de sosa cáustica consumida es incinerada o procesada a través de una unidad de oxidación con aire.
- si el agua superficial y el agua usada en actividades de mantenimiento pasan a través de la unidad de tratamiento de efluentes.

Las relaciones típicas de vapor de dilución / hidrocarburos son de 0,5/0,6 a 1 en la alimentación del horno para líquidos, 0,7/0,8 para gasóleo y 0,3/0,5 para crackers de gas. En base a una tonelada de etileno, el rango está por lo tanto entre 1 t/t y 4 t/t. Sin generación de vapor de dilución, la contribución de la corriente de agua de proceso al caudal total de aguas residuales de la planta está por lo tanto también entre 1 y m³/t etileno. Los sistemas de generación de vapor de dilución están típicamente diseñados para reciclar alrededor del 90 % del agua de proceso (es decir, un porcentaje de purga del 10 %), lo que reduciría por lo tanto la contribución al efluente acuoso de esta fuente a 0,1 – 0,4 m³/t etileno.

El efluente acuoso que sale de la unidad principal es siempre sometido a tratamiento adicional, que puede incluir [CEFIC, 2000 #110]:

- un sistema de separación con vapor en 30 casos (8 sin)
- un paso de decantación para eliminar el aceite libre y sólidos en suspensión (sistema de separación API o CPI) en todos los casos reportados (37 respuestas)
- un tratamiento biológico final (24 respuestas positivas).

La Tabla 7.8 muestra la cantidad y la calidad de los efluentes antes del tratamiento (la corriente que sale de la unidad principal, corriente arriba del tratamiento final) y después del tratamiento. Los datos están basados en 39 respuestas del estudio, que representan 42 crackers en 34 plantas. Se reporta que el tratamiento final reduce la carga de TOC entre un 68 y un 96 % (basado en 19 informes). El agua residual después del tratamiento también tiene un valor de Total Sólidos en Suspensión de <50 mg/l (valor típico a la salida de un separador API estándar) y un pH entre 6 y 9 [CEFIC, 2000 #110].

Rango	Volumen (m ³ /t etileno)			TOC (g / t etileno) ⁽⁵⁾			TOC (mg/l) ⁽⁵⁾		
	Pre-tratamiento (1)	Post-tratamiento (1)	Nº off	Pre-tratamiento (2)	Post-tratamiento (6)	Nº off	Pre-tratamiento (3)	Post-tratamiento (4,6,7)	Nº off
Total	0,02 - 8,5	0,02 - 8,5	36	13 - 2700	2 - 800	26	30 - 1650	1,8 - 330	26
1º nivel	0,02 - 1,5	0,02 - 1,5	12	13 - 210	2 - 23	9	3 - 100	1,8 - 13	9
2º nivel	1,5 - 2,5	1,5 - 2,5	12	220 - 400	30 - 60	9	120 - 200	15 - 33	9
3º nivel	2,5 - 8,5	2,5 - 8,5	12	430 - 2700	65 - 800	8	200 - 1650	46 - 330	8

1. La cifra más baja (0,02) es probablemente un valor extremo, y el siguiente más bajo es 0,3. El rango excluye datos de plantas que utilizan un sistema de agua de refrigeración de un solo paso, pero incluye datos de plantas que no tienen instalaciones para recuperación de vapor de dilución del fraccionador primario / agua consumida de la columna de enfriamiento.

2. El valor más alto (2700) es tal vez un valor extremo, y la siguiente cifra más alta es 1400.

3. Sólo 2 cifras superaron 400.

4. Expresado como DQO, el rango completo es 5 - 800 ppm.

5. Las respuestas dadas en unidades de DQO han sido convertidas a TOC utilizando un factor de 2,5 (DQO/TOC = 2,5). Algo de carga orgánica está compuesta por hidrocarburos oxigenados, incluido metanol (unas 10 ppm), acetaldehído (unas 15 ppm) y trazas de acetona y ácido acético [Austria UBA, 2000 #133].

6. El rango incluye datos de plantas sin sistemas de oxidación biológica.

7. Hay pruebas para sugerir que las cifras más bajas pueden ser debidas a diferencias en técnica analítica y / o suposiciones realizadas en la determinación de la contribución del efluente de olefinas bajas a una instalación central de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 7.8: Resultados de un estudio del CEFIC del efluente acuoso total antes y después del tratamiento
[CEFIC, 2000 #110]

7.3.4 Residuos sólidos

En el proceso de cracking sobre gas o nafta se generan relativamente pocos residuos sólidos, mientras que la cantidad de residuos producidos es más significativa con gasóleo como materia prima. La mayor parte de los residuos sólidos de crackers con vapor son lodos orgánicos y coque, aunque hay también emisiones específicas de catalizador consumido, adsorbentes consumidos y purgas de disolventes. Además, hay residuos genéricos, como aceite consumido, filtros / cartuchos de aceite y adsorbentes de secado de aire (ver Sección 4.3).

- **Lodos orgánicos.** Los lodos orgánicos son materias líquidas, pastosas o sólidas recogidas durante el funcionamiento normal, arranques, paradas, desagüe y limpieza de la unidad. Proviene típicamente de separadores API, sistema de aceite de enfriamiento, metanol consumido, aceite lubricante consumido, desagües de fondos de recipientes y sedimentadores, y material polimérico extraído de chupadores de bomba y filtros.
- **Coque.** Los finos de coque se recuperan del colector de polvo del gas durante el descoque.
- **Catalizadores consumidos.** Los catalizadores (de acetileno, butadieno, hidrogenación de nafta craqueada con vapor y unidades DeNOx) tienen una vida económica de unos 5 años. Una vez que su eficacia disminuye a un nivel inaceptable, los catalizadores consumidos son generalmente (en 23 de 26 casos) devueltos al proveedor del catalizador para la recuperación del metal noble.
- **Adsorbentes consumidos.** Los adsorbentes de secado (alúmina, tamices moleculares) tienen una vida económica típica de 3 - 4 años. Generalmente son desechados en vertedero después de su regeneración / desactivación.
- **Purga de disolventes.** Cuando el gas de alimentación o el gas craqueado contienen cantidades sustanciales de gas ácido (en particular dióxido de carbono), el mismo se suele eliminar usando un sistema de separación / absorción química con aminas. El disolvente seleccionado está a menudo degradado por los materiales de proceso y requiere regeneración para recuperar sus características. Sin embargo, para mantener la calidad del disolvente y evitar la concentración de subproductos indeseables, el disolvente se purga de vez en cuando, causando un residuo pesado líquido o semisólido. Éste es normalmente incinerado.

Después de la exclusión de las emisiones de coque de la limpieza del tanque de alquitrán (restringido al cracking de materias pesadas) la cantidad reportada de residuos sólidos de un cracker representa de 0,05 a 6,0 kg/t etileno [CEFIC, 2000 #110]. Los índices de emisión de residuos específicos se indican en la Tabla 7.9.

	Catalizadores /Desecantes ⁽²⁾		Lodos orgánicos ⁽³⁾		Coque	
	Número de plantas	kg/t etileno	Número de plantas	kg/t etileno	Número de plantas	kg/t etileno
1 st nivel	11	0,009 – 0,005	11	0,02 – 0,12	12	0,011 – 0,07
2 nd nivel	11	0,06 – 0,084	11	0,13 – 0,64	12	0,085 – 0,154
3 rd nivel	12	0,09 – 0,965	11	0,7 – 4,48	13	0,159 – 7,1 ⁽¹⁾
(1) 35 resultados fueron <0,58 kg/tonelada						
(2) Las cifras están influenciadas por el método de contabilidad y por si se incluyen los residuos de las paradas por rotaciones (cuando es más probable que se recarguen reactores y secadores).						
(3) El amplio rango es debido al modo en que se evalúan las cantidades de residuos.						

Tabla 7.9: Respuesta a un estudio sobre residuos de catalizadores / desecantes, lodos orgánicos y coque

[CEFIC, 2000 #110]

7.3.5 Consumo de energía

El proceso de olefinas por cracking con vapor es muy endotérmico, y requiere grandes cantidades de energía a alta temperatura (>800 °C) para conseguir la disociación de las materias de partida, aunque al mismo tiempo requiere la aplicación de procesos de separación criogénica (que implica refrigeración profunda a temperaturas de hasta –150 °C) para separar y purificar los productos. Los crackers de vapor están por lo tanto diseñados para ser unidades muy integradas energéticamente, recuperándose el máximo posible del aporte de energía requerido en la parte inicial del proceso, para convertirlo en el trabajo requerido para los procesos de separación. Esto se lleva a cabo por lo general produciendo vapor a alta presión en la zona del horno, que se utiliza luego para impulsar turbinas para la compresión del gas de cracking y sistemas de refrigeración.

El consumo total de energía de los crackers es el factor más significativo que influye en el coste de conversión de la materia prima seleccionada a los productos de olefinas deseados. Esta información es por lo tanto comercialmente sensible, ya que proporciona un indicador clave del rendimiento de una planta dada. El CEFIC ha recogido la información de energía de sus miembros conforme a un estricto acuerdo de confidencialidad que permite el análisis anónimo de la industria en su conjunto. La comparación planta por planta es sumamente difícil, en particular para el consumo de energía, donde los efectos de las materias primas, la integración energética de la planta, el tamaño y la edad de la unidad son solamente algunos factores que influyen sobre el rendimiento. Además, es necesario considerar todas las formas de energía (combustible quemado directa o indirectamente, importaciones / exportaciones de vapor y consumo / producción de electricidad) para poder hacer comparaciones significativas.

Aunque el CEFIC no pudo verificar totalmente el consumo de energía y las cifras de emisión de CO₂ obtenidas en su estudio, ha aplicado controles de consistencia simples para identificar datos que son valores extremos evidentes, a saber [CEFIC, 2000 #140]:

- La relación {GJ por tonelada de etileno / GJ por tonelada de olefinas} da un índice de severidad simple del cracker. La totalidad de las 42 cifras están dentro de 1,0 – 1,84, con 3 cifras por debajo de 1,4 y 4 cifras por encima de 1,7.
- La relación {GJ por tonelada de etileno / toneladas de CO₂ por tonelada de etileno} refleja un factor de emisión del consumo de energía. La totalidad de las 42 cifras están dentro de 13,6 a 19,9, con 3 cifras por debajo de 16,5 y 4 cifras encima de 19,0.
- Para cada respuesta, se ha comprobado la relación {GJ por tonelada de 'X' / toneladas de CO₂ por tonelada de 'X'} para asegurar la consistencia.

Se ha adoptado por lo tanto un enfoque estandarizado, usando factores de conversión de energía apropiados. El análisis se ha realizado frente a dos parámetros: por tonelada de producción de etileno, y por tonelada de producción de compuestos químicos de alto valor (HV) (etileno, propileno, butadieno, benceno y producción de hidrógeno de elevada pureza). Este acercamiento es comúnmente utilizado en otras comparaciones de referencia de la industria para constatar la gran variación resultante de la materia prima seleccionada. La Tabla 7.10 muestra que el etano es la materia prima más energéticamente eficiente para la producción de etileno.

Materia prima	GJ/tonelada etileno	GJ/tonelada CAV
Etano	15 - 25	12.5 - 21
Nafta	25 - 40	14 - 22
Gasóleo	40 - 50	18 - 23
1 GJ (Giga Julio) = 10^9 Julios		

Tabla 7.10: Consumo de energía con distintas materias primas
[CEFIC, 2000 #110]

El consumo de energía de plantas de butadieno viene determinado por la dificultad de la tarea de separación (es decir los altos niveles de reflujo), y la elección de refrigerante (gas presurizado o líquido). El consumo de energía también depende de las condiciones locales, como el coste de electricidad / vapor, así como de las condiciones medioambientales. El consumo de energía puede estar por lo tanto entre 5,8 y 9,5 GJ por tonelada de butadieno [CEFIC, 1999 #54].

7.3.5.1 Consumo global de energía

El consumo de energía global de crackers se muestra en la Figura 7.10, pero dado que esto no tiene en cuenta escala, antigüedad, ubicación o materia prima, la ausencia de cualquier correlación clara es comprensible. No obstante, el análisis muestra que el rango de consumo de energía reduce de <25 - >40 GJ/t, cuando se expresa como valores "por tonelada de etileno", a <15 - >20 GJ/t, cuando se expresa como valores "por tonelada de los productos químicos totales de alto valor". Es por lo tanto importante reconocer la naturaleza de múltiples alimentaciones / múltiples productos de las plantas de olefinas, así como la posibilidad de comparaciones engañosas frente a una sola referencia (ej. producción de etileno).

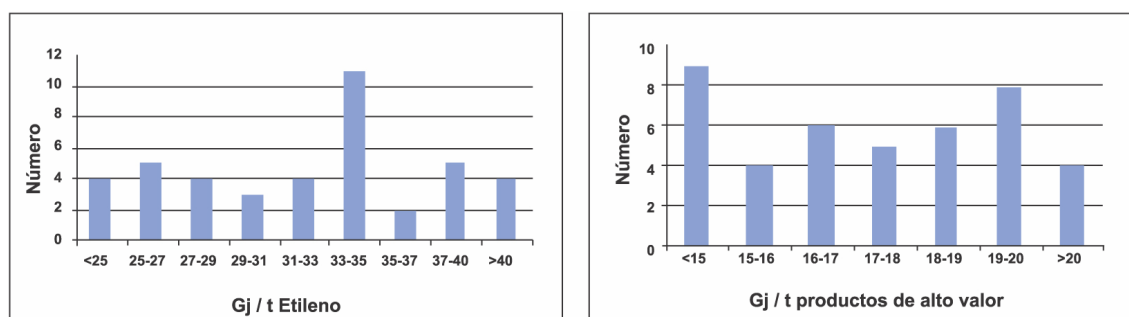


Figura 7.10: Consumo de energía de crackers (por tonelada de etileno y productos de alto valor (AV))
[CEFIC, 2000 #140]

7.3.5.2 Emisiones de dióxido de carbono

Las emisiones de CO₂ se muestran en la Figura 7.11 teniendo en cuenta de las emisiones de CO₂ de la generación de energía eléctrica y vapor importados a la planta. La mayoría de plantas funciona por debajo de 2,1 toneladas de CO₂ por tonelada de etileno, y un número considerable de plantas funcionan por debajo 1,5 toneladas de CO₂ por tonelada de etileno. Al igual que en el análisis global, el rango se estrecha considerablemente cuando se compara en relación a compuestos de alto valor (CAV) con una mediana alrededor de 0,9 te CO₂/t CAV, y una dispersión desde <0,7 te CO₂/t a > 1,3 te CO₂/t.

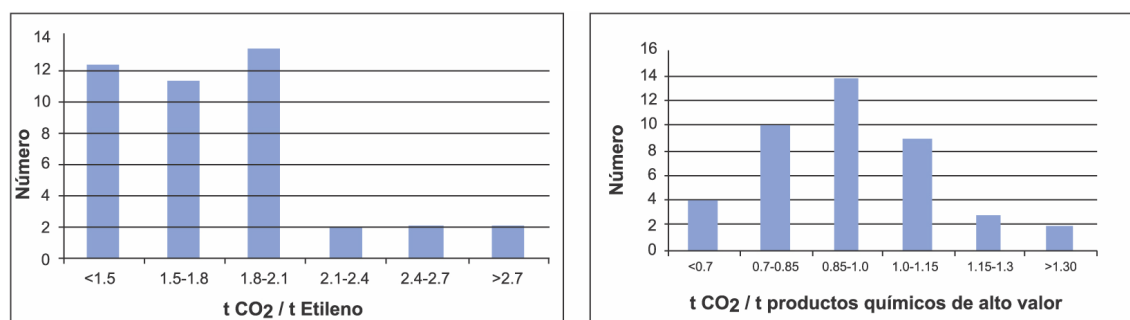


Figura 7.11: Emisiones de dióxido de carbono (por tonelada de etileno y de compuestos de alto valor (CAV))
[CEFIC, 2000 #140]

7.3.5.3 Antigüedad de la planta

Para ayudar a comprender la influencia de la antigüedad de la planta, la Figura 7.12 compara el consumo de energía de crackers construidos antes y después de 1975. No hay ninguna correlación clara de que las plantas más antiguas sean necesariamente menos eficientes que las unidades más nuevas, pero esto es más probable que sea consecuencia de la reinversión constante en estas unidades, principalmente para mantener una posición razonablemente competitiva con relación a "los mejores de la clase". El consumo de energía es el factor de mayor influencia sobre el coste de conversión, por lo que muchos productores han sustituido hornos, modificado equipos de compresión, etc., desde que las unidades fueron instaladas en un principio. Mientras que la mayor parte de estos cambios han sido instigados por la necesidad de aumentar la capacidad, también han mejorado la eficacia energética global.

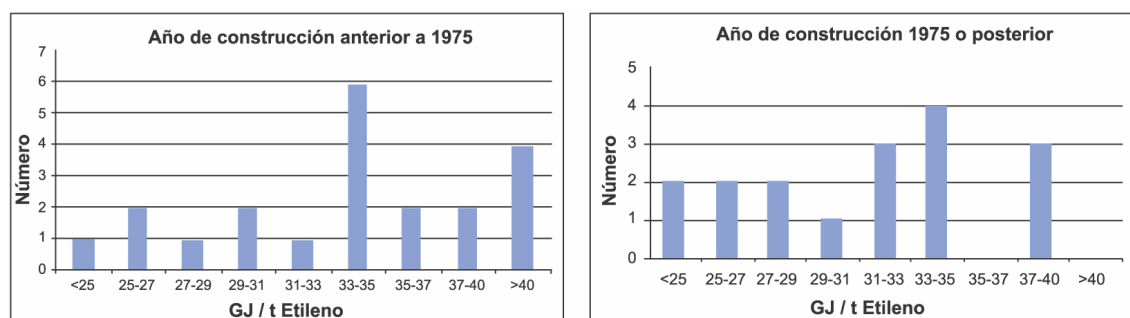


Figura 7.12: Consumo de energía y antigüedad de la planta
[CEFIC, 2000 #140]

7.3.5.4 Tamaño de la planta

La Figura 7.13 considera el posible impacto del tamaño de planta comparando el consumo de energía de plantas con una capacidad de menos y de más 450 kt (la mediana de tamaño de planta en Europa). Nuevamente, no es posible ninguna correlación clara, en particular para las unidades más grandes.

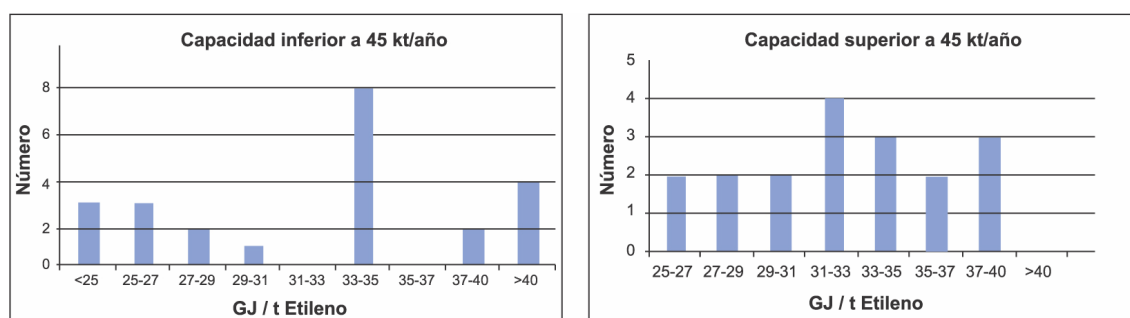


Figura 7.13: Consumo de energía y tamaño de la planta
[CEFIC, 2000 #140]

Hay muchos factores que influyen en el consumo de energía de plantas de olefinas. A lo largo de los años, se han realizado mejoras considerables en la eficacia energética de los hornos, maquinaria rotatoria y procesos de separación, y hay pruebas para sugerir que la industria, en su conjunto, ha respondido a estos desarrollos, incorporándolos en las modernizaciones y ampliaciones importantes. En efecto, muy pocas plantas funcionan actualmente con la misma capacidad y equipo con que fueron puestas en funcionamiento inicialmente. Este proceso de desarrollo continuo ha tendido a mantener la eficacia energética a un nivel constante si se considera en base a tonelada de compuestos de alto valor. La influencia significativa del consumo de energía en el coste de conversión también sirve para proporcionar el incentivo para la continuación de este proceso.

7.3.6 Plantas de ejemplo

Varios Estados Miembros han presentado datos sobre el comportamiento ambiental de sus propias plantas de olefinas bajas, y esto se resume a continuación, junto con datos del Banco Mundial. La recogida de esta información no ha sido coordinada según ningún protocolo paneuropeo, aunque pueden haber existido protocolos a nivel de Estado Miembro. Los datos son presentados en diversidad de formatos y deberían verse como ejemplos reales de comportamiento de plantas. La interpretación exacta de los datos puede requerir información adicional por parte del Estado Miembro que aporta los datos.

7.3.6.1 Holanda

Fuente	Tipo	Contaminante	Factor de emisión (kg/tonelada de producto)		
			Productor A	Productor B	Productor C
Hornos	Combustión	NOx	0,3	1,05	0,27
		CO	0,008	3,4	0,62
		Partículas	desconocido	0,4	desconocido
Crackers y unidades anexas	Fuentes puntuales	COV	0,007	0,001	0,040
		Benceno	-	-	-
	Fugitivas	COV	0,17	0,40	0,035
		Benceno	0,0003	-	0,0044

Tabla 7.11: Emisiones a la atmósfera de tres crackers de vapor holandeses en 1998
[InfoMil, 2000 #83]

Fuente	Destino	Contaminante	Factor de emisión (kg/tonelada de producto)		
			Productor A	Productor A	Productor A
Oxidación alcalina	Alcantarillado público (A)	Sulfato/Tiosulfato	0,04	0,87	0,0002
	PTAR (B)	MAH	< 0,001	0,076	n.a.
	PTAR (C)	PAH (naftaleno)	< 0,001	0,0004	n.a.
				despreciable	n.a.

Tabla 7.12: Emisiones de aguas residuales de tres crackers de vapor holandeses en 1998
[InfoMil, 2000 #83]

Contaminante	Productor B		Productor C	
	Concentración del efluente	Eficacia de reducción (%)	Concentración del efluente	Eficacia de reducción (%)
MAC	0,2 µg/l	>99	Desconocida	>99
PAC	1,6 µg/l	85	Desconocida	>99

Tabla 7.13: Eficacia de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) central que trata efluente de dos crackers
[InfoMil, 2000 #83]

7.3.6.2 Alemania

Un cracker de vapor alemán con una capacidad de etileno de 438 kt/año reporta [UBA (Alemania), 2000 #91] haber medido emisiones (medias semihorarias) de monóxido de carbono (50 mg/m^3), carbono total (10 mg/m^3) y polvo (2 mg./m^3). La medida continua del dióxido de azufre fue de $4,5 \text{ mg/m}^3$, y de dióxido de nitrógeno 120 mg/m^3 . Los datos de emisiones y consumos para otras dos plantas alemanas se indican en la Tabla 7.14.

Medio	Datos de emisiones / consumos	
	Planta 4 (N° interno B1) ⁽¹⁾	Planta 4a (N° interno B24) ⁽²⁾
Gas residual	NOx 100 mg/m^3 (valor estimado) CO 10 mg/m^3 (valor estimado). Total C 12 mg/m^3 (valor estimado)	SO ₂ 35 mg/m^3 . NOx $80 - 140 \text{ mg/m}^3$ (80 mg/m^3 con RCS, $5 \text{ mg/m}^3 \text{ NH}_3$) CO 100 mg/m^3 Total C 10 mg/m^3 Polvo 5 mg/m^3
Aguas residuales	Corriente tributaria 1: Agua residual (sin pretratamiento) = $40 \text{ m}^3/\text{h}$ con DQO de 150 mg/l ($0,12 \text{ kg/t}$) Corriente tributaria 2: Agua residual (después de pretratamiento y antes del tratamiento final) = $8,5 \text{ m}^3/\text{h}$ con DQO de 1000 mg/l ($0,17 \text{ kg/t}$) Total aguas residuales (es decir, de corrientes 1 y 2) antes del tratamiento final = $0,95 \text{ m}^3/\text{t}$ con DQO de 300 mg/l ($0,28 \text{ kg/t}$)	Agua residual de proceso <u>antes del tratamiento</u> : Cantidad = $170 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\sim 2 \text{ m}^3/\text{t}$ producto) DQO < 500 mg/l (< $1,0 \text{ kg/t}$) DBO < 200 mg/l (< $0,4 \text{ kg/t}$) Cloro < 1000 mg/l (< $2,0 \text{ kg/t}$)
Residuos sólidos	Residuos para reutilización: 48 tpa coque, aceite de craqueo y otros lodos de la planta petroquímica (combustión térmica), $156 \text{ m}^3/\text{a}$ de catalizadores usados que contienen metales (regeneración). Residuo para combustión: 1,5 tpa de polímeros orgánicos, 30 tpa aceites lubricantes, 20 tpa trietilenglicol	<u>Reutilizados</u> : 5 –20 tpa de catalizadores usados que contienen metales (regeneración), cada 2 a 5 años. <u>Eliminación en una planta de combustión</u> : 1200 tpa de lodo de API, 120 tpa de residuo de destilación, 100 tpa de lodo de limpieza de tanques, 60 tpa de condensado de compresores, 10 /a aceites lubricantes, 5 tpa metanol, 2 tpa polímeros, 1 tpa glicol.
Energía	<u>Entrada</u> : Vapor (a 105bar) 15 t/h , Vapor (a 30bar) 10 t/h , Energía eléctrica 12MW. <u>Salida</u> : Vapor (a 5 bar) 5 t/h	<u>Salida</u> : 100 t/h de vapor de alta presión
Materias auxiliares	<u>Entrada</u> : 40 t/h agua de proceso, 10000 t/h agua de refrigeración, 5 t/h agua cruda, $1500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ N ₂ , $1500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ aire de regulación, $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ aire a presión. <u>Salida</u> : 10 t/h agua de proceso.	
Nota 1: Capacidad de producción: 550 kt/año etileno, 400 kt/año propileno, 230 kt/año hidrocarburos C ₄ , 580 kt/año gasolina, 150 kt/año aceite de cracking medio, 430 kt/año gas de calefacción.		
Note 2: Capacidad de producción: 720 kt/año etileno		

Tabla 7.14: Datos de emisiones / consumos de crackers de vapor alemanes [UBA (Alemania), 2000 #91]

7.3.6.3 Suecia

Una planta sueca con una capacidad de 400 kpta reporta consumos en 1998 de 11750 TJ de combustible, 310 GWh de electricidad y 1168 kt/año de materias primas (nafta, propano y butano) para una producción total de 1165 kt/año de etileno, propeno, MTBE y algunas fracciones más pesadas [SEPA, 2000 #76]. Las emisiones y las descargas por línea de producción no estaban disponibles, pero los valores totales se indican en la Tabla 7.15. Aunque no cuantificadas, las emisiones de arranques y paradas se consideraron menores en relación a las emisiones durante todo el periodo de operación. La instalación funciona normalmente durante cinco años entre periodos de parada / mantenimiento.

	Total emisiones 1998 (toneladas) ⁽²⁾	Emisiones específicas (kg/t materia prima) ⁽⁵⁾
COV	573 ⁽¹⁾⁽⁴⁾	0,49
NOx	344 ⁽³⁾	0,29
SO ₂	<1	
CO ₂	600000	1,05
Polvo	25	0,02
Aceite	1,8	0,0015
Fenol	0,019	1,6 x 10 ⁻⁵
Total N	3,2	0,0027
Total P	0,45	0,00039
1. COV estimados de medidas de trazas de gas (SF6). 2. Determinado de medición y cálculo (todos los datos de laboratorios acreditados) 3. La Emisión de NOx es menos de la mitad de la cifra de hace once años. 4. La emisión de COV es aproximadamente el 40 % de la cifra de 1988. 5. La totalidad excepto 3 kt de materia prima convertida en productos (406 kt etileno, 212 kt propeno, 31 kt MTBE), por lo que las cifras se aproximan mucho a valores "por tonelada de producto".		

Tabla 7.15: Emisiones en 1998 de un cracker de etileno sueco
[SEPA, 2000 #76]

7.3.6.4 Banco Mundial

Un cracker de nafta típico, con una producción de 500 kt/año de etileno en un complejo petroquímico, puede liberar 2500 tpa de alquenos (propilenos y alquenos). Las calderas, los calentadores de proceso, las antorchas y otros equipos de proceso (ej regeneradores de catalizador) liberan partículas, CO, NOx (200 tpa), SOx (600 tpa). Las emisiones de COV son de 0,6 - 10 kg/tonelada de etileno (la composición de los COV es de un 75 % de alcanos, un 20 % de hidrocarburos insaturados, alrededor de la mitad de los cuales es etileno, y un 5 % de compuestos aromáticos). El caudal de agua residual de este cracker de nafta típico sería de 15 m³/hora y contendría DBO (100 mg/l), DQO (1500 - 1600 mg/l), sólidos en suspensión (100 - 400 mg/l), aceite y grasa (30 - 600 mg/l), fenol (200 mg/l) y benceno (100 mg/l) [Banco Mundial, 1998 #99].

7.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

Sólo un número limitado de los procesos y operaciones unitarias que se utilizan en instalaciones de cracking con vapor dan lugar a emisiones, ya que la misma naturaleza de la operación, que implica hidrocarburos peligrosos, inflamables y a veces tóxicos o volátiles, a altas presiones, requiere contención. A continuación se consideran las técnicas de prevención y control para aquellas operaciones unitarias que pueden causar emisiones [CEFIC, 2000 #111].

7.4.1 Procesos alternativos

Las compañías procuran constantemente ampliar la base de materias primas para crackers, empleando fracciones de punto de ebullición más elevado en la alimentación (ej. aceite crudo o residual) y esto ha fomentado la investigación de procesos alternativos. Unos cuantos están en operación comercial, pero tienen algunos problemas con la utilización de subproductos y costes operativos altos. Por ejemplo, UCC y Chiyoda han desarrollado un Reactor de Cracking Avanzado (ACR) basado en tecnología de Kureha Chem. Ind. [Weissmehl & Arpe, 1993 #59]. El ACR toma varias materias primas pesadas, incluso las que contienen azufre, para cracking a 2000 °C y 3,5 bares en un reactor con recubrimiento cerámico en presencia de gases de combustión del combustible de proceso y vapor. Se obtiene una cantidad sustancialmente mayor de etileno (ej. 38 % p/p con una alimentación de nafta) que con la tecnología convencional.

Lurgi ha desarrollado también un proceso en el que se inyecta petróleo crudo precalentado a 340 ° C junto con vapor en un lecho de arena caliente en un reactor de lecho fluidizado. Las temperaturas alcanzan los 1300 - 1550 °C en 0,3 – 0,5 segundos. La arena es retirada continuamente, y el coque que pueda haber se quema antes de que la arena sea reciclada al reactor [Wells, 1991 #60].

Philips Petroleum tiene un proceso de "Triolefina" para el desproporcionamiento de propileno a etileno y butileno [Wells, 1991 #60]. Una corriente de propileno-propano desmetazinada se hace reaccionar a 7 bares y 360 - 450 °C sobre un catalizador (basado en óxidos de molibdeno, cobalto, tungsteno o renio). Los gases de proceso son fraccionados para recuperar etileno y butenos, con reciclaje de propano. La conversión de propileno por paso es de aproximadamente el 40 %, y el rendimiento total es del 95 %.

India, Brasil, Suecia y China han producido etileno por la deshidrogenación catalítica (deshidratación) de etanol (que puede haber sido producido por fermentación de biomasa [Weissermel & Arpe, 1993 #59] [Wells, 1991 #60]. Se pasa etanol vaporizado etanol sobre un lecho fijo de alúmina activada y ácido fosfórico (o alúmina y óxido de zinc) a 296 - 315 °C. El calor para la reacción endotérmica es proporcionado por la condensación de vapor. Se requiere un control cuidadoso de la temperatura para minimizar la formación de acetaldehído o éter como subproducto. Los gases de proceso son enfriados, lavados con agua y con sosa cáustica, antes de ser secados, comprimidos y purificados con carbón activado. En este proceso hay problemas de aguas residuales. El rendimiento global es del 94 %.

En Sudáfrica, SASOL han derivado materias primas para cracking de la gasificación de carbón y se utiliza el proceso Fischer-Tropsch para producir etileno [Wells, 1991 #60]. El proceso de etileno utiliza un catalizador de hierro promovido en un lecho fluido reciclado que funciona a 150 - 450 bares. Se forman cantidades significativas de metano son formadas además de olefinas ligeras y gasolina. Este proceso es sólo económico si hay disponible carbón barato.

La metátesis (desproporcionamiento) de olefinas puede usarse si la demanda de propileno aumenta más rápido que la necesidad de etileno. La metátesis implica el intercambio de grupos alquilideno entre dos olefinas. El ejemplo más simple es la reacción de dos moles de propeno para formar un mol de etileno y un mol de buteno (principalmente 2-butenos). Los catalizadores de reacción están generalmente basados en molibdeno, tungsteno o renio. Con el proceso de metátesis, las cantidades de productos pueden adaptarse a la proporción requerida [Austria UBA, 2000 #133].

7.4.2 Emisiones a la atmósfera

La prevención de contaminación y las técnicas de control se consideran para las seis fuentes de emisiones a la atmósfera que se muestran en la Tabla 7.16. Cuando es posible, se indican los costes de aplicación de técnicas de prevención y control a estas fuentes, pero muchas veces es difícil generalizar, ya que la evaluación depende de muchos factores específicos de la planta y de su ubicación.

Fuente	Sustancia				
	NO _x	SO ₂	CO	COV	Partículas
Hornos a gas / sobrecalentadores de vapor	X	X	X	X	
Gas de ventilación de descoque	X	X	X	X	X
Combustión en antorcha			X	X	X
Emisiones puntuales				X	
Emisiones fugitivas				X	
Desecho de gas amargo		X			

Tabla 7.16: Principales emisiones a la atmósfera y sus componentes [CEFIC, 2000 #111]

7.4.2.1 Hornos a gas y sobrecalentadores de vapor

Muchas de las técnicas para prevención y control de emisiones se describen en el BREF de Grandes Plantas de Combustión, pero las secciones siguientes describen su uso específico en procesos de Olefinas Bajas. Nótese que las concentraciones aquí reportadas son a presión y temperatura normal, 3% de oxígeno en gas de escape seco.

Las emisiones más significativas a la atmósfera del cracking con vapor son resultado de la combustión de combustibles en los hornos de cracking y supercalentadores de vapor. Estas unidades queman normalmente gas combustible producto (un gas residual generado internamente de metano e hidrógeno que es reciclado de la unidad de separación del cracker). La composición del gas combustible varía según factores como la materia prima, la disponibilidad de gas natural y el grado de recuperación de hidrógeno o gases de escape. El hidrógeno presente en el gas combustible eleva la temperatura de llama, que aumenta el nivel de NO_x producido en hasta un 25 %, pero reduce las emisiones de dióxido de carbono. A la hora de considerar las ventajas de extraer el hidrógeno, es necesario comprender el balance global de energía y emisiones para el complejo. La sustitución del gas de residuo de hidrógeno / metano por gas natural para reducir los niveles de NO_x no se considera normalmente, ya que la mezcla de hidrógeno / metano liberada sería utilizada como combustible en otra parte.

Todas las emisiones a la atmósfera de hornos de craqueo pueden ser reducidas mediante un diseño eficiente. Los hornos modernos tienen una eficiencia térmica del orden del 92 - 95 %, y utilizan sistemas extensivos de recuperación de calor. La recuperación de calor adopta la forma de instalaciones de generación de vapor a alta presión (el vapor recuperado se utiliza para impulsar turbinas de los compresores en las secciones de separación de los crackers) y recuperación de calor residual del gas de combustión (para precalentar de aire de combustión y el agua de alimentación de la caldera).

Los hornos de cracking de vapor son generalmente diseños patentados desarrollados por uno de los siguientes contratistas de tecnología: ABB Lummus; Kellogg, Brown & Root; Stone and Webster; Linde y Technip. No hay un diseño que sea ambientalmente superior a otro, y la selección de un proveedor particular está más fuertemente influenciada por el coste instalado, los requisitos específicos para manipular materias primas particulares y la flexibilidad operativa. No es infrecuente diseños de hornos de más de un proveedor en la misma planta de craqueo con vapor.

La naturaleza competitiva del negocio ha conducido a mejoras de diseño significativas en las dos últimas décadas, en particular en cuanto a la conversión de la materia prima en los productos deseados de olefinas, y en términos de eficacia energética y rendimiento operativo. Las mejoras metalúrgicas y mecánicas han permitido también la introducción de unidades mucho más grandes. Los hornos modernos pueden tener normalmente una producción de alrededor de 80 - 100 kt/año de etileno, en comparación con sólo 20 - 25 kt/año para unidades diseñadas en los años 60. Incluso se están instalando unidades más grandes, de 150 - 200 kt/año de capacidad, en nuevas plantas de "megaolefinas" con una capacidad de producción de más de millón de toneladas / año de etileno.

Además del dióxido de carbono (que es considerado con la eficacia energética en 7.4.5), los productos de combustión principales son NO_x, CO, compuestos volátiles orgánicos (COV) y potencialmente SO₂. Los factores que afectan las emisiones totales incluyen:

- Operación con quemadores convencionales (mayor nivel de NO_x), quemadores bajos en NO_x o unidades DeNO_x de RCS (menor nivel de NO_x).
- Utilización del combustible alto de hidrógeno de gas, abastecida de combustible el gas con composición variable y/o combustibles líquidos (aumento de NO_x).
- Control de la combustión por sistemas de control avanzados (preferido) o convencionales (máxima eficacia térmica y mínimo de CO)
- Purga de corrientes de gas a través de los hornos (ruta de desecho preferente)
- Uso de precalentamiento del aire de combustión o de gases de combustión agotados de turbinas de gas (mejora la eficacia térmica, pero aumenta NO_x)
- Reducción al mínimo de la temperatura de llama (puede ser por inyección de vapor o reciclaje del gas de combustión para reducir NO_x)
- Bajar el nivel de los quemadores (generalmente produce un aumento de NO_x).

7.4.2.1.1 Óxidos de nitrógeno

El nivel de NO_x viene determinado principalmente por la temperatura de llama, que es función de la tecnología de los quemadores, la composición del combustible gaseoso, la geometría de horno, el exceso de oxígeno y, en menor medida, la temperatura y la humedad del aire ambiente. Usando quemadores convencionales y quemando gas natural, cabe esperar niveles de NO_x de hasta 250 mg/Nm³ de gases de combustión (para un exceso de oxígeno normal del 3 %).

Con quemadores modernos bajos en NO_x (LNB), pueden conseguirse niveles de NO_x de 100 - 130 mg/Nm³ [InfoMil, 2000 #83]. Se afirma que los quemadores ultrabajos en NO_x (ULNB) permiten conseguir niveles bajos de hasta 75 - 100 mg/Nm³, según la concentración de hidrógeno en el combustible y la flexibilidad de los quemadores requerida. Los quemadores LNB y ULNB utilizan entrada de aire o adición de combustible por etapas, con el fin de reducir el tiempo de residencia y la temperatura máxima dentro del quemador, con el fin de reducir la producción de NO_x. Para nuevas instalaciones, es improbable que haya un diferencial de coste en la especificación de quemadores bajos en NO_x, y estas unidades tienen una eficacia similar a los quemadores convencionales (pero requieren más mantenimiento). Para hornos existentes, la geometría y el uso de un número grande de quemadores de pared lateral hace que la sustitución por LNB sea cara y a menudo impracticable, ya que esto normalmente implica modificaciones en el cuerpo del horno. La mayor parte de operadores de crackers tienen en la actualidad experiencia con LNB, y el estudio del CEFIC identificó 13 plantas con una aplicación del 100 % de LNB. Unos 13 más tienen LNB en algunos de sus hornos [CEFIC, 2000 *110]. El coste instalado para incorporación de LNB a hornos existentes se sitúa por lo tanto entre el coste del reemplazo simple de los quemadores y el coste de un horno nuevo.

Pueden conseguirse niveles más bajos de NO_x mediante la aplicación de Reducción Catalítica Selectiva (CSR), a veces denominada tecnología de-NO_x. La CSR implica la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco para producir nitrógeno y agua. La reacción ocurre mediante el contacto del combustible gaseoso y amoníaco sobre un catalizador conveniente situado en el banco de convección o la chimenea de los hornos. La inyección de amoníaco debe ser cuidadosamente controlada para asegurar que sólo se inyecte la cantidad estequiométrica, ya que cualquier exceso causa la emisión de amoníaco. Con CSR, las emisiones de NO_x pueden reducirse en hasta un 90 %, o a alrededor de 20 mg/Nm³ para gas natural, con un desprendimiento de NH₃ por debajo de 5 mg/Nm³. Sin embargo, hay muchos factores que influyen sobre el rendimiento. La variable primaria que afecta la reducción de NO_x es la temperatura y, para un catalizador dado, el rendimiento óptimo ocurre dentro de +/-10 °C de su temperatura de diseño [USEPA, 1993 #136]. Por debajo de esta temperatura, la actividad del catalizador se ve enormemente reducida, permitiendo el desprendimiento de amoníaco sin reaccionar. Igualmente importante es que, a temperaturas por encima de 450 °C, el amoníaco se oxida a NO_x.

Los hornos de cracking típicos están diseñados para aceptar una variedad de materias primas (por ejemplo nafta, nafta/ C₄ o GLP); requieren funcionar a distintas velocidades (modo de descoque, modo de espera con vapor y con velocidades de alimentación de hidrocarburos entre el 75 y el 110 % del diseño); y aceptar una variedad de composiciones de gas combustible. Utilizando alimentaciones de gas combustible con alto contenido de hidrógeno (la fuente normal de combustible para crackers de vapor) los niveles de NO_x reportados son un 15 - 50 % más altos que para gas natural [USEPA, 1993 #136]. Todos estos factores influyen en la temperatura del lecho y/o la velocidad espacial sobre el lecho, con la reducción consiguiente en el rendimiento.

Se han diseñado hornos de cracking de tecnología avanzada con CSR, y han demostrado conseguir emisiones de NO_x de 60 - 80 mg/Nm³, con un desprendimiento de amoníaco de menos de 5 mg/ Nm³. No obstante, durante el ciclo de operación de un horno, hay evidencia que indica un deterioro en el rendimiento de las unidades de CSR que conducirán a emisiones de NO_x más elevadas y/o un mayor desprendimiento de amoníaco. Este rango alcanzable consistentemente es por lo tanto similar al comportamiento esperado de la tecnología de quemadores ultrabajos en NO_x. La CSR también requiere equipo para transportar y manipular los varios cientos de toneladas al año de amoníaco que se requieren para la eliminación de NO_x en un cracker de vapor de tamaño medio.

El estudio del CEFIC determinó que no hay aplicaciones de sistemas de DeNO_x No Catalítico (térmicos) (NCSR) en plantas de cracking con vapor, debido a la elevada temperatura de reacción requerida. Sin embargo, tres plantas tienen la experiencia con Reducción Catalítica Selectiva (CSR), una para la sección completa del horno [CEFIC, 2000 #110].

En el estudio del CEFIC, los cinco crackers que reportaron los niveles de emisión de NO_x más bajos (61 - 87 mg/Nm³) estaban equipados con LNB, CSR o una combinación de ambos. Análogamente, entre los

cinco hornos que reportaron las emisiones de NO_x más altas (168 - 250 mg/Nm³) se incluían dos totalmente equipados con LNB, y dos parcialmente. Los quemadores bajos en NO_x no siempre garantizan emisiones de NO_x bajas por sí mismos y, en muchos casos, los resultados óptimos sólo se consiguen cuando se modifican también las cámaras de los quemadores.

La Tabla 7.17 indica los costes de técnicas para la reducción de emisiones de NO_x en hornos de cracking. La RCS es un proceso relativamente caro y la USEPA ha cotizado un coste instalado en 1991 de 2,5 millones de dólares para un horno nuevo sobre un horno modelo de tamaño medio de 84 MMBTU/h (aproximadamente 40 - 50 kt/año de etileno). La CSR requiere disponer de extracción mecánica, lo que aumenta el coste instalado de la modernización a hornos de corriente natural existentes. Los costes operativos son 121k\$/año para este horno modelo, lo que da un coste anualizado total de \$452k [CEFIC, 2000 #111].

Técnica	Niveles de NO _x alcanzables (mg/Nm ³)	Coste adicional ⁽¹⁾ (3) (millones de Euros)	Coste de eliminación ⁽¹⁾ (Euros/tonelada NO _x)
Quemadores bajos NO _x	100 - 130 ⁽²⁾		
Q. ultrabajos en NO _x	75 - 100 ⁽²⁾		
De-NO _x catalítica (RCS)	60 - 80 ⁽⁴⁾	2,5	11000

(1) Los costes están basados en datos de [USEPA, 1993 #136] y suponiendo que 1 \$ = 1 Euro. Los costes no se han incrementado desde el año base de 1991, ni se han corregido por tamaño del horno, dado que hay muchos parámetros que influyen en este último.

(2) En el caso de LNB/ULNB, el mayor contenido de hidrógeno en el combustible puede añadir hasta un 25% a las emisiones de NO_x.

(3) Para hornos nuevos, el diseño base supone quemadores LNB o ULNB sin RCS. Para modernización, el diseño base supone quemadores convencionales y sin CSR.

(4) El mejor comportamiento conseguido en el rango completo de condiciones operativas.

Tabla 7.17: Costes de técnicas de reducción de NO_x para hornos nuevos y modernizados [CEFIC, 2000 #111]

7.4.2.1.2 Monóxido de carbono

Las emisiones de CO guardan correlación con el exceso de oxígeno en los gases de combustión. Por motivos de eficacia, es deseable mantener el exceso de oxígeno lo más bajo posible, pero en un ambiente de oxígeno bajo, el nivel de CO aumenta. Las emisiones de CO bajas y las eficacias altas se consiguen de forma simultánea utilizando un control de combustión avanzado para proporcionar un suministro de combustible eficiente en quemadores bien diseñados y hogares de hornos. El control de combustión avanzado se incluye por lo general como parte de un paquete de control global del horno, que cubre productividad, severidad, eficacia térmica y restricciones operativas. Normalmente, esto incluye analizadores de monóxido de carbono y oxígeno en los gases de combustión conectados a los dispositivos de control de combustión (ej. control de extracción del horno). El control de combustión avanzado puede conseguir niveles de CO de 0 - 20 mg/m³. El coste de inversión suplementario es de 0,1 a 0,2 millones de Euros [CEFIC, 2000 #111]. Dado que el analizador de CO va unido al sistema de control de combustión avanzado del horno, es difícil separar la amortización del incremento de inversión del beneficio significativo de amortización derivado del control global mejorado del horno.

7.4.2.1.3 Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Las emisiones de COV de los hornos son insignificantes. En algunos casos los hornos de cracking están diseñados para eliminar corrientes de purga de gas de regeneración u otros gases de escape, dado que la combustión en el horno ofrece un método de desecho más eficaz que otras opciones. La eficacia de combustión es casi del 100 %.

7.4.2.1.4 Dióxido de azufre

Las emisiones de SO_2 de hornos con combustión a gas son normalmente despreciables, ya que el combustible es predominantemente un gas reciclado o gas natural, ambos virtualmente exentos de azufre.

7.4.2.2 Gas de ventilación de descoque

Durante el proceso de craqueo, los serpentines del horno se van ensuciando progresivamente de carbón. Por lo tanto, los hornos deben ser sometidos a descoque de forma regular, con una frecuencia entre 14 y 100 días, según las materias primas, el diseño y la severidad operativa deseada. Los descoques se realizan normalmente "en línea" utilizando el horno para calentar y haciendo pasar vapor o mezclas de aire / vapor a través de los serpentines para quemar el carbón a dióxido de carbono. El gas de ventilación puede ser evacuado a:

- Un tambor de descoque común que puede utilizarse para varios hornos, equipado con eliminación de polvo húmeda (columna de rociado de agua, lavador con agua) o seca (ciclones, filtros de manga), o
- Tambores de descoque individuales para cada horno, igual que antes, o
- Un sistema para enviar la mezcla de aire / vapor de descoque al hogar del horno (con un tiempo de residencia adecuado para asegurar la combustión completa de las partículas de coque).

La instalación de un tambor de descoque con eliminación de partículas es relativamente sencilla, mientras que la conexión a un hogar requiere al menos la modificación de la albañilería, y posiblemente la reubicación de algunos quemadores. Cualquiera de las técnicas puede conseguir niveles bajos de emisiones de partículas.

La operación de descoque es la principal fuente potencial de emisión de partículas. La medición puede ser difícil, ya que la operación es intermitente (normalmente 3% del tiempo) y el nivel de emisiones potenciales cambia significativa desde el principio del ciclo de descoque (cuando es máximo) hasta el final (mínimo). Usando el método alemán TA-Luft y según la eficacia del diseño de eliminación de partículas, la concentración de partículas alcanzable en el gas de ventilación podría ser de 10 mg/Nm^3 con un filtro de manga (por debajo de 1 mg/Nm^3 con un filtro compacto mejorado) o de $5 - 75 \text{ mg/Nm}^3$ con precipitadores electrostáticos [EIPPCB, Draft #48]. No obstante, en la práctica la naturaleza intermitente de las ventilaciones y la condensación / atasco de los filtros de manga (debido a las grandes cantidades de vapor) significa normalmente que las unidades operan con ciclones y consiguen una emisión inferior a 50 mg/Nm^3 .

También pueden registrarse concentraciones mayores de lo normal de monóxido de carbono durante las etapas tempranas del descoque, ya que el suministro de aire debe ser controlado cuidadosamente para evitar temperaturas excesivas.

También pueden registrarse concentraciones de dióxido de carbono más altas de lo normal durante las etapas iniciales del descoque, ya que el suministro de aire debe ser controlado cuidadosamente para evitar temperaturas excesivas. No obstante, los niveles de monóxido de carbono son raramente monitorizados a lo largo del ciclo de descoque, ya que los parámetros de control son la temperatura del metal de los tubos y la temperatura de salida del serpentín. Para configuraciones y materias primas típicas, el horno está en modo de descoque durante aproximadamente un 3% del tiempo, contribuyendo sólo en un pequeño aumento ponderado por tiempo a las emisiones globales medias de monóxido de carbono.

La velocidad de acumulación de coque se mitiga mediante la adición de productos químicos inhibidores que generalmente reducen la actividad catalítica de los materiales de aleación de níquel del serpentín. Normalmente se utilizan inhibidores a base de azufre, como sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo. Hay inhibidores sin sulfuro en fase de desarrollo, pero hasta ahora no han sido probados ni se hallan disponibles de forma generalizada.

También se están desarrollando preparados para el recubrimiento de la superficie de los serpentines de hornos, incluidos algunos en Europa. El principal beneficio de estos recubrimientos es permitir mayores temperaturas de salida del serpentín (y por consiguiente una mayor conversión) a lo largo del ciclo del horno, o extender este ciclo para reducir el tiempo de horno no productivo.

7.4.2.3 Combustión en antorcha

El gas de baja presión que se origina en el proceso de cracking se recoge en un sistema de gas de purga, y se envía a una antorcha y/o se recupera por un medio adecuado para ser usado como combustible suplementario. Las situaciones de emergencia pueden requerir un desecho rápido y seguro de los hidrocarburos o hidrógeno que no puedan recuperarse en el proceso. Esto es particularmente cierto en el caso de paradas no programadas. El papel principal del sistema de antorcha es por consiguiente la seguridad. No obstante, en la mayoría de plantas, los productos fuera de especificación o productos intermedios también se envían al sistema de antorcha, ya que es difícil almacenar estos compuestos altamente volátiles o gaseosos para su recuperación posterior. Por el mismo motivo, los productos del cracker se dirigen con frecuencia directamente a plantas de consumo sin pasar por un almacenaje intermedio.

Hay dos tipos de antorchas: "elevadas" y "de suelo". La elección entre antorchas de suelo y elevadas (o una combinación de ambas) dependerá de la ubicación y proximidad de otras plantas y equipos y, en particular, requiere conocimiento de la radiación de calor, del impacto de las molestias por ruido y de la contaminación lumínica para la vecindad.

Generalmente, las antorchas de suelo ("de goteo") suelen ser menos voluminosas y tienen una mayor eficacia de incineración (>99 %) que las antorchas elevadas (>98 %), pero su capacidad es limitada y son raramente adecuadas para disposición de emergencia. Esto es debido a que la eficacia de combustión de las antorchas de suelo depende de mantener una temperatura elevada en los quemadores, que por lo tanto deben instalarse secuencialmente para asegurar la completa destrucción de los hidrocarburos. Por lo tanto, las antorchas de suelo son relativamente costosas de operar y mantener. Las antorchas de suelo se utilizan para el desecho de pequeñas cantidades de gas de purga de forma continua.

Las antorchas elevadas, por otra parte, tienen un diseño más simple y proporcionan una ruta de desecho segura para hidrocarburos, pero son muy visibles. El rendimiento de combustión mejora por el uso de inyección de vapor para facilitar la mezcla del combustible y el aire, pero esto puede producir molestias de ruido y se utiliza una cantidad excesiva de vapor.

Las antorchas tienen que funcionar en una amplia variedad de condiciones. Los caudales van desde valores muy bajos (< 1 % del diseño) y pueden contener cantidades sustanciales de gas inerte (por ejemplo, al realizar actividades de mantenimiento) hasta la máxima carga de alivio (normalmente varios cientos de toneladas por hora). La eficacia de combustión en esta amplísima variedad de condiciones operativas es difícil de determinar o monitorizar, excepto para asegurar la eliminación de humo cuando es posible. En algunos países, la aplicación de estándares de opacidad reconocidos (ej. Ringlemann (BS 2742) 80 %) se utiliza para definir el nivel de combustión en antorcha con humo por encima del cual es necesario informar a las autoridades. La combustión de hidrocarburos ligeros de procesos de olefinas bajas normalmente no da lugar a formación de humo visible, especialmente cuando se realiza con vapor.

Las pérdidas de hidrocarburos en antorcha representan una pérdida de valor potencial para el producto. Por consiguiente, se toman acciones considerables para minimizar la combustión en antorcha, tanto mediante el diseño del equipo como a través de su mayor fiabilidad, así como mediante el uso de sistemas de parada de emergencia de alta integridad, para evitar la necesidad de desviar material a la antorcha. La minimización de las emisiones de las antorchas cubre por lo tanto dos aspectos principales:

1. Minimización de los hidrocarburos sin quemar, humo y, cuando sea posible, del ruido, mediante:

- El uso de un diseño de antorcha sin humo.
- El uso de inyección de vapor para facilitar la mezcla del aire y los hidrocarburos (su proporción puede ser automáticamente controlada según la cantidad de hidrocarburos que se queme).
- El uso de sistemas de monitorización por video o rayos infrarrojos de la punta de la antorcha (muchas veces con grabación diferida para permitir el análisis posterior de episodios).

La antorchas elevadas pueden normalmente funcionar sin humo hasta alrededor de un tercio de su capacidad nominal máxima. El suministro de vapor requerido para mantener este rendimiento debe obtenerse de un lugar seguro, como un centro de abastecimiento dentro del complejo.

2. Minimización de la cantidad quemada en antorcha, mediante:

- Un buen diseño de ingeniería, con equipo de alta fiabilidad (incluyendo, por ejemplo, diseño para la contención de materiales de refrigeración en el caso de desconexión de un compresor).
- Uso de técnicos e ingenieros con la debida formación con verificación regular de competencias.
- Aplicación de una gestión de mantenimiento reconocida, así como de programas de verificación de estado del equipo con el fin de asegurar altos niveles de disponibilidad de los equipos (ej. monitorización constante del estado de los principales compresores).
- Uso de sistemas de desconexión de alta integridad para reducir la posibilidad de desconexiones accidentales y minimizar el impacto de los fallos genuinos.
- Uso de sistemas de recuperación de gas de antorcha para reciclar el gas de antorcha al proceso o a sistemas de combustible (normalmente sólo es posible para pequeñas cantidades de materia).

El diseño de las plantas ha evolucionado para minimizar el requisito de combustión en los arranques, debido a las molestias públicas evidentes que crea esta actividad. Esto comporta el uso de varios circuitos de reciclaje interno para permitir la devolución de diversas corrientes a la zona del horno o a sistemas de combustible mientras se equilibran las composiciones de las corrientes intermedias. Este procedimiento puede a menudo aumentar el tiempo requerido para conseguir un funcionamiento conforme a las especificaciones, y puede que no siempre reduzca las emisiones totales a la atmósfera. Para más información sobre antorchas, ver Anexo III: Sistemas de Antorcha.

7.4.2.4 Emisiones de fuentes puntuales

Ventilaciones a la atmósfera. En las plantas modernas, todas las ventilaciones posibles del proceso se recogen en un sistema cerrado y se dirigen a un sistema adecuado de gas de purga. No obstante, en determinados casos, incluso la contrapresión muy reducida impuesta por el sistema de gas de purga no puede ser tolerada y es posible que haya que enviar ventilaciones a la atmósfera por motivos de seguridad. Las ventilaciones directas de hidrocarburos a la atmósfera deben evitarse siempre que sea practicable pero, si esto no es posible, las emisiones de COV pueden reducirse mediante técnicas como bidones de purga (para recuperar hidrocarburos), adsorción con carbono activado o lavado.

Equipo rotatorio. Todos los equipos rotatorios pueden con fuentes de emisiones potenciales a través de las juntas. Es común utilizar juntas mecánicas dobles o tipo tándem en los puntos en los que la pérdida de contención no sólo plantea un riesgo medioambiental, sino también un problema de seguridad. Los sellos pueden estar diseñados para un flujo positivo de material inocuo a la corriente de proceso o para un desecho seguro (normalmente a través del sistema de gas de purga) de hidrocarburos de la cámara interna del sello, mientras que el sello externo asegura que no pase materia a la atmósfera. Para equipo giratorio muy grande, como compresores centrífugos multietapa, se aplican sistemas de sello de aceite circulante o de gas, con instalaciones incorporadas para recuperar el gas o aceite de sellado contaminado, que se recicla al proceso.

Puntos de muestreo. Los puntos de muestreo son una fuente potencial de emisiones atmosféricas. La necesidad de romper la contención con el fin de obtener muestras puede reducirse mediante técnicas de muestreo cerradas y automatizadas en línea. Los analizadores en línea utilizan circuitos de muestreo estacionarios, de modo que la única emisión sea la derivada de la cantidad de material extremadamente pequeña que se inyecta en el analizador (unos cuantos mililitros por hora). Cuando se requiera muestreo manual, las emisiones pueden minimizarse mediante el empleo de puntos de muestreo en circuito cerrado que emplean la misma técnica que el muestreo en línea pero permiten la conexión / desconexión de una bomba de muestreo apropiada mediante acoplamientos de desconexión rápida.

Almacenaje intermedio. Sólo una cantidad relativamente pequeña de recipientes son a presión atmosférica y deben ser ventilados a antorcha (ej. tanques de día para materias primas líquidas con nafta y algunos productos intermedios tipo gasolina). Cuando el material almacenado contiene una elevada concentración de compuestos tóxicos como benceno, pueden preverse sistemas de recuperación de ventilaciones para permitir que el vapor desplazado sea recuperado en otro tanque durante la carga / descarga. Una buena práctica para reducir las emisiones es el uso de purgas o capas protectoras de nitrógeno para minimizar las pérdidas por respiración, a menudo con filtros de ventilación de carbón activado (o material similar). Los tanques de techo flotante no suelen utilizarse en plantas de etileno.

7.4.2.5 Emisiones fugitivas

Las emisiones fugitivas pueden minimizarse mediante el diseño del equipo, evaluación / medición de pérdidas fugitivas, y técnicas de monitorización / mantenimiento como las descritas en 5.3.1.3.

7.4.2.6 Desecho de gas amargo

Es sabido que la presencia de bajos niveles de azufre en la alimentación de los hornos de cracking inhibe la formación de coque y por lo tanto prolonga los ciclos operativos de la unidad. En algunos casos, hay azufre presente en la materia prima comprada, pero es también habitual inyectar azufre (normalmente en forma de disulfuro de dimetilo o sulfuro de dimetilo) hasta unas 100 ppm en la alimentación del horno. También puede haber presencia de dióxido de carbono en la alimentación en concentraciones bajas (particularmente con materias primas gaseosas), que en todo caso se produce en el proceso de cracking con vapor.

Los gases ácidos producidos en el horno deben ser eliminados antes de que la corriente mixta de gas de craqueo entre en las etapas finales de compresión y separación criogénica, lo que se consigue mediante lavado con sosa cáustica (a veces precedido por lavado con aminas). El denominado efluente cáustico consumido (que contiene carbonato sódico, bicarbonato sódico y sulfuro sódico) puede desecharse al efluente acuoso mediante acidificación (neutralización). No obstante, esto puede generar una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno si la sosa cáustica consumida no es oxidada o previamente se separa el sulfuro de hidrógeno (a un sistema cerrado) de la mezcla neutralizada. El efluente cáustico consumido puede también tratarse mediante oxidación con aire húmedo. La oxidación con aire húmedo produce un agua residual que contiene sulfatos (y algunos tiosulfatos), así como una corriente de aire de oxidación que debe tratarse en un aparato de postcombustión para destruir los hidrocarburos eliminados de la sosa cáustica consumida durante el paso de oxidación.

Alternativamente, la corriente puede ser incinerada, liberando emisiones de SO_2 a la atmósfera. Si se aplica incineración, y con una materia prima líquida que contenga 100 ppm de azufre, cabe esperar un nivel de emisión específica de unos 0,6 kg SO_2 /t etileno. No obstante, cuando ya existe un incinerador adecuado in situ, proporciona una ruta de desecho alternativa (especialmente cuando las condiciones locales imponen costosas restricciones a las descargas de efluentes).

7.4.2.7 Costes

La Tabla 7.18 indica los factores de emisiones, costes de inversión, costes operativos y eficacias de eliminación para tres tamaños de crackers de vapor que producen etileno a partir de nafta como materia prima. Se dan datos para distintas combinaciones de control primario y secundario.

Las medidas primarias son:

- A. Control básico de emisiones fugitivas (monitorización, reparación y sustitución anual de válvulas, bombas, compresores, ventilaciones de alivio de presión y líneas con extremos abiertos).
- B. Control restrictivo de emisiones fugitivas (monitorización, reparación y sustitución más frecuente – semestral o trimestralmente – para un mayor porcentaje de componentes con posibilidad de fugas).
- C. Control estricto de emisiones fugitivas (monitorización, reparación y sustitución intensa – mensualmente para un porcentaje elevado de componentes con posibilidad de fugas – incluyendo la monitorización de bridas).

Las medidas secundarias son:

1. Reducción de emisiones intermitentes mediante una antorcha.
2. Igual, más reducción de emisiones de la ventilación de proceso, líneas de muestreo y analizadores de proceso mediante su conducción a un compresor de gas de carga, cámara de combustión o adsorción con carbón.

Capacidad de producción del cracker de vapor	Medida de control primario	Medida de control secundario	Emisiones de NMCOV (g/t producto)	Inversión (ECU) ⁽²⁾	Costes operativos (ECU/a)	Eficacia de eliminación (%)
Instalación pequeña (150 kpta etileno)	A	1	3575	0	0	0
	B	1	1415	0 ⁽¹⁾	190000	60
	B	2	893	330000	342800	75
	C	1	1247	0 ⁽¹⁾	600000	65
	C	2	725	330000	752800	80
Instalación media (300 kpta etileno)	A	1	3575	0	0	0
	B	1	1415	0 ⁽¹⁾	285000	60
	B	2	893	385000	563300	75
	C	1	1247	0 ⁽¹⁾	765000	65
	C	2	725	385000	1043300	80
Instalación grande (600 kpta etileno)	A	1	3575			
	B	1	1415	0 ⁽¹⁾	380000	60
	B	2	893	450000	887500	75
	C	1	1247	0 ⁽¹⁾	930000	65
	C	2	725	450000	1437500	80
1. Las inversiones para modificaciones del proceso se supone que son insignificantes, si el cambio de tecnología se produce en el curso de un cambio de tecnología autónomo. 2. Todos los datos de costes estandarizados al nivel de 1995. Capacidades y caudales volumétricos referidos a la categoría de instalación de referencia.						

Tabla 7.18: Factores de emisión, inversiones, costes operativos y eficacias de eliminación de crackers de vapor
[Rentz, 1999 #114]

7.4.3 Emisiones al agua

7.4.3.1 Agua de proceso

Los sistemas de generación de vapor de dilución se utilizan para reciclar la mayor parte del condensado contaminado de los hornos. Estas unidades incluyen normalmente un sistema de lavado de gasolina para extraer hidrocarburos pesados, un sistema de coalescencia / separación de fase, una columna de separación para eliminar los hidrocarburos ligeros, y una columna de regeneración o intercambiadores de regeneración en la que el agua parcialmente limpia es rehervida y devuelta a los hornos. Los hidrocarburos eliminados en el proceso se retienen en la planta y se unen a las corrientes de productos de gasolina y/o fuel-oil. Los sistemas de generación de vapor de dilución pueden reducir considerablemente el requisito de agua de alimentación de la caldera en una planta, puesto que el condensado del vapor "limpio" utilizado para rehervir el agua de proceso puede recuperarse. La generación de vapor de dilución ofrece la ventaja adicional de reducir significativamente la cantidad de agua de proceso que requiere tratamiento, mientras que al mismo tiempo reduce la carga de hidrocarburos y fenoles.

Una purga o extracción de fondo periódica (normalmente el 10% del caudal total de vapor de dilución) se extrae del sistema para evitar la acumulación de contaminantes. El tratamiento de la purga comporta el ajuste del pH (si se requiere) la separación ulterior de aceite, en separadores de placas corrugadas o separadores API, y puede incluir una separación ulterior de aceite mediante flotación por aire antes de su descarga a una planta central de tratamiento de aguas residuales.

En las unidades más antiguas, es más típico purgar todo el vapor de dilución requerido en el proceso al efluente, a veces siguiendo un simple paso de separación de hidrocarburos ligeros. La incorporación de un sistema de generación de vapor de dilución a un cracker existente es extremadamente difícil, y requiere importantes modificaciones en los sistemas de recuperación de energía del cracker. La instalación de un separador de aceite en un cracker existente es generalmente sencilla.

7.4.3.2 Corriente de sosa cáustica consumida

La sosa cáustica consumida puede venderse para aprovechar su contenido de sulfuro sódico o recuperación de los cresoles, pero lo más frecuente es que se requiera un tratamiento con una combinación de los pasos siguientes:

Pretratamiento:

- Lavado con disolventes o extracción líquido-líquido para polímeros y precursores poliméricos.
- Sedimentador líquido-líquido y/o sistema de coalescencia para retirar la fase de gasolina líquida libre (que es luego reciclada al proceso).
- Separación con vapor o metano para eliminación de hidrocarburos (incluido benceno) y recuperación subsiguiente, aunque esto libera sulfuro de hidrógeno y mercaptanos que requieren tratamiento.

Paso de proceso (oxidación):

- La neutralización con un ácido fuerte (ácido sulfúrico) o con dióxido de carbono libera una corriente gaseosa de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ que se quema en una antorcha o incinerador de gas amargo. Este es el tratamiento más simple y da emisiones de dióxido de azufre de 60 a 450 g SO_2/t etileno (según el contenido de azufre de la materia prima). En algunos casos (6 en el estudio del CEFIC), el gas de escape de sulfuro de hidrógeno puede ser recuperado en una unidad Claus para recuperación del azufre. Esto elimina la emisión de dióxido de azufre pero sólo es posible cuando el cracker está cerca de una refinería de petróleo o una planta de tratamiento de gas natural. La corriente acuosa resultante contiene las sales carbonato sódico, sulfato sódico y, en algunos casos, si la oxidación es incompleta, pequeñas cantidades de tiosulfato sódico y bicarbonato sódico.
- La neutralización con gas ácido o gas de escape llevará los fenoles a una fase aceitosa flotable para tratamiento ulterior [EC DGXI, 1993 #8]
- La oxidación (aire húmedo, catalítica con aire húmedo u ozono) oxida el contenido de carbono y/o de sulfuros / mercaptanos antes de la etapa de neutralización (reduciendo significativamente o incluso eliminando la liberación de H_2S). La descarga de azufre resultante es inevitable, ya que se deriva del azufre en las materias primas

Postratamiento (limpieza):

- Tratamiento biológico con otras corrientes laterales como paso final.
- Oxidación química (con peróxido de hidrógeno).

Un estudio del CEFIC obtuvo 36 respuestas sobre el tratamiento de sosa cáustica consumida. El tratamiento ácido se utiliza en 13 casos, y la oxidación con aire (húmedo) en 9 casos. La solución se vende en 5 casos, mientras que en 9 casos la solución se trata en una instalación de tratamiento compartida con otras plantas [CEFIC, 2000 #110].

7.4.3.3 Lavado con aminas

Las materias primas pesadas crean una carga más elevada de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos, y es más económico lavar con una solución de aminas con el fin de reducir la cantidad de sosa cáustica requerida. El adsorbedor de aminas utiliza mono o dietanolaminas para convertir el sulfuro de hidrógeno en una sal. La solución de aminas consumida puede regenerarse mediante separación con vapor para eliminar el sulfuro de hidrógeno. Algunas de las etanolaminas se convierten en una sal no regenerable mediante reacción con dióxido de carbono, y la concentración de sal es controlada mediante sangrado. El lavado con sosa cáustica suele aplicarse después del lavado con aminas para eliminar el dióxido de carbono y los mercaptanos residuales [EC DGXI, 1993 #8].

7.4.3.4 Aceite verde

La corriente superior de C_2 del desetanizador contiene acetileno que es hidrogenado catalíticamente a etileno y etano. No obstante, la reacción también produce un producto de polimerización de C_2 denominado "aceite verde", que contiene una baja concentración de compuestos aromáticos de anillos múltiples (como antraceno, criseno, carbazol). El aceite verde puede ser reciclado al proceso (ej. a un fraccionador primario para recuperación como componente del fuel-oil, o puede quemarse directamente para recuperar vapor / energía [EC DGXI, 1993 #8].

7.4.3.5 Otros efluentes

La recirculación del **agua de refrigeración** puede reducir el consumo de agua y por tanto la calidad del efluente. Las aguas de refrigeración son relativamente limpias, pero contienen pequeñas cantidades de aceite, sales inorgánicas, hipoclorito y ácido sulfúrico. El efluente de agua de refrigeración debe separarse, de modo que sólo se administre el tratamiento necesario [EC DGXI, 1993 #8].

La **escorrentía superficial** puede contener aceite e hidrocarburos que requieren separación.

Las operaciones de **almacenaje y carga** pueden generar efluentes. Hay que prestar atención a la minimización de vertidos y a la instalación de separadores de aceite y agua antes del tratamiento centralizado de aguas residuales.

7.4.4 Residuos sólidos

Generalmente, el proceso de cracking con vapor produce sólo pequeñas cantidades de residuo sólido, principalmente lodos orgánicos, catalizadores consumidos, desecantes consumidos y coque. Cada residuo es tratado caso por caso, y puede ser reciclado, recuperado o reutilizado después de tratamiento. También puede ser incinerado o desechado en vertedero, por lo general externamente a través de otras empresas.

Los **desecantes** de tamices moleculares y los **catalizadores** de hidrogenación de acetileno pueden regenerarse y reutilizarse, aunque requerirán desecho eventual en vertedero.

El informe del CEFIC reportó 27 respuestas con desecho de **lodos orgánicos** por incineración, 18 por desecho en vertedero, a menudo con ambas opciones combinadas. Algunos residuos son también procesados por contratistas especializados externos para recuperar fracciones ligeras valiosas, o para uso como aditivos en materiales de construcción.

La generación de **coque** es inevitable, ya que los hornos deben ser descarbonizados periódicamente. El coque se desecha principalmente por incineración, pero algunos productores utilizan desecho en vertedero, y un productor envía el coque a un coquizador diferido en una refinería vecina.

7.4.5 Energía

Las emisiones de dióxido de carbono varían con el consumo de combustible del cracker, y puede optimizarse recuperando calor cuando es posible. Las emisiones se ven también afectadas por el tipo de combustible, pero esto ofrece pocas oportunidades de modificación y está determinado por los productos deseados y el nivel de integración del proceso [CEFIC, 2000 #111].

Las mejoras de eficacia energética mejoran a menudo la sustitución o modificación importante de elementos claves del equipo, como hornos, compresores y columnas de destilación. La decisión de emprender estos cambios está basada en factores económicos, tanto en términos de costes de inversión como de posibles ahorros. El coste del combustible es un factor de gran peso en estas decisiones [CEFIC, 1999 #54].

A principios de los 70, los aumentos en el precio del petróleo aumentaron tanto el coste de las materias primas petroquímicas como el de los combustibles, y crearon un entorno cada vez más competitivo. Esto instigó modificaciones de procesos para aumentar los rendimientos de olefinas (diseñando calentadores de cracking con operaciones más selectivas) y para reducir el consumo de energía de las plantas de etileno. Alrededor del 60 % de las reducciones de energía desde los años 70 han sido consecuencia de mejoras en las secciones de cracking / enfriamiento, y el resto proviene de mejoras en la sección de recuperación. Algunas mejoras notables han sido:

- Sección de Cracking
 - Serpentes más selectivos con un mayor rendimiento de etileno.
 - TLE mejorados con mayor recuperación de calor a una menor caída de presión.
 - Aumento de la eficacia global del combustible (normalmente del 92 - 94 %).
 - TLE secundarios para crackers de gas.

- Enfriamiento y Compresión del Gas de Cracking
 - Mayor temperatura de fondo del fraccionador de gasolina.
 - Uso mejorado del calor disponible en el agua de enfriamiento.
 - Menores caídas de presión en las etapas intermedias del sistema de compresor.
 - Uso del escape de las turbinas de gas como aire precalentado para el calentador de cracking.
- Sistemas de Fraccionamiento en Frío y Refrigeración
 - Expansor adicional en el desmetanizador de gas para optimizar el pre-enfriamiento de la alimentación.
 - Adición de rehervidores auxiliares para proporcionar mayor eficacia de recuperación en frío.
 - Uso de intercambiadores con mayor superficie para mejorar la transferencia de calor.
- Sistemas de Servicios
 - Adición de turbina de gas / generador eléctrico.
 - Optimización del equilibrio entre vapor y energía eléctrica.
 - Mejora de las eficacias de compresores / impulsores.

7.4.6 Minimización del ruido, monitorización atmosférica e informes

Las plantas de etileno contienen equipos que producen emisión de ruido a niveles por encima de 85 dBA. Se trata de los quemadores de los hornos y compresores grandes. Pueden ser necesarias medidas de eliminación de ruido (ej. silenciadores para los quemadores, campanas para los compresores) para llevar las emisiones globales a un nivel por debajo de 85 dBA. Otras fuentes de emisión de ruido pueden ser velocidades elevadas en conducciones o vibraciones. La detección de la fuente en este caso es muy difícil y requiere gran experiencia [Ullmann, 1998 #80].

7.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un proceso de LVOC particular viene determinada considerando los tres niveles de MTD en el siguiente orden de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de Olefinas Bajas.

7.5.1 Selección de proceso

El proceso de cracking de vapor es el único proceso a gran escala actualmente disponible para la producción de la gama completa de olefinas bajas (etileno, propileno y butadieno) y generalmente es MTD. No obstante, esto no impide la recuperación de olefinas ligeras de los gases de escape de refinerías (normalmente en pequeñas cantidades) o la producción de propileno por deshidrogenación de propano. Las olefinas ligeras de refinería son alimentadas invariablemente a un cracker de vapor para su separación ulterior.

Hay muchas variaciones de configuración de planta para acomodar la selección de materias primas y los productos deseados, pero algunos crackers de vapor incluyen los siguientes componentes comunes:

- Una sección de horno (en la que se craquean materias primas adecuadas en presencia de vapor);
- Un sistema de fraccionamiento primario y enfriamiento (en la que se eliminan hidrocarburos pesados y agua);
- Una sección de compresión (incluida eliminación de gas ácido); y
- Una sección de fraccionamiento a temperaturas criogénicas y moderadas (en la que los diversos productos se separan y purifican).

Las materias primas para el proceso de cracking con vapor pueden incluir etano, GLP, nafta, gasóleo y gasóleo al vacío. La materia prima seleccionada determina en gran medida el rango y las cantidades de los coproductos de etileno (en concreto propileno, butadieno, butenos, compuestos aromáticos (benceno y tolueno), gasolina y fuel-oil). No obstante, existen diferencias significativas entre los diseños de los

crackers de gas y líquidos, y raramente es posible craquear más de una cantidad limitada de, por ejemplo GLP, en una planta diseñada para nafta, y viceversa. El etano produce el mayor rendimiento de etileno, pero rendimientos muy bajos de coproductos recuperables.

La selección de materias primas está influenciada por muchos factores. Sólo un número muy reducido de crackers en Europa tienen acceso a etano, que normalmente se extrae del gas natural. La nafta está fácilmente disponible y es relativamente fácil de transportar, por lo que se utiliza en la gran mayoría de crackers de vapor europeos. Los crackers de gasóleo y de gasóleo al vacío deben estar integrados en una refinería de petróleo y por lo tanto suelen estar co-localizados. No es posible determinar una materia prima que sea MTD, aunque las emisiones de las plantas que utilizan materias primas gaseosas tienden a ser inferiores a las de las plantas que usan materias primas como nafta o gasóleo.

7.5.2 Diseño de la planta

Por su naturaleza, los crackers de vapor son plantas grandes que consumen cantidades considerables de energía (15 - 50 GJ/t etileno) para procesar hidrocarburos altamente inflamables a presiones y temperaturas elevadas. La MTD para el diseño de crackers de vapor incluye los siguientes componentes:

- Todos los equipos y sistemas de conducciones deben estar diseñados para asegurar un **elevado nivel de contención** y minimizar las emisiones fugitivas. Esto implica maquinaria sin juntas o con sellos dobles / tándem, empaquetaduras de válvulas con bajas pérdidas, uso de materiales de juntas con roscado en espiral, y uso mínimo de conexiones con bridas. Los equipos de manipulación de materias que puedan plantear riesgos para la salud (ej. butadieno y benceno) deberán estar diseñados para limitar el riesgo de exposición a un nivel aceptable.
- Debe haber **ausencia de ventilaciones de hidrocarburos a la atmósfera** para funcionamiento normal (todos los puntos de ventilación y desagüe para mantenimiento del equipo deben estar taponados o cegados).
- Deben existir sistemas de recogida de hidrocarburos con combustión en **antorcha** para el desecho seguro de las corrientes fuera de especificación o de purga. El requisito de combustión en antorcha puede minimizarse mediante la selección de equipos adecuados para la presión nominal. El diseño de la antorcha debe permitir la combustión completa y el funcionamiento sin humo en una amplia gama de condiciones de combustión.
- **Sistemas de recuperación de energía** altamente integrados, que comportan el uso de niveles múltiples de energía, integrados con ayuda del análisis de Pinch para maximizar la recuperación y reducir el consumo de energía.
- Diseño para periodos extensos de operación continua entre **desmantelamientos** programados (son frecuentes intervalos de 5 años). Las consideraciones incluyen la filosofía para las existencias de piezas de recambio, monitorización en línea del estado del equipo, mantenimiento y estrategias operativas.
- Sistemas automáticos extensivos para permitir una **parada segura** de la planta. Los sistemas suelen ser totalmente redundantes, con posibilidad de pruebas en línea, y con sistemas de refuerzo contra fallos del suministro externo de energía eléctrica.
- Se utilizan diversas técnicas para **minimizar residuos** en origen reciclando y reprocesando corrientes dentro de la planta, incluyendo las existencias de equipos que son retirados de servicio por mantenimiento, la recuperación de corrientes fuera de especificación, y la existencia de sistemas de generación de vapor de dilución para minimizar el volumen de efluentes acuosos.
- Deben existir **sistemas separados de recogida de efluentes** acuosos. Esto permite el tratamiento eficaz del agua del efluente de proceso y de las aguas potencialmente contaminadas por fugas y otras fuentes antes de la descarga con corrientes sin contaminar. Se requieren instalaciones de tratamiento específico para el proceso de la corriente de sosa cáustica consumida. Los sistemas de alcantarillado deben ser de material resistente a la corrosión y con trampas para evitar emisiones de compuestos volátiles.
- Dentro del cracker de vapor debe haber sólo instalaciones muy limitadas para el **almacenaje** de las diversas corrientes intermedias, y el diseño de este equipo debe estar en consonancia con las características descritas anteriormente. El almacenaje de materias primas y productos suelen estar fuera de los límites de baterías del cracker.

7.5.3 Control y operación del proceso

Los sistemas de control de proceso eficaces son importantes para asegurar condiciones operativas estables y de alto rendimiento, así como un buen comportamiento ambiental. La MTD para los sistemas de control y operación de los procesos de cracker de vapor incluye los siguientes elementos:

- El control avanzado y la optimización en línea se utilizan extensamente en crackers de vapor. Las plantas utilizan técnicas de control con variables múltiples que incorporan analizadores en línea, controles de rendimiento, controles de restricciones, etc., a menudo con optimización en línea para maximizar la utilización de activos y el rendimiento.
- El uso extensivo de sistemas permanentes de monitores de gas, vigilancia por vídeo y equipos de control de salud (como monitorización de vibraciones en línea) proporciona asimismo una pronta detección y aviso de condiciones anormales, lo que permite adoptar las acciones apropiadas.
- Un sistema de gestión ambiental que cubra como mínimo:
 - Inspección regular y monitorización con instrumentos para detectar fugas y emisiones fugitivas a la atmósfera, al agua y al suelo, así como programas de reparación apropiados (programa LDAR).
 - Monitorización del medio ambiente en la vecindad.
 - Controles de salud del personal.
 - Procedimientos para tratar los episodios no rutinarios y anormales, con el fin de asegurar que las emisiones asociadas con la despresurización, vaciado, purga y limpieza del equipo sean tratadas antes de su descarga.

7.5.4 Emisiones a la atmósfera

Las medidas más importantes para controlar las emisiones a la atmósfera se basan en técnicas de reciclaje o reutilización, por lo que éstas son MTD. Las corrientes residuales de hidrocarburos pueden ser usadas como combustible (para generación de calor y vapor), reprocesadas dentro de la instalación, o recuperadas para su venta. El grado de aplicación de estas opciones dependerá de las consideraciones técnicas y económicas de cada planta.

7.5.4.1 Hornos de cracking

Los hornos de cracking son normalmente con combustión a gas, y utilizan gas natural o (más frecuentemente) gas residual producido (una mezcla de metano e hidrógeno). Las emisiones de SO_2 y partículas son extremadamente bajas o incluso insignificantes, y la aplicación de un control de combustión apropiado minimiza la emisión de COV. Las concentraciones reportadas a continuación deben interpretarse como promedios de 30 – 60 minutos a presión y temperatura normales, con un 3 % de oxígeno en el gas de escape seco.

El control de las emisiones de NO_x es importante. Para hornos nuevos, es MTD el uso de hornos Ultrabajos en NO_x (ULNB) o, alternativamente, la existencia de un sistema de De- NO_x catalítica (CSR). Para hornos existentes, la decisión sobre MTD dependerá de la viabilidad de instalar quemadores ULNB o CSR considerando su diseño y la configuración de la planta

Las emisiones de las chimeneas de crackers de etileno que emplean quemadores bajos en NO_x pueden conseguir (como media horaria) 100 mg/m^3 NO_x (como NO_2), y pueden alcanzarse niveles bajos de hasta 75 mg/m^3 con quemadores ultrabajos en NO_x . Las plantas nuevas equipadas con equipo de eliminación catalítica de NO_x pueden alcanzar un nivel de emisión de NO_x de $60 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$. No obstante, se ha observado que la eliminación catalítica de NO_x es cara, y que el nivel de emisiones puede alcanzarse mediante una combinación de otras técnicas.

La eliminación catalítica de NO_x puede también dar lugar a emisiones de amoníaco. En plantas modernas que operan con catalizador nuevo, los niveles de amoníaco asociados con las MTD son (como media horaria) $< 5 \text{ mg/m}^3$ a elevados índices de reducción de NO_x ($> 80 \%$). No obstante, la actividad del catalizador decae con la edad y pueden producirse emisiones de amoníaco más altas.

La MTD para emisiones de **monóxido de carbono** es el uso de esquemas de control de combustión avanzado que utilizan la información proporcionada por analizadores continuos del gas de combustión, normalmente instalados como paquete estándar junto a los sistemas de control de combustión normales.

Las emisiones específicas de **dióxido de carbono** están relacionadas con la materia prima seleccionada y la composición de los gases de combustión del horno. El uso de gas residual que contenga hidrógeno como combustible puede reducir la emisión de CO₂ del horno de cracking. No obstante, hay que tener en cuenta el beneficio de extraer hidrógeno del gas residual para uso en otras aplicaciones

La MTD para hornos de cracking y sobrecalentadores de vapor con combustión a gas es:

- Diseño de hogar moderno con instalaciones extensas de recuperación de energía con una eficiencia térmica del 92 - 95 %.
- Uso como combustible de metano o de mezcla de metano e hidrógeno, sin presencia de azufre, con control de combustión para mantener un nivel de exceso de oxígeno de un 1 – 3 %.
- Minimización de las emisiones de NO_x mediante el uso de técnicas preventivas como LNB o ULNB, posiblemente en combinación con RCS postproducción (end of pipe).

Los niveles asociados con las MTD para hornos con combustión a gas se indican a continuación:

Contaminante	Nivel de emisión (mg/Nm ³)	Técnicas de control
Dióxido de azufre	Insignificante	Combustible con poco o nada de azufre
Polvo	Insignificante	Combustible limpio
NO_x (como NO₂)	75 - 100 60 - 80	Quemadores Ultrabajos en NO _x RCS
CO	20	Control de combustión avanzado
CO₂	-	Horno térmicamente eficiente Integración de calor y energía
Concentraciones como valores medios de 30 – 60 minutos a temperatura y presión normales, 3% de oxígeno, gas seco.		

Tabla.19: Niveles asociados con las MTD para hornos con combustión a gas

7.5.4.2 Gas de ventilación del tambor de descoque

Dado que los hornos sólo están en modo de descoque durante un 3 % del tiempo, el uso de sistemas de eliminación de polvo complicados no es apropiado. La MTD es minimizar la formación de coque mediante la optimización del proceso y el uso de ciclones secos o sistemas de lavado húmedo para eliminar las emisiones. Alternativamente, la corriente de efluente de descoque puede reciclarse al hogar del horno si hay un tiempo de residencia suficiente que permita la combustión total de las partículas de coque. Puede alcanzarse un contenido de partículas de menos de 50 mg/Nm³ (como media horaria).

7.5.4.3 Combustión en antorcha

Las MTD genéricas para combustión en antorcha se indican en la Sección 6.4. En las instalaciones de olefinas bajas, la combustión en antorcha durante el arranque debe evitarse al máximo. Se describe que algunas plantas tienen la capacidad de realizar "arranques sin antorcha", pero esto no se considera a priori como MTD. Permite alcanzar el mejor rendimiento operativo de su clase, con una eficacia de combustión del 99% en condiciones óptimas.

7.5.4.4 Emisiones puntuales

La MTD es la recogida de las emisiones de fuentes puntuales en un sistema de gas de purga para su recuperación como gas de combustión o combustión en antorcha.

La MTD para sistemas de muestro es un diseño de circuito cerrado.

Para tanques de almacenaje atmosférico que contengan compuestos tóxicos (como benceno), la MTD es eliminar la posibilidad de emisiones puntuales mediante el envío de las ventilaciones de tanques a un sistema de recuperación cerrado, dentro del proceso, o a un sistema de antorcha.

7.5.4.5 Gas amargo

Los gases ácidos, como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, son eliminados del gas de craqueo mediante reacción con hidróxido sódico (sosa cáustica). En algunos casos se aplica adsorción / desorción con aminas para la extracción inicial de niveles altos de gas ácido antes de su "limpieza" final con hidróxido sódico. Puede haber presente una emisión de gas amargo si la planta no puede recuperar la corriente de sosa cáustica consumida o utiliza técnicas de oxidación húmeda para su tratamiento antes de su desecho al afluente acuoso.

Cuando la sosa cáustica consumida se trata por acidificación, se genera sulfuro de hidrógeno gaseoso, que se quema a dióxido de azufre o se convierte a azufre en una unidad Claus anexa.

7.5.4.6 Emisiones fugitivas

Las MTD genéricas para emisiones fugitivas, descritas en la Sección 6.3, es aplicable a la producción de olefinas bajas. La MTD para el diseño de equipos en instalaciones de olefinas bajas está gobernada por la necesidad de cumplir las normas de emisiones para componentes críticos como el benceno

7.5.5 Emisiones al agua

Las principales corrientes de emisiones acuosas son el agua de proceso y la sosa cáustica consumida. Entre los principales contaminantes se incluyen hidrocarburos, sales inorgánicas disueltas y partículas. La MTD para el control de efluentes líquidos se basa en técnicas integradas en el proceso. Cuando es posible, las corrientes residuales se reciclan o son procesadas ulteriormente para maximizar la recuperación, y luego se tratan en una instalación central de tratamiento aguas residuales.

7.5.5.1 Agua de proceso

La MTD es recuperar el agua de proceso corriente abajo de la sección de cracking y, después de un tratamiento adecuado y vaporización, maximizar el reciclaje a los hornos de cracking. Excepto en el caso de algunas materias primas de hidrocarburos pesados, normalmente puede reciclarse alrededor del 90% del agua de proceso.

La Generación de Vapor de Dilución (GVD) es MTD. Comporta el lavado del agua de proceso condensada con un componente de gasolina apropiado, separación a través de un sistema de coalescencia o dispositivo similar, separación con vapor para eliminar los hidrocarburos volátiles, que se recuperan en el proceso, y por último ebullición para reciclar el agua como vapor de dilución. Aproximadamente el 10% del agua se purga del sistema y se envía al tratamiento final (ver 7.5.5.3).

7.5.5.2 Sosa cáustica consumida

La corriente de sosa cáustica consumida contiene carbonato sódico, bicarbonato sódico, sulfuro sódico y otras sales inorgánicas. La selección de la vía de tratamiento depende en gran medida de las condiciones locales, y puede ser MTD:

- Recuperación para venta directa, o
- Tratamiento en una unidad de oxidación con aire húmedo, o
- Acidificación para permitir la recuperación de azufre (en una unidad Claus), o
- Acidificación antes de incineración, o
- Desecho a través de un sistema de antorcha de gas amargo.

7.5.5.3 Tratamiento final

La MTD para el tratamiento final de efluentes incluye separación física (ej. separador API, separador de placas corrugadas), seguido de un tratamiento de limpieza (ej. oxidación con peróxido de hidrógeno o tratamiento biológico). Los niveles MTD para las emisiones finales al agua de una planta central de tratamiento de aguas residuales se indican en la Tabla 7.20.

Contaminante	Niveles asociados con MTD ⁽¹⁾ (mg/l) como medias diarias
Caudal	0,3 – 0,5 t/t etileno ⁽²⁾
pH	7 - 8 unidades de pH
DQO	30 - 45 ⁽³⁾ ⁽⁴⁾
TOC	10 - 15 mg/l and 2 - 10 g/t etileno ⁽⁴⁾
Iones sulfuro	0,6
Fosfato	1,5
Nitrógeno	25
Fenoles	0,15
Benceno	0,05
Total hidrocarburos	1,5
1. No incluye aguas de refrigeración, ya que éstas normalmente no se tratan. 2. Caudales posiblemente mucho mayores con materias primas pesadas. 3. Los valores suponen una relación DQO:TOC de 3:1 4. Los valores pueden haber sido retrocalculados a partir del porcentaje de contribución a una planta central de tratamiento de aguas residuales.	

Tabla 7.20: Niveles asociados con las MTD para efluente de una planta central de tratamiento de aguas residuales

7.5.6 Subproductos y residuos

No hay subproductos del proceso de cracking que requieran ser desechados como una corriente residual continua. Más del 50% de la materia prima se convierte a productos con un mayor valor. En el proceso de produce metano, pero es utilizado internamente como combustible. El aceite y la gasolina de pirólisis pueden comercializarse como combustibles.

La MTD para residuos sólidos incluye las siguientes técnicas:

- Los residuos orgánicos que son eliminados periódicamente de la planta (ej. lodos pesados en el fondo de separadores API) son incinerados (por ejemplo por contratistas especializados en desecho de residuos).
- El catalizador consumido es tratado (ej. por el proveedor o un recuperador) para recuperar metales preciosos.
- Los finos de coque recuperados de la eliminación de polvo del gas durante el descoque se desechan en una forma inmovilizada (ej. incineración, vertedero).
- Los adsorbentes consumidos se desechan en vertedero o por incineración.

7.6 Técnicas emergentes

Es lógico considerar posibles avances en los procesos de producción de etileno por lo que respecta a desarrollos basados en materias primas convencionales y a desarrollos utilizando nuevas materias de partida [EEPC, 2000 #132].

7.6.1 Desarrollos con materias primas convencionales

Las recientes innovaciones claves que ya han ocurrido en la producción de etileno pueden arrojar una cierta luz sobre la posible dirección de desarrollos futuros. Un estudio de tendencias recientes [Hutcheson, 1995 #61] mostró que entre finales de los años 60 y finales de los 70 el precio del petróleo (y

por consiguiente de las materias primas) fue la principal influencia económica sobre la industria del etileno. La mayor parte de las innovaciones de procesos comportaban cambios en la configuración de las plantas para mejorar la eficacia energética y la flexibilidad en la elección de materias primas. Esto fue seguido, desde finales de los 70 hasta principios de los 90, por las innovaciones en la microelectrónica que produjeron la aplicación de tecnologías de proceso mejoradas. La innovación provino no sólo de los productores, sino también de contratistas y fabricantes de equipos.

Más recientemente ha habido un exceso de capacidad de producción y por lo tanto poca demanda de plantas nuevas. El principal mercado de crecimiento para plantas nuevas ha estado en las economías en desarrollo, particularmente alrededor de las costas del Pacífico, donde ha habido demanda de equipo barato y de eficacia probada. El énfasis en la innovación en las economías desarrolladas ha ido derivando a evitar los cuellos de botella en las plantas, reducir los costes operativos y proteger el medio ambiente. Algunos avances recientes son:

- Uso de turbinas de gas como fuentes de electricidad y uso de los gases de escape como aire de combustión en los hornos.
- Sistemas de automatización de proceso (incluida monitorización y automatización).
- Sistemas para evitar emisiones a la atmósfera del descoque.
- Tubos de los hornos con sílice y aluminizados para reducir la formación de coque.
- Diseños de tubos estampados para reducir los efectos del ensuciamiento de los tubos.
- Sistemas de recuperación de productos con mayor eficiencia energética y capacidad.
- Separación con vapor del benceno del agua residual.
- Reciclaje de la corriente de sosa cáustica.
- Eliminación del cromato del agua residual.
- Procesos con caudales separados para mejorar la eficacia y capacidad de la separación de aceite.
- Motores de velocidad variable para impulsar el compresor de gas de craqueo.
- Modificaciones en la geometría de los tubos dentro del horno.
- Mayor eficacia de los hornos mediante el uso de más tubos y mejora de la emisión de calor de los quemadores.
- Mayor temperatura operativa de los hornos mediante mejoras en la metalurgia y fabricación de los tubos.
- Mejoras en los quemadores para reducir las emisiones de NO_x, CO y coque.
- Mejora de la eficacia de compresores y turbinas.

En el futuro inmediato, se espera que los crackers de vapor continuarán dominando la producción de etileno y propileno, pero se esperan los siguientes desarrollos importantes [Decroocq, 1997 #125]:

- Seguirá habiendo eliminación de los cuellos de botella en las unidades existentes, ya que los crackers modernos tienen capacidades del orden de 500 kt/año.
- Las plantas intentarán desarrollar una mayor flexibilidad en cuanto a materias primas con el fin de poder aprovechar materias de partida más económicas para las que no estaban en principio diseñadas. Entre las nuevas materias primas pueden incluirse condensados de gases y corrientes de productos de refinería (C₄ y más pesados), menos deseables.
- La selectividad con respecto a los productos más útiles se optimizará – especialmente para propileno, que tiene una demanda con un crecimiento mucho más rápido que el etileno. Esto puede favorecer a los crackers más antiguos que todavía no hayan sido modificados para la elevada severidad requerida para maximizar la producción de etileno.

A largo plazo, otros procesos pueden intentar disputar el dominio del cracking con vapor mediante la producción de un equilibrio de productos más deseable. Un fuerte competidor puede ser el cracking catalítico líquido (FCC) avanzado con corto tiempo de contacto. El FCC avanzado ya es una fuente importante de propileno en EE.UU. y Europa y, sujeto a los avances de proceso, puede convertirse en una importante fuente de etileno y de olefinas de C₄ y C₅. Pueden producirse más olefinas en las fracciones de C₃-C₄ y C₅ de las unidades de FCC añadiendo pequeñas cantidades de zeolita ZSM5 al catalizador [Decroocq, 1997 #125].

BP tiene en Grangemouth una planta piloto de recuperación selectiva de olefinas para investigar el potencial de fraccionamiento no criogénico. La operación se basa en la absorción selectiva de olefinas en un absorbente circulante (que actúa como ligando). El absorbente es luego regenerado por desorción y

recuperación de las olefinas. La planta piloto puede recuperar pequeñas cantidades de etileno, pero la viabilidad económica y comercial de esta tecnología todavía es objeto de evaluación.

IFP y Gaz de France han estado investigando un proceso de cracking de vapor que opera a una temperatura muy elevada utilizando hornos cerámicos.

7.6.2 Desarrollos con nuevas materias primas

El cracking (con vapor) térmico consume mucha energía, y el "santo grial" es un proceso que permita la conversión catalítica de metano a Olefinas Bajas (también denominado proceso de Gas a Olefinas – Gas to Olefins o GTO). Norsk-Hidro y UOP han co-patentado un proceso de conversión catalítica, pero no ha habido aplicación comercial.

También hay un proceso de Metanol a Olefinas (Metanol to Olefins o MTO) en fase de desarrollo. Muchas empresas están interesadas en los procesos de MTO y GTO, pero por el momento no ha habido una ventaja sustancial en cuanto a costes o tecnología que puedan diferenciarlos de las tecnologías existentes de cracking con vapor. Al comparar las emisiones de un proceso de este tipo, debe considerarse la cadena completa desde el campo de gas hasta el etileno, comparándola con la vía desde el campo de petróleo hasta el etileno.

También se está desarrollando una vía de proceso para el cracking autotérmico de materias de partida gaseosas. En este proceso, la oxidación parcial sobre un catalizador produce calor para mantener la reacción. No obstante, esta vía produce grandes cantidades de CO, gas ácido y ácidos orgánicos que requieren separación y tratamiento, por lo que el proceso no presenta un beneficio económico o medioambiental evidente sobre las tecnologías de cracking existentes.

Geconcept Technology ha desarrollado un proceso para combinar la planta criogénica de gas natural líquido, la planta de fraccionamiento líquido de gas natural y la planta de etileno en una sola unidad [Ameringer, 2000 #117]. Utilizando la planta de gas como sistema de refrigeración de metano, se afirma que los requisitos totales de refrigeración de la planta de etileno se reducen en un 60-80 %. El proceso también utiliza metano relativamente puro del gas residual de la planta de gas para el reflujo del desmetanizador de la planta de etileno, y esto reduce la presión requerida para comprimir el gas de craqueo (desde 500 a 250 psig) y reduce en más del 50 % el número de piezas de equipo de la sección de desmetanización. Este enfoque también elimina los conductos de interconexión entre plantas, permite compartir equipo externo común y reduce los niveles globales de mano de obra.

8 PROCESO ILUSTRATIVO: COMPUESTOS AROMÁTICOS

8.1 Información general

El término "compuestos aromáticos" se utiliza para describir el benceno, tolueno, xileno, mezclas de xilenos, orto, meta y paraxileno (designados comúnmente como BTX). Los compuestos aromáticos BTX se producen a partir de tres materias primas principales: reformados de refinería, gasolina de pirólisis de crackers de vapor (pygas) y benzol del proceso de alquitrán de hulla. Los procesos que producen las materias primas para plantas de compuestos aromáticos no son selectivos, y producen una mezcla de compuestos aromáticos que deben ser separados y purificados para el mercado químico. No obstante, las vías de producción de compuestos aromáticos suelen incluir alguna posibilidad para la mejora de la calidad de los productos según las necesidades del mercado (ej. Benceno y/o xileno a partir de tolueno, p-xileno a partir de una mezcla de xilenos). Las plantas de producción de compuestos aromáticos pueden estar situadas físicamente en una refinería o complejo petroquímico, ya que tienen estrecha relación con ambas actividades.

Los BTX producidos como subproducto de un horno de coque en la producción de acero tienen una capacidad de producción baja y se cubren en el BREF sobre Siderurgia [EIPPCB, 2000 #102], en la sección "Recuperación de aceite ligero del gas de horno de coque"

8.1.1 Benceno

El benceno (C_6H_6) está presente en el benzol producido de la fabricación de coque (normalmente a un 70%), en la pygas (30 %) y en reformados (8 %). El benceno se recupera de estas fuentes mediante diversos procesos. En Europa, el tratamiento de pygas produce un 55 % del benceno, mientras que un 20% procede de reformado, y un pequeño porcentaje de alquitrán de hulla. El resto se obtiene mediante tratamiento químico de otros compuestos aromáticos, bien mediante HDA (la hidrodesalquilación de compuestos aromáticos de C_7 y C_8 como tolueno y xileno) o TDP (desproporcionamiento de tolueno). En EE.UU., donde se utilizan ampliamente los crackers de gas, pygas (15 %) es la segunda fuente de benceno después del reformado (50 %). El resto de la capacidad de EE.UU. se produce mediante HDA y TDP [CEFIC, 2000 #77].

Alrededor de un 50% de la producción de benceno se utiliza para producir estireno, que a su vez se convierte en poliestireno, gomas y alquilbenceno sulfonato (ABS). Otro 21% de la producción de benceno se utiliza para producir cumeno (y luego fenol y acetona), y el 13 % del benceno se utiliza en la producción de ciclohexano (cuya aplicación más importante es la producción de ácido adípico y Nylon). La Figura 8.1 muestra la gran importancia del benceno.

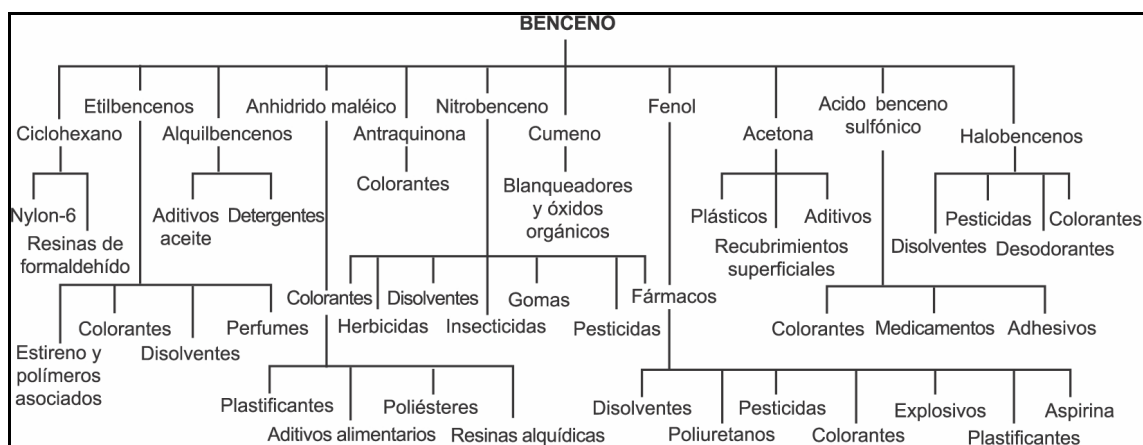


Figura 8.1: Usos del benceno
[EC DGXI, 1993 #8]

8.1.2 Tolueno

En Europa, las materias primas de pygas y reformado representan cada una un 50 % de la producción de tolueno (C_7H_8), mientras que en EE.UU. predominan los reformados (85 %). Más del 50 % de la producción de tolueno se utiliza para la producción de benceno (y xileno) por hidrodesalquilación o desproporcionamiento. Uno de los principales usos del tolueno es la producción de fenol, una materia prima para la producción de caprolactama, que a su vez es una materia prima para la producción de nylon, fibras sintéticas y resinas. Un 12 % adicional de la producción de tolueno se utiliza para fabricar diisocianato de tolueno (TDI) [CEFIC, 2000 #77]. En la Figura 8.2 se muestran otros usos.

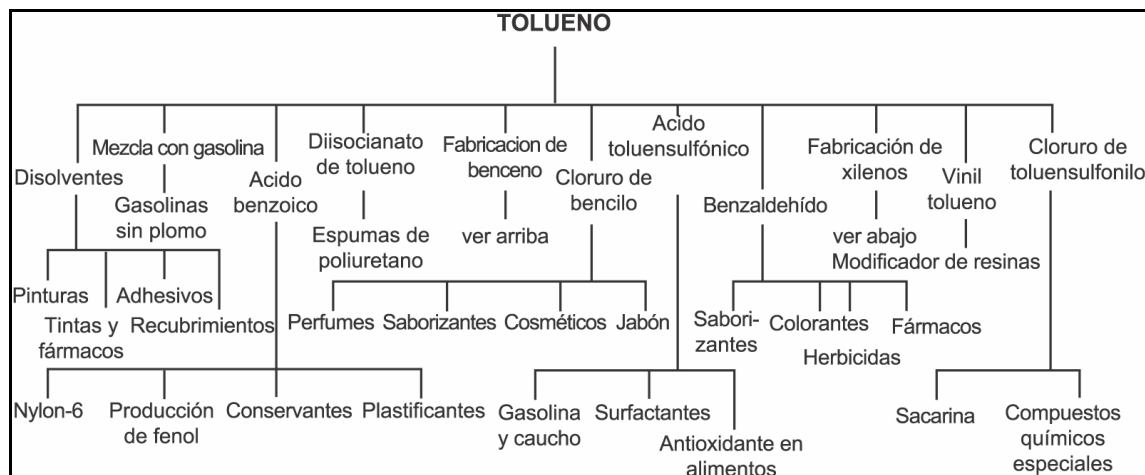


Figura 8.2: Usos del tolueno

[EC DGXI, 1993 #8]

8.1.3 Xilenos

En Europa y EE.UU., el reformado es la fuente principal (85 – 90 %) de xilenos (C_8H_{10}). La producción de xilenos se centra normalmente en el para-xileno, pero la mayoría de productores también extraen orto-xileno como producto. Algunos productores también extraen para-xileno. Puede separarse etilbenceno por superfraccionamiento antes del proceso de o-m-p xileno. Los usos de los xilenos se indican en la Figura 8.3. El para-xileno es transformado en polietilen tereftalato (PET), que se utiliza principalmente para la producción de botellas de plástico. Las mezclas de xilenos se utilizan como disolventes, mientras que el orto-xileno se utiliza para producir anhídrido ftálico.

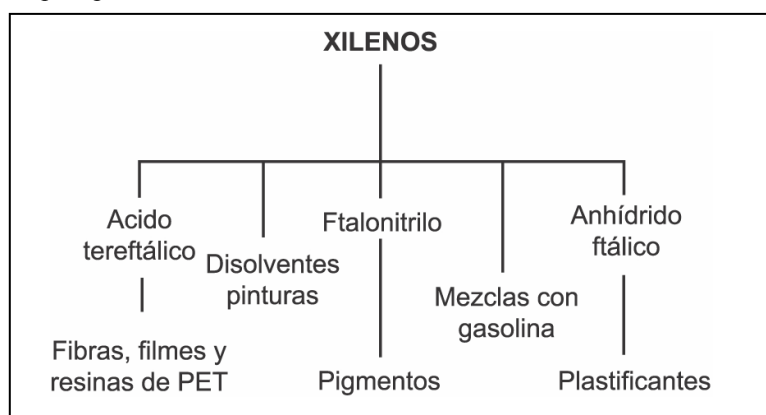


Figura 8.3: Usos de los xilenos

[EC DGXI, 1993 #8]

8.1.4 Ciclohexano

Algunas plantas de compuestos aromáticos incluyen una unidad de producción de ciclohexano y, aunque no sea una sustancia aromática, se cubre aquí debido a la naturaleza integrada del proceso de ciclohexano. Se produce a partir de benceno puro.

8.1.5 Capacidad de producción

La producción de compuestos aromáticos en Europa se muestra en la Tabla 8.1 y en la Tabla 8.2.

País	Benceno		Tolueno		P-xileno	
	Nº de unidades	Capacidad nominal (kt/año)	Nº de unidades	Capacidad nominal (kt/año)	Nº de unidades	Capacidad nominal (kt/año)
Austria	1	30	1	5	-	-
Bélgica	3	215	2	75	(Nota 1)	(Nota 1)
Finlandia	1	140 ⁽²⁾	-	-	-	-
Francia	8	1030	3	105	1	130
Alemania	16	2220	8	885	4	370
Italia	6	850	4	400	2	300
Holanda	5	1630	1	250	1	500
Portugal	1	60	1	140	1	125
España	3	485	2	320	1	90
Reino Unido	9	1450	4	550	1	330
Total	57	8100	28	2760	11	1850

Nota 1: Una nueva unidad (de 420 kt/año) iniciará su actividad en 2000
Nota 2: Capacidad actual 110 kt/año

Tabla 8.1: Plantas de producción de compuestos aromáticos en Europa [CEFIC, 2000 #77] con enmiendas de comentarios del Grupo de Trabajo

País	Lugar	Benceno	Tolueno	p-Xileno
Austria	Schwechat	X	X	
Bélgica	Antwerp	X	X	
Finlandia	Porvoo	X		
Francia	Berre	X	X	
	Carling	X		
	Dunkerque	X		
	Feyzin	X	X	
	Gonfreville	X	X	X
	Lavera	X		
Alemania	Böhlen	X		
	Burghausen	X		
	Gelsenkirchen	X		X
	Godorf	X	X	X
	Heide	X	X	
	Köln-Worringen	X	X	
	Lingen	X		
	Ludwigshafen	X		
	Schwedt	X	X	X
	Wesseling	X	X	X
Italia	Mantova		X	
	Porto Marghera	X	X	
	Porto Torres	X	X	
	Priolo	X	X	X
	Sarroch	X		X
Holanda	Geleen	X		
	Botlek	X	X	X
	Terneuzen	X		
Portugal	Oporto	X	X	X
España	Algeciras	X	X	X
	La Rabida	X		
	Puertollano	X		
Reino Unido	Grangemouth	X		
	Middlesborough	X		
	Stanlow	X	X	
	Wilton	X	X	X

Tabla 8.2: Localización de las plantas de compuestos aromáticos en la UE [CEFIC, 2000 #77]

8.1.6 Economía

La industria de compuestos aromáticos de Europa Occidental es un importante negocio, y en 1998 la producción ascendió a 10 Mt (con un valor de 2.300 millones de \$).

Índices de producción. En 1997, el mercado mundial de benceno era de unos 28 Mtpa con una producción anual de 6,5 Mt en Europa Occidental, 8 Mt de EE.UU. y 4 Mt en Japón. En 1997, los índices de producción anuales de la UE de otros compuestos aromáticos fueron: tolueno (2,6 Mt), o-xileno (0,7 Mt), p-xileno 1,4 (Mt) y ciclohexano (1,1 Mt). Los compuestos aromáticos son hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente y pueden importarse fácilmente desde países lejanos. Aunque hay una producción reducida de compuestos aromáticos en Extremo Oriente, la producción del Golfo de México en EE.UU. y del Golfo Pérsico es accesible para Europa.

Crecimiento. Entre 1988 y 1997, la producción europea de benceno creció una media de un 1,5 % anual, con un aumento particularmente acusado entre 1993 y 1995. Un factor importante en la producción futura de benceno en la UE es la Directiva sobre Combustibles de Automoción. Los compuestos aromáticos están presentes en la gasolina para aumentar su octanaje pero, a partir del 01/01/2000, la Directiva requiere que la concentración de benceno se reduzca desde <5 % (de todos modos, normalmente era de <3 %) hasta <1 %. Esto hará que la producción de benceno de la UE aumente (entre 0,5 y 1 Mtpa), lo que puede afectar el equilibrio de oferta y demanda. Hay una baja previsión de crecimiento de la capacidad de producción de benceno de la UE entre 1998 y 2003, y estará impulsada principalmente por la necesidad de recuperar benceno de las materias de partida en respuesta a la Directiva sobre Combustibles de Automoción. Las tasas de crecimiento de otros compuestos aromáticos son muy bajas. Sólo el para-xileno ha mostrado un aumento significativo de la demanda, y esto es debido al uso creciente del PET (polietileno tereftalato) para envases [CEFIC, 2000 #77].

Precios de mercado. El mercado de los compuestos aromáticos es complejo, ya que se compone de seis compuestos principales (benceno, tolueno, mezclas de xileno, o-xileno, p-xileno, ciclohexano) que se producen a partir de muy diversos procesos y materias primas. Los precios de mercado de los productos aromáticos son interdependientes, y también dependen del coste del petróleo crudo, de la nafta y de la cotización del dólar. Los precios también varían con las temporadas, ya que las materias primas ligeras de cracker (como GLP) se utilizan más en verano y producen menos compuestos aromáticos que las materias primas más pesadas. En consecuencia, los mercados son altamente volátiles, y un pequeño aumento de la oferta puede producir una caída considerable de los precios (y viceversa).

La Figura 8.4 y la Figura 8.5 muestran la volatilidad de los precios al contado del benceno y para-xileno, así como su tendencia general a la baja.

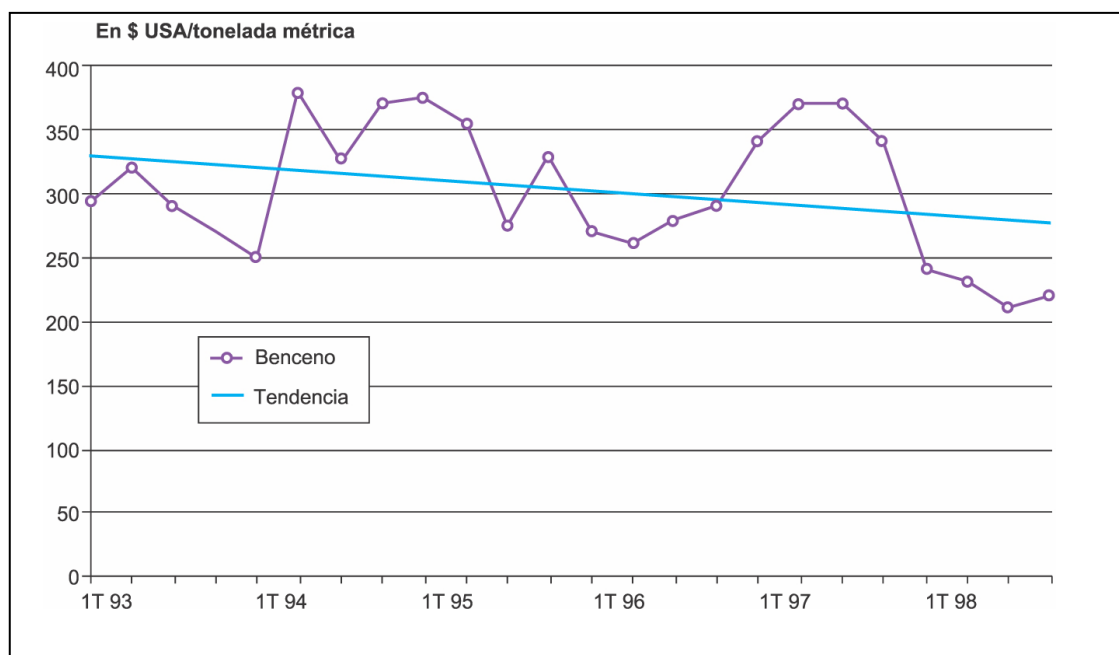


Figura 8.4: Tendencia de los precios al contado del benceno en Europa (1993 - 1998)
[CEFIC, 2000 #77]

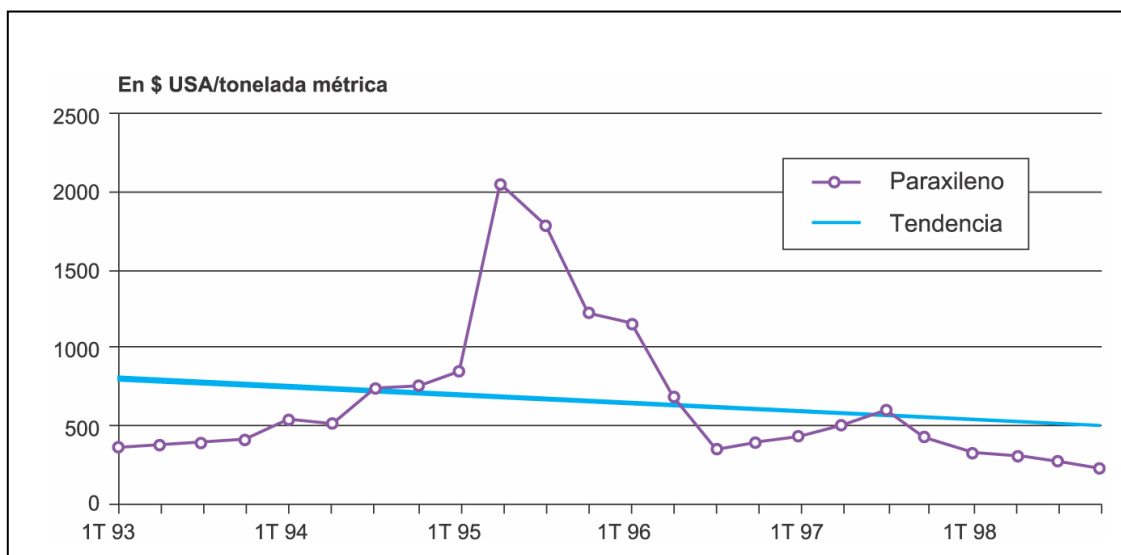


Figura 8.5: Tendencia de los precios al contado del paraxileno en Europa (1993 - 1998)
[CEFIC, 2000 #77]

Otros compuestos aromáticos y materias primas han tenido una alta volatilidad de precios durante el periodo 1993 – 99, y la Tabla 8.3 muestra cómo han variado los índices de precios en relación con el precio medio para cada producto químico.

Prod. químico	Precio máximo relativo (fecha)	Precio mínimo relativo (fecha)
Nafta	133 (3T-96)	63 (1T-99)
Benceno	130 (4T-94)	72 (1T-99)
Tolueno	131 (4T-99)	77 (1T-99)
p-Xileno	183 (4T-95)	58 (1T-99)
Pygas	127 (3T-93)	69 (1T-99)

Tabla 8.3: Índices de costes de productos aromáticos 1993 - 99
[CEFIC, 2000 #77]

Rentabilidad. Es difícil analizar la rentabilidad de la producción de BTX debido al rango de distintos procesos y materias primas, pero pueden usarse modelos informáticos para cuantificar la economía de producción teórica. Chemical Market Associates Inc (CMAI) dispone de dos modelos que cubren la rentabilidad de la producción de benceno y tolueno a partir de reformado y gas, que se utilizan para producir estudios económicos confidenciales para su venta a suscriptores.

Un resumen del CEFIC [CEFIC, 2000 #77] sobre el "Modelo petroquímico" de octubre de 1998 de CMAI considera que una unidad normal consume 540 kt/año de pygas para producir 160 kt/año de benceno, 80 kt/año de tolueno y 300 kt/año de refinado. Sobre la base de un coste de inversión de 80 M€ y costes de producción de 30 €/t, el margen de explotación fue de 2,12 M€/año. Dado que el margen cubre la depreciación, el interés sobre el capital invertido (12 M€/año sobre un capital de 80 M€) y el dividendo de los accionistas, la instalación operaba con pérdidas. Otro estudio de ChemSystems en el 1T/2T 1999 mostró que la extracción de benceno de pygas de la planta líder en Destilación Extractiva sólo cubría los costes de producción y la depreciación de la planta (excluyendo los costes financieros).

Un resumen del CEFIC [CEFIC, 2000 #77] de un informe de ChemSystems sobre la rentabilidad de la producción de xilenos determinó que había gran diferencia entre las plantas líder y colista en el 2T 1997. El líder tenía un coste total al contado de producción de 210 €/tonelada de p-xileno, y el colista 495 €/tonelada de p-xileno. Esto se compara con un precio en el mercado del p-xileno de 390 €/tonelada.

Estos análisis económicos demuestran que los mercados de productos aromáticos son altamente volátiles, con un exceso general de producción y una demanda algo baja. Esto hace difícil prever los precios de mercado a largo plazo, la rentabilidad y la planificación de inversiones. No obstante, las nuevas

tecnologías como la conversión de GLP en compuestos aromáticos pueden hacer que una nueva inversión pueda ser un proyecto viable.

8.2 Procesos y técnicas aplicados

Existe una gran variedad de configuraciones de plantas para la producción de compuestos aromáticos, que van desde sistemas simples para la producción exclusiva de benceno a plantas complicadas que producen la gama completa de compuestos aromáticos. Excepto en algunos casos particulares, las unidades de producción de benceno también coproducen tolueno y xileno (que pueden separarse para su venta como productos puros o transformarse en benceno).

La elección del proceso de producción es una decisión estratégica que depende de la disponibilidad y del coste de las materias primas, así como de la demanda de compuestos aromáticos. La composición de las materias primas de pygas y reformado puede influenciarse en cierta medida ajustando las condiciones operativas y la calidad de las materias primas del cracker de vapor y del reformador, pero los compuestos aromáticos siempre siguen siendo productos secundarios de los procesos para producir olefinas y gasolina. La pygas y el reformado nunca se sirven como fracciones puras sino que, una vez extraídos los compuestos aromáticos, el resto de la materia prima (es decir, la fracción de C_5 y la fracción no aromática de C_6 - C_8 o "Refinado") pueden tener valor en el pool de gasolinas para automoción de las refinerías, o pueden reciclarse como materia de partida en plantas de cracking con vapor.

Las variaciones de las materias primas y productos deseados son tan grandes que cada planta de compuestos aromáticos tiene una configuración casi única. No obstante, la producción de productos aromáticos a partir de materias primas petroquímicas utilizará la totalidad o parte de un conjunto de procesos unitarios estrechamente relacionados e integrados que permiten la separación de compuestos aromáticos (de los no aromáticos), el aislamiento de productos puros, y la conversión química a productos más beneficiosos.

Separación y aislamiento de compuestos aromáticos. El aislamiento de benceno puro de su materia prima es complejo, ya que forma azeótropos con muchos alcanos de C_6 , C_7 y C_8 . Los azeótropos pueden romperse utilizando los sofisticados procesos de separación física que se muestran en la Tabla 8.4. Estos procesos operan normalmente a presiones por debajo de 10 bares y temperaturas por debajo de 220 °C, pero pueden requerir la purificación y reciclaje de un disolvente de extracción. En la práctica, los métodos más ampliamente aplicados son la extracción con disolvente seguida de destilación

Operación	Problema de separación	Requisito para operación básica / económica
Destilación azeotrópica	Separación de BTX de pygas	Contenido aromático alto (>90 %)
Destilación extractiva	Separación de BTX de pygas	Contenido aromático medio (>65 – 90 %)
Extracción líquido – líquido	Separación de BTX de gasolina de reformado	Contenido aromático bajo (20 – 65 %)
Cristalización por congelación	Aislamiento de p-xileno de mezclas con m/p	Separación previa por destilación de o-xileno y etilbenceno de fracciones de compuestos aromáticos de C_8
Adsorción sobre sólidos	Aislamiento de p-xileno de fracciones de compuestos aromáticos de C_8	Adsorción continua, reversible y selectiva
Complejo con BF_3/HF	Aislamiento de meta-xileno de una mezcla de xilenos	Complejación selectiva

Tabla 8.4: Operaciones unitarias típicas para la recuperación de compuestos aromáticos
[Weissmehl & Arpe, 1993 #59] [Federchimica, 2000 #122]

La **destilación azeotrópica** no es una operación ampliamente utilizada, pero comporta la adición de agentes auxiliares fuertemente polares (alcoholes, cetonas, agua), facilitando la eliminación de alcanos y cicloalcanos. Una condición para el uso de la destilación azeotrópica es que las fracciones sean cortes estrechos, de los que se eliminan los compuestos no aromáticos. Para recuperar la fracción de benceno se agrega acetona, mientras que, en el caso de una fracción de tolueno o xileno, se utiliza metanol. La

acetona o el metanol se extrae con agua, se recupera por destilación y se recicla a la columna de destilación azeotrópica [Austria UBA, 2000 #129].

Igual que en la destilación azeotrópica, en la **destilación extractiva** se utilizan fracciones de corte estrecho. La fracción aromática se alimenta en la parte media de la columna, mientras que el disolvente selectivo se alimenta por la parte superior. Los compuestos no aromáticos salen de la columna por arriba, y el disolvente con los compuestos aromáticos se retira de la parte inferior. El producto de fondo, una mezcla del disolvente y del compuesto aromático puro, se separa en una columna de destilación del disolvente. En comparación con la destilación azeotrópica, en la que la sustancia auxiliar actúa sobre la fracción no aromática, en la destilación extractiva los agentes auxiliares actúan sobre la fracción aromática y reducen su volatilidad [Austria UBA, 2000 #129].

En los procesos de **extracción líquido-líquido** se utilizan distintos disolventes y mezclas. Las numerosas modificaciones de la extracción líquido-líquido se caracterizan todas por operaciones a contracorriente. Normalmente se emplea una columna de extracción, en la que la mezcla a separar se alimenta en mitad de la columna y el disolvente se alimenta en la parte superior de la columna. Los compuestos no aromáticos salen de la columna por arriba, mientras que los compuestos aromáticos se extraen del fondo. Para mejorar la separación, parte de la fracción aromática purificada se recircula al fondo del extractor para forzar la salida completa de los compuestos aromáticos con el extracto. En un paso adicional, el extracto debe separarse en compuestos aromáticos y disolvente. Para esta separación hay dos posibilidades distintas: destilación directa (a menudo con una separación con vapor) o la re-extracción de los compuestos aromáticos del disolvente selectivo con un hidrocarburo ligero como pentano (los compuestos aromáticos se liberan del disolvente mediante una destilación simple, y este método ahorra el costoso extractante y es favorable desde el punto de vista energético). La principal diferencia entre la extracción líquido-líquido y la destilación extractiva es que en la extracción líquido-líquido el disolvente debe ser polar, de modo que en todas las etapas se mantenga un sistema de dos fases líquidas fácilmente separables [Austria UBA, 2000 #129].

El proceso de extracción líquido-líquido y la destilación extractiva utilizan disolventes selectivos, que disuelven la fracción de compuestos aromáticos mejor que la de no aromáticos. El aumento de la polaridad del disolvente incrementa su selectividad, pero reduce su capacidad. Los residuos de disolvente en el refinado (fracción no aromática) deben ser separados y reciclados. La separación de la fracción de C_8 (consistente principalmente en o-, m- y p-xileno y etilbenceno) es muy difícil y puede requerir técnicas como cristalización o adsorción sobre sólidos.

La **cristalización** sólo puede usarse cuando hay que separar o-xileno y etilbenceno de la mezcla, ya que pueden formar sistemas eutécticos con p-xileno. En el primer paso, el o-xileno, de elevado punto de ebullición, se extrae de la columna de destilación de la mezcla de etilbenceno /m-xileno /p-xileno. En el paso siguiente, el etilbenceno se separa por destilación. Queda una fracción intermedia de m-xileno /p-xileno con una relación de 2:1. Esta fracción debe ser secada cuidadosamente, eliminando el agua. Para esto se utiliza Al_2O_3 o SiO_2 y, tras el secado, el contenido de agua de la mezcla es de aproximadamente 100 ppm. Esta mezcla exenta de agua se enfría luego a temperaturas entre -20 y $-75^\circ C$, y el p-xileno se deposita en las paredes frías. Luego, el p-xileno se desprende de las paredes frías por cristalizadores de raspado, y se retira como un lodo cristalino. El lodo cristalino se separa en una torta cristalina y un filtrado mediante filtros o centrifugas. Después del primer paso de este proceso, la torta cristalina contiene alrededor de un 70 % de p-xileno. Puede obtenerse p-xileno de una pureza del 99,9 % mediante una serie de procesos de fusión y cristalización [Austria UBA, 2000 #129].

La separación del p-xileno puede también realizarse mediante **adsorción sobre sólidos** con una superficie y estructura de poros específicos para la adsorción de p-xileno. Hay dos procesos distintos con aplicación comercial. En el proceso Aromax, el p-xileno es adsorbido selectivamente sobre zeolitas modificadas (tamices moleculares) desde la fase líquida a $200^\circ C$ y 15 bares. El proceso Parex utiliza adsorbentes sólidos porosos a una $120 - 175^\circ C$ en la fase líquida, y la desorción se realiza lavando con tolueno o p-dietilbenceno [Austria UBA, 2000 #129].

Conversión química. Las corrientes de productos iniciales pueden convertirse en productos más beneficiosos mediante técnicas como:

- De tolueno a benceno por hidrodesalquilación (THD o HDA)
- De tolueno a benceno y xileno por desproporcionamiento de tolueno (TDP)
- De xileno y/o m-xileno a p-xileno por isomerización.

Estos procesos se realizan a presiones por debajo de 30 bares y temperaturas por debajo de 400 °C, aunque las temperaturas de LA THD pueden llegar a 750 °C, con presiones de hasta 60 bares.

La mayoría de los procesos de compuestos aromáticos están contruidos y diseñados por proveedores de tecnología internacionales, y han sido desarrollados aplicando las mejores técnicas disponibles en la actualidad. Los diseños de los procesos no suelen incorporar ventilaciones a la atmósfera. Otro aspecto importante de la mayoría de estos procesos es que normalmente están diseñados e integrados con unidades y procesos adyacentes. En los complejos de plantas químicas o de refinería, la integración permite el uso común de servicios, gestión de subproductos e instalaciones comunes como sistemas de antorcha y de tratamiento de aguas residuales.

Son posibles muchas configuraciones distintas con instalaciones adyacentes. Para simplificar esta situación, el CEFIC ha propuesto que hay tres configuraciones típicas de plantas de compuestos aromáticos [CEFIC, 2000 #113]:

Configuración de la planta	Operaciones unitarias básicas
A. Complejo integrado de olefinas y BT (Benceno / Tolueno) o BTX (BT + Xilenos)	Hidrogenación de dienos, destilación, extracción o destilación extractiva para recuperación de benceno, planta de hidrodeshalquilación.
B Complejo integrado de refinería y BT (Benceno / Tolueno) o BTX (BT + Xilenos)	Destilación, extracción para recuperación de benceno, tratamiento con arcilla, recuperación de p-xileno, isomerización de tolueno o xileno.
C. Complejo de poliéster basado en PX (p-xileno)	Lavado de alimentación, destilación, recuperación de p-xileno (adsorción o cristalización), isomerización de xileno.

Como indicación de la complejidad de los procesos de compuestos aromáticos, existen más de 70 licencias de procesos y más de 20 empresas que conceden licencias, cada una de ellas con distintas materias primas y características de proceso adaptadas a las condiciones locales [CEFIC, 2000 #78]. En la Tabla 8.5 se ofrece un resumen de los procesos típicos para la producción de compuestos aromáticos.

Proceso	Finalidad	Condiciones de proceso				Otras características
		Presión (bar)	Temp (°C)	Catalizador (o disolvente *)	Componente de reacción	
1. Procesos de refino:						
Hidrogenación de pygas	Hidrogenación de diolefinas y desulfurización	40 – 60	200 – 250	Co, Mo, Ni, Pd	H ₂	Proceso en dos etapas
Refino a presión de benzol	Hidrogenación de benzol de horno de coque	20 – 50	350	Co, Mo	H ₂	Reducción de azufre a menos de 0,5 ppm; retirada de hidrocarburos insaturados que perjudican la producción de benceno por destilación
Cyclar (UOP)	C. aromáticos a partir de GLP	2 - 10	475 - 650	Zeolita		Transformación de los gases de boca de pozo en c. aromáticos
2. Procesos de desalquilación:						
Houdry Litol	Producción de benceno a partir de tolueno	50	600	Co, Mo	H ₂	Hidrogenación de compuestos insaturados; hidro-cracking de c. no aromáticos; desulfurización, desalquilación y deshidrogenación de naftenos con mayores rendimientos de benceno
Houdry, desalquilación (HDA)		45	max. 750	-	H ₂	Rendimiento de benceno hasta un 99 %
THDA (UOP)	Benceno a partir de tolueno por vía térmica	30 - 100	550 - 800	ninguno		Menor conversión que la ruta catalítica
3. Procesos de isomerización:						
Octafining	Aumento de la proporción de p-xileno	10 - 30	425 – 480	Pt/Zeolita	H ₂	Comparable con los procesos Isomar (UOP), Isoforming (Exxon) e Isarom (IFP)
MAHI (Mobil)	p-xileno a partir de mezcla de xilenos	Fase vapor		ZSM-5 catalizador		
4. Transalquilación:						
Arco	Producción de benceno y c. aromáticos de C ₈ a partir de tolueno	2	480 – 520	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	--	Proceso en lecho fluidizado en fase gas
Tatoray		10 - 50	350 – 530	Zeolita	H ₂	Proceso adiabático
Mobil LTD		46	260 - 315	Zeolita	--	Vida de servicio del catalizador alrededor de 1,5 años
5. Procesos de extracción:						
Proceso Udex	Extracción de compuestos aromáticos	5 - 8	130 – 150	Dietilenglicol*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 6 - 8 : 1
Proceso Sulfolano		2	100	Sulfolano*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 3 - 6 : 1
Proceso Arosolvan		1	20 - 40	N-metil-pirrolidona*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 4 - 5 : 1
Proceso IFP		1	20 - 30	Dimetil-sulfóxido*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 3 - 5 : 1
Proceso Morphylex		1	180-200	N-formil-morfolina*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 5 - 6 : 1
Carom (UOP)		1	120	Tetraetilenglicol ("Concentrado Carom")		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 3 : 1
Glitsch GT-BTX	Bx/tolueno a partir de materia prima de reformador catalítico	1	120	Dimetilsulfóxido disolvente		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 2,5 : 1
6. Destilación extractiva:						
Proceso Distapex	Producción de c. aromáticos	1	≤ 170	N-metil-pirrolidona*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 2,5 - 4 : 1
Proceso Morphylane		2	180 - 200	N-formil-morfolina*		Relación disolvente: compuesto aromático crudo = 3 : 1
7. Procesos de cristalización:						
Proceso Amoco	Producción de p-xileno	Atmosférica	-55 - -65	--	--	Cristalización por fusión en dos etapas
8. Adsorción:						
Parex (UOP)	p-xileno a partir de mezcla de xilenos	Fase líquida	120 - 175	Tamices moleculares en "lecho móvil"		97 % de recuperación de p-x

Tabla 8.5: Resumen de procesos típicos para la producción de compuestos aromáticos
Basado en [Stadelhofer, #115]

Dado que es difícil dar descripciones de procesos definitivos, las siguientes secciones dan descripciones genéricas de procesos basados en pygas y reformado como materias primas.

8.2.1 Benceno a partir de pygas

Una excelente fuente de compuestos aromáticos BTX es la gasolina de pirólisis (pygas) que se produce adicionalmente al etileno, mediante el craqueo a alta temperatura y corto tiempo de residencia de gases parafínicos, naftas, gasóleos u otros hidrocarburos. Según la severidad de craqueo, la pygas contiene normalmente 20 – 40 % de benceno, 16 – 20 % de tolueno, 10 – 13 % de compuestos aromáticos más altos (ej. etilbenceno, estireno, xilenos), y el resto son hidrocarburos no aromáticos (principalmente olefinas y diolefinas) [CEFIC, 2000 #78].

El proceso de producción genérico se muestra en la Figura 8.6. El primer paso del proceso (Platfining) consiste normalmente en la "preparación de materias primas" en una unidad de hidrogenación de dos etapas para eliminar las moléculas insaturadas (olefinas y diolefinas) y los compuestos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno. La primera etapa utiliza una temperatura moderada para tratar selectivamente las diolefinas, y va seguida de un paso de destilación para eliminar las fracciones ligeras y pesadas. La segunda etapa, a temperatura más alta (normalmente 300 °C), simultáneamente desulfuriza la materia prima e hidrogena las monoolefinas. El producto resultante, tras la eliminación de las fracciones ligeras y pesadas, contiene típicamente un 40 % de benceno y un 20 % de tolueno.

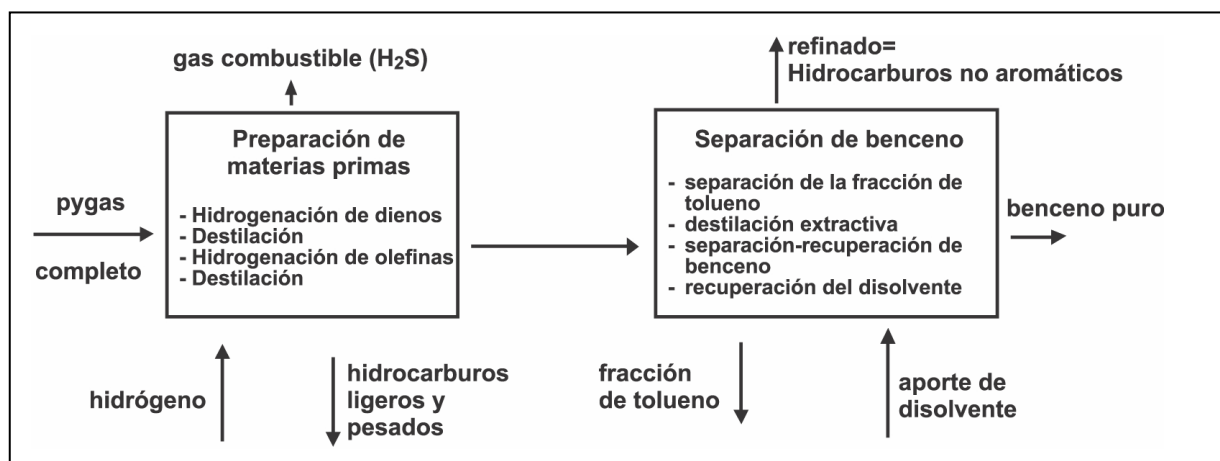


Figura 8.6: Producción de benceno a partir de pygas mediante destilación extractiva
[CEFIC, 2000 #78]

El segundo paso ("separación del benceno") aísla los componentes aromáticos simples. Primero se libera la fracción de tolueno de la materia prima. Los compuestos no aromáticos y el benceno son separados a continuación por destilación extractiva o extracción líquido-líquido. Los disolventes son sustancias altamente polares que muestran una gran afinidad por el benceno. La elección de disolvente es el factor clave en el aspecto de costes, ya que los disolventes mejores se utilizan en menor cantidad, consumen menos energía, y requieren equipos más pequeños. Los disolventes usados comúnmente se muestran en la Tabla 8.5.

8.2.2 Benceno y tolueno a partir de reformado o pygas

El proceso de pygas (arriba) puede también utilizarse para producir benceno y tolueno puros a partir de pygas o de reformado de BT (benceno / tolueno) de un platformer de refinería. El proceso puede aplicarse, siempre que:

- Se destile una fracción estrecha de benceno y tolueno en el paso de preparación de materias primas.
- La fracción sea tratada directamente por extracción líquido-líquido o destilación extractiva, con extracción simultánea de benceno y tolueno por parte del disolvente.
- Se destilen benceno y tolueno puros del producto recuperado de la parte superior del separador de disolvente.

8.2.3 Benceno y para-xileno a partir de reformado

El reformado se produce en refinerías por el hidrotratamiento de nafta (para eliminar azufre y nitrógeno), seguido de reformado catalítico (para optimizar la producción de compuestos aromáticos), por lo que este proceso se cubre en el BREF sobre refinerías. Como se muestra en la Figura 8.7, el reformado resultante se separa por destilación en tres fracciones aromáticas (C_7 , C_8 y $C_{9/10}$) para ser usadas como materias primas en la planta de compuestos aromáticos.

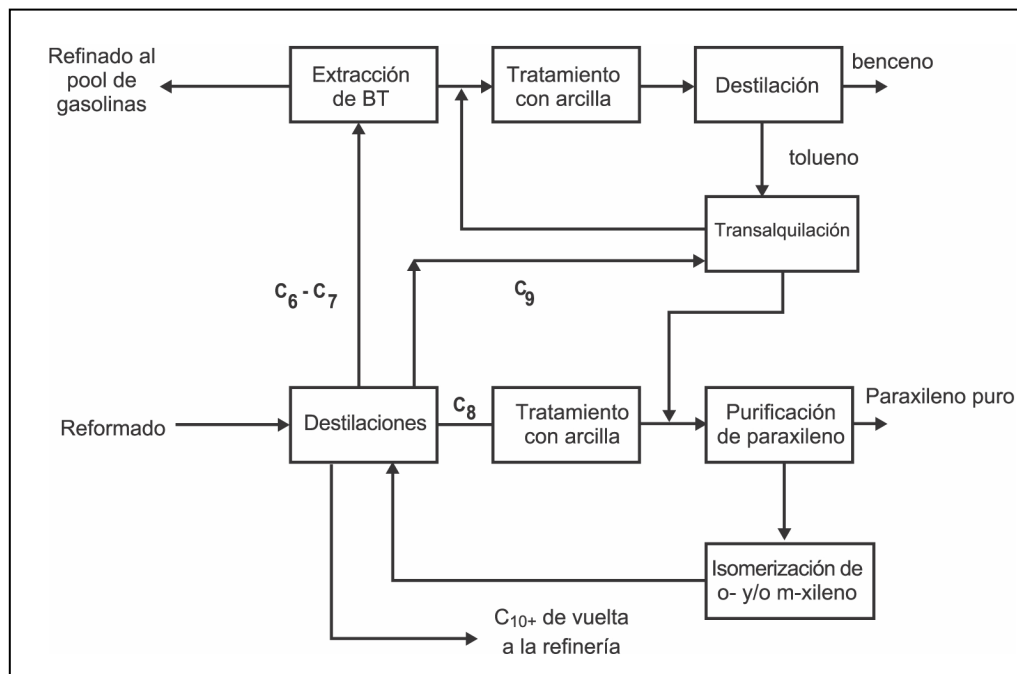


Figura 8.7: Producción de benceno y para-xileno a partir de reformado
[CEFIC, 2000 #78]

La fracción de C_6-C_7 se trata mediante extracción líquido-líquido o destilación extractiva para producir fracciones puras de benceno y tolueno. Los compuestos aromáticos restantes (refinado) son reciclados a la refinería o a una planta de cracking con vapor.

La fracción de C_8 se utiliza como fuente de para-xileno. Los isómeros de xileno tienen puntos de ebullición similares (138 – 144 °C), por lo que no es posible separar el para-xileno por destilación. La separación se realiza por lo tanto por absorción (a menudo en un lecho de circulación continua) o cristalización (aprovechando los distintos puntos de fusión del para-xileno y de los demás isómeros de xileno). Una vez agotado el para-xileno, la corriente de mezcla de isómeros puede ser sometida a isomerización para convertir los isómeros orto y meta en más para-xileno.

La fracción de C_9/C_{10} se mezcla con la fracción de tolueno y es sometida a una transalquilación para dar una mezcla de xilenos (para reciclaje al paso de separación de para-xileno) y benceno (para purificación en la unidad de destilación).

Esta configuración de proceso estándar puede modificarse para adaptarla a requisitos particulares del mercado, por ejemplo:

- El tolueno (y la fracción agotada de xilenos) pueden ser sometidos a hidrodesalquilación para generar benceno adicional (mediante destilación subsiguiente).
- El tolueno puede ser sometido a desproporcionamiento para producir benceno y xilenos, de mayor valor.
- El o-xileno puro puede destilarse y venderse como producto comercializable.
- La fracción de xilenos puede venderse o expedirse como materia prima para plantas de producción de o-m-p xileno.
- El m-xileno puro puede destilarse y venderse como producto comercializable.

8.2.4 Ciclohexano

Los puntos de ebullición del benceno, del ciclohexano y de su azeótropo son similares, por lo que no es posible efectuar la separación por destilación. Por ello, en la hidrogenación de benceno a ciclohexano es necesario evitar una corriente de mezcla de productos, haciendo reaccionar todo el benceno. La hidrogenación se realiza inicialmente en fase líquida (en presencia de un catalizador de níquel sólido o disuelto) y luego hidrogenación catalítica en fase gas para convertir el benceno restante. El ciclohexano puro se obtiene tras eliminar los gases disueltos mediante una operación de separación de la fase ligera.

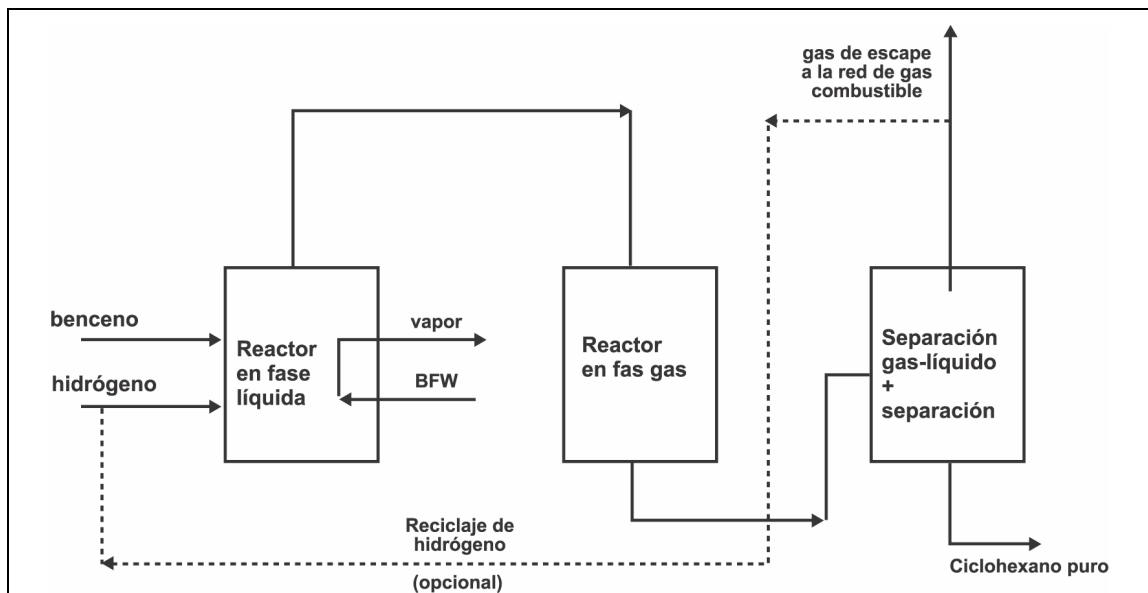


Figura 8.8: Producción de ciclohexano
[CEFIC, 2000 #78]

8.2.5 Compuestos químicos auxiliares

En los procesos arriba descritos se utilizan una serie de compuestos químicos auxiliares.

- Hidrógeno para preparar las materias primas (conversión de olefinas y diolefinas), para convertir los compuestos aromáticos altos en benceno por HDA, y para convertir benceno a ciclohexano.
- Catalizador de hidrogenación (para reacciones en fase líquida o gaseosa).
- Otros catalizadores (para desproporcionamiento, isomerización).
- Adsorbentes (para separación de xileno).
- Arcilla (para la eliminación de olefinas).
- Disolventes (para extracción de benceno y de para-xileno).
- Combustible gaseoso (consumido y producido)
- Nitrógeno (para inertización, protección).
- Agua de proceso (para mejorar el rendimiento de los disolventes de extracción de benceno).
- Vapor (antorcha, eyectores),
- Compuestos químicos de proceso (ej. inhibidores, estabilizadores).

8.2.6 Unidades integradas de protección ambiental

Una planta de compuestos aromáticos está por lo general instalada dentro de una refinería o complejo petroquímico, y aprovecha la infraestructura medioambiental, y en particular [CEFIC, 2000 #78]:

- La reutilización de las fracciones agotadas (una vez extraídas las sustancias deseables) como componentes de gasolinas para automoción o como materias primas para plantas de cracking con vapor.
- La reutilización, en una red completa de combustible gaseoso, de los productos más ligeros, como las ventilaciones de la reacción de hidrogenación. Una planta holandesa ha utilizado un ejercicio de Linhoff (tecnología de Pinch) para explotar todas las posibilidades de optimización del intercambio de calor y de la recuperación de calor [InfoMil, 2000 #83]
- La generación de servicios.
- La eliminación de H_2S del gas de escape.
- Las técnicas de gestión de ahorro de energía.
- La red de antorchas.
- La planta central de tratamiento de aguas residuales.
- El almacenaje en gran volumen de compuestos aromáticos en [EC DGXI, 1990 #16]:
 - Tanques de techo flotante de doble sello, o tanques de techo fijo que incorporen un techo flotante interno con sellos de alta integridad.
 - Tanques de techo fijo que, para un determinado producto o producto intermedio, dispongan de espacios de vapor interconectados y recuperación o absorción de vapor en una sola ventilación.
- La carga o descarga de compuestos aromáticos (o corrientes ricas en compuestos aromáticos) desde camiones o vagones cisterna, barcos y barcazas utilizan sistemas de ventilación cerrados (que incluyen el vehículo en sí). Los vapores van conectados a una unidad de recuperación de vapores, quemador o sistema de antorcha. Cuando es factible, los camiones y vagones cisterna se cargan por el fondo [EC DGXI, 1990 #16].

8.3 Niveles de consumos y emisiones

Las emisiones de las plantas de compuestos aromáticos son debidas en gran medida al uso de servicios (ej. calor, electricidad, vapor, agua de refrigeración) requeridos para los procesos de separación de compuestos aromáticos. Un componente relativamente menor de las emisiones está relacionado con el proceso central, pero puede haber emisiones debido a la eliminación de ciertas impurezas, corrientes residuales inherentes generadas durante el proceso, y emisiones del equipo. Algunas reacciones químicas tienen lugar a presiones y temperaturas elevadas, pero éstas son inherentes a los procesos. No hay parámetros de proceso particulares que produzcan patrones de emisiones más altas de lo normal.

8.3.1 Factores que influyen los consumos y emisiones

La demanda de productos aromáticos varía regionalmente, y las diferencias resultantes en la configuración del proceso hacen difícil describir los niveles de consumos y emisiones de las plantas de compuestos aromáticos. Una comparación entre unidades de producción sólo es posible si se comprenden y se tienen en cuenta los factores que afectan el comportamiento de la planta. Los factores locales incluyen la definición de la base de las emisiones, la técnica de medición, la localización de la planta y la capacidad / antigüedad de las unidades (todo ello explicado anteriormente en la Sección 4.4).

Dos factores significativos de las plantas de compuestos aromáticos son la definición de los límites de la planta y el grado de integración con los procesos anteriores y posteriores. Las plantas se suelen describir en términos de equipos y procesos dentro de los límites de baterías (inside battery limits, ISBL) y fuera de los límites de baterías (outside battery limits, OSBL). Sin embargo, las plantas de compuestos aromáticos son complicadas, ya que implican varios pasos de proceso distintos (cada uno con sus propios límites) que pueden estar localizados en distintas partes de un complejo petroquímico o de refinería.

Los sistemas como los de tratamientos de aguas residuales y de antorchas están normalmente optimizados para todo un complejo químico. La integración con otras unidades de proceso puede permitir la recuperación de corrientes residuales con más eficacia, o su utilización en otros procesos dentro del

complejo químico o de refinería del modo más rentable posible. Las corrientes de ventilaciones, que a veces contienen grandes concentraciones de hidrógeno u otros componentes valiosos, se recuperan o reutilizan normalmente dentro de la refinería o planta química adyacente.

Los niveles de emisiones se reportan generalmente "por tonelada de BTX", pero esto puede ser una base demasiado simplista, ya que las distintas configuraciones de proceso utilizan distintas materias primas (con distintos contenidos iniciales de compuestos aromáticos) y tienen muy distintas complejidades de proceso. Hay que tener en consideración el volumen de corrientes de otros productos que se producen en la planta (ej. para-xileno y mezclas de xilenos).

8.3.2 Consumo de energía y de materias primas

Al igual que con las emisiones, la complejidad y distintos productos producidos en un complejo de compuestos aromáticos afecta el consumo de energía. Además de los factores locales descritos anteriormente, el consumo de energía dependerá del contenido de compuestos aromáticos de las materias de partida, del grado de integración y de la tecnología. Los procesos de producción de compuestos aromáticos pueden ser exotérmicos, en el caso del hidrotratamiento, o requerir mucha energía, en el caso de los pasos de proceso de destilación. En una configuración de planta típica hay muchas posibilidades para optimizar la recuperación y el consumo de calor. Estas oportunidades se explotan normalmente en la fase de diseño inicial de plantas nuevas, o se aplican como pequeños proyectos en plantas en funcionamiento. La economía de la aplicación de estos proyectos de optimización puede depender mucho de la ubicación de la planta, la antigüedad de la unidad, el grado de integración con otros procesos y el tamaño de la planta.

La Tabla 8.6 indica los rangos de consumos y producción para tres configuraciones de proceso genéricas.

	Configuración de proceso		
	Benceno a partir de pygas ⁽¹⁾	Benceno a partir de HDA de fracciones de TX ⁽²⁾	Planta de reformado ⁽³⁾
1. Consumo (por tonelada de materia prima)			
Combustible gas	3 ⁽⁴⁾ - 35 kg	Producción neta 8,0 GJ ⁽⁵⁾	3 - 10 kg
Vapor (t)	0,5 - 1	<0.1	0,5 - 1,5
Electricidad (MWh)	<0,07	<0,07	<0,07
2. Producción (toneladas de producto por tonelada de materia prima)			
Benceno	0,2 - 0,35	0,83	0,12 - 0,24 ⁽⁶⁾
Tolueno	-	-	0 - 0,30 ⁽⁷⁾
Paraxileno	-	-	0,23 - 0,48
Ortoxileno	-	-	0 - 0,25 ⁽⁸⁾
1. Basado en una unidad de referencia con pasos de fraccionamiento, hidrogenación y extracción (extracción líquido-líquido o destilación extractiva), pero excluyendo el tratamiento de las fracciones de TX y más pesadas (fracción de C ₇ +). 2. Basado en una unidad de referencia con la hidrodesalquilación de fracciones de TX, la eliminación ulterior de productos ligeros y pesados y la recuperación de benceno puro. 3. Basado en una planta de referencia alimentada con un reformado rico en compuestos aromáticos y que produce benceno puro, tolueno puro (o desproporcionamiento de tolueno), p-xileno puro, y o-xileno puro (o isomerización de o-xileno), pero excluye el platforming de nafta. 4. Puede ser cero, ya que algunas unidades no tienen hornos de recalentamiento. 5. Aunque el proceso consume 2,0 GJ de combustible gas por tonelada de materia prima, también produce 10,0 GJ/t de materia prima, lo que da un exceso de combustible gas (neto) de 8,0 GJ/t de materia prima. 6. Es posible obtener producciones mayores mediante un uso extensivo de hidrodesalquilación del tolueno en lugar de desproporcionamiento o transalquilación. 7. El máximo no corresponde a una configuración habitual de plantas de compuestos aromáticos. Normalmente, la totalidad o parte del tolueno se mejora a mezclas de xilenos y/o benceno. 8. La configuración "maximización de ortoxileno / minimización de paraxileno" es improbable, ya que la demanda de paraxileno del mercado es mucho mayor que la de ortoxileno.			

Tabla 8.6: Datos típicos de consumo y producción de procesos de compuestos aromáticos
[CEFIC, 2000 #113]

8.3.3 Emisiones a la atmósfera

La Tabla 8.7 muestra las posibles emisiones a la atmósfera de plantas de compuestos aromáticos.

Fuente	Sustancia				
	NO _x	SO ₂	CO / CO ₂	COV	Partículas
Calentadores a gas	X	X	X	X	
Fuentes puntuales	X	X	X	X	X
Actividades de mantenimiento				X	
Emisiones no canalizadas				X	
Hornos de regeneración	X	X	X	X	

Tabla 8.7: Fuentes de emisiones y sustancias de diversas plantas de compuestos aromáticos [CEFIC, 2000 #113]

Reacciones de hidrogenación: Las ventilaciones continuas de hidrogenaciones (hidroestabilización de pygas, reacción con ciclohexano) pueden contener sulfuro de hidrógeno (de la desulfuración de la materia prima), metano e hidrógeno. El gas de escape se evacua normalmente a una red de combustible gaseoso para recuperar su valor calorífico. Cuando es necesario, por ejemplo en condiciones de emergencia, el gas de escape puede ser quemado en antorcha, dando emisiones de CO, NO_x, COV y partículas, según la composición del gas, así como el tipo de antorcha, su tamaño y su carga.

Reacciones de desalquilación. Los gases de escape de desalquilación pueden separarse en una unidad de purificación de hidrógeno para producir hidrógeno (para reciclaje) y metano (para uso como combustible gaseoso) [EC DGXI, 1993 #8].

Emisiones de combustión: Los hornos de recalentamiento producen los siguientes gases de combustión:

- *Dióxido de azufre.* El combustible gaseoso contiene compuestos de azufre que son convertidos en dióxido de azufre por la combustión.
- *Oxidos de nitrógeno.* Todos los procesos de combustión causan óxidos de nitrógeno, especialmente los motores a gas en la unidad de compresión de hidrógeno.
- *Emisiones de la chimenea de la antorcha.* Estas emisiones se derivan de procesos de combustión con menor control que los hornos. La combustión incompleta en antorchas puede producir mayores emisiones de hidrocarburos y hollín.

Las emisiones de combustión se cuantifican en la Tabla 8.8 para tres configuraciones de proceso típicas.

	Configuración de proceso		
	Benceno a partir de pygas ⁽¹⁾	Benceno a partir de HDA de fracciones de TX ⁽²⁾	Planta de reformado ⁽³⁾
NO _x	0 ⁽⁴⁾ – 0,056	<0,1	<0,06 – 0,123
SO ₂	0 ⁽⁴⁾ – 0,5	normalmente insignificante	0,146
Partículas	0,0025		0,008

1. Basado en una unidad de referencia con pasos de fraccionamiento, hidrogenación y extracción (extracción líquido-líquido o destilación extractiva) pero excluyendo el tratamiento del TX y de las fracciones más pesadas (fracción de C₇ +).

2. Basado en una unidad de referencia con hidrodessalquilación de fracciones de TX, eliminación ulterior de productos ligeros y pesados y recuperación de benceno puro.

3. Basado en una planta de referencia alimentada por reformado rico en compuestos aromáticos y que produce benceno puro, tolueno puro (o desproporcionamiento de tolueno), xileno puro, y o-xileno puro (o isomerización de o-xileno), pero excluye el platforming de nafta.

4. Puede ser cero, ya que algunas unidades no tienen hornos de recalentamiento.

Tabla 8.8: Emisiones a la atmósfera de combustión de procesos de compuestos aromáticos (en kg/t de materia prima) [CEFIC, 2000 #113] [Federchimica, 2000 #122]

Compuestos Orgánicos Volátiles (COV): Normalmente no hay fuentes de emisiones continuas de COV en las plantas de compuestos aromáticos, aunque algunas plantas pueden usar sistemas de vacío con emisión continua a la atmósfera. La mayoría de emisiones de COV son normalmente fugitivas (ej. fugas en válvulas, bridas y sellos de bombas) y de operaciones no rutinarias (mantenimiento, inspección). No obstante, debido a las bajas temperaturas y presiones operativas, las emisiones fugitivas de algunos procesos de compuestos aromáticos son considerablemente menores que las de otros procesos de LVOC en los que se emplean temperaturas y presiones más elevadas. La cuantificación de las emisiones fugitivas depende del método de cálculo, pero los expertos del CEFIC consideran que una emisión de 50 t/año de hidrocarburos (incluido benceno) es un orden de magnitud plausible para emisiones no rutinarias en una instalación típica de compuestos aromáticos [CEFIC, 2000 #113]. También pueden emitirse COV de pequeñas fugas en la unidad de refrigeración, ya que en la unidad de cristalización de p-xileno pueden usarse etileno, propileno y/o propano como líquidos refrigerantes.

También pueden emitirse COV de pérdidas por respiración de tanques de almacenaje y desplazamiento de tanques para materias primas, productos intermedios y productos finales. Los COV pueden ser compuestos aromáticos (benceno, tolueno), alifáticos saturados (C_1 – C_4) u otros alifáticos (C_2 – C_{10}) [EIPPCB, 2000 #102].

La Tabla 8.9 ofrece los datos de dos plantas en Holanda.

Planta	Fuente de emisión	Tipo de emisión	Contaminante	Factor de emisión (kg/t producto BTX)
Proceso A (BTX a partir de mezcla de c. aromáticos)	Emisión antorcha / gases combustión / motores a gas	Puntual	SO ₂ NOx	0,53 0,86 ⁽¹⁾
	Tanques	Puntual	COV	0,05 ⁽²⁾
	Varias	Fugitiva	COV Metano	0,15 ⁽³⁾ 0,09
Proceso B (benceno a partir de pygas)	Desulfurización	Fuente puntual	SO ₂	0
	Hornos	Combustión	NOx	0,013
			CO	0
			COV	0,0008
	Proceso	Fuente puntual	COV	0
		Fugitiva	Benceno	0,010
			Tolueno	0,004
			Pentanos	0,004
			COV saturados C ₁ -C ₄	0,0005
			COV alifáticos C ₂ -C ₁₀	0,0018
Total c. aromáticos			0,017	
Total COV	0,030			
1. Aproximadamente el 90% de NOx es de motores a gas, y otra parte (indefinida) de la antorcha. Ninguna de estas fuentes se incluye en los datos del CEFIC, y esto puede explicar las diferencias existentes.				
2. La composición es 6 % benceno, 40 % tolueno.				
3. La composición es 10 % benceno, 7 % tolueno.				

Tabla 8.9: Emisiones a la atmósfera
[InfoMil, 2000 #83]

8.3.4 Emisiones al agua

El agua puede usarse en el proceso para recuperar pequeñas cantidades de disolvente que quedan en las corrientes de refinado, y en las columnas de separación se utiliza vapor para separar los compuestos aromáticos pesados del disolvente. En ocasiones se requiere el aporte de agua para compensar las pérdidas a las corrientes de refinado y producto.

En los procesos de compuestos aromáticos generalmente no hay corriente de aguas residuales continua, o ésta es muy escasa, pero la cantidad exacta depende de la configuración de la planta. La principal fuente de agua residual es el agua de proceso recuperada de condensados de las bombas de vacío de los chorros de vapor y de los acumuladores superiores de ciertas columnas de destilación (debido al contenido de agua de las materias primas o agua agregada para mejorar la eficacia de extracción). Estas corrientes contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos disueltos y son generalmente desaguadas a una

instalación central de tratamiento. También pueden generarse aguas residuales que contienen sulfuros y DQO de los lavadores cáusticos. Las únicas otras emisiones son los vertidos accidentales, las purgas de agua de refrigeración, el agua de lluvia y el agua de lavado del equipo, que pueden contener disolventes de extracción y compuestos aromáticos. El agua generada por el desagüe de tanques y perturbaciones del proceso puede contener compuestos aromáticos. Las aguas residuales que contienen hidrocarburos pueden recogerse por separado, sedimentarse y separarse con vapor antes del tratamiento biológico. El CEFIC reporta que los efluentes contienen valores típicos de 1 ppm de benceno después del tratamiento con tales métodos [CEFIC, 2000 #113].

La Tabla 8.10 indica datos de funcionamiento real para dos procesos en Holanda. En el caso del Proceso A, una planta central de tratamiento de aguas residuales reduce el nivel de benceno en un nivel estimado del 99,8%. En el Proceso B, la planta central de tratamiento de aguas residuales reduce los compuestos aromáticos en >99 % (hasta 0,2 µg/l) y la DQO en un 60 % (hasta 20 mg/l).

Proceso A: BTX a partir de una mezcla de compuestos aromáticos				
Fuente	Destino	Contami- nante	Factor de emisión (kg/t de producto)	Caudal de agua residual (m³/t de producto)
Agua residual de desagües de proceso / zonas contaminadas y o contaminadas	Planta central de tratamiento de aguas residuales (externamente)	Benceno	0,003	0,5
		Tolueno	0,001	
		DQO	0,087	
		N-Kjeldahl	0,0009	
Proceso B: Benceno a partir de pygas				
Fuente	Destino	Contami- nante	Factor de emisión (kg/t de producto)	Concentración (kg/m³)
Lavador cáustico	Oxidador de sosa cáustica consumida y luego a planta central de tratamiento	Sulfuro DQO	0,075 desconocido.	0,8

Tabla 8.10: Emisiones al agua de dos procesos de compuestos aromáticos en Holanda
[InfoMil, 2000 #83]

8.3.5 Residuos

Los distintos tipos de residuos sólidos son generalmente tratados y desechados por terceros, fuera del complejo de producción. No hay producción de residuos peligrosos durante el funcionamiento normal, y prácticamente todas las materias primas se recuperan en forma de productos de valor, o como combustible gaseoso. Las principales categorías de residuos sólidos son:

- **Catalizadores** – De la hidrogenación en fase líquida o gaseosa de olefinas / diolefinas y azufre. Su vida típica es de 2 a 5 años. Los catalizadores consumidos son normalmente procesados por un recuperador, que muchas veces es el mismo proveedor del catalizador, para separar el metal valioso para su reutilización del soporte inerte, que normalmente se desecha en vertedero. Los catalizadores utilizados en el desproporcionamiento de tolueno o en la isomerización de xileno pueden tener duraciones de hasta 10 años.
- **Arcilla** – De la eliminación de olefinas, y con una vida útil típica entre 6 meses y 2 años. La arcilla se desecha normalmente en vertedero o mediante incineración para su desecho.
- **Adsorbentes** – De las separaciones de xilenos, consistentes normalmente en alúmina o tamices moleculares que pueden tener una vida corta de 3 a 4 años, aunque normalmente es de unos 10 años. Los adsorbentes se suele desecho en vertedero.
- **Lodos / material de polimerización sólido** – Recuperados de los equipos de proceso durante actividades de mantenimiento. Normalmente se incineran externamente, pero pueden usarse in situ como fuente de combustible. En muchos complejos de compuestos aromáticos se procede normalmente a la regeneración de disolventes, con el fin de retirar una corriente de lodo más concentrada del proceso. Esto reduce las pérdidas de disolvente al medio ambiente.

- **Materias contaminadas con aceite y lodos aceitosos** (de disolventes, tratamiento biológico y filtración de agua) – Se incineran en condiciones cuidadosamente controladas, con recuperación de calor asociada.

La Tabla 8.11 indica datos reales sobre emisiones de residuos en dos procesos en Holanda.

	Fuente	Destino	Factor de emisión (kg/t de producto)
Proceso A (BTX a partir de una mezcla de compuestos aromáticos)	Catalizadores	Reciclado a través del proveedor	0,05
	Arcilla de tratamiento	Reutilización tras regeneración	0,03
	Material desecante	Reutilización tras regeneración	0,01
	Bolas inertes	Reutilización tras regeneración	0,02
	Carbón activado	Incineración	0,01
	Tejido de filtros, etc.	Incineración	0,01
	Total		0.14
Proceso B: (Benceno a partir de pygas)	Catalizador del reactor	Proveedor	0,037

Tabla 8.11: Emisiones de residuos de dos procesos de compuestos aromáticos en Holanda [InfoMil, 2000 #83]

Las emisiones reportadas de residuos sólidos de la producción de benceno a partir de petróleo crudo son de 15,6 kg/t de benceno producida [Austria UBA, 2000 #129].

8.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

8.4.1 Emisiones a la atmósfera

8.4.1.1 Emisiones de combustión

Todas las instalaciones de recuperación o producción de compuestos aromáticos utilizan energía para separar o transformar las materias de partida en los productos deseados. La energía necesaria se obtiene normalmente mediante la combustión de gas (gas natural o gas combustible) o fuel-oil procedente del complejo de refinería o petroquímico, y esto produce emisiones, principalmente de CO₂, SO₂, NO_x, CO y partículas.

- Las emisiones de CO₂ están relacionadas principalmente con el consumo de energía. Los costes energéticos son un componente significativo de los costes de producción, por lo que es práctica común en las refinerías y complejos petroquímicos minimizar el consumo de energía.
- Las emisiones de SO₂ están directamente relacionadas con el contenido de azufre del fuel-oil/gas. Las emisiones pueden ser monitorizadas y controladas directamente o mediante la medición indirecta del contenido de azufre del combustible.
- Las emisiones de NO_x dependen del tipo de composición de fuel-oil o gas combustible, de las temperaturas operativas y del diseño del equipo. Las emisiones de NO_x pueden reducirse mediante modificaciones del equipo, como la incorporación de quemadores bajos en NO_x.
- Las emisiones de CO son relativamente pequeñas y se producen en procesos de combustión mal controlados. Se suele monitorizar el contenido de exceso de oxígeno para asegurar un funcionamiento eficiente de los calentadores con combustión.
- Las partículas están en función de la calidad del combustible, el funcionamiento del equipo y el diseño de los quemadores.

8.4.1.2 Emisiones de COV de fuentes puntuales

Puede haber emisiones de COV de fuentes puntuales de válvulas de alivio / seguridad, puntos de muestreo, ventilaciones a la atmósfera y de respiración en tanques y recipientes de almacenaje. Además de las técnicas genéricas, puede aplicarse lo siguiente para reducir o eliminar las emisiones:

- Las válvulas de alivio y ventilaciones de recipientes de proceso que se utilizan para despresurizar y enjuagar el equipo durante emergencias y antes o después de mantenimiento son enviadas normalmente a un sistema de antorcha o sistema de recuperación de vapores.
- Se utilizan sistemas de desagüe cerrados para reducir las emisiones de compuestos aromáticos a la atmósfera, especialmente para sistemas con >1 % en peso de benceno o contenido total de compuestos aromáticos de >25 % en peso.
- Las emisiones totales de hidrocarburos raramente se monitorizan de forma continua con analizadores en línea, ya que no hay ventilaciones de proceso continuas.

Almacenaje. Las materias primas de pygas y reformado son generalmente suministradas desde operaciones corriente arriba mediante conducciones, directamente a las instalaciones de producción o de almacenaje intermedio. En muchos casos, el volumen de almacenaje intermedio se minimiza para limitar las emisiones y la manipulación de grandes volúmenes de materias primas. Los tanques también pueden operar en modo de "nivel estable" (con los mismos caudales de entrada que de salida) para limitar las fluctuaciones en el volumen de almacenaje. Los productos aromáticos se suelen almacenar a presión atmosférica en tanques expuestos a temperatura ambiente. A veces se emplea nitrógeno como capa de protección inerte. Pueden usarse tanques de techo flotante interno para minimizar las emisiones.

Carga y descarga. Pueden producirse emisiones de compuestos aromáticos durante las operaciones de carga y descarga con barcazas, vagones o camiones cisterna y conducciones, si no son evacuadas antes de la desconexión. Normalmente hay una instalación para permitir la purga de los acoplamientos y conexiones a sistemas de recuperación de compuestos aromáticos o de antorcha. Algunas instalaciones para la expedición de compuestos aromáticos a través de camiones, vagones o barcos están equipadas con sistemas de retorno de vapor para recuperar los compuestos aromáticos de las emisiones gaseosas durante la carga. Los sistemas de recuperación de vapor de alta eficacia (utilizando una combinación de procesos físicos como adsorción, absorción y condensación) permiten reducir las emisiones de benceno a menos de 5 mg/Nm³ (como media diaria durante la operación estable de la planta) [EC DGXI, 1990 #16].

Entre las técnicas específicas adoptadas en dos plantas de compuestos aromáticos en Holanda se incluyen [InfoMil, 2000 #83]:

- Los gases de combustión que contienen azufre se tratan en la refinería anexa mediante lavado con soluciones de aminas.
- Quemadores bajos en NO_x en los hornos.
- El control óptimo de los procesos de combustión y el uso de gases combustibles de la refinería y de gas natural produce una muy baja formación de hollín.
- La carga de las antorchas se mantiene al mínimo, y hay un sistema de recuperación de gases de antorcha (aunque debe tenerse cuidado en evitar la cristalización de compuestos aromáticos en el sistema).
- Los tanques de almacenaje tienen sellos dobles (tanques con techo flotante) y flotadores internos (tanques de techo fijo que contienen productos ligeros) para limitar las emisiones a la atmósfera.

8.4.1.3 Emisiones fugitivas de COV

Las emisiones fugitivas pueden minimizarse mediante el diseño del equipo, la evaluación y medición de pérdidas fugitivas y las técnicas de monitorización / mantenimiento descritas en 5.3.1.3. Además, si los líquidos tienen un contenido de benceno superior al 1 % en peso, o un contenido de compuestos aromáticos superior al 25 %, las bombas y compresores se equipan con sellos mecánicos dobles, o un líquido de sellado compatible con el proceso, o una tecnología de sellado mecánico mejorado (ej. un sello simple con una purga de gas que consiga bajos índices de fugas).

Las técnicas específicas adoptadas en dos plantas de compuestos aromáticos en Holanda son sellos dobles en bombas (donde se precise), la sustitución de bridas / aparatos / válvulas con tendencia a las fugas, y sellos mejorados en los compresores [InfoMil, 2000 #83].

Debido al bajo nivel de emisiones de COV, en las plantas de compuestos aromáticos hay poca monitorización continua. Pueden usarse detectores continuos de gas para detectar la presencia de hidrocarburos en la atmósfera (con el fin de evitar situaciones de riesgo importante), pero no sirven para

cuantificar las emisiones. Los detectores están normalmente calibrados para que la alarma se dispare al 20% del límite inferior de explosión del benceno.

8.4.2 Emisiones al agua

El agua está presente en el hidrot ratamiento de la gasolina de pirólisis y la recuperación de benceno y otros compuestos aromáticos. Normalmente, el agua que se utiliza en las unidades de proceso se controla en circuitos cerrados. Toda el **agua de proceso** generada es tratada antes de salir del complejo de producción. Normalmente se aplica tratamiento biológico secundario o terciario después del tratamiento local o recuperación en separadores. Los materiales de hidrocarburos recuperados en estos procesos son normalmente reciclados al sistema de combustible o, según la complejidad de la configuración, son recuperados en procesos adyacentes.

El agua de lluvia recogida in situ es normalmente procesada a través de la planta de tratamiento de aguas residuales. También hay instalaciones para retener las aguas de lluvias fuertes y de extinción de incendios con el fin de realizar su análisis antes de su evacuación.

Los sistemas de **agua de refrigeración** tienen la posibilidad de resultar contaminados, por lo que estos sistemas están normalmente diseñados como circuitos cerrados. Las medidas preventivas para evitar fugas en intercambiadores de calor se plasman normalmente a través de un diseño metalúrgico adecuado y la monitorización de la calidad del agua de refrigeración.

La inspección y reparación de los sistemas de recogida de efluentes se ve facilitada por la localización de las conducciones y bombas por encima del suelo, y colocando las tuberías en conductos accesibles. Estas técnicas se adoptan fácilmente en plantas nuevas, pero no siempre son factibles en la modernización de plantas existentes.

En algunos sistemas, las aguas residuales que contienen elevados niveles de compuestos aromáticos son tratadas en un sistema de recogida de aguas aceitosas. La fase de hidrocarburos es recuperada y reprocesada en unidades de proceso de hidrocarburos pesados, como un coquizador. La fase acuosa se envía a una planta central de tratamiento de aguas residuales.

Según la configuración de la planta y la corriente residual de proceso generada, puede operarse una instalación separada para tratar sólo las corrientes que contengan elevados niveles de benceno y otros compuestos aromáticos. Este proceso concentra el benceno y los compuestos aromáticos para su recuperación o proceso ulterior in situ o externamente. El agua recuperada se dirige luego a una planta central de tratamiento de aguas residuales o se devuelve al proceso de refino.

Las aguas residuales de tanques de almacenaje se tratan en una planta común de tratamiento de aguas residuales. Los sistemas de desagüe de los tanques están diseñados para prevenir fugas y facilitar su inspección y reparación. El agua desaguada de taques de almacenaje puede procesarse a través de instalaciones locales de tratamiento de aguas, como un separador API, antes de su envío a una planta de tratamiento biológico de aguas residuales.

La monitorización y el control de las emisiones al agua se realiza principalmente mediante muestreo. Para ello hay que tomar muestras que sean representativas en las instalaciones. Existen muchos métodos que pueden utilizarse para medir el contenido de aceite o de compuestos aromáticos (incluyendo la determinación de especies específicas como el benceno) en el agua.

Entre las técnicas específicas adoptadas en dos plantas holandesas de compuestos aromáticos se incluyen [InfoMil, 2000 #83]:

- Las instalaciones están situadas sobre suelo de hormigón, y los vertidos se envían a una planta central de tratamiento de aguas residuales.
- Tratamiento central de aguas residuales, incluyendo separación API, flotación por aire disuelto y tratamiento biológico.
- Filtros de carbón en la planta de compuestos aromáticos para limitar la carga máxima a la unidad de tratamiento de aguas ("recorte de picos").
- Reciclaje de corrientes de aguas residuales a la planta de compuestos aromáticos o a la refinería.
- Eliminación de descargas de agua de refrigeración a las aguas residuales.

- Tratamiento del agua residual de los lavadores cáusticos en un oxidante de sosa cáustica consumida, y evacuación a la planta de tratamiento de aguas residuales.
- Se toman muestras de las corrientes de efluentes dos veces al día, y hay un analizador en línea para la detección de BTX.

8.4.3 Residuos sólidos

Las principales técnicas utilizadas para reducir o minimizar los residuos sólidos son [CEFIC, 2000 #112]:

- Reducción en origen
- Reciclaje de residuos aceitosos
- Reciclaje de materias no aceitosas
- Buena limpieza y orden, por ejemplo procedimientos de inspección que aseguren que no haya fugas al suelo o a las aguas subterráneas.

8.4.4 Técnicas específicas de proceso

Además de las técnicas descritas anteriormente, algunos procesos de compuestos aromáticos utilizan las técnicas específicas que se detallan a continuación.

8.4.4.1 Planta de pygas

8.4.4.1.1 Hidrotratamiento de gasolina

Emisiones a la atmósfera: Las presiones operativas normales deben permitir que el gas combustible producido en el proceso sea alimentado directamente al sistema de gas, lo que reduce las emisiones de combustión en antorcha. Cuando los reactores de hidrogenación tienen que ser despresurizados o parados (ej. regeneración periódica del catalizador), las emisiones de antorcha pueden minimizarse despresurizando primero el reactor al sistema de gas combustible, y luego despresurizando a presión atmosférica mediante ventilación a la antorcha. A veces se aplica compresión a la ventilación, para recuperar plenamente algunos o todos los hidrocarburos ventilados al sistema de antorcha.

En unidades en las que se utiliza fuel-oil como fuente de combustible en hornos de regeneración, los quemadores pueden estar basados en diseños de bajo nivel de NO_x. El uso de analizadores continuos de oxígeno en los gases de combustión para ayudar a optimizar las condiciones de combustión no siempre está justificado para tareas intermitentes como la regeneración, pero es una buena práctica operativa para comprobar las condiciones mediante el muestreo ocasional del gas de combustión.

Debido al fuerte impacto de la exposición a corrientes que contienen benceno, todo el muestreo rutinario de hidrocarburos debe hacerse con unidades de muestreo de circuito cerrado. Se montan bombas de muestreo en sistemas de conducciones que permiten la devolución de la corriente de hidrocarburos al proceso antes de aislar la bomba de muestreo. El uso de conectores de desconexión rápida reduce la emisión de hidrocarburos.

Emisiones al agua: Las emisiones de hidrocarburos al agua de la Unidad de Hidrotratamiento de Gasolina se minimizan mediante el uso de sistemas de control de nivel de interfase en recipientes de hidrocarburos en los que se extrae agua de forma continua del proceso. Para el desagüe manual intermitente del proceso se utilizan también indicadores de nivel de interfase de proceso, para asegurar que la interfase hidrocarburos / agua se mantenga en todo momento dentro del recipiente. El control de nivel de interfase debe ir siempre acompañado de una alarma y desconexión de nivel bajo.

Residuos sólidos: El catalizador de hidrogenación consumido se extrae de los reactores periódicamente y se devuelve normalmente al fabricante del catalizador para recuperación del metal precioso contenido en el catalizador (normalmente níquel o paladio). Esto tiene motivos económicos y beneficios ambientales. El soporte inerte del catalizador se desecha en vertedero.

8.4.4.1.2 Fracción principal de benceno / segunda etapa de hidrogenación / unidades de extracción de benceno

Emisiones a la atmósfera: Los reactores de segunda etapa de hidrogenación precisan regeneración periódica para restablecer la actividad del catalizador. Es una buena práctica hacer pasar el gas de escape a través del hogar del horno de regeneración antes de su emisión a la atmósfera.

Al igual que en la Unidad de Hidrotratamiento de Gasolina, la planta puede estar equipada con un sistema de desagüe cerrado para recoger los fondos de hidrocarburos (para su reproceso), y pueden usarse sistemas de muestreo de circuito cerrado para el muestreo rutinario de hidrocarburos. Todas las bombas que contengan benceno pueden equiparse con sellos mecánicos dobles o ser bombas sin sellos para reducir las emisiones fugitivas. Las fracciones ligeras del proceso de segunda etapa de hidrogenación pueden enviarse al gas combustible en lugar de quemarse en antorcha.

Aunque el último seguro contra la sobrepresurización de la unidad son las válvulas de alivio (que normalmente ventilan a un sistema de antorcha), es práctica común instalar sistemas de "desconexión de calor" de alta integridad en plantas de benceno. Estos sistemas desvían el aporte de calor a columnas de destilación en caso de un aumento de presión en el equipo. Esto reduce las emisiones de combustión en antorcha.

Emisiones al agua: En las unidades de extracción que operan por debajo de la presión atmosférica, las condiciones son mantenidas normalmente por bombas de vacío. Estas bombas de vacío utilizan disolvente de extracción como líquido de sellado para recuperar benceno de gas de ventilación, y por consiguiente reducen las emisiones a la atmósfera y al agua. Los gases inertes son ventilados a la atmósfera (a través de un sello de agua para eliminar disolvente) o se queman en antorcha. Durante los arranques y paradas, los productos intermedios y desagües de los equipos pueden ser reciclados al almacenaje de alimentación para su reproceso posterior.

Residuos sólidos: De forma similar a la Unidad de Hidrotratamiento de Gasolina, el catalizador agotado del paso de segunda etapa de hidrogenación puede ser devuelto al proveedor para la recuperación del metal activo antes de enviar el soporte del catalizador a vertedero. La regeneración periódica del disolvente de extracción produce un lodo que se recoge y se envía a un contratista especializado para su incineración.

8.4.4.2 Hidrodesalquilación de tolueno (HDA)

La tecnología HDA es el hidrotratamiento en fase gas de fracciones de TX en condiciones severas de temperatura (hasta 750 °C) y presión (hasta 60 bares), con o sin catalizador, y en la que compuestos aromáticos de C₇ y/o C₈ son convertidos a benceno y metano. Estas condiciones hacen necesaria una tecnología de muy alta calidad para evitar fugas, u otros riesgos importantes, y esto tiene un efecto positivo en la protección medioambiental. Este doble beneficio se aplica asimismo a otros procesos de conversión utilizados en unidades de compuestos aromáticos, como desproporcionamiento de tolueno o isomerización de meta-xileno, que también se realizan en condiciones severas.

Emisiones a la atmósfera: Excepto los gases de combustión, en el proceso HDA no hay fuentes puntuales que emitan continuamente a la atmósfera, ya que todas las ventilaciones de proceso son enviadas a la red de gas combustible. Este gas combustible es exportado en la mayoría de casos o, en algunos casos, se reutiliza en los hornos del proceso HDA. Cuando esté justificado por el balance de hidrógeno y la economía, las ventilaciones de reacción (esencialmente una mezcla de metano e hidrógeno) pueden separarse en gas rico en hidrógeno (que se recicla a la reacción) y un gas rico en metano (que se une al sistema de gas combustible o se dirige a la producción de hidrógeno). La separación puede realizarse por diversas técnicas (ej. adsorción por oscilación de presión), y la elección de la técnica depende de la economía y de las condiciones operativas específicas de la planta.

Las unidades de HDA normalmente utilizan sistemas de antorcha compartidos, en los que las ventilaciones de emergencia (ej. descarga de válvulas de alivio de seguridad) están conectadas. Junto a las medidas generales para reducir las cantidades quemadas en antorcha y mejorar la calidad de la combustión, la cantidad de materia enviada a la red de antorchas se reduce mediante programas de mantenimiento y fiabilidad que evitan las perturbaciones y desconexiones accidentales en la planta.

Las emisiones de gases de combustión se reducen mediante técnicas de ahorro de energía como recuperación de calor, y la reducción del exceso de aire mediante una apropiada monitorización y control de la combustión. Las emisiones de SO_2 no suelen ser un problema, excepto en casos particulares (elevado contenido de sulfuros en el gas combustible o uso de combustibles líquidos). Las emisiones de NO_x de los hornos pueden reducirse mediante quemadores bajos en NO_x . Es buena práctica usar la gran cantidad de exceso de gas combustible, aunque esta capacidad es normalmente específica de cada planta.

Emisiones al agua: La reacción de HDA no genera agua (o sólo trazas) por lo que no se extrae agua de forma continua de la unidad. Las grandes fuentes de agua son las operaciones de mantenimiento o perturbaciones (limpieza, vertidos, enjuague) y el agua de lluvia.

Residuos sólidos: En el caso de HDA catalítica, el único residuo sólido específico es el catalizador consumido (normalmente óxido de cromo sobre alúmina). Este residuo se desecha normalmente en vertedero, normalmente tras la recuperación del cromo.

Energía: El proceso de HDA produce grandes cantidades de gas combustible rico en metano que puede reutilizarse.

8.4.4.3 Plantas de reformado

Las plantas de reformado son las unidades más complejas utilizadas para la producción de compuestos aromáticos. Según el diseño de la unidad, hay opciones para producir diversas combinaciones de productos finales como benceno más para-xileno, o tolueno y/o orto-xileno. Las únicas técnicas específicas utilizadas en estas unidades son:

Tratamiento con arcilla: Esto elimina las sustancias olefinicas y diolefinicas que pueden dar lugar a polímeros que pueden atascar el equipo o ensuciar los catalizadores. El consumo de arcilla depende en gran medida del índice de bromo de la alimentación. Un reformado típico tiene un índice de bromo de 100, lo que da un consumo de arcilla de 1 tonelada por 10000 Mt de materia prima. La arcilla también puede limpiarse con vapor para eliminar los componentes aromáticos (y luego desecharse en vertedero), o ser sometida a una eliminación adicional de compuestos orgánicos en un incinerador de residuos, con el fin de permitir su reutilización en aplicaciones como la construcción de carreteras [InfoMil, 2000 #83].

Separación de orto-xileno: El orto-xileno puro, así como la fracción de meta + para-xileno, se separan normalmente de las corrientes de mezcla de xilenos por destilación convencional. Las técnicas estándar son aplicables para optimizar las condiciones operativas, con el fin de ahorrar energía y maximizar la recuperación de productos.

Separación de para-xileno: Hay dos procesos principales que se utilizan a escala industrial, que son cristalización o adsorción selectiva. Ambas operaciones tienen aplicaciones, aunque las unidades más recientes tienden a usar adsorción. En el proceso de cristalización, las emisiones a la atmósfera están esencialmente vinculadas a emisiones fugitivas y a las posibles fugas de los medios de refrigeración (etileno, propileno, dióxido de carbono). En el proceso de adsorción hay adsorbentes consumidos que deben desecharse por incineración. Ninguno de ambos procesos produce agua residual.

8.4.4.4 Plantas de ciclohexano

Para la hidrogenación de benceno a ciclohexano se emplean procesos tanto en fase vapor como en fase líquida. El proceso en fase vapor utiliza un catalizador de metal noble de lecho fijo (platino o níquel) que raramente debe ser sustituido. El proceso en fase líquida utiliza un catalizador de níquel-Raney o un catalizador de níquel soluble, y genera una pequeña corriente residual de catalizador (unas pocas toneladas al año) que normalmente se procesa externamente para recuperar el metal noble. Ya que la hidrogenación del benceno es muy exotérmica, una técnica más específica para estos procesos es la recuperación máxima de la emisión de calor de reacción (ej. generación de calor para calefacción).

La corriente gaseosa de la reacción se recupera en un sistema de gas combustible, y ocasionalmente se quema en antorcha, lo que no produce emisiones a la atmósfera. El proceso se realiza sin agua, y no hay efluentes aparte de los vertidos y el agua de enjuague para preparación del mantenimiento. Estos efluentes se envían a una planta central de tratamiento de aguas residuales.

8.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un proceso de LVOC particular viene determinada considerando los tres niveles de MTD en el siguiente orden de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de compuestos aromáticos.

8.5.1 Selección de proceso

No es posible identificar un proceso que sea MTD, ya que la selección de proceso depende en gran medida de la materia prima disponible y de los productos deseados.

8.5.2 Emisiones a la atmósfera

Las unidades de producción de compuestos aromáticos tienen un notable consumo de energía, y aunque el consumo de energía sigue estando esencialmente marcado por el coste, hay una tendencia creciente a procesos con una mayor integración energética. La integración energética se aplica tanto a la planta de compuestos aromáticos como a las unidades circundantes, así como la producción eficaz de energía y servicios como parte del programa de integración energética. Esto se acepta comúnmente como MTD, ya que aborda la causa principal de un aspecto de la polución atmosférica, como son las emisiones de combustión.

Normalmente, la única fuente directa de emisiones de combustión en el proceso de compuestos aromáticos es del uso de calentadores de proceso con combustión. Para hornos nuevos, es MTD el uso de quemadores ultrabajos en NO_x (ULNB) o alternativamente, para hornos grandes, un sistema de De-NO_x catalítica (CSR). Para hornos existentes, la decisión sobre MTD dependerá de la viabilidad de instalar ULNB o CSR según el diseño, tamaño y configuración de la planta.

Es MTD minimizar las emisiones de COV en la etapa de diseño, y debido a las propiedades tóxicas del benceno se requieren controles particularmente estrictos. La MTD es una combinación o selección apropiada de las siguientes técnicas:

- Envío de las ventilaciones rutinarias del proceso y las descargas de las válvulas de seguridad a sistemas de recuperación de gas o, cuando no sea posible, a una antorcha.
- Uso de sistemas de muestreo de circuito cerrado para minimizar la exposición de los operarios y minimizar las emisiones durante el proceso de purga previo a la toma de muestras. Los mejores sistemas de muestreo de circuito cerrado devuelven el contenido del circuito de muestreo al proceso.
- Uso de sistemas de control con desconexión de calor para cortar el aporte de calor y parar las plantas de forma rápida y segura con el fin de minimizar las ventilaciones durante las perturbaciones en las plantas.
- Uso de sistemas de tuberías cerrados para el desagüe y ventilación de los equipos que contienen hidrocarburos antes del mantenimiento, particularmente si contienen >1% en peso de benceno o >25% en peso de compuestos aromáticos. Idealmente, utilizar conducciones permanentes para minimizar el riesgo de exposición durante las roturas de contención.
- En sistemas en los que la corriente de proceso contenga >1% en peso de benceno o >25% en peso de compuestos aromáticos, el uso de bombas de cámara o juntas simples con purga de gas o de juntas mecánicas dobles o bombas magnéticas.
- Cuando las emisiones fugitivas puedan suponer un riesgo especial (ej. por motivos de riesgo o salud laboral), la MTD para fugas fugitivas en válvulas de vástago ascendente manuales o de control, es acoplar fuelles y prensaestopas, o utilizar materiales de empaquetadura de gran integridad (ej. fibra de carbono)
- Utilizar compresores con juntas mecánicas dobles, o un líquido de sellado compatible con el proceso, o un gas de sellado, o modelos sin juntas.

La MTD para los gases de escape de hidrogenación es su combustión en un horno con instalaciones de recuperación de calor. Cuando haya necesidad o mercado para hidrógeno puro, los gases de escape de desalquilación deben ser sometidos a separación de hidrógeno y uso del metano como combustible.

La MTD para el almacenaje en gran volumen de compuestos aromáticos es [EC DGXI, 1990 #16]:

- Tanques con techo flotante con sellos dobles (no para compuestos aromáticos peligrosos como el benceno), o tanques de techo fijo con tapas internas flotantes y sellos de alta integridad.
- Tanques de techo fijo que, para un determinado producto o producto intermedio, tienen espacios de vapor interconectados, así como recuperación o adsorción de vapores en una sola ventilación.

La MTD para la carga y descarga de compuestos aromáticos (o de corrientes ricas en compuestos aromáticos) de camiones o vagones cisterna, barcos o barcazas, es el uso de sistemas de ventilación cerrados (que incluyen el vehículo en sí) y, si es factible, la carga por el fondo de los camiones o vagones cisterna. La MTD para los vapores formados es su conexión a una unidad de recuperación de vapor, quemador o sistema de antorcha.

8.5.3 Emisiones al agua

La producción de compuestos aromáticos tiene generalmente pocas emisiones de aguas residuales. La MTD es minimizar la generación de aguas residuales y maximizar la reutilización del agua.

Cuando todavía existan elevados niveles de hidrocarburos tras la aplicación de técnicas de prevención y minimización, la MTD para aguas residuales que salgan de los límites de baterías es la recuperación de hidrocarburos utilizando, por ejemplo, separación con vapor. La MTD para los hidrocarburos recuperados es su reciclaje a combustible o a otros sistemas de recuperación en procesos asociados dentro del complejo. La MTD para fases acuosas es su paso por un separador de aguas aceitosas (para recuperar los hidrocarburos que salen de los límites de baterías), seguido de tratamiento biológico de aguas residuales.

8.5.4 Residuos

La MTD para catalizadores consumidos es la recuperación y reutilización del contenido de metales preciosos y el desecho en vertedero del soporte del catalizador.

La MTD para lodos aceitosos es su incineración en condiciones cuidadosamente controladas, con recuperación de calor asociada.

El desecho en vertedero y la incineración son métodos de desecho MTD para adsorbentes de arcilla consumidos. Los adsorbentes de arcilla puede requerir tratamiento previo para reducir su contenido orgánicos antes de su desecho en vertedero.

8.6 Técnicas emergentes

El ejercicio de intercambio de información no ha identificado ninguna técnica emergente para este proceso ilustrativo.

9 PROCESO ILUSTRATIVO: ÓXIDO DE ETILENO & ETILENGLICOLES

Aunque el óxido de etileno (EO) y los etilenglicoles (EG) puede producirse por separado, casi todas las instalaciones europeas producen una mezcla de esos productos en plantas integradas. Por lo tanto, es lógico considerar estos productos juntos en esta sección.

9.1 Información general

El óxido de etileno es un compuesto químico intermedio clave en la fabricación de muchos productos importantes. La mayor parte del producto de óxido de etileno se convierte en glicoles, etoxilatos para detergentes, etanolaminas, éteres glicólicos y polioles (Figura 9.1). Una parte muy pequeña de la producción de EO se emplea directamente como agente esterilizante y como agente fumigante.

El EO es tóxico y carcinógeno para el hombre. El vapor es un fuerte irritante de los ojos y del sistema de respiración. El EO gas puede descomponerse explosivamente, incluso sin mezclarse con el aire o con un gas inerte. El EO líquido polimeriza fácilmente en presencia de álcalis, ácidos minerales, cloruros metálicos, hierro, aluminio o estaño. Estas propiedades hacen necesarios arreglos especiales para su almacenaje y manipulación.

La producción industrial de EO comenzó en 1937 con un proceso de Union Carbide basado en etileno y aire. En 1958 la Shell Development Company introdujo los procesos con oxígeno (en lugar de aire), y la mayoría de plantas europeas de EO se basan ahora en oxígeno puro como materia prima [CEFIC, 1999 #66].

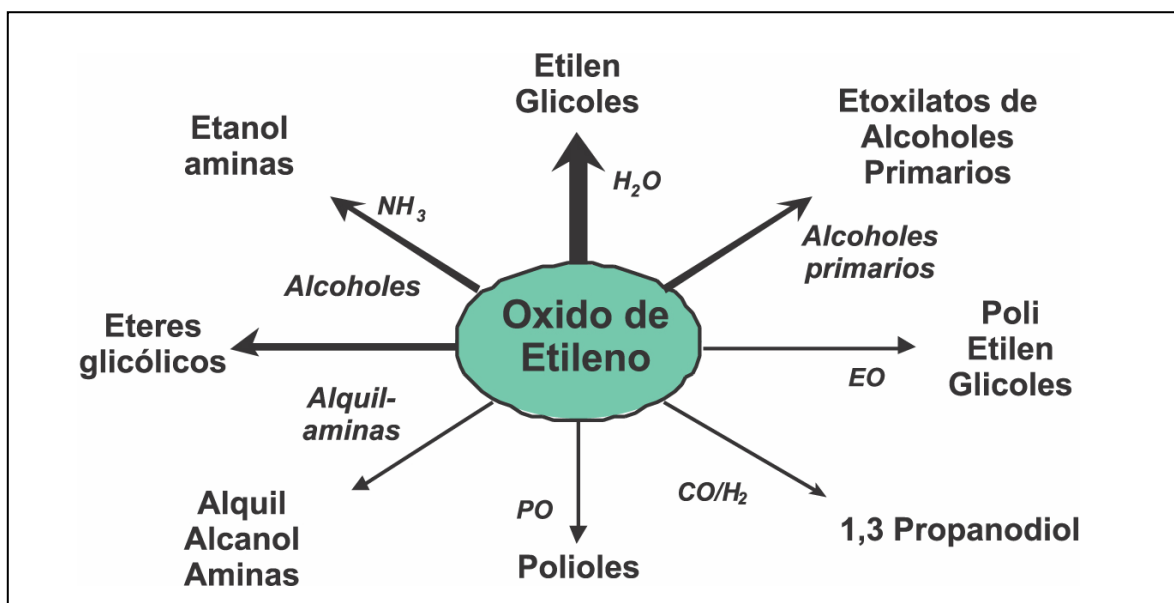


Figura 9.1: Derivados del óxido de etileno
[CEFIC, 1999 #66]

Los **etilenglicoles** se producen mediante la reacción de EO con agua. Alrededor del 40 % de la producción europea de EO se convierte en glicoles, aunque a nivel mundial la cifra es de alrededor del 70% [CEFIC, 1999 #66]. El principal producto es monoetilenglicol (MEG), pero también se producen dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG). El MEG se utiliza principalmente para la fabricación de fibras de poliéster y polietileno tereftalato (PET), y algo como anticongelante en sistemas de refrigeración (ej. en vehículos a motor). El DEG se utiliza en la industria de las fibras y como humectante del tabaco, y el TEG se utiliza en la fabricación de celofán para envases alimentarios. El DEG y el TEG se utilizan ambos para el secado de gases.

El EG líquido causa ligera irritación de los ojos y puede causar irritación de la piel por contacto repetido. Es un líquido estable, no corrosivo y muy higroscópico.

9.1.1 Capacidad de producción

La capacidad de producción europea total de EO (ex reactor) es de unas 3400 kt/año, de las cuales 2500 kt/año se producen en los 14 centros de producción de la UE (Tabla 9.1). Norteamérica, con 27 plantas, tiene una capacidad de producción de 5200 kt/año, mientras que Europa del Este, con 4 plantas, tiene una capacidad de producción de 260 kt/año [CEFIC, 1999 #66].

País	Empresa	Ubicación	Capacidad de EO (ex reactor) kt/año
Alemania	BASF	Ludwigshafen	200
	Clariant	Gendorf	160
	Erdölchemie	Köln	220
	RWE/DEA	Marl	150
Bélgica	BASF	Antwerp	350
	Ineos	Antwerp	350
España	La Seda	Tarragona	100
Francia	BP Chemicals	Lavera	200
Holanda	Dow	Terneuzen	150
	Shell	Moerdijk	250
Italia	Enichem	Gela	40
	Enichem	Priolo	30
Reino Unido	UCC	Wilton	300
Suecia	Akzo Nobel	Stenungsund	75
TOTAL			2500

Tabla 9.1: Centros de producción europeos de óxido de etileno
[CEFIC, 1999 #66]

9.1.2 Factores económicos

El OE tiene una amplia lista de aplicaciones, con aplicación principal en la industria europea de poliéster y surfactantes. Pese a la racionalización de la industria química europea en años recientes, no se han construido nuevas instalaciones de EO/MEG. Esto indica el grado de competencia con otras regiones del mundo [CEFIC, 1999 #66].

El EO y el MEG se venden sobre especificación química más que por su comportamiento en el uso, por lo que la competencia se basa fuertemente en el precio. Europa es potencialmente vulnerable a importaciones de algunas fuentes (ej. Oriente Medio y Asia) donde las materias primas son baratas (principalmente el gas) y/o los costes generales son menores.

El mercado es global y ejerce una presión constante en el precio del EO/MEG. Los productores se ven empujados a reducir sus costes de producción mediante mejora y optimización constante, o a reducir sus márgenes. El precio de los productos y materias primas son muy cíclicos, dependiendo principalmente de la evolución económica mundial, a menudo influenciada por factores no europeos.

Costes de producción. Al igual que en los otros procesos, el coste al contado de producción incluye costes variables (que dependen en gran medida de la productividad) y de los costes fijos (como costes de personal, de mantenimiento, y costes fijos de la instalación). La Tabla 9.2 muestra los costes al contado de EO y EG de las plantas líderes en Europa Occidental en 1997. El coste de la materia prima es un elemento dominante en los costes, y representa la mayor parte del coste variable en la producción de EO/EG. Por lo tanto, los costes de los productos fluctuarán considerablemente con el precio de la materia prima de etileno.

	Óxido de etileno	Etilenglicol
Capacidad (kt/año)	225	186
Coste de inversión total (coste de sustitución de la planta) (millones de £)	107	93
Costes variables netos (incluido crédito por subproductos) (£/t)	329	252
Total costes fijos (£/t)	29	36
COSTE AL CONTADO (£/t)	358	288
Flete (£/t)	25	21

Tabla 9.2: Costes al contado de producción de óxido de etileno y etilenglicoles
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Rentabilidad. La curva de costes para todo el sector en el que compite una planta es un factor determinante en el margen de beneficios, dado que el precio de los productos de base viene fijado por las plantas situadas en el extremo menos competitivo de la curva de costes. La pendiente de la curva de costes es un indicador del potencial de que un productor competitivo tenga beneficios. Un indicador simple de la pendiente de la curva de costes al contado es la diferencia entre los costes al contado de las plantas líderes y colistas (de forma amplia, el 20 por ciento mejor y el 20 por ciento peor de la curva de costes regional). Los costes al contado de las plantas de Europa Occidental en 1997 se muestran en la Tabla 9.3.

	Líderes	Colistas	Diferencia
	£/tonelada	£/tonelada	£/tonelada
Óxido de etileno	358	415	57
Etilenglicol	288	378	90

Tabla 9.3: Diferencia entre los costes al contado de las plantas líderes y colistas
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

En la Figura 9.2 se muestra la evolución de los márgenes de costes al contado para EO y EG para las plantas líderes en Europa Occidental. La forma de la curva representa diferencias en la eficacia y escala de las plantas, y también distintas fuentes de materia prima. Los márgenes fluctúan ampliamente, en gran medida sincronizados con el ciclo comercial de la industria. Esto indica que los cambios en los costes no pueden repercutirse a los consumidores. Tanto compradores como vendedores están bien informados de estos mercados y presionan para aprovechar los beneficios de un exceso de oferta o de demanda.

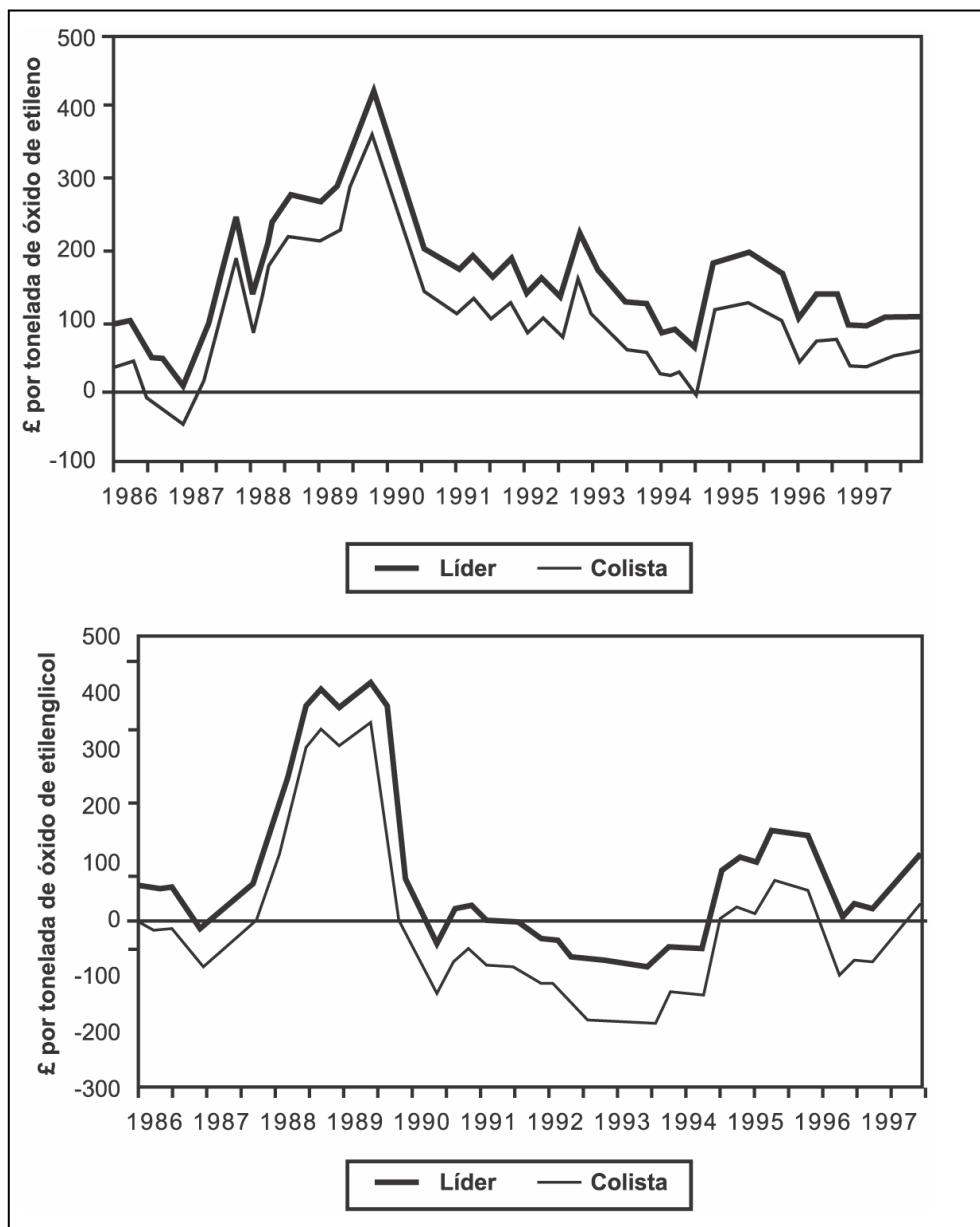


Figura 9.2: Curva de márgenes de costes al contado de óxido de etileno y etilenglicol [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

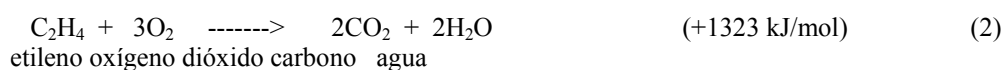
9.2 Técnicas y procesos aplicados

9.2.1 Química del proceso

El **óxido de etileno (EO)** se forma haciendo reaccionar etileno gaseoso y oxígeno sobre un catalizador sólido que contiene plata. La reacción exotérmica tiene lugar a temperatura (200 - 300 °C) y presión elevadas (15 - 25 bar) con un tiempo de residencia de un segundo [CEFIC, 1999 #66]. También pueden producirse cantidades muy pequeñas de acetaldehído y formaldehído [Meyers, 1986 #74].

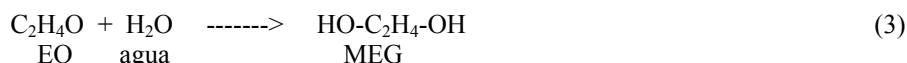


Los principales subproductos son dióxido de carbono y agua, que se derivan de la oxidación completa del etileno, altamente exotérmica. Algo del producto de EO puede también oxidarse a dióxido de carbono y agua.

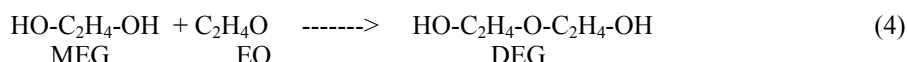


La relación entre estas dos reacciones define la selectividad del proceso (es decir, la cantidad de EO producido por cantidad de cantidad de etileno consumido), y viene determinada principalmente por el tipo de catalizador utilizado. La selectividad para el EO es del 65 – 75 % (para el proceso con aire) o del 70 – 80 % (proceso con oxígeno) a una conversión de etileno del 8 – 10 % [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

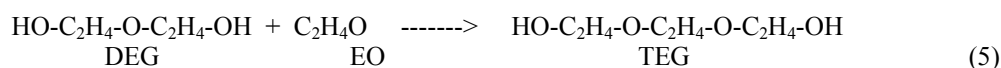
El **monoetilenglicol (MEG)** se forma por la hidrólisis de EO con agua a temperatura y presión elevadas (150 - 250 °C, 30 - 40 barg). En unidades comerciales, la mezcla de glicoles cruda contiene normalmente entre un 70 y un 95 % en peso de MEG.



El principal co-producto en el proceso de fabricación de MEG es el **dietilenglicol (DEG)**, que se forma por la reacción de MEG con EO.



El DEG puede volver a reaccionar con EO (etoxilación) para formar **trietilenglicol (TEG)** y glicoles más pesados.



9.2.2 Secuencia de producción

Las plantas de EO/EG pueden estar diseñadas para la producción de:

- A. Glicoles sólo (si recuperación de EO de gran pureza)
- B. EO de gran pureza sólo con una producción mínima de glicoles inevitables
- C. Una mezcla de productos de EO de gran pureza y glicoles en un planta integrada.

En la práctica, normalmente se adopta la tercera configuración, ya que:

- El MEG es la salida más importante del EO.
- La naturaleza peligrosa del EO hace que el EG sea más fácil de transportar.
- El proceso de EO forma intrínsecamente glicoles, que requieren elaboración.
- Proporciona una integración calorífica eficiente de las etapas de EO (exotérmica) y de EG (que consume energía; la reacción de EO y agua para producir glicoles es exotérmica, pero la planta de glicoles es un consumidor neto debido a la gran demanda de calor de las etapas de evaporación y destilación.

Aunque hay un número de distintas empresas que conceden licencias de procesos de fabricación de EO/EG, las tecnologías de proceso son bastante similares, y las operaciones unitarias pueden agruparse en cuatro secciones [CEFIC, 1999 #67]:

- Sección 1: Reacción de EO, recuperación de EO y eliminación de dióxido de carbono.
- Sección 2: Eliminación de no condensables y purificación de EO.
- Sección 3: Reacción de glicoles y deshidratación.
- Sección 4: Purificación de glicoles

Estas secciones se muestran esquemáticamente en la Figura 9.3 para un proceso con oxígeno.

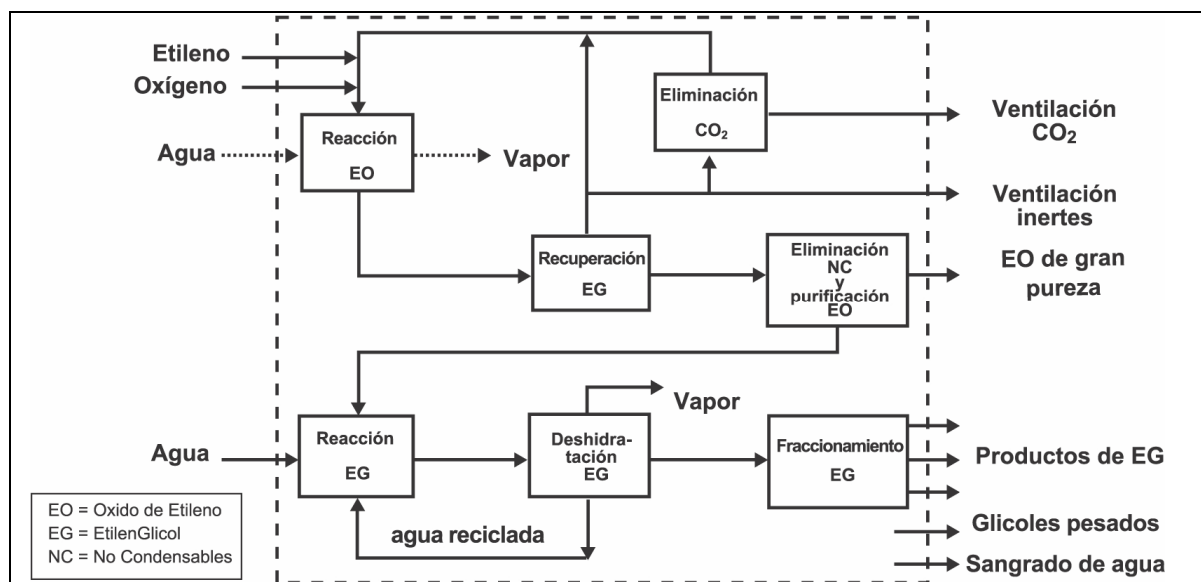


Figura 9.3: Esquema de proceso de óxido de etileno / etilenglicol con oxígeno puro [CEFIC, 1999 #67]

9.2.2.1 Reacción de EO, recuperación de EO y eliminación de dióxido de carbono

Reacción de óxido de etileno

La materia prima de etileno se recibe normalmente a través de una conducción desde un cracker de vapor. El oxígeno puede ser suministrado por aire (en un proceso a base de aire), pero la mayoría de procesos modernos se basan en oxígeno puro suministrado por una conducción desde una unidad de separación de gases del aire (ASU).

La reacción entre etileno y oxígeno se realiza en un reactor multitubular de lecho fijo, con un catalizador de óxido de plata en los tubos y un refrigerante en el lado del cuerpo. El calor generado por las reacciones exotérmicas es eliminado por el refrigerante, y se recupera produciendo vapor. El vapor se utiliza como medio de calefacción en diversas secciones de la planta.

Un gran caudal de gas circula continuamente a través de los reactores de EO. Los productos de reacción (EO, dióxido de carbono y agua) se eliminan del gas circulante, mientras que el oxígeno y el etileno sin convertir son reciclados de vuelta al reactor. Existe riesgo de explosión en los procesos de oxidación directa con catálisis heterogénea, por lo que el gas reciclado contiene un diluyente (ej. metano) que permite la operación a niveles de exceso de oxígeno sin causar una mezcla inflamable. Se agrega una pequeña cantidad de un compuesto orgánico clorado (normalmente cloruro de etilo o dicloroetano) al gas reciclado para control del comportamiento del catalizador, y el cloruro acaba en diversas corrientes de producto y efluentes, en parte como cloruro inorgánico (ej. NaCl).

Se toma una corriente de destilación del gas reciclado con el fin de reducir la acumulación de compuestos inertes como etano, argón y nitrógeno, impurezas presentes en las materias primas de etileno y oxígeno. La ventilación de inertes se utiliza normalmente como gas combustible y se quema (ej. en un horno de cracking o caldera de vapor). El circuito de gas reciclado recibe la adición de etileno, oxígeno y diluyente.

Recuperación de EO

El EO se recupera del efluente gaseoso del reactor mediante absorción en agua. La solución acuosa de EO del absorbedor se concentra en un separador. La corriente superior del separador es una mezcla concentrada de EO / agua que se envía a una sección para la eliminación de no condensables y purificación del EO. La corriente inferior del separador es una corriente de agua sin EO que se enfría y se devuelve al absorbedor de EO.

9.2.2.2 Eliminación de no condensables y purificación de EO

La corriente superior del separador de EO (mezcla de EO / agua) se condensa parcialmente y se envía a una unidad para eliminar las trazas de dióxido de carbono, etileno y otros no condensables. Los compuestos no condensables se devuelven al circuito de gas reciclado, mientras que la mezcla purificada de EO / agua se envía a una unidad para recuperación de EO de gran pureza y/o al reactor de glicoles.

La mayoría de plantas en Europa tienen una unidad de purificación en la que se recupera EO de gran pureza a través de la destilación de la mezcla de EO / agua resultante de la eliminación de no condensables. El EO producto se suele enfriar y se envía a almacenaje. El agua es reciclada a la sección de recuperación de EO o se envía a la unidad de glicoles.

El EO es gas a temperatura ambiente y generalmente se almacena bajo una capa de protección de nitrógeno a unos 10 °C, aunque puede almacenarse a temperatura ambiente y presiones elevadas. Los gases de ventilación del almacenaje de EO y otros gases de ventilación que contienen EO se suelen enviar a la atmósfera a través de un absorbedor que recupera el EO y lo recicla al proceso. Si no se utiliza inmediatamente in situ, el EO se suele expedir en vagones cisterna que se cargan directamente desde los tanques de almacenaje de la planta. La transferencia se realiza generalmente a una presión de nitrógeno de 350 kPa [Rentz, 1999 #114].

9.2.2.3 Reacción de glicoles y deshidratación

Los glicoles se fabrican alimentando una mezcla de EO y agua a un reactor que opera a una temperatura elevada, normalmente de 150 – 250 °C. En estas condiciones, las velocidades de reacción son rápidas y no se requiere catalizador. Se ajusta un tiempo de residencia suficiente para hacer reaccionar todo el EO hasta su plena conversión. Normalmente se aplica una presión de reactor de 30 – 40 barg para evitar la vaporización del EO. La alimentación del reactor contiene un exceso de agua para limitar el aumento de temperatura adiabático y para mejorar la selectividad a MEG. Normalmente, los glicoles producto consisten en un 70 - 95% p/p de MED, y el resto es DEG y algo de TEG. La totalidad (100%) de la alimentación de EO se convierte en glicoles (MEG, DEG, TEG o glicoles pesados), aunque algunos de los glicoles pesados pueden ser posteriormente incinerados.

La corriente de productos del reactor de glicoles contiene los distintos productos de glicoles y el exceso de agua. Este exceso de agua se elimina mediante evaporación de efecto múltiple con destilación al vacío subsiguiente y, tras el intercambio de calor, es reciclado al reactor de glicoles. Se realiza un sangrado del agua reciclada para reducir la acumulación impurezas. El vapor de baja presión generado en esta sección se utiliza como medio de calefacción en diversos puntos de la planta.

9.2.2.4 Purificación de glicoles

La corriente de glicol crudo exenta de agua es fraccionada en una serie de columnas de vacío para recuperar los productos individuales de glicoles con un alto nivel de pureza. Los productos de glicoles son enfriados y enviados a almacenaje. La corriente inferior de la última columna de vacío contiene los glicoles pesados, y puede venderse para recuperación ulterior de glicoles o enviarse a desecho (ej. incineración).

9.2.3 Equipos y productos químicos asociados

Las unidades de EO/EG suelen integrar una serie de unidades y dispositivos de protección ambiental, como [CEFIC, 1999 #67]:

- Recuperación de calor de la reacción de EO (reactor, gas de escape).
- Reutilización del agua generada por la reacción de EO para la fabricación de glicoles.
- Tratamiento externo del catalizador consumido, para la recuperación de plata.
- Lavado con agua de las ventilaciones que contienen EO.
- Evaporación de efecto múltiple del agua de proceso utilizada para la reacción de glicoles.
- Recuperación de calor de la reacción de EG.
- Integración calórica del centro de producción.
- Dispositivos de eliminación de ruido.

En el proceso de fabricación de EO/EG se utilizan normalmente los siguientes productos químicos auxiliares / materias de proceso [CEFIC, 1999 #67]:

- Catalizador de EO
- Metano (utilizado como diluyente para elevar el límite de inflamación del reactor de EO).
- Cloruro de etilo o dicloroetano (para evitar la oxidación total del etileno).
- Solución de carbonato potásico (para la eliminación de dióxido de carbono).
- Hidróxido sódico (para control de pH en la sección de recuperación de EO).
- Agente antiespumante.
- Nitrógeno (para purga e inertización).

9.2.4 Otras vías de producción

9.2.4.1 Óxido de etileno

Antes del desarrollo del proceso de oxidación directa, se utilizaba la **vía de la clorhidrina** para la producción de EO. Este costoso proceso en dos etapas comporta la reacción en fase líquida entre etileno y ácido hipocloroso para formar un intermedio de etilenclorhidrina, seguido de la conversión a EO con cal hidratada. La selectividad del EO es de alrededor del 80% [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. La mayor parte del cloro se pierde como subproducto inutilizable de cloruro cálcico. El uso de cloruros metálicos de transición como catalizadores en el paso de oxidación genera asimismo productos clorados (como EDC y clórex) que deben separarse del agua residual (ej. mediante rectificación, separación o extracción) antes de que los compuestos biodegradables sean oxidados en una unidad biológica [CEFIC, 1999 #17]. Debido al elevado coste de los productos químicos de partida (especialmente el cloro) y la considerable carga de efluentes, esta vía quedó relegada por la oxidación directa. La vía de la clorhidrina todavía se utiliza para la preparación a escala industrial de óxido de propileno, pero raramente para EO.

Dado que la materia prima de etileno es cara y que un 20 – 30 % se pierde por oxidación destructiva, hay una constante investigación y desarrollo de catalizadores más selectivos. Una mayor selectividad no sólo produce mayores rendimientos de EO, sino menor producción de calor. A su vez, el menor calor de reacción alarga la vida útil del catalizador y aumenta la conversión del etileno.

Debido a su elevada selectividad fundamental, la plata no puede ser superada como catalizador, pero es posible optimizar el soporte del catalizador y los cristales de plata [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Ha habido propuestas para usar sales de metales alcalinos como co-catalizadores junto con la plata, para aumentar la selectividad del EO hasta más de un 80 % (y un 94 % en el caso de Rb/Cs) [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Las sales de metales alcalinos (ej. cesio) también se han utilizado en la regeneración del catalizador de plata para extender la vida útil del catalizador [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

9.2.4.2 Etilenglicoles

También puede producirse etilenglicol por glicólisis. Se alimenta óxido de etileno a etilenglicoles a 120 – 150 °C bajo en ligero exceso de presión y en presencia de un catalizador alcalino [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

Los etilenglicoles son el derivado principal del óxido de etileno, por lo que el desarrollo del proceso está encaminado a:

- a. Mejorar la selectividad de la actual vía de EO evitando la oxidación total, la minimización de la formación de subproductos y la prolongación de la vida útil del catalizador.
- b. Desarrollar nuevas vías indirectas basadas en el etileno. Entre las vías se incluyen la acetoxilación de etileno (el etileno se oxida en presencia de ácido acético a mono y diacetatos de glicol, y luego se hidroliza a EG) y la Hidrólisis Indirecta (el EO reacciona con dióxido de carbono para formar un intermedio de carbonato de etileno, que luego se hidroliza a EG y dióxido de carbono).
- c. Síntesis directa sin el costoso intermedio de EO. Puede estar basada en etileno, etano o compuestos de C₁ (gas de síntesis, metanol, formaldehído).

9.3 Niveles de consumos y emisiones

Gran parte de los datos de niveles de consumos y emisiones proceden del CEFIC [CEFIC, 2000 #103], y se han utilizado las siguientes definiciones / suposiciones:

- "Corrientes de efluentes" son corrientes residuales antes del tratamiento.
- "Emisiones" son corrientes que se descargan al medio ambiente.
- Para facilitar la comparación de datos entre distintas plantas, los datos de consumos y emisiones han sido normalizados a unidades por tonelada de EO producto (especificado como EO producido en el reactor de EO), o en unidades por tonelada de equivalente de EO alimentado a la unidad de glicoles.
- Por motivos de confidencialidad, los datos de corrientes de efluentes son anónimos y se presentan en forma de dos rangos: "Todas las plantas" es el rango dentro del cual operan actualmente todas las plantas de EO/EG de la UE; y "50% inferior" es el rango operativo del 50 % de plantas con los niveles de emisiones más bajos.

9.3.1 Consumo de materia prima y energía

9.3.1.1 Influencia de la selectividad del catalizador

La selectividad del catalizador de EO utilizado en el proceso puede tener un impacto significativo sobre el consumo de materia prima y energía, así como sobre la producción de fluentes gaseosos y líquidos, subproductos y residuos.

La selectividad del catalizador, expresada como el número de moles de EO producidos por mol de etileno consumido, es una medida de la eficacia del reactor, y muestra el grado de aprovechamiento del etileno por parte del catalizador. Dado que los costes del etileno dominan el coste de producción del EO (alrededor del 80 % de los costes) y que la rentabilidad está estrechamente vinculada a los precios del etileno, la selectividad del catalizador es un aspecto muy importante del negocio del EO.

Se han realizado avances significativos en los catalizadores a base de plata desde su descubrimiento original por Lefort en 1931, pero la plata sigue siendo el único metal conocido que puede catalizar la oxidación de etileno a EO con una selectividad comercialmente viable. Las selectividades de los catalizadores han mejorado desde un 50 % hasta alrededor del 80 %. Esto se ha conseguido optimizando los materiales de soporte y la distribución de la plata, y mediante el uso de promotores y moderadores.

La importancia de la selectividad del catalizador se muestra en la Figura 9.5 (su impacto sobre el consumo de materia prima) y en la Figura 9.6 (su impacto sobre la formación de dióxido de carbono subproducto).

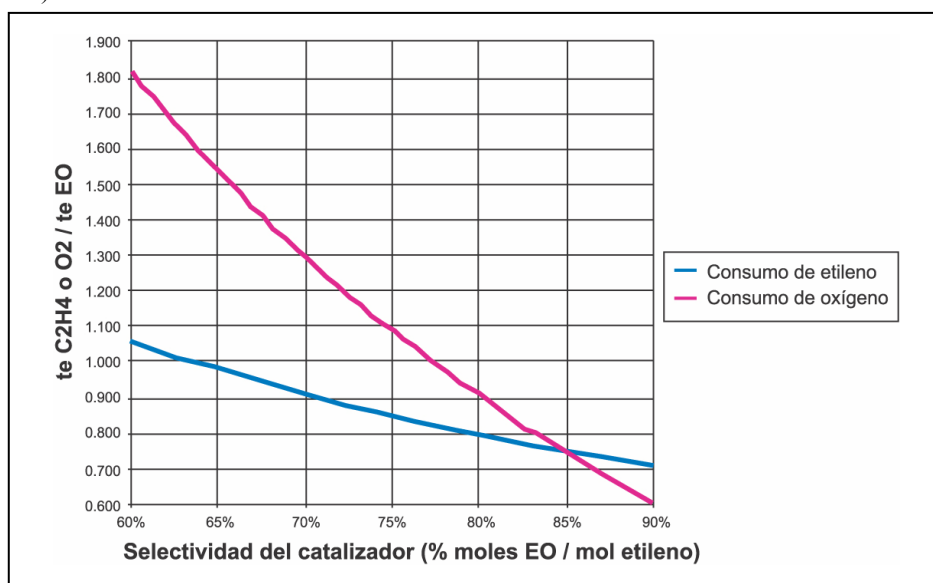


Figura 9.5: Impacto de la selectividad del catalizador sobre el consumo de materia prima [CEFIC, 2000 #103]

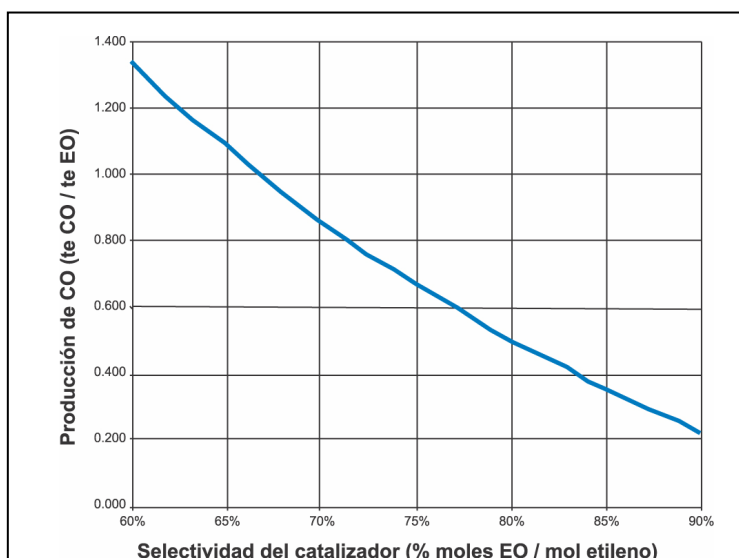


Figura 9.6: Impacto de la selectividad del catalizador sobre la producción de dióxido de carbono
[CEFIC, 2000 #103]

Los catalizadores a base de plata disponibles comercialmente pueden dividirse en dos categorías principales y su elección depende de la economía global del proceso (ej. precio del etileno, costes del catalizador, aspectos locales).

- Los catalizadores de **alta selectividad** tienen una mayor selectividad inicial, pero envejecen con relativa rapidez y deben cambiarse más frecuentemente (cuando la selectividad cae por debajo de un nivel crítico).
- Los catalizadores de **alta actividad** tienen una selectividad inicial más baja, pero tienen una mayor vida útil, ya que el declive de la selectividad es más lento y produce mas calor (aunque también más dióxido de carbono).

La cantidad de calor producida por las reacciones químicas (epoxidación y combustión) viene también determinada por la selectividad del catalizador. El calor de reacción se utiliza para generar vapor a presión media, normalmente para ser usado como medio de calefacción en el proceso o en la planta. La Figura 9.7 muestra que una menor selectividad del catalizador comporta un mayor nivel de emisión de calor y por lo tanto de generación de vapor.

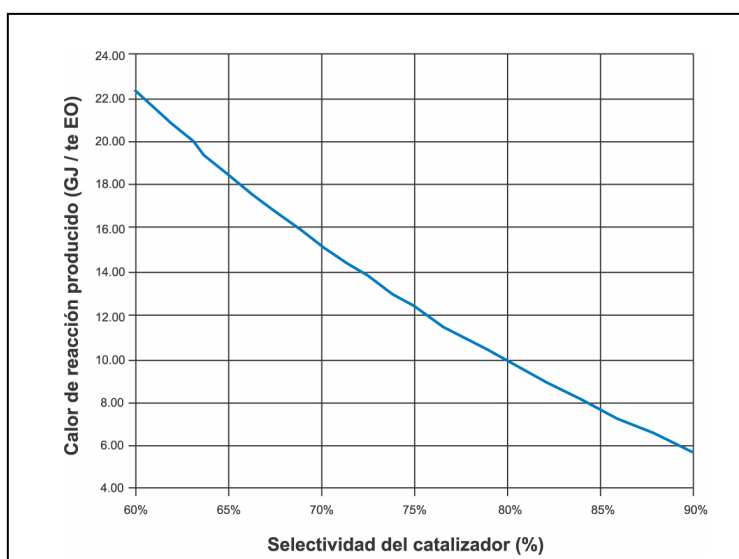


Figura 9.7: Impacto de la selectividad del catalizador sobre el "calor de reacción" producido
[CEFIC, 2000 #103]

El balance de calor del proceso global (importación de vapor de servicios frente a producción de vapor de presión media) depende fuertemente de factores como la integración calórica, el diseño / tecnología y la ubicación de la planta. El equilibrio del proceso entre la selectividad de reacción y la producción de vapor se decidirá por consiguiente por circunstancias locales.

9.3.1.2 Consumo de materias primas

La producción de EO / EG tiene dos materias primas principales en el etileno y el oxígeno (o aire atmosférico). CEFIC advierte [CEFIC, 2000 #103] que los costes unitarios y el consumo específico de materias primas son mantenidos confidenciales por los productores debido a su impacto sobre la competitividad, por lo que en la Tabla 9.4 sólo se indican rangos típicos.

		Proceso a base de oxígeno	Proceso a base de aire
Etileno	Selectividad (%)	75 - 85	70 - 80
	Consumo (kg etileno /t EO ex reactor)	750 - 850	800 - 900
Oxígeno	Consumo (kg oxígeno /t EO ex reactor)	750 - 1100	

Tabla 9.4: Consumo de materias primas del proceso de óxido de etileno / etilenglicoles
[CEFIC, 2000 #103]

9.3.1.3 Consumo de energía

El proceso de EO / EG es a la vez consumidor y productor de energía. La sección de EO es típicamente un productor de energía neto, y esto se aprovecha para generar vapor. La producción de vapor depende de la selectividad del catalizador de EO, que a su vez depende del tipo y de la edad del catalizador y de las condiciones operativas.

La sección de EG es un consumidor neto de energía. En la sección de deshidratación de glicoles puede usarse un sistema de evaporador multiefecto para reducir el consumo de energía. Además, el calor liberado en el reactor de glicoles se utiliza para reducir el consumo de energía en la deshidratación de los glicoles.

La selectividad de los catalizadores y los precios relativos de las secciones de EO y EG influyen sobre el balance energético global de la unidad y definen si una planta es un importador o exportador neto de vapor. Una baja selectividad del catalizador da un mayor nivel de emisión de calor de reacción y producción de vapor en la sección del reactor de EO, y con ello un nivel relativamente bajo de importación de energía (aunque se forma un volumen relativamente grande de dióxido de carbono). Análogamente, una alta selectividad del catalizador comporta un alto nivel de importación de energía.

Aparte de generar vapor, el proceso genera asimismo una serie de corrientes de efluentes gaseosos y líquidos que puede recuperarse como combustible para hornos, plantas de energía o calderas de vapor. La optimización del balance de energía se realiza por lo tanto sobre la base de una integración del centro de producción. Dado que cada planta europea tiene distintas características, es difícil poder dar un rango representativo de consumo de energía. Incluso cuando hay cifras disponibles, debe tenerse cuidado en su interpretación, ya que un menor consumo de energía podría significar que una planta convierte más etileno en dióxido de carbono. Al comparar los procesos con aire y oxígeno, hay que tener en cuenta el consumo de energía requerido para separar el oxígeno del aire, a fin de que el balance sea completo.

9.3.2 Emisiones a la atmósfera

En muchos casos, la corriente de efluente gaseoso es quemada en antorcha, oxidada (térmica o catalíticamente), o enviada a una caldera o planta de energía, junto con otras corrientes, haciendo difícil establecer la auténtica contribución de la corriente del efluente a la emisión global. El BREF horizontal sobre tratamiento de aguas y gases residuales e incineración puede arrojar una mayor luz sobre las emisiones consiguientes. Las emisiones de la combustión de ventilaciones han sido por lo tanto excluidas de los datos que se presentan a continuación.

Un informe un poco anticuado [EC COV Task Force, 1990 #116] da unas emisiones medias de COV (antes del tratamiento) de plantas de óxido de etileno de 20,5 kg/t de óxido de etileno producto. En las plantas a base de aire, los COV son emitidos principalmente por la ventilación del absorbedor secundario y la ventilación de la torre de fraccionamiento, mientras que en las plantas a base de oxígeno las fuentes principales son la ventilación del absorbedor y el sistema de absorción de dióxido de carbono. En la Tabla 9.5 se ofrece una comparación de las emisiones de COV.

	Plantas con aire	Plantas con oxígeno
Etano (kg/t de EO producto)	6	3
Etileno (kg/t de EO producto)	92	0,1 – 2,5
Óxido de etileno (kg/t de EO producto)	1	0,5

Tabla 9.5: Emisiones de COV de plantas de óxido de etileno
[EC COV Task Force, 1990 #116]

9.3.2.1 Ventilación de la unidad de eliminación de dióxido de carbono

En el proceso a base de oxígeno, la corriente superior del separador de dióxido de carbono contiene dióxido de carbono y pequeñas cantidades de etileno, metano y EO. Se trata por tratamiento físico (enriquecimiento o reciclaje de sustancias valiosas), o por oxidación catalítica o térmica. La corriente resultante es esencialmente dióxido de carbono puro (y agua) con trazas de hidrocarburos (metano y/o etileno), y cuando es posible se vende a un cliente. Más frecuentemente, la corriente tratada se ventila a la atmósfera. Los niveles de efluentes y emisiones se indican en la Tabla 9.6.

Parámetro	Corriente de efluente antes del tratamiento		Emisión después del tratamiento	
	Todas las unidades	50 % inferior de las unidades	Todas las unidades	50 % inferior de las unidades
Etileno (kg/t EO ex reactor)	0,1 – 2			
Metano (kg/t EO ex reactor)	0 – 1			
Etileno + metano (kg/t EO ex reactor)	0,4 – 3	0,4 – 1	0* – 3,1	0* – 0,2
* En el caso de tratamiento por oxidación, las emisiones se consideran cero.				

Tabla 9.6: Ventilación de eliminación de dióxido de carbono antes y después del tratamiento
[CEFIC, 2000 #103]

9.3.2.2 Ventilación de inertes

Los compuestos inertes purgados del circuito de gas forman una corriente grande en el caso del proceso a base de aire, pero de escasa importancia cuando se utiliza el proceso a base de oxígeno. En el proceso a base de oxígeno, la ventilación de inertes consiste principalmente en hidrocarburos. También hay pequeñas cantidades de dicloruro de etileno, que se utiliza en pequeñas cantidades para modificar la reacción de oxidación [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Esta corriente se trata en antorcha o pasa a la red de gas combustible para su combustión. Los contenidos del efluente y de las emisiones se indican en la Tabla 9.7.

	Corriente de efluente antes del tratamiento		Emisión después del tratamiento	
	Todas las unidades	50 % inferior de las unidades	Todas las unidades	50 % inferior de las unidades
Caudal total ventilación (kg/t EO ex reactor)	2,5 – 120			
Contenido de hidrocarburos (% peso)	30 – 80			
Carga de hidrocarburos (kg/t EO ex reactor)	2 – 36	2 – 10	0* – 16	0*
* En el caso de tratamiento por oxidación, las emisiones se consideran cero.				

Tabla 9.7: Ventilación de inertes antes y después del tratamiento [CEFIC, 2000 #103]

9.3.2.3 COV de torres de refrigeración

En algunas plantas, el agua utilizada para absorber EO se enfría en una torre de refrigeración. Dado que esta agua contiene trazas de compuestos orgánicos, el aire de la torre de refrigeración contiene COV (entre 0,015 y 0,6 kg COV/t EO ex-reactor [CEFIC, 2000 #103]). No hay tratamiento directo de la corriente de gas que sale de la torre de refrigeración, y los vapores de la torre de refrigeración se ventilan a la atmósfera. En lugar de eso, las emisiones de COV se reducen mejorando la separación del agua de absorción. La emisión final a la atmósfera es <0,6 kg COV/t EO ex reactor (y con frecuencia inferior a 0,03). No obstante, esta cuantificación de emisiones es difícil, ya que el contenido de COV en la corriente de aire está tan cerca del límite de detección, o incluso por debajo del mismo, y el contenido de compuestos orgánicos en el agua de absorción muestra sólo una pequeña variación desde la entrada hasta la salida de la torre de refrigeración.

9.3.2.4 Gas de escape del lavador

El lavador de agua que recupera EO de las corrientes de proceso tiene una corriente superior de nitrógeno que contiene algo de EO. Esta corriente se ventila a la atmósfera. El rango de cargas de EO para todas las unidades está entre 0,1 y 40 ppm en peso, y el 50 % inferior de las unidades presentan valores entre 0,1 y 3 ppm en peso [CEFIC, 2000 #103].

9.3.2.5 Tanques de almacenaje

Se supone que sólo se producen pérdidas de los tanques de almacenaje debido al desplazamiento durante operaciones de llenado. En ausencia de prevención / eliminación de emisiones específicas, se reporta que el almacenaje y las operaciones de carga generan 2,6 kg de EO/t de producto [Rentz, 1999 #114].

9.3.2.6 Emisiones fugitivas / no canalizadas

En el proceso se producen emisiones fugitivas o no canalizadas de EO y EG, pero son difíciles de cuantificar y no se facilitan datos. Proceden de puntos de emisión no canalizados, ventilaciones de analizadores del reactor y de operaciones de mantenimiento. Las emisiones fugitivas de EO tienden a ser extremadamente bajas, ya que se presta mucha atención a la minimización del riesgo de exposición de los trabajadores. Las emisiones fugitivas para una planta media de óxido de etileno se han estimado en un rango de 148 a 188 kg/día [EC COV Task Force, 1990 #116].

9.3.3 Emisiones al agua

En muchos casos, las corrientes de efluente acuoso son tratadas en instalaciones centrales junto con otras corrientes, y esto hace difícil establecer la contribución real a la emisión global. El CEFIC ha supuesto que, debido a la alta biodegradabilidad de los glicoles, el tratamiento biológico reducirá la carga orgánica en al menos un 90 %.

Efluente de la sección de recuperación de óxido de etileno. En la sección de recuperación de EO hay emisiones de corrientes de glicoles combinados y/o sales. Estas corrientes pueden ser de gran volumen con un bajo contenido orgánico, o de bajo volumen y muy concentradas. Las corrientes de alta concentración se venden como subproducto o se incineran, pero las de baja concentración requieren tratamiento del efluente. La corriente de baja concentración antes del tratamiento puede tener un caudal del orden de 200 - 2300 kg/t EO ex reactor, y un contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) entre 0,3 y 2 % en peso (1 - 20 kg TOC/t EO ex reactor) [CEFIC, 2000 #103]. La corriente se trata preferiblemente mediante una etapa de concentración para producir una fase orgánica concentrada que puede venderse o incinerarse. Alternativamente, la corriente puede mezclarse con otros efluentes y ser tratada biológicamente (con una eficacia mínima esperada del 90 %) antes de su evacuación a un medio receptor.

Efluentes del proceso. Se genera una corriente total de efluente de la planta con del orden de 450 - 1100 kg/t EO ex reactor, que tiene un contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) de 200 - 4000 ppm en peso [CEFIC, 2000 #103]. El contenido específico de TOC está entre 0,1 y 4 kg TOC/t EO ex reactor (para todas las unidades), y de 0,1 - 0,22 kg TOC/t EO ex reactor (para el 50 % inferior de unidades) [CEFIC,

2000 #103]. La corriente se mezcla con otras corrientes y se trata biológicamente (con una eficacia mínima esperada del 90 %). Las emisiones finales pueden contener 0,01 – 0,4 kg TOC/t EO ex reactor (todas las unidades) y 0,01 – 0,022 (para el 50 % inferior de las unidades) [CEFIC, 2000 #103].

Aguas residuales discontinuas. El enjuague del equipo de proceso, por ejemplo antes del mantenimiento, crea una corriente diluida de hidrocarburos. El número de operaciones de limpieza depende en gran medida del régimen de mantenimiento, y la frecuencia de evacuación puede ir desde diez veces al año hasta una vez cada cinco años. Esta corriente se dirige normalmente a una planta central de aguas residuales para su tratamiento biológico.

9.3.4 Subproductos y residuos

Efluente de la sección de recuperación de óxido de etileno. Cualquier corriente con una importante concentración de hidrocarburos puede venderse como subproducto, o incinerarse como residuo. El rango de emisión es del orden de 0,5 - 10 kg/t EO ex reactor, y el contenido típico de hidrocarburos es del 40 % en peso TOC.

Glicoles pesados. La última columna de la separación de glicoles genera una corriente inferior de glicoles pesados (oligómeros) a un ritmo de 2 – 100 kg/t (2 – 5 kg/t para el 50 % inferior de las unidades). La corriente se vende normalmente a clientes, pero puede ser incinerada.

Catalizador consumido. El catalizador de EO pierde su eficacia con el tiempo y se cambia periódicamente (normalmente cada 1 – 4 años). El catalizador es enviado a empresas especializadas para la recuperación del contenido de plata metálica. El soporte inorgánico inerte del catalizador debe ser desechado en vertedero una vez recuperada la plata.

9.3.5 Plantas de ejemplo

Desde la Tabla 9.8 a la Tabla 9.12 hay información sobre plantas específicas de EO/EG dentro de los Estados Miembros. La recopilación de esta información no ha sido coordinada según ningún protocolo paneuropeo, aunque a nivel de algunos Estados Miembros puedan haberse utilizado protocolos. Los datos se presentan en diversidad de formatos y deben considerarse como ejemplos reales del funcionamiento de plantas. Una interpretación precisa de los datos puede requerir información adicional por parte del Estado Miembro en cuestión.

	Planta 7, N° Interno 47	Planta 8, N° Interno B11	Planta 9, N° Interno B4
Capacidad producción	200 kt/año EO	160 kt/año EO	300 kt/año EO
Gas residual	Concentraciones máximas de emisiones como promedios de 1/2 hora: Metano: 250 mg/m ³ . Etileno: 115 mg/m ³ . EG: 30 mg/m ³ . EO: 5 mg/m ³ . Tratamiento catalítico del gas residual (90 %)	Emisiones medidas (promedio 1/2h): Metano: máx. 280 mg/m ³ (0,08 kg/t). Etileno máx. 200 mg/m ³ (0,1 kg/t). EO: máx. 1 mg/m ³	Emisiones medidas (promedio 1/2h): NOx máx. 500 mg/m ³ . CO máx. 100 mg/m ³ . Etileno máx. 11 mg/m ³ . Formaldehído máx. 5 mg/m ³ .
Agua residual		<u>Datos crudos:</u> DQO = 1.2 kg/t EO Cantidad de agua residual: 1,m ³ /t. DQO: 500 – 1500 mg/l	Corriente 1: <u>Datos crudos:</u> DQO 3600 mg/l (1.9 kg/t). <u>Tras tratamiento final:</u> cantidad = 0,53 m ³ /t con DQO < 0,18 kg/t Corriente 2: <u>Datos crudos:</u> DQO 6180 mg/l (2 kg/t). <u>Tras tratamiento final:</u> cantidad =0,32m ³ /h, DQO <0,2 kg/t.
Residuos sólidos		4 kg/t producto (residuos de destilación)	120 tpa de catalizador consumido con componentes de Ag (reciclaje). 0,15 tpa de catalizador consumido con componentes de Pd (reciclaje). 3 tpa de residuos de reacción y destilación (combustión) 3,5 tpa de catalizador consumido (reciclaje químico y físico).
Energía		Aporte de vapor: 3 – 4 t /t producto	<u>Aporte:</u> 3,2 MW energía eléctrica. 20 t/h vapor a 15 bares. 90 t/h vapor a 5 bares. 8 kg/h gas de calefacción

Tabla 9.8: Emisiones de plantas de óxido de etileno en Alemania
[UBA (Alemania), 2000 #91]

Fuente	Tipo	Contaminante	Productor A (250 kt/año) Factor de emisión (kg/tonelada EO)	Productor B (250 kt/año) Factor de emisión (kg/ tonelada producto)
Purificación de EO	Fuente puntual	EO	0,001	0,038
		Etileno	0,3	0,14
		Metano	0,25	1,3
		Total NMCOV	0,3 (excl. metano)	0,18 (excl. metano)
Plata EO	Fugitiva	EO	0,01	0,001
		Etileno	0,003	0,03
		Metano	0,004	0,006
		Total NMCOV	0,03	0,03
Planta EG	Fuente puntual	Etileno	Ninguno	0,006
		Acetaldehído		0,0014
Planta EG	Fugitiva	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Hornos	Gases combustión	NOx	Ninguno	0,11
		CO		
		COV		

Tabla 9.9: Emisiones a la atmósfera en 1998 de plantas de óxido de etileno en Holanda
[InfoMil, 2000 #83]

Fuente	Destino	Contaminante	Factor de emisión (kg/tonelada de producto)
Productor A Planta de EO + EG	Alcantarillado público	glicol	1,7
Productor B Planta de EO	PTAR	TOC	0,05
Productor B Planta EG (agua de proceso separada)	PTAR	TOC	0,2

Tabla 9.10: Emisiones al agua en 1998 de dos plantas de óxido de etileno en Holanda
[InfoMil, 2000 #83]

Contaminante	Concentración efluente (mg/l)	Eficacia de reducción (%)
C. aromáticos	< 0,1 mg/l	> 95 % (valor típico 99 %)
TOC	25 mg / l	60 – 70 %

Nota: Las instalaciones de tratamiento central de aguas residuales tratan efluentes que no son de la planta de EO/EG.

Tabla 9.11: Eficacia de la planta de tratamiento de aguas residuales en una planta holandesa
[InfoMil, 2000 #83]

Fuente (Productor B sólo)	Destino	Tipo de residuo peligroso	Factor de emisión / generación (kg/tonelada de producto)
Reactores de EO	Regeneración externa	Catalizador	0,14
Purificación de glicoles	Materia básica para industria externa	Líquido con glicoles pesados y sales	0,03
Planta de glicoles	C. orgánicos líquidos		0,0002

Tabla 9.12: Producción de subproductos / residuos del Productor B en Holanda
[InfoMil, 2000 #83]

Una planta sueca de EO tiene una capacidad anual de 80000 toneladas. En 1998 se produjeron 66200 toneladas a partir de 53650 toneladas de etileno y 58157 toneladas de oxígeno. La emisión de COV en 1998 fue de 1,6 toneladas, aunque se estima que varias toneladas se perdieron a la atmósfera a través de incidentes y emisiones fugitivas. La emisión de COV equivale a >0,03 kg COV / tonelada de materia prima. Un productor de gas cercano utiliza parte del subproducto de dióxido de carbono, y 16566 toneladas fueron emitidas 1998. La planta de EG tiene una capacidad anual de 22000 toneladas, y en 1998 se produjeron 2273 toneladas. La emisión de glicoles al agua en 1998 fue de 6,0 toneladas, lo que equivale a 2,3 toneladas de TOC [SEPA, 2000 #76].

9.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

Esta sección describe una variedad de principios de diseño que podrían aplicarse a instalaciones nuevas de EO/EG, así como técnicas operativas, de minimización y de tratamiento que pueden mejorar el comportamiento ambiental de instalaciones existentes. También se discuten una serie de factores no técnicos que pueden influir sobre la elección de la MTD en una planta de EO/EG.

9.4.1 Principios de diseño del proceso

9.4.1.1 Proceso de producción de óxido de etileno

La fabricación de EO ha progresado considerablemente desde la vía de proceso original a través la etilenclorhidrina. En los años 30 se desarrolló una ruta de fabricación basada en la oxidación parcial catalítica de etileno, y este proceso de oxidación directa es superior tanto en el aspecto de producción

como del medio ambiente. Todas las plantas de la UE utilizan actualmente el proceso de oxidación directa, bien con aire, bien con oxígeno puro.

El proceso de oxidación con aire tiene un mayor consumo de etileno, una mayor producción de dióxido de carbono y produce mayores cantidades de gas de escape. El proceso con oxígeno requiere oxígeno puro como materia prima, y la fabricación del oxígeno consume energía, pero permite la recuperación de dióxido de carbono puro que puede reutilizarse (ej. para inertización) o venta.

La primera generación de plantas de la UE utilizaba aire, pero muchas de esas plantas ha sido sustituidas o convertidas a plantas que utilizan oxígeno puro como alimentación, que económicamente es más atractivo. Los costes adicionales del consumo de oxígeno puro están más que compensados por la reducción del consumo de etileno y el menor coste de inversión por tonelada de producto.

9.4.1.2 Proceso de producción de etilenglicol

Dado que el proceso de producción de EG está basado en la reacción de hidrólisis de EO, consume un gran exceso de agua que luego es separado y reciclado al paso de hidrólisis de EO. Simultáneamente se producen MEG, DEG y glicoles más pesados, cuyas cantidades relativas dependen del exceso de agua. A mayor cantidad de agua, una mayor proporción de EO produce una menor coproducción de glicoles pesados, pero se requiere más energía para la deshidratación de los glicoles. El punto de economía óptima dependerá de las condiciones locales.

9.4.1.3 Instalaciones de almacenaje

Como precaución de seguridad, el etileno y el oxígeno suelen almacenarse fuera de la unidad de EO/EG, y son alimentados por conducciones a la unidad de proceso. El EO se almacena normalmente en recipientes a presión bajo una capa protectora de nitrógeno, y puede estar refrigerado. El nitrógeno actúa como diluyente para mantener la fase vapor fuera de la zona explosiva. Las ventilaciones de los tanques se envían normalmente a un lavador de agua que asegura una recuperación prácticamente del 100 % del EO. El EG y los glicoles más pesados se almacenan en recipientes atmosféricos, ya que los glicoles tienen una menor presión de vapor y las emisiones a la atmósfera son insignificantes.

9.4.1.4 Instalaciones de carga de EO

Los sistemas de carga de EO en camiones o vagones cisterna están normalmente equipados con sistemas de retorno de vapor con el fin de minimizar la emisión de corrientes de ventilación que contengan EO. Alternativamente, las corrientes de ventilación que contienen EO son sometidas a una técnica de tratamiento apropiada, como lavado con agua, con el fin de evitar la emisión de EO a la atmósfera. Las emisiones de EO durante las operaciones de carga se minimizan purgando adecuadamente las conducciones relevantes y las conexiones de acoplamiento antes de su desconexión. Las ventilaciones de las purgas son tratadas ulteriormente (normalmente mediante lavado con agua) con el fin de recuperar el EO.

El diseño y la operación de las instalaciones de almacenaje y carga de EO tienen por finalidad minimizar el riesgo de explosiones o reacciones accidentales que podrían poner en compromiso la contención de EO, y estas mismas medidas tienen importantes beneficios medioambientales. Un aspecto importante es evitar la entrada de aire, que podría causar una mezcla explosiva con el vapor de EO u otras impurezas que son reactivas con el EO y que podrían catalizar reacciones accidentales con el EO.

9.4.2 Consumo de materias primas

Las principales materias primas utilizadas en el proceso de EO/EG son etileno y oxígeno (puro o en forma de aire). Con mucho, el factor más importante que hace que el consumo de materias primas sea superior al estequiométrico es la selectividad limitada del catalizador de EO. Se han hecho considerables progresos para mejorar el rendimiento de los catalizadores reduciendo las pérdidas de materias primas en más del 50 %, y se siguen haciendo esfuerzos, impulsados principalmente por factores económicos.

La selectividad del catalizador disminuye gradualmente con el tiempo, produciendo un mayor consumo de materias primas por tonelada de EO producida. Conceptualmente, podría conseguirse un menor consumo de materias primas durante la vida útil del catalizador mediante un cambio más frecuente de catalizador. No obstante, los beneficios de una mayor selectividad del catalizador deben sopesarse frente

a factores como el coste de un catalizador nuevo, el coste de instalación del nuevo catalizador, y la pérdida de producción derivada del tiempo muerto durante el cambio de catalizador. Una sustitución más frecuente del catalizador también aumenta la cantidad de catalizador consumido.

Se producen pérdidas menores (al menos en el proceso a base de oxígeno) debido a la necesidad de sangrar compuestos inertes, como argón y etano, del gas reciclado. Existen técnicas para recuperar etileno de la ventilación de inertes (ej. separación con membranas, absorción / desorción), pero la aplicación de estas técnicas puede que no siempre sea viable, por ejemplo debido al pequeño volumen de ventilación afectado o la baja concentración de etileno existente (en plantas a base de aire).

También pueden producirse pérdidas de hidrocarburos de la incineración de corrientes de glicoles pesados (que posiblemente contienen sales). Estas pérdidas pueden minimizarse aumentando al máximo la recuperación de glicoles antes de la incineración (probablemente subcontratada). Otras pérdidas de hidrocarburos, como las que se producen a través del efluente acuoso y las derivadas de las operaciones de limpieza, son relativamente pequeñas en comparación con las otras pérdidas arriba mencionadas.

9.4.3 Consumo de servicios

Electricidad y vapor son los principales servicios utilizados en las plantas de EO/EG, y normalmente representan un porcentaje considerable de los gastos de producción.

La interrelación entre la selectividad del catalizador de EO y el balance de calor significa que, cuando más eficaz es un catalizador, menos vapor se produce en los reactores de EO. El balance de energía de la planta depende asimismo de los tamaños relativos de las secciones de EO y EG. Si la unidad de EO/EG es un exportador neto de vapor, la forma de reutilizar esta energía en el complejo adquiere una importancia fundamental. En cierta medida, la unidad de EO/EG puede jugar el papel de una planta de calderas para el centro de producción, lo que puede dificultar el uso de catalizadores más selectivos que permitirían la exportación de menos exportación.

Los consumos de vapor en la planta central de EO/EG son principalmente debidos a destilaciones, y a veces a turbinas que impulsan los compresores de gas. Los métodos para minimizar el consumo de vapor de la destilación son bien conocidos a la hora de diseñar una nueva unidad. Para columnas de destilación existentes, pueden utilizarse técnicas de cambio de platos y de rellenos, y se suelen aplicar tecnologías con leve impacto sobre el consumo de vapor, principalmente para evitar los atascos de capacidad.

A menos que se utilicen turbinas de vapor, el principal consumidor de electricidad de una unidad de EO/EG es el gas reciclado (proceso con oxígeno) o el compresor de aire (proceso con aire). Pueden aplicarse las formas habituales de reducir el consumo de energía de los compresores (es decir, diseño eficiente, reducción de caídas de presión, particularmente del lecho catalítico mediante el uso de un soporte apropiado). Pueden obtenerse algunas pequeñas mejoras mediante el uso de sellos de gas.

9.4.4 Emisiones a la atmósfera

Casi todas las emisiones orgánicas a la atmósfera de plantas de EO/EG pueden evitarse, reutilizarse, reciclarse o quemarse, de los modos siguientes.

9.4.4.1 Ventilación de dióxido de carbono

Durante la fabricación de EO se produce dióxido de carbono como subproducto, que debe ser eliminado del sistema para evitar su acumulación. El dióxido de carbono se elimina mediante absorción en una solución caliente de carbonato. El dióxido de carbono es separado luego de la solución de carbonato mediante una presión menor y calor. La corriente gaseosa superior del separador de dióxido de carbono es ventilada a la atmósfera tras la condensación parcial del agua (si se requiere). La corriente de ventilación está compuesta principalmente de dióxido de carbono y agua, pero también contiene pequeñas cantidades de etileno y metano.

La corriente de dióxido de carbono puede minimizarse [CEFIC, 2000 #104]:

- Reduciendo la formación de dióxido de carbono mediante el desarrollo de catalizadores de EO.
- Vendiendo el dióxido de carbono como subproducto comercial (sólo cuando existan salidas adecuadas para la corriente tratada).

La corriente de dióxido de carbono puede tratarse [CEFIC, 2000 #104]:

- Recuperando etileno y metano de la solución bruta de carbonato antes de separar el dióxido de carbono. Los "flashers" (calderas de vaporización instantánea) permiten recuperar una cantidad significativa del etileno y metano absorbido de la solución de carbonato antes de la eliminación de dióxido de carbono en el separador. Las corrientes superiores del flasher pueden reciclarse de nuevo al proceso.
- Eliminando etileno y metano de la ventilación de dióxido de carbono. Los oxidadores térmicos o catalíticos representan técnicas para la eliminación de etileno y metano, ya que aseguran una destrucción global de COV de aproximadamente un 90 %. La corriente de ventilación después del tratamiento se envía a la atmósfera o se recupera para su uso ulterior (el cliente de dióxido de carbono puede realizar una purificación adicional de la corriente).

9.4.4.2 Ventilación de inertes

Se toma una purga del gas reciclado para reducir la acumulación de compuestos inertes, que se ventila a la atmósfera tras su tratamiento. En el **proceso a base de oxígeno**, la ventilación se compone principalmente de hidrocarburos (etileno, metano, etc.) y compuestos inertes (principalmente impurezas de nitrógeno y argón presentes en la materia prima de etileno y oxígeno), pero el tipo y contenido exacto depende del compuesto inerte utilizado.

Las técnicas para tratar la corriente de ventilación de inertes incluyen [CEFIC, 2000 #104]:

- El contenido de hidrocarburos de la ventilación de inertes le confieren valor como combustible, y a menudo se utiliza como gas combustible en calderas del centro de producción. En estos casos, las emisiones potenciales más significativas son NO_x y CO, que dependen principalmente de la tecnología de los quemadores (quemadores bajos en NO_x), y control de combustión (sistemas de control avanzado). El uso de la ventilación de inertes como combustible es generalmente MTD.
- Cuando la ventilación de inertes tiene un valor bajo como combustible, la corriente se envía generalmente a un sistema de antorcha común. Las antorchas de suelo tienen mayores eficacias de incineración que las elevadas, pero su capacidad es menor. Las antorchas elevadas tienen la desventaja de ruido y luz visible.

En el **proceso a base de aire**, un gran volumen de nitrógeno entra en el proceso a través de la alimentación de aire. Parte del gas reciclado se envía a un segundo reactor de EO para convertir el etileno presente, y el EO resultante se recupera mediante absorción en agua. Es probable que haya un porcentaje fraccional de etileno en el gas de ventilación, que puede eliminarse por oxidación catalítica. Además de destruir el etileno, se genera calor, que aumenta la energía disponible para recuperación en una turbina de expansión. Los gases restantes (principalmente nitrógeno y dióxido de carbono) se ventilan a la atmósfera.

9.4.4.3 COV de torres de refrigeración abiertas

En las unidades de EO, el EO producido en el reactor se absorbe en agua en un absorbedor o lavador. La solución de EO resultante se separa, se enfría y se vuelve a enviar al absorbedor. El enfriamiento puede realizarse en torres de refrigeración cerradas o abiertas. Las torres de refrigeración abiertas son normalmente más eficaces, especialmente en climas calurosos, pero producen emisiones de trazas de COV y arrastre mecánico de componentes con volatilidad baja. Para unidades existentes, la aplicación de medidas de minimización puede reducir en gran medida las emisiones de COV de sistemas de refrigeración abiertos. Estas técnicas incluyen [CEFIC, 2000 #104]:

- Reducción del contenido de COV de la corriente que emana del fondo del separador de EO:
 - Usando parte de la corriente inferior caliente en intercambiadores de calor o rehervidores de otros procesos como parte de esquemas de integración energética.
 - Mejorando las condiciones operativas y la monitorización del funcionamiento del separador de EO para: asegurar que se separa todo el EO; disponer analizadores de proceso en línea para

comprobar que todo el EO sea separado; y disponer sistemas de protección adecuados para evitar el desprendimiento accidental de EO.

- Minimizando el contenido de compuestos orgánicos en el agua de ciclo a través de medidas que eviten su presencia corriente arriba, y optimizando los sistemas de enfriamiento rápido.
- Cierre de las torres de refrigeración abiertas. Debido a cambios en el balance de agua, la conversión de las torres de refrigeración abiertas en torres cerradas comporta cambios de proceso sustanciales en la unidad de EO y sistemas conectados (ej. recuperación de glicoles). Como consecuencia del cierre de las torres de refrigeración, parte de los COV se envían a otros puntos de emisión para ser tratados de forma separada. El coste del cierre de torres de refrigeración abiertas depende de si se requieren o no enfriadores de agua adicionales (lo cual es más probable en climas más calurosos). Los enfriadores consumen grandes cantidades de energía, requieren un funcionamiento cuidadoso y mucho mantenimiento, por lo que hay que encontrar un equilibrio entre el beneficio medioambiental y el coste económico.

9.4.4.4 COV del lavado de los gases de escape de EO

Los gases de ventilación que contienen EO pueden originarse en diversas fuentes del proceso, como: pasos de vaporización instantánea en la sección de recuperación de EO, analizadores de proceso y válvulas de seguridad. También pueden originarse de actividades asociadas, como el almacenaje de EO o recipientes de almacenaje intermedio, y operaciones de carga / descarga de EO. Aparte del EO, estos gases de ventilación suelen contener compuestos no condensables, como argón, etano, etileno, metano, dióxido de carbono, oxígeno y/o nitrógeno.

Entre las técnicas para minimizar la corriente de EO se incluyen [CEFIC, 2000 #104]:

- La mayoría de las corrientes individuales de ventilación de proceso contienen componentes valiosos (etileno, metano) además de EO. Las corrientes son generalmente enviadas a un lavador que opera a una presión lo más baja posible de modo que todas las ventilaciones de proceso puedan ser enviadas ahí. El EO se recupera mediante absorción en agua, y es reciclado de vuelta al proceso. Las corrientes superior del lavador es comprimida y también reciclada de nuevo al proceso, y no deja ninguna corriente de efluente residual ni emisión a la atmósfera.
- Algunas corrientes de ventilación que contienen EO no contienen otros componentes valiosos (ej. las operaciones de almacenaje y de carga / descarga de EO consisten principalmente en nitrógeno). Estas corrientes son ventiladas normalmente a la atmósfera tras su tratamiento. Entre las técnicas para minimizar estas corrientes se incluyen: Disponer líneas de equilibrado de presión entre tanques de EO, e instalación de sistemas de retorno de vapor durante la carga y descarga de EO.

Entre las técnicas para tratar la corriente de EO se incluyen [CEFIC, 2000 #104]:

- Las corrientes de ventilación de EO que no son atractivas para ser recicladas al proceso son tratadas normalmente mediante lavado con agua. Cuando la configuración de la planta lo permite, el EO recuperado puede ser reciclado al proceso o a un tratamiento biológico, mientras que los compuestos inertes (principalmente nitrógeno) son ventilados a la atmósfera.
- Si no se dispone de sistema de compresor de ventilación para reciclar las ventilaciones consistentes en hidrocarburos no condensables de vuelta al proceso, estas ventilaciones pueden también enviarse a una antorcha o incinerador.

9.4.4.5 Emisiones fugitivas

Además de las fuentes normales como válvulas (de control), bombas y bridas, la planta de EO en sí es un contribuidor potencial a las emisiones fugitivas, dado que hay presentes hidrocarburos orgánicos volátiles en cantidades relativamente grandes a presiones elevadas. Las emisiones de COV consisten principalmente en EO, etileno, y metano (cuando se aplica metano como diluyente en el circuito de gas reciclado).

Debido a su naturaleza tóxica y carcinógena, los valores límite umbrales de EO en aire ambiente son muy bajos (del orden de 1 ppm). Por motivos de salud laboral, la industria ha tomado amplias medidas para evitar las emisiones de EO, incluidas las emisiones fugitivas, o para detectarlas en una etapa temprana de modo que puedan tomarse prontamente medidas correctivas. Además de las técnicas genéricas descritas en 5.3.1.3, las técnicas específicas para minimizar las emisiones fugitivas pueden incluir [CEFIC, 2000 #104] [SEPA, 2000 #76]:

- Uso de sellos dobles o tipo tándem en las bombas encargadas de EO, o uso de bombas herméticas o magnéticas.
- Instalación de sistemas sensibles de detección de EO para monitorización continua de la calidad del aire ambiente (estos sistemas pueden también detectar etileno).
- Aplicación de tiras de metal alrededor de las bridas con un tubo de ventilación que salga del aislamiento que se está monitorizando regularmente en cuanto a emisiones de EO.
- Control del personal de la planta de EO, por si hay exposición al EO (ya que exposición significa emisión).

9.4.4.6 Almacenaje

En la mayoría de instalaciones, los vapores desplazados del llenado de vehículos cisterna y tanques de almacenaje son reciclados al proceso o lavados antes de su incineración o combustión en antorcha. Cuando los vapores se lavan, el efluente líquido del lavador se envía al desorbedor para recuperación de óxido de etileno. Las emisiones de óxido de etileno del almacenaje y carga se supone que son casi nulas si se utiliza alguno de estos sistemas de control. No obstante, un productor reporta 39 te/a de emisiones de óxido de etileno de almacenaje y carga utilizando un lavador cáustico para el control de las emisiones. En teoría, puede conseguirse un nivel cero de emisiones de almacenaje y carga cuando se aplica un sistema de control de almacenaje y carga de reciclaje o lavador más incineración o combustión en antorcha para oxidación con aire, y lavador acuoso para oxidación oxígeno [Rentz, 1999 #114].

Un coste algo anticuado de reducción de COV por incineración catalítica es de 333 \$ canadienses / tonelada de COV (con una eficacia de reducción del 98 %) [EC COV Task Force, 1990 #116].

9.4.5 Emisiones al agua

9.4.5.1 Efluente líquido de la sección de recuperación de EO

Cuando se utiliza agua en la sección de recuperación de EO como absorbente, el EO se hidroliza parcialmente a EG. Con el fin de reducir la acumulación de glicoles, se extrae una corriente de sangrado. Esta corriente es concentrada en compuestos orgánicos, predominantemente monoetilenglicol, dietilenglicol y EG más altos, aunque también contiene pequeñas cantidades de sales orgánicas.

Es posible reducir la formación de glicoles en la sección de recuperación de EO, en cierta medida, modificando las condiciones de temperatura y/o tiempo de residencia del absorbente con EO. La corriente de efluente puede también enviarse a una planta de glicoles (si está disponible) o a una unidad especializada para la recuperación de (la mayor parte de) los glicoles y reciclaje (parcial) del agua al proceso.

La corriente puede tratarse en una unidad de tratamiento biológico, ya que el EO es fácilmente biodegradable en corrientes de aguas residuales. Incluso sin esta biodegradación rápida, el EO se descompone rápidamente por hidrólisis (en condiciones neutras, el EO tiene un periodo de semidescomposición de 8 – 15 días, según la temperatura, y se reduce aún más en condiciones ácidas y alcalinas).

9.4.5.2 Sangrado de agua

El efluente acuoso combinado de toda la planta puede minimizarse mediante técnicas similares a las descritas anteriormente. De nuevo, la corriente puede ser tratada directamente en una unidad de tratamiento biológico.

9.4.6 Residuos sólidos

9.4.6.1 Catalizador consumido

El catalizador de los reactores de EO pierde gradualmente su actividad y selectividad y debe ser sustituido periódicamente. El catalizador consumido consiste básicamente en plata metálica finamente distribuida sobre un soporte sólido (ej. alúmina). El consumo depende mucho del tipo de catalizador utilizado (alta actividad o alta selectividad) y de factores económicos locales (ej. precio del etileno).

Conceptualmente, el consumo de catalizador de EO (en términos de t/t de EO producido) podría minimizarse utilizando el catalizador durante un periodo más largo antes de su sustitución por uno nuevo. No obstante, un catalizador antiguo pierde gradualmente su selectividad, y llega un momento en el que seguir utilizando el catalizador no está justificado. La pérdida de selectividad también comporta un aumento en la producción de dióxido de carbono, que es otro factor ambiental contra el uso prolongado del catalizador. Se espera que continúe la reducción en el consumo del catalizador, ya que el trabajo de desarrollo de catalizadores consigue avances en cuanto a la velocidad de desactivación del catalizador y por lo tanto en la vida útil del catalizador. El catalizador de EO consumido se envía a una empresa externa para la recuperación de la plata. Una vez recuperada la plata, el soporte inerte debe ser desechado.

9.4.6.2 Residuos líquidos de glicoles pesados

Los coproductos en el proceso de fabricación de MEG son, en cantidades decrecientes, dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) y glicoles más pesados. Los productos de los glicoles individuales se recuperan por fraccionamiento subsiguiente. La corriente inferior de la última columna de la unidad de destilación de glicoles contiene los etilenglicoles de mayor punto de ebullición (glicoles pesados). La composición de esta corriente depende del grado de separación de los productos de glicoles de menor punto de ebullición. Los compuestos típicos son trietilenglicol, tetraetilenglicol y etilenglicoles más altos.

La cantidad relativa de glicoles pesados formados en la unidad de glicoles puede influenciarse en cierta medida variando la proporción de agua : EO en la alimentación al reactor de glicoles. Mayores proporciones de agua : EO producen una menor co-producción de glicoles pesados, pero por otra parte se requiere más energía para la deshidratación de los glicoles. Los coproductos DEG y TEG suelen venderse, por lo que una reducción de la cantidad de glicoles pesados no siempre es deseable. Ha habido algunos esfuerzos por suprimir la formación de coproductos utilizando un catalizador en la reacción de glicoles, pero esta nueva tecnología no ha sido todavía aplicada a escala comercial.

La corriente puede ser vendida como tal, o fraccionada para dar glicoles puros comercializables. La MTD es vender esta corriente, o potenciar al máximo la recuperación de glicoles, con el fin de minimizar el volumen a desechar.

9.4.6.3 Residuo líquido de la sección de recuperación de EO

La fracción orgánica concentrada obtenida tras la deshidratación del efluente líquido de la recuperación de EO puede ser destilada para obtener glicoles valiosos y un residuo pesado que contiene sales (para venta o incineración). La corriente puede también venderse sin destilación.

9.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un proceso de LVOC particular se determina considerando los tres niveles de MTD en el siguiente orden de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD Genérica de LVOC; y por último, cualquier MTD Horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de óxido de etileno / etilenglicoles.

9.5.1 Selección de proceso

Proceso de óxido de etileno. La oxidación directa del etileno mediante oxígeno puro es MTD para la producción de EO, debido al menor consumo de etileno y la menor producción de gases de escape. La

conversión de una unidad existente a base de aire en una unidad alimentada con oxígeno puro es una modificación importante que comporta un elevado coste de inversión y que puede no ser MTD.

Proceso de etilenglicol. El proceso está basado en la reacción de hidrólisis del EO. La MTD es optimizar las condiciones de reacción con el fin de potenciar al máximo la producción de glicoles valiosos al tiempo que se reduce el consumo de energía (esencialmente vapor).

9.5.2 Consumo de materias primas y energía

Es difícil derivar cifras de MTD de consumo de energía en plantas de EO/EG, ya que dependen mucho de la capacidad del centro de producción para suministrar (o recuperar) energía, y de la mezcla de productos (relación EO/EG) de la unidad.

El consumo de materias primas y las importaciones / exportaciones de energía dependen principalmente de la selectividad del catalizador de EO. Una mayor selectividad del catalizador producirá un menor consumo de energía, pero también en mayores importaciones de energía (o menores exportaciones, según los tamaños relativos de las secciones de EO y EG de la planta), ya que podrá recuperarse menos energía de la combustión de etileno. No obstante, los beneficios que se derivan de un menor consumo de materias primas compensan las desventajas de un aumento de las importaciones de energía. Esto significa que conseguir el mínimo de importación de energía (o el máximo de exportación de energía) puede no ser MTD.

Es MTD maximizar la selectividad del proceso aplicando catalizadores de oxidación eficaces y optimizando los parámetros de proceso dentro de las limitaciones impuestas por el diseño de la planta, la economía y las condiciones locales, y/o la posibilidad de encontrar una salida comercial para el producto de dióxido de carbono.

Es MTD optimizar la integración calórica interna entre las unidades de producción de EO y EG, y externamente entre el complejo de EO/EG y las instalaciones circundantes.

9.5.3 Diseño de la planta

Las propiedades químicas del EO implican que hay diversas técnicas recomendadas en la industria para prevenir la pérdida de contención y con ello la exposición de los trabajadores al EO. La aplicación de estas técnicas produce al mismo tiempo una emisión mínima de EO al medio ambiente, y es también MTD para proteger el medio ambiente.

La MTD para las corrientes de ventilación del funcionamiento normal que contienen compuestos orgánicos es su conexión a un sistema de recuperación (ej. red de gas combustible, atorcha, lavador) para conseguir una emisión de $<5 \text{ mg EO/Nm}^3$. Una conexión de este tipo no es apropiada para ventilaciones de alivio de emergencia que, debido a su gran caudal, sobrecargarían el equipo de control de contaminación.

Además de las MTD genéricas descritas en la Sección 6.3, la MTD para la prevención de las emisiones fugitivas de la producción de EO/EG, hay que considerar particularmente los siguientes componentes:

- Sistemas de sellado de alta integridad para bombas, compresores y válvulas.
- Selección de los tipos adecuados de juntas tóricas y materiales de junta.
- Reducción de las conexiones con bridas todo cuanto sea practicable.

La MTD para el agua de absorción pobre en EO (agua exenta de EO de la fondo del separador de EO) es su refrigeración indirecta. En casos en los que la refrigeración se realice en torres de refrigeración abiertas, la MTD es reducir la emisión de COV por medios como la minimización del contenido orgánico del agua de absorción pobre en EO.

Para MTD relativas a instalaciones de almacenaje y carga, se hace referencia a la Sección 6.3. Para almacenaje y carga de EO/EG, debe prestarse especial atención a diseños que:

- Eviten la entrada de aire o impurezas que reaccionen peligrosamente con el EO.
- Eviten fugas y la contaminación del suelo / agua causada por las fugas.

- Incluyan un sistema de retorno de vapor en la carga de EO en camiones o vagones cisterna, con el fin de minimizar las corrientes gaseosas que requieren tratamiento adicional, por ejemplo en un lavador de agua.

9.5.4 Emisiones al aire

Ventilación de dióxido de carbono

La MTD para la ventilación de dióxido de carbono es la minimización de la generación de dióxido de carbono, metano y etileno mediante:

- Minimización de la generación de dióxido de carbono en el paso de reacción aplicando un catalizador de oxidación más eficaz.
- Eliminación del metano y el etileno de la solución bruta de carbonato, antes de enviar esta solución al separador de dióxido de carbono.
- Eliminación del metano y del etileno de la ventilación de dióxido de carbono mediante una unidad de oxidación térmica o catalítica.

Cuando sea posible, es también MTD recuperar el dióxido de carbono para su venta como producto.

Ventilación de inertes

La MTD para la ventilación de compuestos inertes en el **proceso con oxígeno** es su transferencia a un sistema de gas combustible para recuperación de energía, por ejemplo en una planta de calderas. En instalaciones donde haya un exceso de energía y no haya salida para reutilización de energía, la MTD para la ventilación de inertes puede ser su combustión en antorcha. En condiciones óptimas, los sistemas de gas combustible o de antorcha pueden reducir normalmente los niveles de emisiones de EO a $< 1 \text{ mg EO/Nm}^3$ (como media horaria).

La MTD para el exceso de inertes que sale de la recuperación de EO en el proceso con aire es su transferencia a un segundo reactor de oxidación (para convertir la mayor parte del etileno residual a EO) seguido de un segundo absorbedor (que recoja el EO como solución acuosa) y dejar una ventilación de inertes para su emisión a la atmósfera.

Gases de ventilaciones que contengan EO

La MTD para gases de ventilaciones que contengan EO es:

- Para corrientes de ventilación con un bajo contenido en metano y etileno – lavado con agua con emisión ulterior de las corrientes superiores del lavador a la atmósfera. El nivel de emisión de lavadores asociado con las MTD (como media horaria) es $< 5 \text{ mg EO/Nm}^3$.
- Para corrientes de ventilación con un contenido notable de metano y etileno lavado con agua con compresión ulterior de las corrientes superiores del lavador para su reciclaje al proceso. El uso de la técnica de compresión y reciclaje (que no tiene emisiones a la atmósfera) debe justificarse caso por caso mediante un análisis de costes y beneficios.
- Técnicas de minimización como sistemas de equilibrado de presión y retorno de vapor en almacenaje y carga.

La MTD para otras pequeñas corrientes de ventilación que ocurren en algunas plantas es su envío a un sistema de gas combustible o a un sistema de antorcha común para la destrucción total de los compuestos orgánicos.

La MTD para emisiones fugitivas es concomitante con la reducción de la exposición de los operarios al EO. Esto se demuestra observando los límites umbrales en aire ambiente de menos de 1 ppm EO ($1,8 \text{ mg/Nm}^3$) para una exposición de 8 horas / día. Las medidas para minimizar las emisiones fugitivas se cubren genéricamente en la Sección 6.3.

9.5.5 Emisiones al agua

La MTD es conectar las siguientes corrientes de efluentes acuosos contaminados a una planta de tratamiento:

- Sangrado de agua (de toda la unidad de EO/EG).

- Enjuagues de sellos de agua de bombas, si no se reciclan al proceso.
- Agua de limpieza de operaciones de mantenimiento.

La MTD para reducir el caudal y/o el contenido orgánico del sangrado de agua puede ser la concentración de las corrientes contribuyentes parciales, con recuperación de una corriente de compuestos orgánicos pesados (para su venta o incineración).

La MTD para las corrientes de efluentes contaminados es su transferencia a una planta de tratamiento biológico especializada, central o externa, para aprovechar la elevada biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos (principalmente glicoles). La aplicación de las MTD permite alcanzar un nivel de emisiones de 10 – 15g de TOC/t EO ex reactor (suponiendo un índice de destrucción de compuestos orgánicos del 90 %).

9.5.6 Subproductos y residuos

Proceso de óxido de etileno. La MTD es la minimización de subproductos mediante la optimización de las condiciones de la reacción de oxidación. La MTD para el dióxido de carbono subproducto del proceso de producción de EO es la minimización de su formación mediante el uso de catalizadores más eficaces, o su venta o reutilización (tras su purificación), según las condiciones locales. La MTD para el otro subproducto principal (etilenglicol) es su recuperación o venta.

La MTD para el catalizador de EO consumido es la optimización de la vida del catalizador y luego la recuperación del contenido de plata para dejar un soporte inerte que debe desecharse de forma apropiada (ej. en vertedero).

Proceso de etilenglicoles. La MTD para los subproductos de glicoles pesados es la minimización de su formación optimizando las condiciones de hidrólisis (ej. exceso de agua) o su recuperación / venta.

9.6 Tecnologías emergentes

La única técnica emergente identificada por el ejercicio de intercambio de información es que el tratamiento con membranas de aguas residuales ha sido ensayado [SEPA, 2000 #76].

10 PROCESO ILUSTRATIVO: FORMALDEHÍDO

10.1 Información general

Propiedades. El formaldehído se encuentra en la naturaleza, y es un producto intermedio esencial en el metabolismo de las células de los mamíferos. Es emitido a la atmósfera a consecuencia de la combustión y descomposición de materias orgánicas. El formaldehído gas es un fuerte irritante de los ojos, la nariz y las membranas mucosas en concentraciones muy bajas. Por consiguiente, se han desarrollado prácticas operativas para limitar la exposición laboral de los operarios. El formaldehído es tóxico y un posible cancerígeno a concentraciones elevadas, pero su fuerte efecto irritante significa que la exposición humana a altas concentraciones es auto-restrictiva. El formaldehído tiene un riesgo moderado de incendio y es explosivo en aire en un rango de 7 - 72 %v/v [Ullmann, 1998 #80]. El formaldehído es soluble en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos.

Usos. El formaldehído (CH_2O) es un importante compuesto químico de base y se utiliza ampliamente para la fabricación de numerosos productos, bien polímeros 100 % de formaldehído, bien productos de reacción con otros compuestos químicos. El formaldehído se utiliza para producir [CEFIC, 2000 #81]:

- Una enorme variedad de resinas de la reacción de formaldehído con fenol, urea, melamina, alcohol furfurílico o resorcinol. Los productos de resinas se utilizan como adhesivos, agentes aglomerantes, colas, pinturas, recubrimientos, aislantes y sellantes.
- El formaldehído es una de las materias primas usadas en la producción de MDI (metildiisocianato), que se utiliza para producir poliuretanos (para espumas, piel sintética y plásticos técnicos).
- El polioximetileno es un polímero 100 % de formaldehído que se emplea como plástico técnico (ej. para fijaciones de esquís, ruedas dentadas, artículos de cocina).
- Las pinturas y recubrimientos solubles en agua utilizan polioles de formaldehído.
- En la industria aeronáutica se usan líquidos hidráulicos y lubricantes basados en ésteres de poliol.
- Hay productos farmacéuticos y alimentarios que utilizan productos intermedios de formaldehído (ej. provitamina B3).
- Agentes quelantes como EDTA y NTA se utilizan en productos agrícolas, detergentes, jabones, limpiadores, industria alimentaria, minería, recubrimiento de metales, pasta y papel, e industria textil.

Capacidad de producción. La capacidad de producción europea total de formaldehído es de 3100 kt/año (Tabla 10.1). Esto se compara con una capacidad de producción en Norteamérica de 2000 kt/año y de 1800 kt/año en Extremo Oriente. En 1998, los países de la UE produjeron 2500 kt (es decir, un 83 % de su capacidad). La producción europea ha crecido a un 3 % anual durante los últimos diez años, y se espera que crezca un 2 % ulterior en los próximos años [CEFIC, 2000 #81].

País	Nº de unidades industriales	Capacidad de producción (kt/año de producto 100 %)
Alemania	11	1030
Austria	1	110 ⁽¹⁾
Bélgica	6	160
Dinamarca	1	40
España	7	240
Finlandia	2	60
Francia	5	140
Grecia	1	< 10
Holanda	6	325
Italia	14	510
Portugal	3	50
Reino Unido	8	200
Suecia	3	150
Total UE	68	3020
Noruega	2	70
Suiza	1	< 10
Total Europa Occidental	71	3100

1. Austria reporta que la planta tiene ahora una capacidad anual 91 kilotoneladas.

Tabla 10.1: Capacidad de producción europea de formaldehído
[CEFIC, 2000 #81]

Economía. Los costes de producción del formaldehído dependen del tamaño y de la localización de la planta, y de si está integrada en un complejo de producción química. Los costes de inversión dependen del tamaño de la planta y de la elección de la tecnología. Los costes de energía son generalmente bajos, ya que el proceso exotérmico produce vapor para exportación y sólo hay el coste del consumo de electricidad. El coste de la producción de formaldehído está dominado por el precio de la materia prima de metanol, por lo que los precios de ambos compuestos químicos están estrechamente vinculados. Los precios del metanol están en función de factores de la demanda, como el consumo de MTBE en la gasolina, y la capacidad de suministro internacional. En 1995, un desequilibrio global entre oferta y demanda provocó el aumento de los precios europeos del metanol (Tabla 10.2). Los precios del metanol no siguen necesariamente el ciclo comercial petroquímico, por lo que la economía del proceso de formaldehído muestra una cierta independencia del sector petroquímico.

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
1º Trimestre	210	290	225	200	285	815	225	288	330
2º Trimestre	210	350	215	190	320	270	225	344	250
3º Trimestre	210	285	170	190	440	250	225	330	205
4º Trimestre	235	240	170	220	675	225	247	330	195
Media	216	291	195	200	430	390	231	323	245

Tabla 10.2: Precios de contratación de metanol en Europa Noroccidental (DM/t)

Fuente: Platts en [CEFIC, 2000 #81]

Se ha estimado [Environment Agency (E&W), 1998 #1] que, en 1997, una planta típica de Europa Occidental con una producción de 50 kt/año de formaldehído al 37 % tenía un coste de inversión de 11M£. Con costes variables de 38£/tonelada (el coste del metanol menos un pequeño crédito por vapor) y costes fijos de 20£/tonelada, el coste al contado de producción estaba alrededor de 60£ por tonelada. Un margen típico de coste al contado del formaldehído es de unas 20-35£ por tonelada (de solución al 37 %). Gran parte del consumo de formaldehído tiene lugar en unidades integradas corriente abajo o con contratos a largo plazo, por lo que los precios de transferencia dependen de la negociación en todas las circunstancias. Los compradores de formaldehído a gran escala suelen acordar una fórmula de precios que tiene en cuenta el precio del metanol.

El CEFIC ha estimado [CEFIC, 2000 #81] que si una planta de formaldehído de tamaño medio da empleo directamente a 10 – 20 personas, las 70 plantas europeas representan unos 1000 empleados. A esto hay que agregar el personal indirecto necesario para administración, mantenimiento y soporte técnico.

10.2 Procesos y técnicas aplicados

Históricamente, propano, butano, etileno, propileno, butileno y éteres han sido utilizados como materias de partida para la fabricación de formaldehído, pero en la actualidad no se utiliza ninguno de ellos [Wells, 1991 #60]. Hoy, el formaldehído se produce a partir de metanol, por oxidación catalítica en defecto de aire ("proceso de plata") o en exceso de aire ("proceso de óxido"). Hay otras opciones para diseñar el proceso de plata para una conversión total o parcial del metanol. La producción europea de formaldehído está dividida más o menos a partes iguales entre las vías de plata y de óxido.

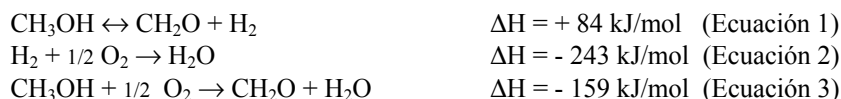
El metanol es la materia prima principal para ambas vías de proceso, y se produce in situ o se importa (por barco, barcaza, vagón o camión cisterna). Debido a su inflamabilidad, el metanol se almacena en tanques a presión atmosférica bajo una capa de aire o nitrógeno. Las únicas otras materias primas auxiliares son:

- Aire, utilizado para oxidar el metanol (en ambos procesos).
- Agua de proceso desmineralizada para absorber el formaldehído (sale con el producto comercial) y para generar vapor.
- Opcionalmente, se inyectan muy pequeñas cantidades de hidróxido sódico en el paso de absorción del proceso de óxido, que salen con el producto comercial.

El formaldehído se ofrece comercialmente como solución acuosa al 37 – 50 % ("formalina"). Las distintas concentraciones de formaldehído producto se almacenan en tanques a presión atmosférica.

10.2.1 Proceso de plata (con conversión total de metanol)

El proceso de plata es una deshidrogenación oxidativa del metanol con aire, sobre un catalizador cristalino de plata. En el paso inicial, el metanol es deshidrogenado (Ecuación 1) y hay una combustión secundaria de hidrógeno (Ecuación 2), que tiene como resultado la reacción global que se muestra en la Ecuación 3.



El proceso para la conversión total de metanol consiste en cuatro operaciones unitarias principales, a saber: vaporización de metanol, conversión catalítica del metanol a formaldehído, absorción del formaldehído y control de emisiones (como se muestra en la Figura 10.1).

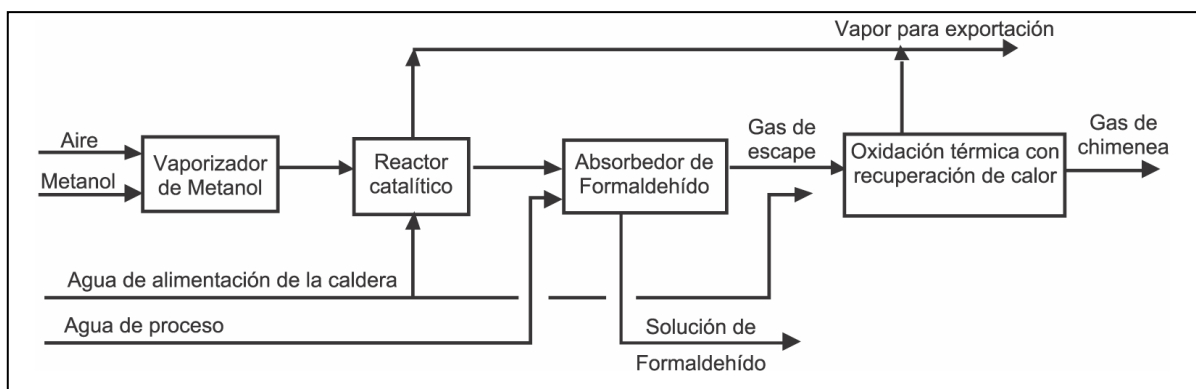


Figura 10.1: Esquema del proceso de plata
[CEFIC, 2000 #82]

10.2.1.1 Vaporización de metanol

El metanol se alimenta al fondo de una columna de vaporización y se diluye, formando una mezcla de metanol / agua. La mezcla de metanol / agua se calienta y pasa a la parte superior de la columna de vaporización junto con agua del lavado de la parte superior de la columna de absorción. El calor requerido para evaporar la mezcla de metanol / agua es suministrado por intercambiadores de calor vinculados al sistema de absorción y conversión catalítica. Globalmente, la alimentación a la columna de vaporización es de aproximadamente un 40 % de agua y un 60 % de metanol.

Por el fondo de la columna de vaporización entra aire de proceso fresco, que pasa a contracorriente de la mezcla descendentes de metanol / agua. Se forma una mezcla gaseosa de metanol en aire por efecto de separación y vaporización. La mezcla gaseosa rica en metanol contiene suficiente metanol, nitrógeno y agua para estar de forma segura por encima del límite superior de explosión. Tras pasar por un desnebulizador, la mezcla gaseosa se sobrecalienta con vapor con el fin de evitar toda condensación parcial sobre el lecho de catalizador de plata.

10.2.1.2 Conversión catalítica de metanol

El reactor catalítico contiene un lecho de catalizador de plata con capas de cristales de plata de un determinado rango de tamaños de partícula, sobre un soporte perforado. La vida útil del catalizador, que normalmente es de 3 a 9 meses, está influenciada por una serie de condiciones operativas. El catalizador consumido puede ser completamente reciclado. Inmediatamente debajo del lecho del catalizador hay una caldera de agua que produce vapor y que simultáneamente enfría los gases de reacción calientes a una temperatura correspondiente a la del vapor presurizado. Un refrigerador de gas adicional reduce rápidamente la temperatura del gas de reacción hasta unos 85 °C.

Con el fin de minimizar la sobreoxidación del metanol y la descomposición del formaldehído a monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, el tiempo de residencia es muy corto ($<0,1$ segundos). La reacción ocurre a una presión ligeramente elevada y temperaturas de $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se inyecta agua para regular la temperatura de reacción y alargar la vida del catalizador. Las plantas que producen mayores concentraciones de formaldehído no pueden inyectar agua para regular la temperatura debido a la dilución del producto final, por lo que la temperatura se regula mediante la relación de aire / metanol. También se forman trazas de formiato de metilo y ácido fórmico, pero las reacciones secundarias se minimizan mediante el uso de enfriamientos rápidos. El proceso opera por encima del límite superior de explosión (en contraste con el proceso de óxido). El rendimiento de formaldehído es del orden del 87 - 90 % en moles, y depende de la temperatura. La conversión del metanol y la selectividad del formaldehído se optimizan mediante la selección y control cuidadoso de la temperatura, catalizador, relación de metanol / oxígeno, adición de agua y enfriamiento del gas de reacción.

10.2.1.3 Absorción de formaldehído

El gas de reacción enfriado entra en una columna de absorción rellena de múltiples etapas, y entra en contacto a contracorriente con soluciones acuosas de formaldehído cuyas concentraciones disminuyen de una etapa a otra. El exceso de calor del primer circuito de absorción se utiliza a menudo para precalentar la alimentación de metanol y agua de la columna de evaporación de metanol en un intercambiador de calor recuperativo. En la etapa de absorción fina, el gas se lava a contracorriente con agua desmineralizada. La concentración en la primera etapa de absorción puede controlarse a una concentración de 40 – 60 % p/p de formaldehído, según lo requerido por la especificación del producto final. El formaldehído producto contiene hasta un 1,5 % p/p de metanol, que actúa como estabilizante para prevenir la polimerización.

10.2.1.4 Control de emisiones

El gas de escape de reacción contiene alrededor de un 18 – 23 % de hidrógeno y tiene un valor calorífico que lo hace adecuado para incineración térmica con recuperación de energía, en un oxidador térmico específico, un motor a gas (con producción de electricidad) o una caldera convencional (ver 10.4.5.1).

10.2.2 Proceso de plata (con conversión parcial de metanol)

El proceso de plata puede también operarse para dar una conversión parcial (alrededor del 80 %) del metanol, con sólo pequeñas cantidades de agua (Figura 10.2). La reacción sobre el catalizador de plata tiene lugar a una temperatura ligeramente inferior de $590\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero nuevamente con el metanol considerablemente por encima del límite superior de explosión. La principal diferencia es que la solución de proceso del absorbedor contiene un exceso de metanol y se alimenta a una columna de destilación al vacío en la que el metanol se separa y se recicla al vaporizador. En el fondo de la columna de destilación se obtiene un producto con un 62 % de formaldehído y hasta un 1,5 % de metanol. El gas de escape del proceso se combustiona para generar vapor (alrededor de 1,5 t de vapor / t de formaldehído) en un incinerador específico o en una planta de energía.

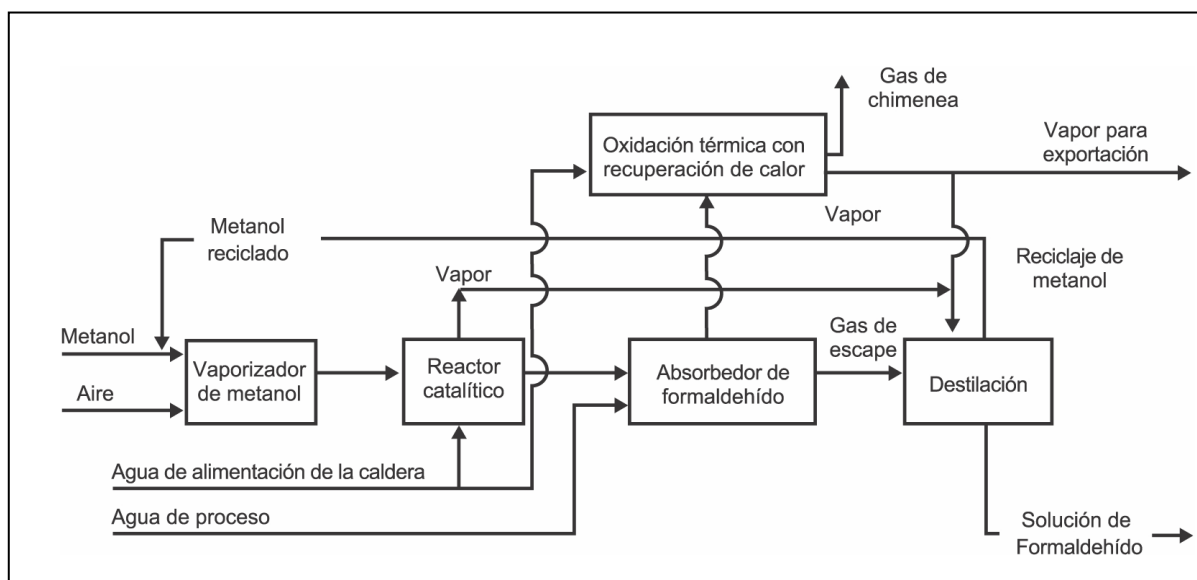
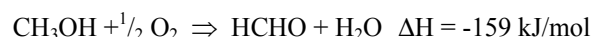


Figura 10.2: Esquema de la conversión parcial del metanol en el proceso de plata
[CEFIC, 2000 #82]

10.2.3 Proceso de óxido

En el proceso de óxido ("Formox"), la formación de formaldehído se realiza mediante la oxidación directa de metanol con exceso de aire sobre un catalizador de óxido metálico, según la ecuación:



El proceso produce un alto rendimiento de formaldehído en un solo paso, y también una conversión de metanol por encima del 99 % en moles, lo que hace innecesaria la recuperación de metanol del producto final. El rendimiento real de formaldehído es del orden del 91 – 94 % en moles del teórico. El proceso puede dividirse en cuatro operaciones unitarias (como se muestra en la Figura 10.3): vaporización de metanol, conversión catalítica de metanol a formaldehído, absorción de formaldehído, e incineración catalítica de emisiones.

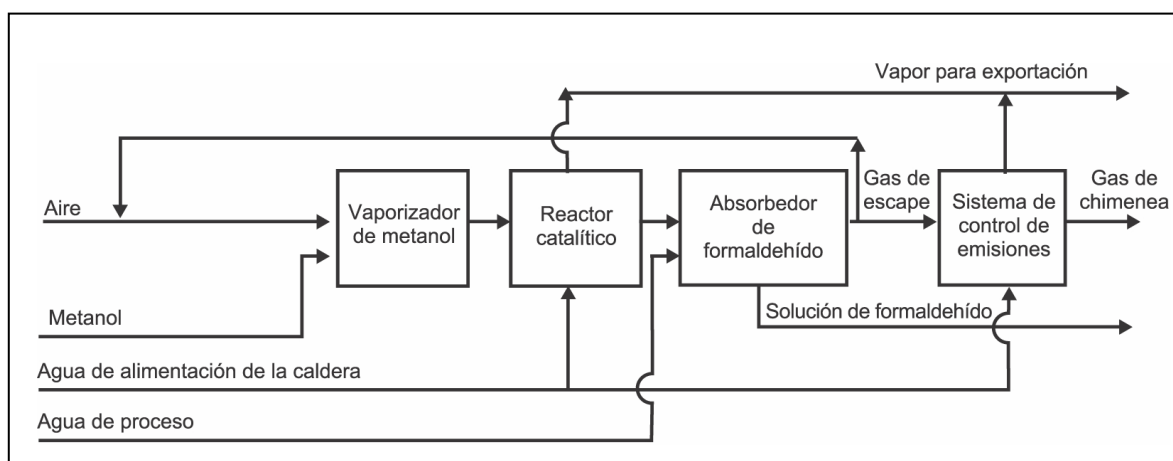


Figura 10.3: Esquema del proceso de óxido
[CEFIC, 2000 #82]

10.2.3.1 Vaporización de metanol

Se mezcla aire fresco con gas reciclado de la torre de absorción y se alimenta al vaporizador / precalentador. Se vaporiza instantáneamente ("flash") metanol puro a la corriente de gas, con gran

frecuencia usando calor generado en el proceso. La relación metanol-aire se controla para mantener una alimentación segura y precisa de la atmósfera de oxidación deseada. Es posible un alto contenido de metanol, ya que el gas reciclado contiene mucho nitrógeno, lo que asegura una atmósfera con exceso de aire y por debajo del límite inferior de explosión (en contraste con el proceso de plata, que se hace operar por encima del límite superior de explosión).

10.2.3.2 Conversión catalítica de metanol a formaldehído

La oxidación de metanol es una reacción exotérmica que tiene lugar sobre un catalizador de óxido sólido a presión atmosférica y 300 - 400 °C. El catalizador es una mezcla íntima de molibdato férrico y trióxido de molibdeno, pero su comportamiento puede mejorarse con pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos. Los promotores de óxido de cromo ya no se emplean en Europa para la mejora de catalizadores, debido a su naturaleza cancerígena. El catalizador es regenerado simultáneamente con oxígeno atmosférico y tiene una vida útil típica de 10 - 18 meses.

La mezcla de gas que entra en los tubos del reactor es precalentada por un líquido de transferencia de calor (HTF). El sistema de HTF puede ser una sal fundida o un HTF en ebullición (en cuyo caso el sistema funciona como un termosifón a través del cuerpo del reactor / generador de vapor y no hay necesidad de circulación forzada). Para promover una buena transferencia de calor, la parte superior (y a veces la parte inferior) de los tubos se cargan con anillos inertes. El HTF llena el cuerpo del reactor y extrae el calor de reacción. Antes de que el gas de reacción entre en la torre de absorción, el gas es sometido a intercambio de calor para reducir la temperatura del gas de entrada al absorbedor y producir vapor.

10.2.3.3 Absorción de formaldehído

El gas de reacción enfriado entra en el fondo de una columna de absorción que consiste en distintas secciones para obtener la máxima eficacia de absorción. El agua de proceso se alimenta a la parte superior del absorbedor y fluye a contracorriente de la corriente de gas a un caudal que depende de la concentración deseada de formaldehído del producto final. El calor de absorción se elimina mediante refrigeración interna y externa. Parte del calor se utiliza en el proceso con el fin de optimizar el aprovechamiento de energía en la planta.

Según la aplicación, se producen soluciones de formaldehído de un 37 – 60 % p/p. Dado que la conversión de metanol es muy eficaz, los niveles de metanol en el formaldehído producto pueden ser de tan solo 0,2- 0,3 % p/p. Al igual que en todos los procesos de formaldehído, el contenido de metanol puede reducirse ulteriormente mediante destilación (con reciclaje del metanol al reactor).

El gas de escape del absorbedor contiene trazas de metanol sin reaccionar, monóxido de carbono, éter dimetílico y formaldehído. Parte de la corriente de gas de escape es reciclada al proceso, y el resto se envía a un incinerador catalítico.

10.2.3.4 Incineración catalítica de emisiones

El gas de escape del absorbedor no es directamente combustible en un incinerador, ya que el proceso de óxido es una reacción de oxidación completa y los gases residuales tienen una baja concentración de compuestos orgánicos. El gas de escape se oxida por lo tanto sobre un lecho catalítico con catalizador de metal noble. La reacción exotérmica puede producir vapor en un incinerador de vapor integrado, y también precalienta el gas de escape del absorbedor antes de que entre en el incinerador (ver 10.4.5.1). La rentabilidad de producir vapor se estudia caso por caso.

10.3 Niveles de consumos y emisiones

10.3.1 Materias primas y energía

Todas las vías de proceso de formaldehído son productores netos de vapor debido a la reacción exotérmica. Hay una fuerte relación entre el consumo de metanol y el índice de producción de vapor. Las principales pérdidas de metanol son de reacciones de sobreoxidación (que producen monóxido y dióxido de carbono), pero estas reacciones son bastante más exotérmicas que la reacción que produce formaldehído. Por consiguiente, cuando se combustiona más metanol a monóxido o dióxido de carbono, se genera más calor y se produce más vapor, pero el rendimiento de metanol es más bajo [CEFIC, 2000 #87]. Esta alternativa se muestra en la Tabla 10.3 para la producción de 1 tonelada de 100 % formaldehído por distintas vías.

	Proceso de plata – Conversión total de metanol	Proceso de plata – Conversión parcial de metanol	Proceso de óxido
Rendimiento de metanol (%)	87 - 90	87 - 90	91 - 94
Consumo de metanol (kg / tonelada formaldehído 100 %)	1185 - 1226	1185 - 1226	1135 - 1170
Exportación neta de vapor (toneladas / t. formaldehído 100 %)	2,6 ⁽¹⁾	0,4	2,0
Consumo de electricidad (incl. combustión del gas de escape) (kWh / tonelada formaldehído 100 %)	100	100	200 - 225

Nota 1: Aproximadamente el 45 % de esta cifra es debido a la combustión del gas de escape

Tabla 10.3: Alternativa entre rendimiento, exportación de vapor y consumo de electricidad [CEFIC, 2000 #87]

El proceso de plata consume típicamente más metanol que el proceso de óxido. La importancia de esta diferencia dependerá del precio del metanol y es compensada parcialmente por el mayor volumen de producción de vapor. Por lo que respecta al consumo de energía, el proceso de plata tiene un consumo moderado de electricidad, ya que el proceso opera a una presión cercana a la atmosférica y los pequeños volúmenes de gas permiten el uso de ventiladores más pequeños. El consumo de electricidad en el proceso de óxido es mayor, ya que el gas de proceso está limpio de metanol y el contenido de aire del gas circulante es mayor, lo que produce mayores volúmenes de gas.

10.3.2 Emisiones a la atmósfera

En el **proceso de plata**, la fuente principal de emisiones del proceso de formaldehído es la purga de gases del absorbedor secundario. El fraccionador de producto (columna de destilación) es otra posible fuente de emisión de formaldehído, pero la mayoría de productores alimentan los gases del fraccionador al absorbedor antes de su ventilación. También se producen emisiones de formaldehído durante el arranque de la planta, pero los arranques se minimizan, ya que las plantas de formaldehído funcionan normalmente de forma continua en condiciones de diseño para conseguir los mayores rendimientos. Esto reduce los costes de paradas / arranques y minimiza la concentración de ácido fórmico en los tanques de almacenaje de formaldehído. Se utilizan varios procedimientos de arranque, pero los gases de reacción se envían a la columna de absorción. La velocidad de alimentación al reactor varía a medida que procede el arranque. Inicialmente, el reactor produce principalmente CO y vapor de agua pero, al aumentar la temperatura, el rendimiento del formaldehído aumenta, aumentando la cantidad de formaldehído en el gas de ventilación [Rentz, 1999 #114].

El **proceso de óxido** opera por debajo del límite explosivo del metanol, con un exceso de aire que produce condiciones estables en el reactor durante el arranque, por lo que no es necesario ventilar, ya que no hay emisiones intermitentes de arranque. Las emisiones de proceso de formaldehído se derivan de los gases de ventilación del absorbedor de producto. La composición y los caudales de las emisiones se ven

afectadas por el porcentaje de gas reciclado del absorbedor. Reciclando una parte del gas de ventilación exento de oxígeno, puede reducirse la concentración de oxígeno en la mezcla de alimentación del reactor, posibilitando el aumento de la concentración de metanol sin formar una mezcla explosiva. Esto reduce el volumen de gases de reacción y reduce con ello el índice de emisión de formaldehído del absorbedor [Rentz, 1999 #114].

Tanto para el proceso de plata como el de óxido, el gas de escape de la columna de absorción de formaldehído es la única corriente de gas residual continua. Su composición antes y después del tratamiento (térmico o catalítico) se indica en la Tabla 10.4 .

		Proceso de plata	Proceso de óxido
Antes del tratamiento	Volumen de gas (Nm ³ /t 100 % formaldehído)	1500 - 1700	2300 - 2400
	Nitrógeno + argón (% v/v)	65 - 75	91 - 93 %
	Hidrógeno (% v/v)	18 - 23	-
	Oxígeno (% v/v),	-	5 - 7
	Dióxido de carbono (% v/v)	4	-
	Formaldehído	0,04 – 1,6 kg/t formaldehído	150 – 700 mg/Nm ³ (9 % de todos los COV)
	Metanol (kg/t formaldehído)	6 - 8	500 – 2000 (18 % de todos los COV)
	Monóxido de carbono	10 - 14 kg/t formaldehído	10 – 20000 ⁽¹⁾ mg/Nm ³
	Éter dimetilico (DME)		6 – 10000 (73 % de todos los COV)
	Otros componentes	Agua, formato de metilo	Dióxido de carbono
Después del tratamiento (2)	Volumen de gas (base Nm ³ de gas seco /t formaldehído 100 %)	2200	2300 - 2400
	CO (mg/Nm ³)	50 - 150	20 - 50
	CO (kg / t formaldehído 100 %)	0.1 - 0.3	0,05 a 0,1
	NOx (como NO ₂)	150 - 200 mg /Nm ³ 0,3 – 0,45 kg / t formaldehído 100 %	Virtualmente nada (máx. 50 mg/m ³)
	Formaldehído		0,0004 kg/t producto. 0,15 mg/m ³ (valor límite TA Luft <5 mg/Nm ³)
	Éter dimetilico (DME)		<50 mg/Nm ³
	Metanol		<15 mg/Nm ³
	COV como carbono total		0,6 mg/m ³ 0,0016 kg/t producto
	Polvo		0,2 mg/m ³ , 0,0005 kg/t
General: Los datos del CEFIC no indican condiciones de referencia para concentraciones de gas, pero se supone que son para gas seco a temperatura y presión normales. Se desconocen los intervalos de muestreo y la concentración de oxígeno tras la oxidación.			
(1) Un elevado contenido de CO puede ser una indicación de envenenamiento del catalizador. Aunque la cifra es extrema, el sistema de control de emisiones (ej. incinerador) puede tener que afrontar este tipo de valor.			
(2) El tratamiento es térmico en el caso del proceso de plata, y catalítico en el caso del proceso de óxido.			

Tabla 10.4: Corrientes de aire residual antes y después del tratamiento

[CEFIC, 2000 #87] [EC COV Task Force, 1990 #116] [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [UBA (Germany), 2000 #91]

Pueden producirse otras emisiones de respiración de almacenaje y emisiones fugitivas. Los datos de emisiones se indican en la Tabla 10.5, y para plantas de formaldehído holandesas y suecas, en la Tabla 10.6 y la Tabla 10.7.

	Factor de emisión de ventilaciones de almacenaje (g/t producto)	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Almacenaje – proceso de plata	30	3 (con lavador) 0,6 (con oxidación térmica)
Almacenaje – proceso de óxido	30	3 (con lavador)
Manipulación – ambos procesos	10	0,4 (recuperación de vapor)

Tabla 10.5: Emisiones de COV de almacenaje y manipulación de formaldehído
[Rentz, 1999 #114]

	Fuente	Tipo	Factor de emisión (kg/tonelada de producto)		Concentración (mg/Nm ³)	
Proceso de plata	Incinerador térmico	Puntuales (combustión)	CO ₂	108		
			CO	0,070		
			NO _x	0,043 ⁽³⁾		
	Almacenaje, carga / descarga	Puntuales	CH ₂ O	0 o 0,007		
	Varias fuentes (bridas, bombas)	Fugitivas de formaldehído, metanol, aceite caliente ⁽²⁾	CH ₂ O	0,25		
			MeOH	0,31		
Proceso de óxido	Incinerador catalítico	Puntuales (combustión)	CH ₂ O	0,0028	CH ₂ O	3,2
			MeOH	0,0017	MeOH	2,0
			DME	0,0022	DME	2,5
	Varias fuentes (bridas, bombas)	Emisiones fugitivas de formaldehído, metanol, aceite caliente ^(1, 2)	CH ₂ O	0,0006		
			MeOH	0,0007		
			DME	2 x 10 ⁻⁶		
			Aceite caliente	4 x 10 ⁻⁶		

- (1) Las emisiones fugitivas se miden en base a factores de emisión, y ahora muestran niveles mucho más bajos (entre 3 y 80 veces). El cálculo de emisiones fugitivas por factores de emisión da resultados bastante exagerados.
- (2) Las emisiones fugitivas son relativamente independientes de la productividad, por lo que las cifras expresadas en kg por tonelada de producción son poco significativas. Cifras basadas en una capacidad de 100 kt/año.
- (3) La emisión de NO_x es mucho menor que los datos del CEFIC, probablemente debido a bajas temperaturas de combustión en el incinerador térmico.

Tabla 10.6: Emisiones a la atmósfera de plantas de formaldehído holandesas
[InfoMil, 2000 #83]

Variable	Emisión en 1998 (toneladas)	Emisión específica (kg/t materia prima) *
COV	11	0,11
CO	25	0,25
TOC	7,7	0,08

* Basado en un consumo de metanol de 101000 toneladas

Tabla 10.7: Emisiones de una planta de formaldehído sueca en 1998
[SEPA, 2000 #76]

El gas pobre de una planta de formaldehído austriaca (proceso de plata) tiene un valor calorífico de aproximadamente 2000 kJ/m³. Aproximadamente 2/3 del gas pobre producido se utiliza para la producción de electricidad en motores a gas. El resto se utiliza para la producción de vapor en dos calderas de vapor.

La combustión del gas pobre en los motores de gas produce energía eléctrica (2,352 kW a una eficacia eléctrica del 34 %). El gas de escape de estos motores a gas se lleva a convertidores catalíticos para oxidar el CO del gas de escape. Los motores de vapor utilizan el calor residual del escape de los motores a gas para producir 1300 kg/h de vapor a 10 bares (855 kW). Se recupera más energía precalentando el agua de alimentación de la caldera con el agua de refrigeración de los motores a gas (12 000 kg/h, Δ T = 60 °C, 835 kW). La energía restante se pierde a través del enfriador de mezcla, del enfriador de aceite y

de agua y por radiación de los motores. La utilización global de energía es del 57 – 67 %, y la utilización de calor del 23 – 33 %. Debido a las bajas temperaturas de combustión, la formación de NOx es baja. La cantidad de CO y de H₂ sin quemar en los gases de escape se reduce gracias al uso de convertidores catalíticos. Los límites de emisión y las emisiones reales de los motores de gas pueden encontrarse en la línea 2 de la Tabla 10.8. Los costes de la planta de energía, el tanque de almacenaje de vapor y la caldera de recuperación adicional han sido de unos 3,63 millones de Euros.

El resto del gas pobre (aproximadamente 1/3) que no se utiliza para producción de electricidad se utiliza para la producción de vapor en dos calderas de tubos de humo. Los límites de emisión y los actuales niveles de emisión para estas dos calderas de vapor se presentan asimismo en la Tabla 10.8 (líneas 3 y 4). En esta tabla puede también apreciarse la influencia del uso de gas natural como combustible adicional en las calderas de vapor. La adición de gas natural produce mayores emisiones de NOx, pero menores emisiones de CO (ver línea 3 de la Tabla 10.8) [Austria UBA, 1999 #64].

Fuente	CO		NOx		Total carbono		Polvo	
	Límite	Real	Límite	Real	Límite	Real	Límite	Real
Motor a gas ⁽¹⁾	150	55	100	12	-	10		
Caldera vapor 3 ⁽²⁾⁽³⁾	100	<2	200	21	20	<2	10	<2
Caldera vapor 2 ⁽²⁾⁽⁴⁾	100	79	200	4	20	<2	10	

Todos los valores como valores medios de media hora en mg/m³.
 Nota 1: Contenido de oxígeno 5 % vol., gas de escape seco en estado normal (0 °C, 1013 mbar)
 Nota 2: Contenido de oxígeno 3 Vol%, gas de escape seco en estado normal (0 °C, 1013 mbar)
 Nota 3: Alimentación de gas natural (126 - 128 m³/h) y gas pobre (4578 - 4825 m³/h). Caldera 3 construida en 1998.
 Nota 4: Alimentación de gas natural (1 - 2 m³/h) y gas pobre (2800 - 3600 m³/h). Caldera 2 construida en 1962.

Tabla 10.8: Emisiones a la atmósfera de motores a gas y calderas de vapor en una planta de formaldehído austriaca
 [Austria UBA, 1999 #64]

La Tabla 10.9 ofrece un resumen de los factores de emisión (derivados de una investigación bibliográfica) para plantas de formaldehído, y muestra el impacto de algunas técnicas.

	NMCOV (g/t producto)	COV (g/t producto)
Proceso de óxido		
Absorbedor – antes del tratamiento	470	
Absorbedor – oxidación térmica	0.9	
Fugitivas - incontroladas	470 g/h	
Fugitivas – I/M trimestral de bombas y válvulas	220 g/h	
Fugitivas – I/M mensual de bombas y válvulas	130 g/h	
Fugitivas – I/M mensual de bombas y válvulas y uso de bombas con sellos mecánicos y discos de ruptura	63 g/h	
Arranque		0
Global	3000 - 5000	8000
Proceso de plata		
Absorbedor – antes del tratamiento	380	
Absorbedor – incinerador térmico	7.6	
Absorbedor – antorcha	76	
Fraccionador de producto - incontrolado	330	50
Fraccionador de producto – reciclaje a absorbedor	0	
Fraccionador de producto – lavador de agua	17	
Fugitivas - incontroladas	700 g/h	
Fugitivas – I/M trimestral de bombas y válvulas	300 g/h	
Fugitivas – I/M mensual de bombas y válvulas	220 g/h	
Fugitivas – I/M mensual de bombas y válvulas y uso de bombas con sellos mecánicos y discos de ruptura	63 g/h	
Arranque	100	100
Global	3000 - 5000	6500

Nota: Las emisiones fugitivas dependerán no sólo de la rutina de Inspección y Mantenimiento (I/M), sino también de factores como el estado de la planta, la calidad del equipo usado, los productos manipulados, y la eficacia en la reparación de fugas.

Tabla 10.9: Factores de emisión a la atmósfera para plantas de formaldehído
 [Rentz, 1999 #114]

10.3.3 Emisiones al agua

En condiciones operativas rutinarias, los procesos de plata y óxido no producen corrientes de líquidos residuales continuas de importancia. Pueden producirse efluentes de vertidos, lavado de recipientes y condensados contaminados (purgas de calderas y de aguas de refrigeración contaminadas por condiciones de perturbaciones, como por ejemplo un fallo del equipo). Muchas de estas corrientes pueden reciclarse en el proceso para diluir el formaldehído producto.

Se reporta [UBA (Alemania), 2000 #91] que una planta alemana con proceso de óxido tiene un efluente sin tratar de 8720 mg/l (0.5 kg DQO / tonelada de producto). El tratamiento biológico reduce la DQO a 100 mg/l, (0,008 kg DQO / tonelada de producto) en un volumen de agua residual de 0,07 m³/tonelada de producto.

10.3.4 Residuos sólidos

La formación de residuos sólidos en los procesos de plata y de óxido en condiciones operativas normales es insignificante. Casi todo el catalizador consumido de los reactores y de la oxidación del gas de escape puede regenerarse, y por ello los residuos de catalizador a desechar son mínimos. Puede producirse una pequeña acumulación de para-formaldehído sólido (principalmente en los puntos fríos del equipo y tuberías), que se elimina durante las actividades de mantenimiento. También pueden usarse filtros en la purificación del formaldehído producto, y esto genera un residuo. En el proceso de óxido, el líquido de transferencia de calor es verificado periódicamente, y en casos raros se cambia. El líquido consumido se suele enviar a un recuperador para reciclaje o incineración.

En la Tabla 10.10 se indican las emisiones de residuos de plantas de formaldehído alemanas.

Fuente	Destino	Factor de emisión (kg/tonelada de producto)	
		Holanda	Alemania
Catalizador del reactor (plata)	Reciclaje	0,04 – 0 1	
Catalizador del reactor (óxido de Fe/Mo sobre soporte)	Reciclaje	0 06	0,01
Catalizador del incinerador de gas de escape (Pt sobre soporte)	Reciclaje	0,002 ⁽¹⁾	
Aceite / filtros	Desecho	0,06	0,5082
Residuo de alcantarillado	Desecho	-	
(1) El CEFIC da una cifra de 0.015 kg/t 100 %, con reciclaje del catalizador de platino consumido.			

Tabla 10.10: Emisiones de residuos sólidos de plantas de formaldehído de Holanda y Alemania
[InfoMil, 2000 #83] [UBA (Alemania), 2000 #91]

10.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

10.4.1 Vía de proceso

La selección de proceso dependerá de una serie de factores locales como: consumo y precio del metanol; capacidad de producción de la planta; dimensiones de la planta; consumo de electricidad; producción de vapor; y precio / vida útil del catalizador. La Tabla 10.11 proporciona una comparación simplificada de algunas de las principales diferencias entre los procesos de plata y óxido.

Factor	Proceso de plata	Proceso de óxido
Materia prima		Se consume menos metanol (por la conversión total del metanol)
Productos	El formaldehído producto contiene más metanol pero muy poco o nada de hidróxido sódico	El formaldehído producto contiene normalmente pequeñas cantidades de hidróxido sódico, pero menos metanol
Energía	Vapor producido y menor consumo de electricidad ⁽¹⁾	Menos vapor producido y más electricidad consumida
Rendimiento	87 – 90 %	91 – 94 % Baja temperatura de reacción, es decir, selectividad alta
Condiciones de reacción		Menor temperatura Gran exceso de aire, es decir, equipo de mayor tamaño y más gas residual
Otros	Planta de dimensiones más reducidas	El gas de escape no es combustible autotérmicamente
(1) Hay plantas con un consumo cero de electricidad externa gracias a la maximización de su producción interna [Austria UBA, 1999 #64]		

Tabla 10.11: Comparación de los procesos de plata y óxido

El proceso de plata (con conversión total) y el proceso de óxido tienen ambos ventajas y desventajas. No hay ejemplos reportados de unidades existentes que sean convertidas de la vía de plata a la vía de óxido (o viceversa), por lo que es importante seleccionar la ruta más apropiada desde el principio. La elección de proceso se decide por lo tanto según la importancia de los citados factores en el contexto local.

Incluso el proceso de plata (con conversión parcial), que inicialmente da la impresión de tener aplicación limitada debido a su bajo porcentaje de conversión, es una vía valiosa en la que se requieren soluciones de formaldehído de alta concentración (más del 60 %), por ejemplo para uso in situ en la fabricación de productos corriente abajo. En estos casos, la menor producción de vapor (debido al calor necesario para separar y reciclar el metanol) es un precio aceptable a pagar.

Cuando se requiere un bajo contenido de metanol en la solución de formaldehído (menos del 0,5 % en peso), se preferirán el proceso de óxido y el proceso de plata con conversión parcial de metanol. Puede conseguirse un bajo contenido de metanol con el proceso de plata (vía de conversión total) si se utiliza equipo adicional.

10.4.2 Diseño del equipo

Los efectos de pared en el reactor pueden ser responsables de una mala selectividad del producto y son una parte importante del diseño del reactor. Si la productividad y la temperatura de reacción han sido optimizadas, la capacidad de producción de formaldehído aumenta en proporción al diámetro del reactor. El mayor reactor conocido (BASF en Alemania) tiene un diámetro de 3,2 metros y una capacidad de producción de 72 kt/año (formaldehído 100 %) [Ullmann, 1998 #80].

Las bridas pueden ser una fuente significativa de pérdidas fugitivas y, para minimizar las pérdidas, una planta europea ha instalado una columna de absorción de 50m de una pieza (es decir, sin bridas) que reduce el mantenimiento y las pérdidas fugitivas (Fuente: Reunión del subgrupo del CEFIC del 26/01/00).

El equipo de proceso está diseñado para operar por encima o por debajo del rango explosivo, pero está protegido con dispositivos de alivio como discos de ruptura y válvulas de alivio de presión. Estos dispositivos requieren inspección y sustitución periódica.

Las soluciones de formaldehído corroen el acero al carbono, por lo que todo el equipo expuesto debe estar hecho de aleación resistente a la corrosión (ej. acero inoxidable). Las tuberías que transporten agua o gases deben ser de aleaciones que no causen el envenenamiento por metales del catalizador de plata [Ullmann, 1998 #80].

10.4.3 Consumo de materias primas

Las pérdidas de proceso de metanol y/o formaldehído ocurren a través de diversas ventilaciones a la atmósfera, mediante el enjuague con agua de la unidad de proceso y a través de vertidos accidentales, pero las pérdidas principales son debidas a la selectividad de la reacción. La selectividad de la reacción de producción de formaldehído depende de factores estrechamente interrelacionados como:

- Catalizador: naturaleza, edad, actividad / selectividad
- Condiciones operativas: temperatura, caudal de gas y composición
- Equipo de reacción: capacidad de transferencia de calor, diseño mecánico.

Dado que el cambio de un catalizador requiere una parada total del reactor que dura 12 horas (cada 3 – 9 meses) para el proceso de plata, y 3 – 4 días (cada 10 – 18 meses) para el proceso de óxido. Esta operación se realiza de forma programada. Pueden conseguirse mejoras significativas en la selectividad, actividad, vida útil y estabilidad estructural de los catalizadores mediante investigación y desarrollo. En general, los buenos catalizadores ofrecen un mejor rendimiento, una mejor capacidad de producción y calidad de producto, tienen una vida útil razonable y una buena relación calidad – precio.

10.4.4 Consumo de servicios

Electricidad y vapor son los dos principales servicios en la producción de formaldehído, y su consumo está directamente vinculado a la selectividad del proceso. La selectividad del proceso, a su vez, es función de la pérdida de carbono (en forma de monóxido y dióxido de carbono) en los reactores. Cuanto menor sea la pérdida de carbono, mayor es la selectividad (es decir, se requiere menos metanol para producir cada tonelada de formaldehído). No obstante, la oxidación completa del carbono es muy exotérmica (comparada con las reacciones que producen formaldehído, por lo que una elevada pérdida de carbono produce más calor. Por lo tanto, un catalizador pobre produce grandes cantidades de vapor pero va en detrimento del consumo de metanol.

Dado que todas las unidades de formaldehído producen más vapor del que consumen, es importante que haya una gestión energética eficiente a nivel global del complejo de producción. Mientras el complejo industrial pueda consumir el exceso de vapor suministrado por la unidad de formaldehído, el exceso de vapor puede potenciarse mediante técnicas de recuperación de calor de las corrientes calientes del proceso

El principal consumidor de electricidad de una unidad de formaldehído es el soplante de aire de proceso. Se aplican las formas habituales de reducir el consumo de energía de los soplantes, es decir, una buena selección y diseño eficaz del soplante, reducción de las caídas de presión (particularmente sobre el lecho catalítico) y reciclaje del gas de proceso (en el caso particular del proceso de óxido).

La eficiencia energética de la producción de formaldehído puede también mejorarse utilizando el gas pobre para producir electricidad en motores a gas y vapor en calderas de vapor. Para una descripción más completa de esta técnica, ver Sección 10.3.2 y [Austria UBA, 1999 #64].

10.4.5 Emisiones a la atmósfera

10.4.5.1 Gas de escape de la reacción

Una vez absorbido el formaldehído del gas de reacción, queda un gas de escape húmedo que contiene pequeñas cantidades de COV (metanol, formaldehído). Otros componentes son normalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno en el caso del proceso de óxido, o dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno en el caso del proceso de plata. El gas de escape se combustiona para evitar emisiones a la atmósfera y recuperar el valor calorífico, pero el tipo de combustión depende de su valor calorífico.

En el **proceso de plata**, el gas de escape tiene un alto valor calorífico (típicamente 2200 kJ/Nm³ o 4700 MJ/t formaldehído 100 %), ya que contiene un exceso de hidrógeno. Esto es debido al hecho de que el proceso de plata opera bajo un déficit de aire, y esto produce hidrógeno libre derivado de la reacción de deshidrogenación del metanol. El gas de escape puede por lo tanto enviarse a combustión térmica. La

combustión puede ser en un oxidador térmico específico con producción de vapor, o en una planta central de calderas. El comportamiento de emisión de un oxidador térmico específico se indica en la Tabla 10.4. La incineración térmica tiene una eficacia estimada del 99,8 % [InfoMil, 2000 #83]. El gas de escape en chimenea contiene nitrógeno, agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

En el **proceso de óxido**, el gas de escape tiene un bajo valor calorífico (típicamente 500 kJ/Nm³ o 1100 MJ/t formaldehído 100 %). El gas de escape del proceso de óxido puede quemarse en una planta central de calderas existente, pero esto tiende a reducir la capacidad de producción de vapor. La oxidación catalítica proporciona una combustión más eficaz. Los oxidadores catalíticos tienen temperaturas operativas típicas de 300 - 500 °C y una eficacia de conversión a dióxido de carbono y agua de un 99,7-99,8 %. Los catalizadores típicos de malla de Pd/Pt sobre un soporte de Al₂O₃ tienen una vida útil de 4 – 6 años. Los costes operativos son muy bajos, ya que la mano de obra y el mantenimiento se suelen contabilizar en la planta de formaldehído.

La producción de vapor desde oxidadores catalíticos es pequeña, y la viabilidad de la producción de vapor viene determinada por las circunstancias locales. Sin embargo, se estima que una unidad catalítica puede producir 5000 toneladas de vapor al año, que si se calcula a un valor conservador de 6£ por tonelada, da unos ingresos de 30000£ al año [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

El comportamiento de emisión de un oxidador catalítico específico se indica en la Tabla 10.4 y la Tabla 10.6. Se reporta [Environment Agency (E&W), 1998 #1] que puede alcanzarse justo el límite de emisión alemán de 5 mg/Nm³ formaldehído. Otros límites son típicamente 100 mg/Nm³ de monóxido de carbono y un total de 75 mg/Nm³ para otros compuestos orgánicos como DME (éter dimetilico). En comparación con la oxidación térmica, la oxidación catalítica prácticamente no produce emisiones de NO_x, y las emisiones de CO son menores.

10.4.5.2 Tanques de almacenaje

Los tanques de almacenaje de la materia prima de metanol y de las diversas concentraciones de formaldehído acuoso producto producen emisiones de respiración y de las actividades de carga y descarga. Las ventilaciones de almacenaje de metanol se tratan mediante oxidación térmica o catalítica sobre un catalizador de metal noble, adsorción sobre carbón activado, o conexión a la aspiración del soplate de aire del proceso. Las ventilaciones de almacenaje de formaldehído se tratan mediante oxidación térmica o catalítica, absorción en agua o conexión a la aspiración del soplate de aire de proceso.

Debe mantenerse una temperatura apropiada de almacenaje de formaldehído, ya que las temperaturas bajas (y/o el aumento de concentración) causan la precipitación de para-formaldehído, mientras que a altas temperaturas tiende a formarse ácido fórmico. Pueden agregarse estabilizadores para mejorar el almacenaje, pero no deben interferir con el proceso ulterior. Se seleccionan estabilizadores que sean compatibles con los requisitos de uso final. Algunos ejemplos son alcoholes bajos, urea y melamina [Ullmann, 1998 #80].

Por regla general, el tamaño de los tanques de almacenaje debe minimizarse, pero debe tenerse conocimiento de la dinámica entre el suministro de metanol y el consumo de formaldehído, de modo que se minimicen las interrupciones en el proceso continuo. La capacidad de almacenaje debe tener en cuenta la velocidad de consumo de los procesos posteriores y el tiempo muerto estimado para mantenimiento. El almacenaje de formaldehído y metanol puede también estar sujeto a los requisitos de la Directiva de Seveso.

10.4.5.3 Emisiones fugitivas

Los procesos de plata y óxido operan ambos a presión cercana a la atmosférica, por lo que hay un escaso gradiente de presión para forzar emisiones fugitivas. Las emisiones de actividades de mantenimiento son insignificantes, ya que es fácil enjuagar los residuos del equipo de proceso (tanto el formaldehído como el metanol son solubles en agua), pero se producen emisiones de escasa importancia durante periodos cortos e infrecuentes (ej. durante la limpieza de filtros). Las emisiones de COV consisten principalmente en metanol y formaldehído. El fuerte olor del formaldehído (límite de detección del orden de 1 ppm) advierte a los operarios de situaciones anómalas. Por motivos de salud laboral, las plantas de formaldehído han tomado amplias medidas para prevenir las emisiones de COV (incluidas emisiones fugitivas), y las

medidas típicas se describen en la Sección 5.3.1.3. Las fugas de formaldehído pueden detectarse sin un sofisticado sistema de monitorización mediante analizadores en línea, debido al fuerte olor.

Las soluciones de formaldehído con elevadas concentraciones solidifican en caso de vertido, Las emisiones de vapores de los vertidos son por lo tanto bajas, y el material sólido resultante puede eliminarse fácilmente. Si se desprenden vapores de vertidos líquidos de formaldehído, pueden utilizarse espumas para reducir las pérdidas, y rociar agua sobre la nube de vapores.

Aunque es difícil predecir las reducciones exactas de las emisiones fugitivas que pueden conseguirse mediante programas de detección y reparación de fugas (LDAR), se reporta que un programa trimestral de inspección y mantenimiento (I/M) de bombas y válvulas tiene una eficacia global para emisiones de formaldehído de alrededor del 57 % (ver Tabla 10.9). Un programa mensual de I/M para bombas y válvulas tiene una eficacia global de alrededor del 69 %. El uso de bombas de doble sello, la aplicación de discos de ruptura a las válvulas de alivio, y la I/M mensual para otras válvulas tiene una eficacia global de alrededor del 91 %. Los sellos mecánicos dobles y discos de ruptura tienen una eficacia aproximada del 100% en la reducción de las emisiones de las bombas y válvulas de alivio [Rentz, 1999 #114].

Las emisiones fugitivas se monitorizan indirectamente a través de pruebas de las concentraciones de formaldehído a las que están expuestos los operarios en las zonas de trabajo. Los Límites de Exposición Laboral (OEL) dependen de los reglamentos nacionales, y en la Tabla 10.12 se presentan datos para una selección de países europeos.

País	Límite de Exposición Laboral de formaldehído	
	8 horas (ppm)	Corto plazo (ppm)
Bélgica	1,0	2,0
Dinamarca	0,3	0,3
Francia	0,5	1,0
Alemania	0,5	0,5
Holanda	1,0	2,0
Suecia	0,5	1,0
Reino Unido	2,0	2,0

Tabla 10.12: Límites de Exposición Laboral para formaldehído en Europa (marzo de 1999)
[CEFIC, 2000 #138]

10.4.5.4 Otras ventilaciones canalizadas

Puede haber ventilaciones que contengan COV de operaciones de carga y descarga, o de la purga del equipo antes de una operación de mantenimiento. Pueden producirse emisiones durante la manipulación de metanol y formaldehído por la desconexión de tuberías, si las conexiones no se vacían de forma apropiada antes de la desconexión. Para la prevención y control de estas emisiones son aplicables los principios genéricos del Capítulo 5.

El líquido de transferencia de calor utilizado en el proceso de óxido tiene una presión de vapor y produce pérdidas por respiración. Las ventilaciones del circuito de líquido de transferencia de calor se oxidan en el oxidador catalítico.

10.4.5.5 Costes

Se ha hecho una estimación de costes (Tabla 10.13) para una planta típica que emplea una combinación de técnicas de prevención y control de la contaminación. Por lo que respecta a los costes al contado de la producción de formaldehído y a los márgenes de beneficio que ofrecen dichos costes al contado, los costes se han considerado como "ciertamente significativos pero no agobiantes". Los casos hipotéticos de lavadores de ventilaciones de tanques y detección de emisiones fugitivas parecen relativamente asequibles en términos de coste anual, aunque son caros en términos de coste por tonelada de COV eliminada [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

Técnica	Coste de inversión 000£	Coste operativo 000£	Coste anualizado 000£ / año	Coste/ tonelada COV £	Coste/ tonelada producto £
Lavadores de ventilaciones de tanques ⁽¹⁾	45	2	9	3040	0,18
Emisiones fugitivas ⁽²⁾	8	10	11	2730	0,22
Unidad de tail-gas ⁽³⁾	250	13	54	146	1,07
Unidad de tail-gas (+ crédito por vapor) ⁽³⁾	250 ⁽⁴⁾	-17	24	65	0,47

1. El metanol se almacena en tanques atmosféricos. Incluso con un sistema de capa protectora de nitrógeno, se producen pérdidas al cargar los tanques. El formaldehído tiene un impacto ambiental "medio", por lo que debe controlarse. Se dan los costes aproximados de las líneas de equilibrado y de un sistema simple de lavado, en el que el efluente del lavador se une a la corriente del lavador principal del proceso.
2. Las emisiones fugitivas son generalmente bajas. La instalación de equipos y accesorios de alta integridad es lo más apropiado para una planta nueva, y se indica el coste de un programa simple de LDAR como técnica accesoria.
3. La incineración de tail-gas se considera para el proceso de óxido con el fin de eliminar COV (incluidos éter dimetilico, metanol y formaldehído) y oxidar el CO. Los ejemplos económicos se calculan con y sin créditos por producción de vapor.
4. No incluye el coste de inversión del equipo de producción de vapor.

Tabla 10.13: Costes de eliminación para producción de formaldehído
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

10.4.6 Emisiones al agua

El proceso de formaldehído no genera aguas residuales durante el funcionamiento normal, pero pueden producirse emisiones debido a incidentes o por el enjuague del equipo antes de actividades de mantenimiento. Es buena práctica colocar las instalaciones sobre un suelo de hormigón con regueros de recogida, y recoger los vertidos en un tanque. Las plantas disponen normalmente de tanques o sumideros de retención para recoger las corrientes de aguas residuales y agua de lluvia (con su posible contaminación).

La mayoría de efluentes pueden ser reciclados en el proceso para diluir el producto de formaldehído. Cuando esto no es posible, los efluentes que contienen formaldehído se degradan rápidamente mediante tratamiento biológico en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) interna o externa. La eficacia global de eliminación de formaldehído en una PTAR puede ser del 99,8 % [InfoMil, 2000 #83].

La emisión directa a las aguas superficiales es normal para aguas residuales no contaminadas de la torre de refrigeración, líquido de desagüe de calderas y agua de lluvia no contaminada, ya que esto reduce la carga hidráulica de la PTAR [InfoMil, 2000 #83].

10.4.7 Subproductos y residuos sólidos

10.4.7.1 Catalizador residual

La vida útil de los catalizadores de plata y de óxido se ve afectada negativamente por la exposición larga a temperaturas de reacción excesivamente altas y elevadas productividades. Esto hace que el catalizador quede irreversiblemente enmarañado con depósitos de carbono que causan una pérdida de presión excesiva a través del lecho del catalizador [Ullmann, 1998 #80]. La principal técnica preventiva debe optimizar por lo tanto las condiciones de reacción y con ello la vida útil del catalizador. Conceptualmente, el consumo de catalizador de formaldehído (en términos de t/t de formaldehído producido) podría reducirse al mínimo utilizando el catalizador durante un tiempo más largo antes de su sustitución por uno fresco. Sin embargo, un catalizador envejecido pierde gradualmente su actividad y selectividad, y en último término el uso continuado del catalizador no está justificado. Se espera que la reducción del consumo de catalizador prosiga a medida que el trabajo de desarrollo de catalizadores aporte avances en la velocidad de desactivación del catalizador y con ello en la vida útil del catalizador. El catalizador de formaldehído desactivado es por lo general enviado a un recuperador para la recuperación de los metales valiosos –mediante reciclaje en procesos metalúrgicos, o mediante regeneración electrolítica para

producir nuevo catalizador. Normalmente se recupera más del 99 % de la plata del catalizador de plata consumido. El hierro y el molibdeno pueden ser también recuperados del catalizador de óxido consumido. Después de la recuperación de metales, el soporte inerte del catalizador inerte debe ser desechado por la empresa de recuperación, probablemente en vertedero.

10.4.7.2 Subproducto sólido de para-formaldehído

El para-formaldehído sólido tiene tendencia a formarse en los puntos fríos de tuberías, en tanques de almacenaje y donde hay fugas de formaldehído líquido del equipo (ej. goteras de bombas). El para-formaldehído también se recupera durante las operaciones de mantenimiento, por ejemplo de los filtros instalados corriente arriba de las bombas. Los depósitos internos de sólidos pueden evitarse mejorando el calentamiento, el aislamiento y la circulación. Los depósitos externos de sólidos pueden barrerse o disolverse con agua caliente. Cuando es posible, el sólido se redisuelve en agua caliente (para reciclaje en el proceso) o en amoníaco (para reutilización, por ejemplo, en una unidad de hexametilentetramina). De lo contrario, el sólido se coloca en recipientes y se incinera.

10.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un determinado proceso de LVOC se determina considerando los tres niveles de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de formaldehído.

10.5.1 Selección de proceso

El formaldehído se produce mediante la oxidación con aire de metanol sobre un catalizador de óxido metálico (proceso de óxido) o mediante la oxi-deshidrogenación con aire de metanol sobre un catalizador de plata (proceso de plata). Para una nueva unidad, tanto el proceso de óxido como el de plata (con conversión total) son MTD. La elección del proceso dependerá de factores locales como capacidad de producción y calidad de producto. La mayoría de plantas de reciente construcción han optado por el proceso de óxido, más moderno, aunque el proceso de plata aún desempeña un importante papel.

El proceso de plata (con conversión parcial) tiene el mismo comportamiento ambiental que los otros procesos, pero suministra un menor exceso de vapor debido al calor necesario para reciclar y separar el metanol. No obstante, produce soluciones de elevada concentración (más del 60 %) que pueden usarse in situ y ahorrar energía en la fabricación posterior de productos. En este caso, el proceso de plata (con conversión parcial) es también MTD.

El proceso de óxido y el proceso de plata (con conversión parcial de metanol) pueden ser MTD cuando se requiere un bajo contenido de metanol en la solución de formaldehído (menos del 0,5 % en peso). Este bajo contenido también se consigue con el proceso de plata con conversión total de metanol si se aplica equipo adicional.

10.5.2 Consumo de energía y materias primas

Energía. El proceso global, incluido el tratamiento del gas de escape, es exotérmico, y el exceso de energía puede recuperarse mediante conversión en vapor (para reutilización in situ). Alternativamente, el gas de escape del proceso de plata puede combustionarse en un motor que produzca simultáneamente electricidad y vapor. La MTD consiste en gestionar eficazmente el balance de energía de la unidad de formaldehído teniendo en cuenta las instalaciones circundantes.

Agua. El proceso de formaldehído es un consumidor neto de agua. La MTD consiste en reutilizar las corrientes de aguas residuales para absorber y diluir el formaldehído (a menos que afecte negativamente la calidad del producto acabado).

10.5.3 Emisiones a la atmósfera

La MTD es conectar las ventilaciones del absorbedor y de los sistemas de almacenaje y de carga / descarga a un sistema de recuperación (ej. condensación, lavador de agua) y/o a un tratamiento de gas de ventilación (ej. motor, oxidador térmico / catalítico, planta central de calderas). Este equipo puede estar diseñado para conseguir una emisión de formaldehído de $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ (media diaria).

Proceso de plata. La MTD para la eliminación de los gases de escape del absorbedor en el proceso de plata incluye motores a gas y oxidación térmica específica con generación de vapor. Esto puede conseguir concentraciones de emisión (como gas de escape seco en condiciones estándar y referido a un contenido de oxígeno al 3 % vol.) de:

- Monóxido de carbono: 50 mg/Nm^3 como media diaria (0,1 kg/t formaldehído 100 %)
- Oxidos de nitrógeno (como NO_2): 150 mg/Nm^3 como media diaria (0,3 kg/t formaldehído 100 %). Nótese que las técnicas para reducir el CO pueden tener un efecto adverso sobre las emisiones de NO_x .

Los gases de escape del proceso de plata pueden combustionarse en motores a gas (para producir vapor y electricidad), y esto es también MTD. Esta técnica es preferible, ya que combina la eficacia de la alta energía con las bajas emisiones de la oxidación térmica, aunque puede que no sea aplicable en todas las instalaciones.

La combustión de los gases de escape en una planta central de calderas (mezclados con otros combustibles) puede también ser MTD y puede conseguir estándares de emisión similares.

Proceso de óxido. La MTD para tratar el gas de escape de reacción del proceso de óxido consiste en un sistema específico de oxidación catalítica, preferiblemente con generación de vapor para exportación (aunque el aspecto económico puede ser más marginal que con el proceso de plata). Esto puede conseguir concentraciones de emisión (como gas de escape seco en condiciones estándar y referido a un contenido de oxígeno del 3 % vol.) de:

- Monóxido de carbono: $<20 \text{ mg/Nm}^3$ como media diaria (0,05 kg/t formaldehído 100 %)
- Oxidos de nitrógeno (como NO_2): $<10 \text{ mg/Nm}^3$ como media diaria.

Almacenaje y manipulación. La MTD para el diseño de tanques de metanol es tener en cuenta las propiedades inflamables del metanol en aire y reducir las corrientes de ventilación mediante técnicas como ventilación de retorno en la carga y descarga. Entre las MTD para corrientes contaminadas del almacenaje de metanol y formaldehído se incluyen:

- Oxidación catalítica o térmica.
- Adsorción sobre carbón activado (sólo para metanol).
- Absorción en agua, reciclada posteriormente al proceso.
- Conexión a la aspiración del soplate del proceso (sólo para ventilaciones de almacenaje de formaldehído, y con las precauciones de seguridad necesarias).

Emisiones fugitivas. La MTD para la prevención de emisiones fugitivas a la atmósfera de la producción de formaldehído se describe en la Sección 6.3.

10.5.4 Emisiones al agua

La MTD para las pequeñas emisiones de agua residual es maximizar su reutilización como agua de dilución para la disolución del formaldehído producto (a menos que esto afecte negativamente la calidad del producto). Cuando la reutilización no es posible, la MTD es tratamiento biológico en una planta de tratamiento de aguas residuales interna o externa, tomando las medidas necesarias para asegurar que la concentración de formaldehído no inhiba la degradación biológica.

10.5.5 Subproductos y residuos sólidos

La MTD para residuos de catalizador es primero prolongar al máximo la vida útil del catalizador optimizando las condiciones de reacción, y luego recuperar el contenido de metal (plata, hierro o molibdeno) del catalizador consumido para producir catalizador fresco y reutilizarlo en la reacción.

La MTD para la acumulación de para-formaldehído sólido es evitar su formación en el equipo de proceso optimizando el calentamiento, el aislamiento y la circulación. Las emisiones inevitables deben redisolverse en agua caliente (para reutilización en el proceso) o en amoníaco (para reutilización en otros procesos). Cuando esto no es posible, puede retirarse e incinerarse.

10.6 Técnicas emergentes

La producción directa a partir de metano ahorraría las pérdidas de materia y el consumo de energía de la producción a partir de metanol. Hay algunos informes de que esto se está consiguiendo, pero la mala selectividad y el bajo nivel de conversión requieren complicadas etapas de separación que impiden su adopción comercial [Wells, 1991 #60]. Además, las temperaturas de 600 °C que se requieren para acelerar la velocidad de reacción también activan la descomposición rápida del formaldehído [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

11 PROCESO ILUSTRATIVO: ACRILONITRILO

11.1 Información general

Usos. El acrilonitrilo es un monómero intermedio utilizado en todo el mundo para diversas aplicaciones. La mayor parte del acrilonitrilo europeo se utiliza en la producción de fibra acrílica, y el ABS representa el segundo uso final de más importancia (

Figura 11.1). Los usos que tienen en Europa reflejan de forma general los que tiene en otras partes del mundo.

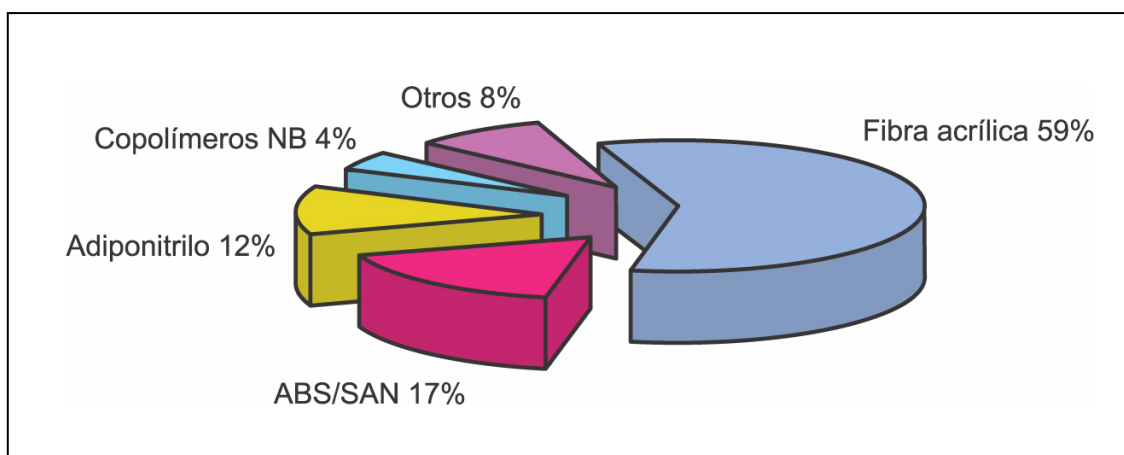


Figura 11.1: Usos del acrilonitrilo en Europa
[CEFIC, 2000 #85]

Producción europea. La UE (y Europa Occidental en total) tiene siete instalaciones operativas, que suponen una capacidad nominal de 1165 kt/año (Tabla 11.1).

País	Ubicación	Capacidad nominal (kt/año)
Alemania	Worringen	280
	Schwedt	70
Italia	Gela	105
	Assemini	85
España	Tarragona	125
Holanda	Geleen	200
Reino Unido	Seal Sands	300
Total UE		1165

Tabla 11.1: Producción europea de acrilonitrilo
[CEFIC, 2000 #85]

Mercado. Desde 1988 a 1993, la capacidad de producción media en Europa se redujo un 3 % anual, pero durante los últimos cinco años la situación ha mejorado, con un crecimiento del 3 % anual (Figura 11.2). Esto significa que Europa ha mostrado un crecimiento cero durante los últimos diez años, aunque el crecimiento medio de la capacidad de producción mundial ha sido del 3 % anual durante los últimos diez años [CEFIC, 2000 #85].

La demanda europea de acrilonitrilo en 1998 fue de 1126 kt/año. Durante los últimos diez años, la demanda media ha disminuido en un 0,5 % anual en Europa, mientras que mundialmente ha aumentado en un 2,1 % anual en el mismo periodo [CEFIC, 2000 #85].

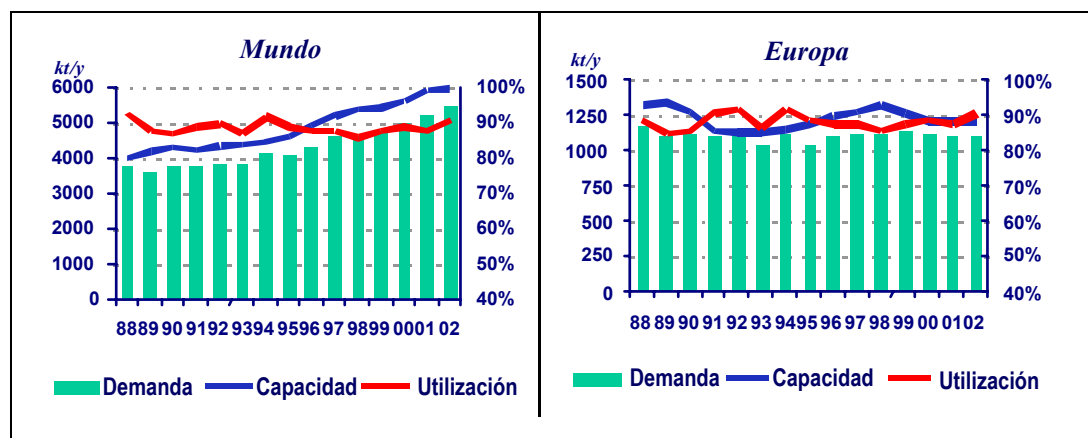


Figura 11.2: Demanda y capacidad de producción de acrilonitrilo en el mundo y en Europa
PCI Fibres and Raw Materials en [CEFIC, 2000 #85]

Empleo. El CEFIC ha estimado [CEFIC, 2000 #85] que una planta de acrilonitrilo de capacidad media da empleo a un total de 840 personas (compuesto por una plantilla directa in situ de 100 personas, una plantilla indirecta in situ de 40 personas, y 700 empleos indirectos externos). Las siete plantas de acrilonitrilo de la UE representan por lo tanto unos 6000 puestos de trabajo directos e indirectos. Si se tienen en cuenta los usuarios directos posteriores del acrilonitrilo, el número de puestos de trabajo generados en la UE se sitúa en torno a los 30000 [CEFIC, 2000 #85].

Costes de producción. En 1998, los precios de mercado del acrilonitrilo se situaron entre 286 y 543 Euros/t, con un valor medio de 401 Euros/t [CEFIC, 2000 #85]. La Figura 11.3 muestra los costes de producción para 1998 de una planta de acrilonitrilo típica. Estos costes se basan en las siguientes suposiciones y consumos aproximados de materias primas:

- Amortización de una inversión (10 años) de 200 MEuros (coste dentro de límites de baterías (ISBL) para una planta nueva de 200 kt acrilonitrilo / año instalada en Europa Occidental en un complejo existente, incluyendo almacenaje, recuperación de sulfato amónico, oxidador térmico de ventilaciones, tratamiento de efluentes acuosos)
- 1,05 toneladas de propileno / tonelada de acrilonitrilo a 290 Euros/t
- 0,5 toneladas de amoniaco/ tonelada de acrilonitrilo a 140 Euros/t
- 0,1 toneladas de ácido sulfúrico / tonelada de acrilonitrilo a 45 Euros/t
- 0,13 toneladas de sulfato amónico / tonelada de acrilonitrilo a 60 Euros/t
- 0,11 toneladas de cianuro de hidrógeno (HCN) producido / tonelada de acrilonitrilo a 450 Euros/t (ya que no hay precio de mercado para el HCN, se utiliza el coste variable típico de producción de HCN por amonoxidación de metano en el proceso Andrussov).

Los costes al contado para el acrilonitrilo fueron estimados para las plantas líderes en Europa Occidental en 1997 [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Para una planta con una capacidad de 200 kt/año, el coste total de inversión (de sustitución) sería de 136 M£. Al igual que muchos compuestos petroquímicos de base, el coste de la materia prima para la producción de acrilonitrilo es un elemento dominante en los costes al contado, y representa la mayor parte del coste variable de 388 £ por tonelada. Con unos costes fijos totales de 44 £/tonelada, esto da un coste total al contado de 432 £/tonelada.

Además de los costes de producción, un parámetro clave es el margen de beneficio. El precio del acrilonitrilo es fijado por las plantas en el extremo menos competitivo de la curva de costes. La pendiente de la curva de costes al contado es un indicador del potencial de un productor competitivo para obtener beneficios, y se muestra por la diferencia entre los costes al contado de las plantas líder y colista. En 1997, el productor líder de acrilonitrilo tuvo unos costes de 432 £/tonelada, y el colista de 510 £/tonelada [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

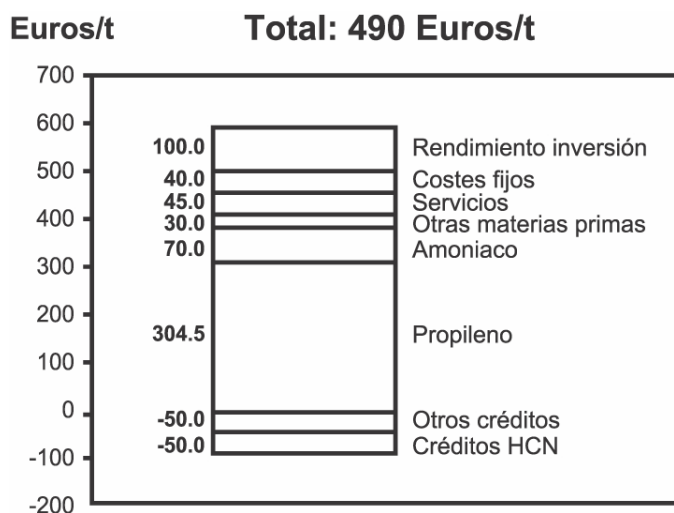


Figura 11.3: Costes de producción típicos de acrilonitrilo en 1998
[CEFIC, 2000 #85]

La Figura 11.4 muestra la evolución del margen de costes al contado para las plantas líderes en Europa Occidental. La forma de la curva representa no sólo diferencias en la eficiencia y tamaño de las plantas, sino también distintas fuentes de materias primas. Los márgenes fluctúan ampliamente, sincronizados en gran medida con el ciclo comercial del sector. Esto indica que las variaciones en los costes no pueden repercutirse a los consumidores. Tanto compradores como vendedores están bien informados en estos mercados y presionan para aprovechar las situaciones de exceso o falta de demanda.

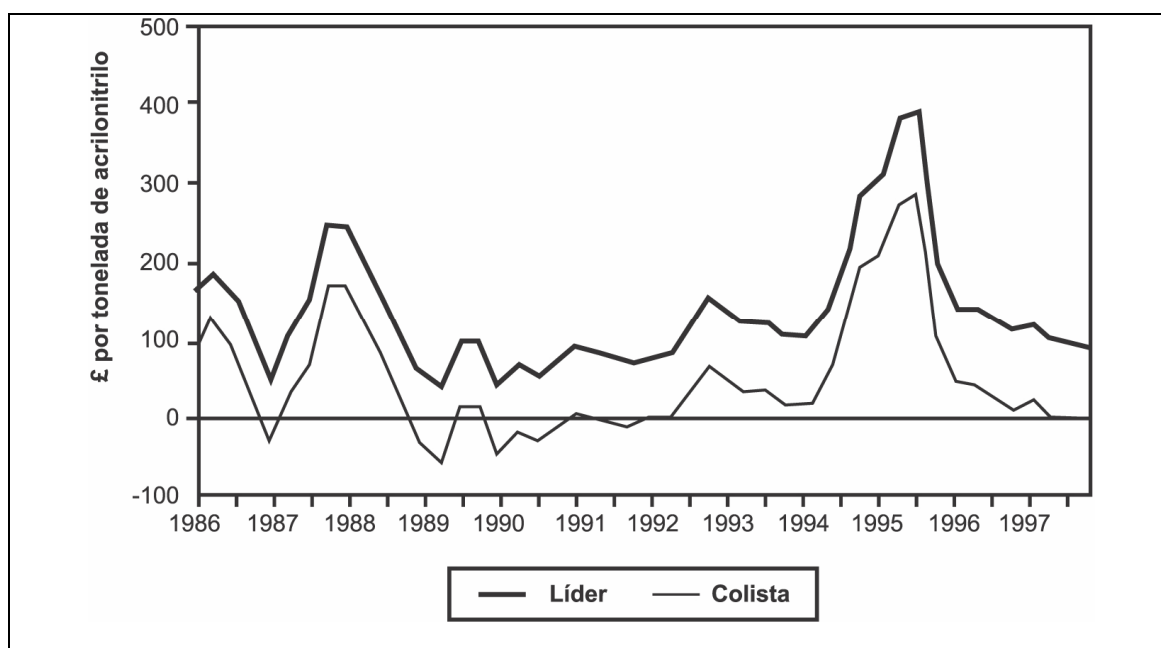


Figura 11.4: Evolución del margen de costes al contado de acrilonitrilo
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

11.2 Técnicas y procesos aplicados

El proceso BP/SOHIO representa el 95 % de la capacidad mundial de acrilonitrilo, y es el que se utiliza en todas las plantas de la UE. El proceso es una amonoxidación exotérmica en fase vapor del propileno con un exceso de amoníaco en presencia de un lecho de catalizador fluidizado por aire. El catalizador es una mezcla de óxidos de metales pesados (principalmente molibdeno, bismuto, hierro, antimonio y telurio)

sobre sílice. El proceso puede usar otros catalizadores a base de uranio consumido, pero en Europa Occidental no se utilizan.

También existe un sistema de catalizador de lecho fijo, pero ya no se utiliza en la UE y es, en todo caso, menos eficaz que el proceso BP/SOHIO. Otros procesos más antiguos para la fabricación de acrilonitrilo (ej. deshidratación de cianohidrina de óxido de etileno o adición de cianuro de hidrógeno a acetileno) carecen de importancia económica en la actualidad.

Se producen varias reacciones secundarias y, además del acrilonitrilo, el proceso BP/SOHIO tiene tres coproductos principales, a saber:

- **Cianuro de hidrógeno**, que se transforma en productos in situ, se vende como producto (si hay disponible alguna aplicación), se desecha por incineración, o una combinación de las tres.
- **Acetonitrilo**, que se purifica y vende como producto, y/o se desecha mediante incineración.
- **Sulfato amónico**, que se recupera como producto (ej. como fertilizante) o se destruye in situ.

Los principales pasos del proceso BP/SOHIO se describen a continuación, y se muestran esquemáticamente en la Figura 11.5.

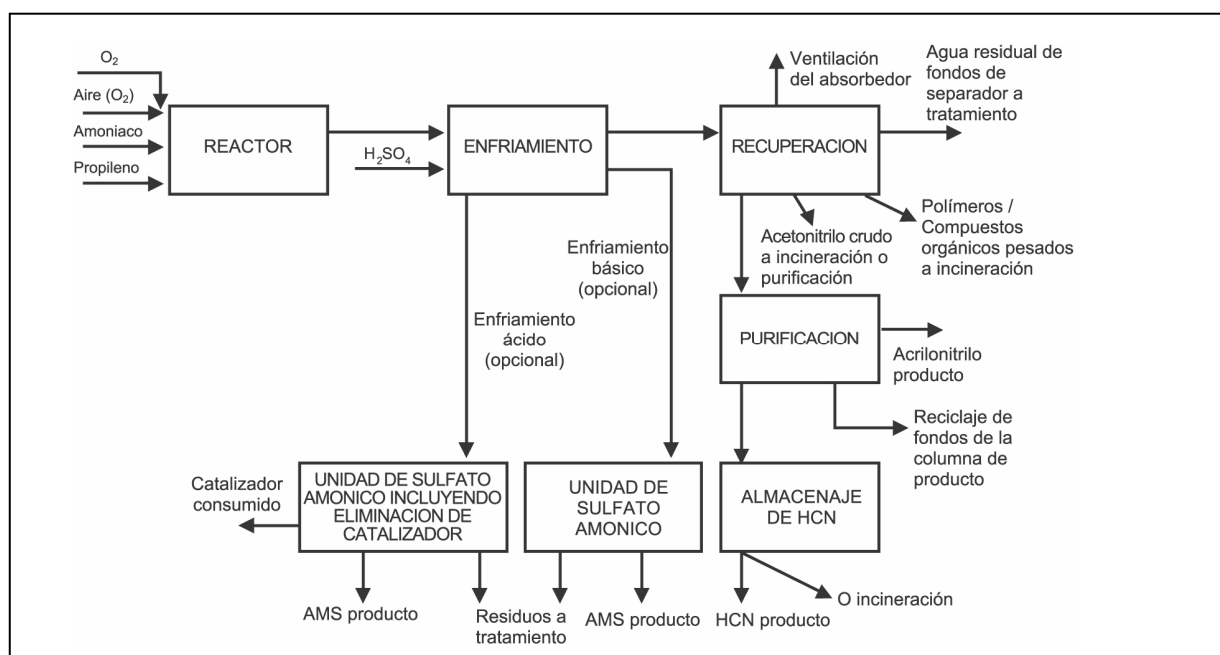


Figura 11.5: El proceso de acrilonitrilo BP/SOHIO
[CEFIC, 2000 #86]

11.2.1 Materias primas

En complejos químicos con un cracker de vapor y planta de amoniaco, el propileno y el amoniaco pueden ser suministrados directamente a la planta de acrilonitrilo por conducciones. Otras materias primas se suministran mediante una combinación de conducciones o transporte por tren o barco. Las materias primas de propileno y amoniaco se almacenan normalmente in situ a presión atmosférica (en tanques refrigerados) o a presión (a temperatura ambiente). El ácido sulfúrico se almacena en tanques atmosféricos. Se utiliza aire como fuente de oxígeno para la reacción, aunque algunas plantas lo suplementan con oxígeno puro.

11.2.2 Reacción

El propileno se hace reaccionar con ligeros excesos de oxígeno y amoniaco en un reactor de lecho fluidizado. El catalizador es normalmente a base de bismuto-molibdeno, pero en la Tabla 11.2 se detallan otros catalizadores disponibles comercialmente. La conversión a acrilonitrilo requiere temperaturas operativas de 400 - 500 °C, presiones de 150 - 250 kPa y un tiempo de residencia de unos pocos

segundos. El porcentaje de conversión dentro del reactor es alto, por lo que el reciclaje no es necesario. Reduciendo la cantidad de subproductos que deben recuperarse o eliminarse, la eficacia de los catalizadores de acrilonitrilo ha aumentado hasta una selectividad de más del 75 %.

En el reactor se forman grandes cantidades de subproductos de cianuro de hidrógeno y acetonitrilo, así como cantidades menores de acroleína, ácido acético, ácido acrílico, propionitrilo, y metacrilonitrilo. La reacción produce asimismo un gran volumen de "agua de reacción" – en total 1,5 toneladas por tonelada de acrilonitrilo, de las cuales alrededor de 1 tonelada proviene de la reacción principal y 0,5 toneladas de reacciones secundarias.

El gas de escape del reactor contiene óxidos de carbono (de la oxidación total del propileno) y propano (debido a impurezas en la alimentación de propileno). En el gas de reacción quedan atrapadas algunas partículas finas de catalizador, que son devueltas al reactor tras su captura mediante ciclones (dentro o fuera del reactor). Regularmente se agrega a los reactores de acrilonitrilo un catalizador de relleno especialmente formulado para mantener la actividad y selectividad del catalizador, y para sustituir los finos de catalizador perdidos.

11.2.3 Sistema de enfriamiento rápido

El gas de escape del reactor debe enfriarse a la temperatura de condensación y eliminar el exceso de amoniaco. Debido a la presencia de impurezas, es imposible reciclar el amoniaco, por lo que debe eliminarse con ácido sulfúrico. Las dos alternativas para el sistema de enfriamiento rápido son:

- Enfriamiento y tratamiento ácido en un solo paso ("enfriamiento ácido")
- Enfriamiento y tratamiento ácido en dos pasos separados ("enfriamiento básico").

En el "**enfriamiento ácido**", el gas de escape del reactor entra en contacto con una solución circulante de ácido sulfúrico y sulfato amónico en agua. Se agrega ácido sulfúrico fresco para mantener el sistema ácido y para evitar la penetración de amoniaco. Se agrega agua o, preferiblemente, corrientes recicladas de la planta para equilibrar las pérdidas por evaporación ocurridas al enfriar el gas de escape caliente del reactor. El flujo de enfriamiento rápido también arrastra catalizador, que queda atrapado en el licor de sulfato amónico, lo que hace necesaria una purga para evitar la sobresaturación del sulfato amónico en la solución circulante. El catalizador es eliminado de la purga por sedimentación y/o filtración, y el sulfato amónico es recuperado por cristalización, produciendo un subproducto vendible. La etapa de cristalización genera una corriente de licor residual que contiene algo de sulfato amónico, compuestos orgánicos y posiblemente finos de catalizador.

Ventajas:	Desventajas:
• Mayor eficacia de recuperación de acrilonitrilo por el bajo pH. • Menor producción de polímeros en la sección de enfriamiento. • Oportunidad de reutilizar las corrientes de aguas residuales.	• Consumo adicional de energía para la unidad de cristalización.

En el "**enfriamiento básico**", los dos pasos de proceso pueden realizarse en un solo recipiente con dos etapas, o en dos recipientes separados. En el primer paso, el gas de escape del reactor se enfría con agua. Las pérdidas de agua se reponen agregando agua fresca o reciclando corrientes de agua residual de la planta. Del gas de escape del reactor sólo se eliminan los finos de catalizador. La adición de agua causa la formación de compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición (por el proceso de oligomerización) y sales amónicas (por la neutralización del amoniaco con ácidos orgánicos). Estos deben ser purgados del sistema, lo que produce una corriente residual que contiene sales de amonio, ácidos orgánicos y polímeros orgánicos.

En la segunda etapa, el gas es tratado isotérmicamente con ácido sulfúrico para eliminar el exceso de amoniaco. Debe agregarse ácido fresco para mantener la acidez, pero no se requiere agua adicional.

Ventajas:	Desventajas:
• Eliminación de finos de catalizador y amoniaco separadamente. • Sólo se produce una pequeña corriente residual que contiene sulfato amónico.	• Menor recuperación de acrilonitrilo debido al elevado pH en el enfriamiento. • Alta producción de polímeros en el enfriamiento.

11.2.4 Unidad de sulfato amónico

El sulfato amónico puede tratarse mediante cristalización para formar un producto vendible. Algunos procesos incorporan el paso de cristalización en la sección de enfriamiento del proceso principal, otros eliminan la solución de sulfato amónico y producen el cristal producto en una unidad separada. Las corrientes de efluente del proceso de cristalización son tratadas biológica, física o químicamente, o son incineradas en instalaciones centrales apropiadas.

11.2.5 Sección de recuperación

Tras la eliminación del amoniaco en el enfriamiento, normalmente se eliminan los compuestos orgánicos de los gases de escape del reactor mediante lavado con agua enfriada. Los gases de ventilación del lavador contienen principalmente nitrógeno (que tiene su origen en la alimentación de aire al reactor), óxidos de carbono, propano, propileno y oxígeno sin reaccionar, y cantidades menores de acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno y otros compuestos orgánicos. Según la configuración de la planta, otras impurezas pueden salir del proceso por esta vía.

El licor del lavador se pasa a una columna de destilación extractiva (columna de recuperación) en la que los productos de acrilonitrilo y cianuro de hidrógeno se separan en las fracciones superiores del acetonitrilo. El acetonitrilo se refina preferentemente para su venta como producto, pero también puede ser separado en una columna ulterior e incinerado (con recuperación de energía). El acetonitrilo puede también pasar (como solución acuosa) desde una corriente lateral de la columna de recuperación al lavador, donde es separado por el gas de escape. Los fondos de la columna de recuperación contienen compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición (para incineración) y algunas sales amónicas y/o sódicas de ácidos orgánicos (para tratamiento de agua residual).

11.2.6 Purificación

Las fracciones superiores de la columna de recuperación, que contienen acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno y una pequeña cantidad de agua, son destiladas para producir los productos de acrilonitrilo y cianuro de hidrógeno. En algunos diseños de plantas, la "columna de refino" (para refinar el cianuro de hidrógeno) y la "columna de secado" (para eliminar el agua) se combinan a fin de reducir el consumo de energía.

El cianuro de hidrógeno puede ser incinerado, o transformado en otros productos in situ, o vendido (si hay mercado disponible). Si se almacena, debe mantenerse a una temperatura baja y con un pH ácido, mediante la adición de ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y dióxido de azufre, para evitar la polimerización. Debido a su naturaleza tóxica y reactiva, el cianuro de hidrógeno sólo se almacena durante periodos de unos pocos días. Por lo tanto, todas las plantas tienen capacidad para destruir todo el cianuro de hidrógeno producido.

El subproducto de cianuro de hidrógeno puede hacerse reaccionar adicionalmente en instalaciones separadas (fuera del ámbito de este proceso) para producir [InfoMil, 2000 #83]:

- Cianuro sódico (NaCN) mediante reacción con solución de sosa cáustica
- Cianohidrina de acetona (ACH) con acetona
- Cianohidrina de benzaldehído (BCH) con benzaldehído
- 1,4-diaminobutano (DAB) con acrilonitrilo e hidrógeno
- Pirrolidina (PRD) como subproducto del DAB.

El paso final es la purificación del acrilonitrilo que se toma como corriente lateral de la columna de acrilonitrilo. El fondo de la columna de acrilonitrilo contiene algunos nitrilos de elevado punto de ebullición que deben ser purgados de la sección de purificación de la planta. Como protección contra posibles reacciones de polimerización durante el almacenaje del acrilonitrilo, se agregan pequeñas cantidades de inhibidores, como MEHQ (hidroquinona monometiléter).

La columna de secado y la columna de acrilonitrilo pueden operar a baja presión para reducir la temperatura de destilación y reducir la formación de polímeros de acrilonitrilo.

11.2.7 Compuestos químicos auxiliares

En el proceso se utilizan una serie de compuestos químicos auxiliares, entre los que se incluyen:

- Ácido sulfúrico (para neutralización del amoníaco sin reaccionar).
- Catalizador (óxidos de metales pesados como Mo, Bi, Fe, Sb, o Te sobre sílice).
- Hidroquinona (como estabilizante del acrilonitrilo en el proceso).
- Éter monometílico de hidroquinona (como estabilizante del acrilonitrilo producto).
- Ácido acético (para control del pH en el proceso, y estabilización del cianuro de hidrógeno).
- Sosa calcinada (para control del pH del proceso).
- Dióxido de azufre (estabilizante del cianuro de hidrógeno).
- Ácido fosfórico (estabilizante del cianuro de hidrógeno).

11.2.8 Aspectos de energía

La amonoxidación de propileno a acrilonitrilo es una reacción exotérmica. Si la planta central (zona de reactor, zona de enfriamiento, recuperación, purificación) se considera como una caja negra que recibe entalpía (agua de alimentación de calderas, vapor, electricidad) y que suministra entalpía (vapor, condensador), el balance es positivo (es decir, la planta central es capaz de exportar energía). El exceso neto de entalpía de la planta central de acrilonitrilo es del orden de 340 - 5700 MJ / t acrilonitrilo. El calor de reacción se utiliza para producir vapor para usos como cubrir las necesidades de calor del proceso de acrilonitrilo; impulsar el compresor de aire de reacción (a través de una turbina); y exportar vapor de alta o baja presión al complejo.

Tras el lavado, el gas de escape es oxidado térmicamente con recuperación de energía. También se recupera calor del agua de lavado separada, para precalentar la alimentación de la columna de recuperación y vaporizar el amoníaco y el propileno. El calor latente de vaporización del propileno y el amoníaco se recupera para enfriar el agua de lavado.

11.3 Niveles de consumos y emisiones

Aquí se facilitan datos de consumos de materias primas y energía, así como de niveles de efluentes gaseosos y líquidos, coproductos y residuos producidos durante el funcionamiento normal de una planta de acrilonitrilo. Las corrientes de efluentes de la planta se cuantifican, tanto antes como después del tratamiento. Las corrientes antes del tratamiento se denominan "corrientes de efluentes", mientras que el término "emisiones" describe las corrientes que son (finalmente) evacuadas al medio ambiente.

11.3.1 Consumo de materias primas y energía

11.3.1.1 Factores influyentes

El consumo de materias primas y energía en el proceso de acrilonitrilo puede estar influenciado por factores como la selección de catalizador, ritmo de producción y configuración de la planta de recuperación [CEFIC, 2000 #107].

Selectividad del catalizador. Las ecuaciones estequiométricas para la amonoxidación del propileno y las principales reacciones secundarias en competencia son las siguientes:

	Reacción	Energía (ΔH)
Formación acrilonitrilo	$C_3H_6 + NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$	-515 kJ/mol C_3H_6
Formación HCN	$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O$	-942 kJ/mol C_3H_6
Formación acetonitrilo	$C_3H_6 + 1,5NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow 1,5CH_3CN + 3H_2O$	-545 kJ/mol C_3H_6
Formación CO	$C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O$	-1078 kJ/mol C_3H_6
Formación CO_2	$C_3H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	-1926 kJ/mol C_3H_6

Aunque el acrilonitrilo es el principal producto, el cianuro de hidrógeno y el acetonitrilo son coproductos valiosos para algunos productores. Los subproductos no deseados de agua y óxidos de carbono son producidos por la oxidación de propileno, acrilonitrilo y subproductos asociados.

El rendimiento de acrilonitrilo, expresado como el número de moles de acrilonitrilo producidos por mol de propileno, es una medida del comportamiento del reactor y muestra la eficacia y selectividad con que el catalizador convierte el propileno en acrilonitrilo. Una cierta pérdida en la selectividad para el acrilonitrilo puede verse compensada por el valor de los coproductos (HCN, acetonitrilo), según su valor para los distintos productores.

Los costes del propileno dominan el coste de producción del acrilonitrilo, ya que representan aproximadamente el 60 % de dicho coste. Los costes de amoniaco representan típicamente un 15 % de los costes de producción. La naturaleza de producto de base del negocio y la sensibilidad resultante de la economía del proceso respecto a los precios del propileno enfatizan la importancia de la selectividad del catalizador para los productos valiosos.

Los desarrollos de catalizadores han permitido mejorar el rendimiento del acrilonitrilo desde un 62 % a un 77 – 80 % desde la introducción del proceso Sohio en 1960. Esto se ha conseguido mediante una combinación de mejoras en las formulaciones de los catalizadores, mejores procedimientos de fabricación de catalizadores y el uso de promotores y moderadores. La Tabla 11.2 indica los rendimientos de reacción (excluyendo las pérdidas en el paso de separación) de los catalizadores disponibles comercialmente.

Composición del catalizador	Rendimiento de acrilonitrilo (%)*
Fosfomolibdato de bismuto	62
Antimoniato de uranio (C-21)	68
Molibdato de bismuto promovido (C-41)	70 - 72
Molibdato de bismuto promovido (C-49)	73 - 75
Antimoniato de hierro y telurio (NS733B/C/D)	72 - 77
Antimoniato de uranio y hierro (MAC-3)	75 - 77
Molibdato de bismuto multicomponentes (C-49MC)	77 - 80
*Estimaciones sólo, ya que los productores consideran los datos reales de comportamiento del catalizador como comercialmente confidenciales.	

Tabla 11.2: Rendimientos de reacción de los catalizadores de acrilonitrilo
[CEFIC, 2000 #107]

Influencia del ritmo de producción. La distribución cinética de los productos de reacción depende de una serie de factores (ej. relaciones de alimentación, carga de catalizador, temperatura y presión). La selectividad para acrilonitrilo se ve afectada negativamente por aumentos en la presión y la carga de catalizador (es decir, la formación de acrilonitrilo es menos eficiente a ritmos de producción más elevados).

Influencia de la configuración de la planta de recuperación. El consumo de materia prima y energía se ve también afectado por la eficacia en las etapas de recuperación del producto y purificación. Esto es función de la configuración de cada planta individual.

11.3.1.2 Consumo de materias primas

Propileno y amoniaco son las principales materias primas consumidas en la fabricación de acrilonitrilo, pero el catalizador "de relleno" es también un consumible significativo. Al aire puede también considerarse como materia prima, y puede enriquecerse con oxígeno para aumentar la capacidad del reactor. Se utiliza ácido sulfúrico para neutralizar el amoniaco sin convertir, y su consumo está vinculado al rendimiento de la reacción de amonoxidación.

El coste unitario y el consumo específico de las materias primas son datos que los productores mantienen confidenciales, debido al impacto sobre la competitividad del proceso de fabricación, pero la Tabla 11.3 da los rangos típicos. Dado que los índices de consumo de las materias primas están vinculados, ninguna unidad puede conseguir simultáneamente las cifras más bajas para todos los parámetros. Los rangos de valores dependen del catalizador (tipo, edad, estrategia de adición de catalizador de "relleno"), la

configuración de la planta de proceso y las condiciones operativas. Los consumos mínimos teóricos (sólo de la reacción principal con un rendimiento del 100%), que serían de 0,78 t de propileno y 0,33 t de amoníaco / tonelada de acrilonitrilo producto. No obstante, en la práctica el 85 % de la alimentación de propileno se convierte a productos vendibles (acrilonitrilo, acetonitrilo, cianuro de hidrógeno).

	Rango de consumo *
Consumo de propileno	1,03 – 1,15 t C ₃ H ₆ / t acrilonitrilo
Consumo de amoníaco	0,45 – 0,55 t NH ₃ / t acrilonitrilo
Consumo de catalizador de relleno	0,3 – 0,7 kg catalizador / t acrilonitrilo

Nota* Valores en tanque que tienen en cuenta las pérdidas en las áreas de enfriamiento, recuperación y purificación.

Tabla 11.3: Consumos típicos de materias primas
[CEFIC, 2000 #107]

11.3.1.3 Consumo de energía

La amonoxidación de propileno es una reacción fuertemente exotérmica. Las plantas de acrilonitrilo son exportadores netos de energía, ya que el calor de reacción se utiliza para generar vapor a alta presión, que a su vez se utiliza para impulsar compresores de aire, para exportar y para suministrar energía a operaciones de separación y purificación corriente abajo. El rango de exportación es de 340 a 5700 MJ/t acrilonitrilo [CEFIC, 2000 #107]. El rango es amplio, ya que las plantas de acrilonitrilo generan una serie de corrientes de efluentes gaseosos y líquidos que pueden recuperarse como combustible en hornos, plantas de energía o calderas de vapor. La optimización del balance de energías, por lo tanto, se realiza normalmente de forma integrada en todo el complejo de producción. Además, cada planta de acrilonitrilo europea está integrada de forma distinta en su complejo, lo que da distintas configuraciones de planta y técnicas de recuperación de energía. Al comparar los comportamientos energéticos de plantas de acrilonitrilo, hay que tener también en consideración la energía requerida para producir el oxígeno (si se utiliza para enriquecer el aire), a fin de que la comparación sea completa.

11.3.2 Corrientes gaseosas

Las corrientes gaseosas de ventilación de la planta central se muestran en la Figura 11.5. En muchos casos, la corriente de ventilación se combustiona en antorcha, se oxida (térmica o catalíticamente), o se envía a una caldera o planta de energía (anexa a la planta central o en una instalación central del complejo). A menudo se combina con otras corrientes, lo que dificulta establecer la contribución real de una corriente de efluente específica a las emisiones globales, pero por convención se supone que la eficacia de combustión es del 100 %.

11.3.2.1 Ventilación del absorbedor

El absorbedor de los gases de escape del reactor (tras la eliminación del amoníaco) tiene una corriente superior que contiene principalmente nitrógeno, propileno sin reaccionar, propano (impureza en la alimentación de propileno), CO, CO₂, argón y pequeñas cantidades de productos de reacción. El vapor está normalmente saturado de agua. Los niveles de COV (propano) dependen de la pureza de la alimentación de propileno, pero normalmente la corriente de efluente, antes del tratamiento, contiene contaminantes en los rangos que se muestran en la Tabla 11.4.

Hay una planta europea que actualmente ventila esta corriente directamente a la atmósfera, pero esta situación está en vías de corrección mediante la incorporación de una instalación de oxidación. El resto de las plantas europeas ya tratan la corriente mediante oxidación térmica o catalítica, en una unidad específica o en una instalación central, para obtener los rangos de emisiones que se muestran en la Tabla 11.4.

Parámetro (todos los valores como kg/t acrilonitrilo)	Pre-tratamiento (ventilación cruda del absorbedor)		Post- tratamiento (después de la oxidación)	
	Datos CEFIC	Datos CE	Datos CEFIC	Datos CE
COV	15 – 80 Excepcionalmente 130 ^(a)	^(f)	0 ^(b)	^(g)
CO	50 – 100	100 - 150	0 ^(b)	0
CO ₂	70 – 400		190 – 730 (900) ^(a)	
NO _x	0,03 – 0,04		0,5 ^(c) – 2,0 ^(d)	
Amoniaco		0,1 – 0,3		0,1 – 0,3
Acido cianhídrico		0,5 – 1,5		0,2 – 0,3
Hidrógeno		0,5 – 1,0		0 – 0,8

a. Cuando el acetonitrilo es rechazado del proceso a través de la corriente de ventilación del absorbedor.
b. Se asigna un valor de 0 por convención en caso de tratamiento por oxidación.
c. Cuando la corriente de ventilación del absorbedor es destruida en una instalación central, no hay disponibles cifras separadas. El análisis se complica más, ya que esta corriente suele destruirse en combinación con otras corrientes.
d. Este rango incluye 2 configuraciones típicas: oxidador térmico específico para gas de escape de acrilonitrilo, o incinerador de uso múltiple que también quema otras corrientes de efluentes líquidos. La cifra inferior corresponde a un sistema de combustión de dos pasos previsto para reducir la emisión de NO_x.
e. El rango excluye la planta europea que no aplica tratamiento de la ventilación.
f. Los componentes de COV antes del tratamiento son (en kg/t acrilonitrilo): Acetonitrilo (1 - 7), Acroleína (0,1 – 0,3), Acrilonitrilo (0,2 – 3,0), Eteno (5 – 9), Propano (50 – 70) y Propeno (25 – 40) [EC COV Task Force, 1990 #116].
g. Los componentes de COV después del tratamiento son (en kg/t acrilonitrilo): Acetonitrilo (0 – 1,8), Acroleína (0), Acrilonitrilo (0,2 – 0,7), Eteno (0 – 3,8), Propano (0 – 30) y Propeno (0 – 15) [EC COV Task Force, 1990 #116].

Tabla 11.4: Concentraciones de las ventilaciones del absorbedor en Europa antes y después del tratamiento
[CEFIC, 2000 #107] [EC COV Task Force, 1990 #116]

11.3.2.2 Ventilaciones de proceso diversas

Hay una serie de diversas ventilaciones dentro de la planta central (ej. de columnas de destilación y ventilaciones de tanques) que se tratan mediante antorchas, oxidación térmica y lavado con agua. Las técnicas de oxidación no producen emisión de COV a la atmósfera, pero habrá gases de combustión. Las técnicas de lavado reducen las emisiones de acrilonitrilo a menos de 20 mg/m³.

Se reportó [EEA, 1999 #118] que una planta de acrilonitrilo holandesa tenía una emisión de COV de 0,44 kg / tonelada de producción de acrilonitrilo (a una producción de 166 kt/año). Las emisiones de COV se atribuyeron a fugas de accesorios / bombas (62 %), combustión en antorcha / perturbaciones (35 %), almacenaje y manipulación (2 %), combustión (0,1 %) y otras emisiones de proceso (1 %). El perfil global de las emisiones de COV era metano (1 %), etileno (3 %), acrilonitrilo (18 %), HCFC (1 %) y otros hidrocarburos (77 %).

Se emite acrilonitrilo de los tanques de almacenaje de acrilonitrilo crudo, tanques de almacenaje de producto, y durante la carga en vagones cisternas y barcazas. Pueden usarse pantallas flotantes internas en lugar de tanques de techo fijo, para reducir las emisiones de acrilonitrilo en hasta un 95 %, y los lavadores de agua tienen eficacias de hasta el 99 % (ver Tabla 11.5).

	Factor de emisión de ventilaciones de almacenaje (g/t producto)	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento (lavador de agua)
Almacenaje (acrilonitrilo crudo) ⁽¹⁾	48	0,5
Almacenaje (tanques receptores de acrilonitrilo) ⁽¹⁾	128	1,3
Almacenaje (acrilonitrilo) ⁽¹⁾	531	5,3
Manipulación (carga de vagones cisterna)	167	1,7
Manipulación (carga de barcazas)	150	1,5

1. Tanques de techo fijo, medio llenos, 27 °C

Tabla 11.5: Emisiones de almacenaje y manipulación de acrilonitrilo
[Rentz, 1999 #114]

En la Tabla 11.6 se da un ejemplo real de datos de funcionamiento.

Fuente	Tipo de emisión	Contaminante	Factor de emisión / generación (kg/tonelada de acrilonitrilo producto)
Absorbedores (antes del incinerador)		Acetonitrilo	49 *
		Propano	54 *
		Propeno	24 *
		CO	67 *
		CO ₂	194 *
		Acrilonitrilo	1.30 *
		HCN	4.22 *
Calefactor de arranque	Combustión	CO	Discontinuo, Factor de emisión insignificante Factor de emisión insignificante
		NOx	
		COV	
Antorchas de salida (eficacia 99 %)	Fuentes puntuales	Acrilonitrilo	0,008
		HCN	0,015
		SO ₂	0,038
		C ₃ H ₆ /C ₄ H ₈	0,0005
		NOx	1,08
Lavadores de gas de escape	Fuentes puntuales	Acrilonitrilo	0,004
		HCN	0,019
Planta de acrilonitrilo, zona de tanques, (des)carga	Fugitivas	Acrilonitrilo	0,038
		HCN	0,002
		COV totales	0,022
		NH ₃	0,003
* Es una carga de efluente, no un factor de emisión, va que la corriente de gas residual es antes del tratamiento.			

Tabla 11.6: Emisiones a la atmósfera en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda [InfoMil, 2000 #83]

11.3.3 Corrientes acuosas

Las corrientes acuosas emitidas de la planta central se muestran en la Figura 11.5. Al igual que con las corrientes gaseosas, es difícil cuantificar las contribuciones a la planta central de tratamiento biológico. Cada planta asigna las distintas corrientes a técnicas de tratamiento en distintas proporciones, pero el rango europeo de Flujo Total de Carbono de las plantas de acrilonitrilo se estima en 0,4 – 1,0 kg/t acrilonitrilo [CEFIC, 2000 #107].

11.3.3.1 Sección de enfriamiento

La reacción genera agua, que se purga en forma de un efluente separado. Las corrientes de efluente de enfriamiento contienen una combinación de sulfato amónico y una gama de compuestos orgánicos, generalmente de elevado punto de ebullición, en una solución acuosa. En la mayoría de casos, el sulfato amónico se recupera como co-producto cristalino, o se trata para producir ácido sulfúrico. La corriente restante, que contiene componentes pesados, puede tratarse para eliminar el azufre y luego incinerarse o tratarse biológicamente. La corriente que contiene los componentes ligeros es tratada biológicamente o reciclada a la planta de acrilonitrilo para su reproceso. La Tabla 11.7 indica los datos del efluente antes y después del tratamiento.

		Pre-tratamiento (efluente de enfriamiento crudo)	Post-tratamiento* (emisión final)
Efluente (corrientes combinadas)	Unidades	Rango	Rango
Flujo total	kg/t acrilonitrilo	350 – 900	-
Sulfato amónico	% peso	15 – 37	-
Total Carbono	ppm peso	15000 – 25000	-
Flujo Total de Carbono	kg/t acrilonitrilo	5.3 – 18	0 – 1**
* El tratamiento puede ser biológico o por incineración.			
** Por convención, al menos un 90 % del TOC se destruye en el tratamiento biológico.			

Tabla 11.7: Rangos europeos para efluente de enfriamiento antes y después del tratamiento [CEFIC, 2000 #107]

11.3.3.2 Fondos de separador

El agua utilizada para absorber los compuestos orgánicos en los absorbedores es separada del acrilonitrilo y el cianuro de hidrógeno en la columna de recuperación. El agua restante es tratada en la columna de separación, donde los componentes ligeros ascienden por la columna y pueden recuperarse como acetónitrilo crudo. Los componentes pesados y el exceso de agua producido en los reactores se eliminan en el fondo de la columna en forma de corriente acuosa residual. Esta corriente es tratada mediante concentración por evaporación. El destilado es tratado biológicamente, y la corriente pesada concentrada es quemada (con recuperación de energía) o reciclada. Las concentraciones del efluente antes y después del tratamiento se indican en la Tabla 11.8.

		Pre-tratamiento (fondos de separador crudos)	Post-tratamiento * (emisión final)
Efluente	Unidades	Rango	Rango
Flujo total	kg/t acrilonitrilo	500 - 2000	-
Total Carbono	ppm peso	4000 - 20000	-
Flujo Total de Carbono	kg/t acrilonitrilo	8 - 15	0,1 – 0,4 **
* El tratamiento puede ser biológico o por incineración.			
** Por convención, al menos un 90 % del TOC se destruye en el tratamiento biológico.			

Tabla 11.8: Rangos europeos para el efluente de fondos de separador antes y después del tratamiento [CEFIC, 2000 #107]

11.3.3.3 Aguas residuales discontinuas

La limpieza del equipo de proceso por motivos operativos o antes de mantenimiento genera corrientes de efluentes discontinuas. El número de estas operaciones depende mucho de la gestión del mantenimiento. Este efluente se dirige normalmente a una instalación central de tratamiento de aguas residuales. La Tabla 11.9 muestra la carga de contaminante de una corriente combinada de aguas residuales (agua de proceso y agua de refrigeración) de una planta de acrilonitrilo antes y después de tratamiento en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) central.

Contaminante	Carga de contaminante antes del tratamiento (kg/tonelada de acrilonitrilo)	% de eliminación en PTAR central	Factor de emisión (kg/tonelada acrilonitrilo)
DQO	32	93	2,24
N-Kjeldahl	3,0	95	0,15
Cianuro	0,10	≥99	-
Acrilonitrilo	0,049	≥99	-
Sulfato	0,003	3 % al lodo de aguas residuales	-
Molibdeno	0,005	3 – 4 % al lodo de aguas residuales	-
Nota: La planta de acrilonitrilo tiene una capacidad anual de 190 kt.			

Tabla 11.9: Corrientes y emisiones de agua en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda [InfoMil, 2000 #83]

11.3.4 Coproductos y residuos

Coproducto de cianuro de hidrógeno. El cianuro de hidrógeno se produce en los reactores de acrilonitrilo y puede recuperarse como producto en la parte superior de la primera columna del tren de purificación. El catalizador empleado en los reactores de acrilonitrilo dicta la cantidad de cianuro de hidrógeno producido, que puede estar entre 90 y 120 kg de cianuro de hidrógeno / tonelada de acrilonitrilo producido [CEFIC, 2000 #107]. El cianuro de hidrógeno se vende o se convierte in situ a otros productos.

Co-producto de acetónitrilo. El acetónitrilo se produce en los reactores de acrilonitrilo y puede separarse como producto en la parte superior de la columna de separación. La cantidad de acetónitrilo crudo producida es de 5 a 32 kg/t acrilonitrilo. La cantidad está en función del catalizador usado en los

reactores de acrilonitrilo [CEFIC, 2000 #107]. En esta corriente también hay cianuro de hidrogeno, en una proporción de 0,1 a 0,3 kg/t acrilonitrilo [CEFIC, 2000 #107].

Coproducto de sulfato amónico. El sulfato amónico se produce en la zona de enfriamiento del proceso, en una proporción de 115 a 200 kg/t acrilonitrilo [CEFIC, 2000 #107].

Residuo de catalizador de acrilonitrilo arrastrado. La reacción de amonoxidación tiene lugar en reactores de lecho fluidizado, y el catalizador queda retenido en los reactores usando combinaciones de ciclones. Los ciclones no son 100 % eficaces, y se pierde algo de catalizador de los reactores, que sale del proceso a través del sistema de enfriamiento. La proporción de pérdida de catalizador es del orden de 0,3 a 0,7 kg/t de acrilonitrilo, pero puede ser mayor en caso de perturbaciones (ej. pérdida de eficacia del ciclón, conexión de tubos de inmersión o de rociadores de distribución) [CEFIC, 2000 #107]. El catalizador consumido tiene la misma composición que el catalizador virgen (es decir, óxidos metálicos sobre un soporte de sílice).

La Tabla 11.10 muestra las corrientes residuales reales (antes del tratamiento) de una planta de acrilonitrilo.

Tipo de residuo peligroso	Factor de emisión (kg/tonelada acrilonitrilo)	Destino
Catalizador de acrilonitrilo	0,4	Una parte pequeña se recicla, la mayoría va a una planta de sulfato amónico.
Aceite ZA (contaminantes orgánicos e inorgánicos del cristizador)	70 - 80 *	Incinerador y recuperación de azufre
Residuos peligrosos en pequeñas cantidades	0,34	Parte incinerados, parte reciclados, parte a almacenaje de residuos
Lodos acuosos y aceitosos	0,65	Incineración después de deshidratación
* No se conoce exactamente, parte del mismo procede de otra planta.		

Tabla 11.10: Emisiones de residuos en 1999 de una planta de acrilonitrilo en Holanda [InfoMil, 2000 #83]

11.3.5 Plantas de ejemplo

La recolección de esta información no ha sido coordinada según ningún protocolo paneuropeo, aunque pueden haber existido protocolos a nivel de algún Estado Miembro. Los datos son presentados en diversidad de formatos y deberían verse como ejemplos reales de comportamiento de plantas. La interpretación exacta de los datos puede requerir información adicional por parte del Estado Miembro que aporta los datos.

	Planta 11 N° Interno B5 (capacidad 240 kt/año de acrilonitrilo)
Gases residuales	Máximas concentraciones de emisión como promedios de 1/2 hora: NH ₃ máx. 1 mg/m ³ . CO máx. 10 mg/m ³ . NO ₂ máx. 374 mg/m ³ . Comp. orgánicos oxigenados máx. 900 mg/m ³ . Muchas distintas fuentes de emisiones difusas
Aguas residuales	<u>Datos crudos:</u> Corriente 1 a tratamiento final: TOC 1800 mg/l (50 m ³ /h) Corriente 2 a tratamiento final: NH ₃ -N 240 mg/l (5 m ³ /h) Corriente 3 a incineración: TOC 550000 mg/l (11,5 m ³ /h) <u>Emisiones:</u> corriente 1: 3,3 kg TOC/t acrilonitrilo corriente 2: 0,04 kg NH ₃ /t acrilonitrilo corriente 3: 230 kg TOC/t acrilonitrilo
Residuos sólidos	69 tpa de catalizador consumido con Mo, Bi, Co, Cr, Ni (reciclaje) 150 tpa de residuos orgánicos de destilación (combustión) 100 tpa de lodos de procesos petroquímicos (combustión)
Energía	Reacción exotérmica - 56 t/h de vapor a 30 bares y 3 t/h de vapor a 5 bares se exportan a otras instalaciones. Consumo de electricidad 2,7 MW

Tabla 11.11: Datos de emisiones / consumos para una planta de acrilonitrilo alemana [UBA (Germany), 2000 #91]

11.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

11.4.1 Diseño del proceso

11.4.1.1 Vía de proceso

En comparación con sus antecesores, el proceso de producción de acrilonitrilo basado en la amonoxidación de propileno es más barato, permite construir unidades mayores (más de 100 kt/año) y tiene un mejor comportamiento ambiental. Todas las plantas de acrilonitrilo de la UE utilizan en la actualidad el proceso de amonoxidación de propileno en un reactor de lecho fluidizado conocido como "Proceso BP-Sohio". Recientemente, Monsanto-Solutia ha comenzado a conceder licencias de su propio proceso, similar al "Proceso BP-Sohio".

En la reacción puede usarse aire puro, o ligeramente enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido permite una mayor producción en un reactor de un volumen dado, y se utiliza muchas veces como técnica para descongestión de cuellos de botella, pero su beneficio ambiental (reducción del volumen de gas de escape) es marginal.

11.4.1.2 Recuperación de coproductos

Del proceso se recupera cianuro de hidrógeno puro, idealmente para su reutilización o venta, aunque esto depende de la demanda del mercado. Incluso aunque exista mercado, debe disponerse de instalaciones para permitir la combustión continua de todo el cianuro de hidrógeno recuperado.

El acetonitrilo puede recuperarse como producto de calidad comercial. La purificación requiere inversión y energía, que sólo están justificadas cuando existe un mercado provechoso; de lo contrario, el acetonitrilo sin purificar se quemará como combustible.

El exceso de amoniaco, que queda sin convertir en la reacción, se hace reaccionar con ácido sulfúrico, produciendo una solución de sulfato amónico que puede venderse como fertilizante. La cristalización es la única forma de obtener sulfato amónico sólido reutilizable. La sección de recuperación de sulfato amónico incluye asimismo instalaciones para permitir la eliminación de compuestos orgánicos y finos de catalizador. Alternativamente, el sulfato amónico puede convertirse en ácido sulfúrico en una unidad específica.

11.4.1.3 Instalaciones de almacenaje y carga

Debido a las propiedades peligrosas del acrilonitrilo y el cianuro de hidrógeno, las consideraciones de seguridad son muy importantes en su almacenaje y manipulación. El acrilonitrilo tiene la capacidad de autopolimerizar si hay iniciadores presentes, y es inflamable. Por consiguiente, pueden añadirse agentes estabilizantes al producto, y tomarse medidas para evitar la entrada accidental de impurezas que pudieran reaccionar fuertemente o catalizar una reacción fuera de control.

El acrilonitrilo se almacena normalmente en tanques bajo una capa de nitrógeno y a presión atmosférica. Se toman precauciones por las propiedades inflamables del acrilonitrilo. Asimismo, en la solución debe haber presente una cantidad mínima de oxígeno para asegurar la estabilidad del acrilonitrilo. Las ventilaciones de los tanques son enviadas normalmente a lavadores de agua que aseguran muy bajas emisiones de acrilonitrilo a la atmósfera.

Los sistemas para cargar acrilonitrilo en camiones o vagones cisterna están normalmente equipados con sistemas de retorno de vapor para minimizar las emisiones, o enviarlas a una técnica de tratamiento apropiada (ej. lavado con agua). Las emisiones de acrilonitrilo durante las operaciones de carga se minimizan purgando adecuadamente las conducciones y conexiones de acoplamiento relevantes antes de la desconexión. Las ventilaciones de las purgas son posteriormente enviadas a un sistema de retorno de vapor o son tratadas.

El cianuro de hidrógeno puro no se almacena en grandes volúmenes, sino que normalmente se utiliza un tanque intermedio de pequeño volumen para facilitar su reutilización continua o destrucción. Cuando el

cianuro de hidrógeno se vende, la capacidad de almacenaje se minimiza en función de los requisitos de expedición.

11.4.1.4 Consumo de materias primas

Con mucho, el factor más importante que hace que consumo de materias primas sea mayor que el estequiométrico es la limitación de la actividad y selectividad del catalizador de acrilonitrilo. Se han hecho considerables progresos en reducir las pérdidas de materias primas mediante un mayor rendimiento del catalizador, y se siguen haciendo esfuerzos, impulsados principalmente por factores económicos. La selección de catalizador pretende maximizar la producción de acrilonitrilo vendible, aunque también de cianuro de hidrógeno y acetonitrilo. Una vez seleccionado un catalizador, la reacción se monitoriza detenidamente para:

- (i) Optimizar los rendimientos, ajustar la temperatura, la proporción de reactivos y en particular el contenido de oxígeno.
- (ii) Mantener los elevados rendimientos mediante un análisis frecuente (incluso continuo) del gas de reacción.
- (iii) Proteger los catalizadores contra perturbaciones del proceso mediante medidas como parada automática y sistemas de enclavamiento fiables.

Los rendimientos de reacción dependen asimismo de la eficacia de la fluidización, dado que una mala fluidización produce puntos de alta temperatura en los que se combustiona propileno. Algunos de los factores importantes a considerar son: la distribución del gas; un apropiado diseño / mantenimiento de los ciclones y tubos de inmersión; las instrucciones de operación; instalaciones para evitar que los rociadores se obstruyan en las paradas o para soplar los tubos de inmersión en caso de atasco; el consumo de catalizador, y la monitorización de temperaturas.

La pérdida de materias primas también se reduce mediante un sistema de recuperación de acrilonitrilo debidamente diseñado corriente abajo de la reacción, así como la selección de condiciones óptimas en la planta (es decir, pH, temperaturas, naturaleza, concentración y método de inyección de inhibidores) para evitar reacciones secundarias o la degradación de los productos deseados.

Las pérdidas de productos valiosos con los residuos orgánicos o efluentes acuosos pueden minimizarse mediante la optimización de las condiciones de recuperación, pero representan una pequeña cantidad en comparación con los otros factores de pérdidas arriba indicados.

En todas las unidades de acrilonitrilo se obtiene cianuro de hidrógeno puro como parte del diseño estándar. Es deseable mejorar el cianuro de hidrógeno, muchas veces mediante su conversión a cianohidrina de acetona que puede usarse como materia prima química. Dado que el almacenaje de cianuro de hidrógeno no es deseable, la finalidad es potenciar al máximo la fiabilidad de los procesos corriente abajo, y controlar el proceso de destilación de cianuro de hidrógeno para mantener la calidad del cianuro de hidrógeno.

Como subproducto puede obtenerse acetonitrilo puro, pero requiere un sistema de recuperación específico. Dado que sólo se coproducen pequeñas cantidades de acetonitrilo (según el tipo de catalizador), la recuperación de acetonitrilo no es rentable para todos los productores. Las opciones son quemar el acetonitrilo, a veces con el gas de escape del absorbedor, o purificarlo.

11.4.1.5 Consumo de servicios

El consumo de electricidad y vapor representa una parte significativa del coste de producción del acrilonitrilo. El agua cruda puede ser una fuente de problemas ambientales significativos (particularmente en lugares calurosos y secos), y su consumo es consecuencia de las opciones de proceso y de gestión de energía.

La selectividad del catalizador de acrilonitrilo y el balance de calor van unidos. Un catalizador eficaz tiene una elevada conversión de propileno en productos valiosos, y una baja combustión de propileno. Cuanto más eficaz es un catalizador, menos vapor se produce en la reacción y en la sección de recuperación de calor corriente abajo del reactor. El balance de energía de la planta depende asimismo de

factores locales como la presencia de unidades de recuperación de acetonitrilo o sulfato amónico, pero las plantas de acrilonitrilo son por lo general exportadores netos de vapor.

La reutilización de esta energía en el complejo es un aspecto clave, y una gestión energética apropiada a nivel del complejo de producción es un instrumento esencial para asegurar un buen comportamiento de una planta de acrilonitrilo. En el paso de reacción se genera vapor a alta presión (a más de 30 bares), que se envía a compresores de aire impulsado por turbinas, o se utiliza para producir electricidad fuera de la unidad de acrilonitrilo, o se exporta como vapor a una red del complejo.

Los consumos de vapor dentro de la planta central de acrilonitrilo son principalmente para destilación. El consumo de vapor de las columnas de destilación nuevas puede optimizarse mediante métodos de diseño estándar. Las columnas existentes pueden utilizar técnicas de cambios de platos y de rellenos, pero el consumo reducido de vapor suele ser una consideración secundaria frente a solucionar los cuellos de botella de la capacidad de la planta.

Los principales consumidores de energía de una planta de acrilonitrilo son los compresores de aire. Son aplicables las formas habituales de reducir el consumo de energía de compresores (es decir, diseño eficiente, o reducción de caídas de presión), y pueden obtenerse algunas pequeñas mejoras mediante el uso de sellos de gas. Especialmente en climas calurosos, hay un considerable consumo de electricidad en unidades de refrigeración necesarias para condensar y enfriar el cianuro de hidrógeno.

11.4.2 Emisiones a la atmósfera

La región flamenca de Bélgica tiene legislación que requiere la incineración del gas residual del reactor y absorbedor, y el gas de escape del incinerador está sujeto a un valor límite de emisión de acrilonitrilo de $0,2 \text{ mg/m}^3$. Los gases residuales de la destilación del producto del reactor y de las operaciones de llenado deben lavarse con el fin de cumplir el valor límite de emisión "general" (no específico del sector) de 5 mg/Nm^3 (para flujos de masa de al menos 25 g/t [VITO, 1999 #53]).

Análogamente, Holanda tiene un reglamento especial (3.5/29.3a) relativo a la producción de acrilonitrilo. El mismo requiere que los gases residuales del absorbedor y el reactor sean alimentados a una caldera o incinerador, y la concentración de acrilonitrilo en el gas de escape no puede superar $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ (el límite de detección para técnicas de análisis muy buenas). Las emisiones de la destilación de productos de reacción y emisiones liberadas por pérdidas por desplazamiento en el almacenaje de productos (intermedios) deben cumplir con las normas generales de emisión del NeR (5 mg de acrilonitrilo/ Nm^3 si el gas crudo contiene 25 g de acrilonitrilo/h o más).

Documentos de referencia alemanes (VDI 3862, Blt. I de 4/87 y Blt. II de 2/91) establecen límites de detección para el análisis de acrilonitrilo. Con FID, el límite de detección es de $0,5$ o $0,3 \text{ mg/m}^3$ (según el tipo de muestreo). Con PND (detectores selectivos de fósforo y nitrógeno), el límite de detección es de $0,05 \text{ mg/m}^3$.

11.4.2.1 Gas de escape de ventilación del absorbedor

Los gases de escape de reacción de la corriente que sale del absorbedor del proceso contienen componentes no condensables (nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propileno, propano y argón), así como agua vaporizada y trazas de contaminantes orgánicos. En algunos casos, el acetonitrilo producido en la reacción es arrastrado por esta corriente.

El volumen de la corriente puede reducirse mediante el uso de aire enriquecido, en lugar de aire normal para las reacciones, pero esto puede que no siempre sea económicamente viable. La corriente de gas de escape puede también reducirse mediante la mejora de la eficacia del catalizador.

Para tratar esta corriente puede usarse oxidación térmica o catalítica, produciendo la destrucción casi total de contaminantes orgánicos (en [InfoMil, 2000 #83] se reporta una destrucción del 99,9 %, y el CEFIC supone, por convención, una eficacia de destrucción del 100 %). Normalmente, el oxidador va asociado con una unidad de recuperación de calor (generación de vapor). No obstante, la elevada temperatura de destrucción del acrilonitrilo puede requerir un combustible de apoyo, especialmente si el tanque tiene capa protectora de nitrógeno en lugar de ser atmosférico [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

La incineración autotérmica, que evita la necesidad de combustible de apoyo, estuvo también en estudio en una planta, y su coste esperado era de menos de 10 millones de £, aunque finalmente se aplicó una tecnología alternativa [ENDS Report, June 2000 #119].

11.4.2.2 Incineración de residuos

Una planta de acrilonitrilo puede tener instalaciones para incinerar los residuos de proceso, así como para quemar cianuro de hidrógeno. La cantidad y composición de los gases de escape dependerá del uso de instalaciones externas y de la disponibilidad de consumidores de cianuro de hidrógeno.

Las técnicas para minimizar esta corriente incluyen reducir la formación de residuos en el paso de reacción (a través de la monitorización de la reacción) y asegurar condiciones operativas apropiadas (para reducir la pérdida de productos valiosos en las corrientes de residuos y evitar la degradación de los mismos a lo largo de la unidad).

Normalmente no hay tratamiento específico del gas de escape (salvo para recuperación de calor), excepto cuando hay finos de catalizador presentes en un residuo, en cuyo caso se suele utilizar un precipitador electrostático para recoger las partículas.

11.4.2.3 Tanques de almacenaje

La emisión de acrilonitrilo a la atmósfera durante el almacenaje puede ser significativa, por lo que los tanques de almacenaje deben ventilarse a un lugar seguro. Como protección contra posibles reacciones de polimerización que ocurran durante el almacenaje, se agregan pequeñas cantidades de inhibidores. Uno de ellos, MEHQ (éter monometílico de hidroquinona) requiere pequeñas cantidades de oxígeno disuelto para ser eficaz. Las pérdidas por respiración de los tanques se suelen minimizar por un método apropiado (ej. una estructura de techo flotante interno para tanques de almacenaje), seguido de lavado.

Puede encontrarse una guía detallada del almacenaje y manipulación del acrilonitrilo en una nota regularmente actualizada que se utiliza ampliamente en el sector industrial [CEFIC - Acrylonitrile Sector Group, 1995 #145]. Puede accederse a ella a través del sitio web del CEFIC (<http://www.cefic.org>). Los puntos claves de la nota son:

- Los tanques de almacenaje deben ser del menor tamaño posible compatible con los requisitos de expedición y recepción. Deben evitarse tiempos de almacenaje de más de seis meses para evitar la degradación de la calidad del acrilonitrilo.
- Los tanques de almacenaje de acrilonitrilo no requieren aislamiento o refrigeración. En climas calurosos debe considerarse la posibilidad de usar pintura blanca para la superficie externa de los tanques de almacenaje, con el fin de minimizar el aumento de temperatura.
- Se recomienda agitación de los tanques de almacenaje en las unidades de producción tanto para la uniformidad del muestreo como para la adición de inhibidores. El mejor modo de agitación es el bombeo de una corriente de recirculación a través de eductores mantenidos cerca del fondo del tanque.
- El acrilonitrilo debe almacenarse bajo una capa protectora de nitrógeno con el fin de evitar mezclas explosivas de sus vapores.
- Para periodos de almacenaje prolongado de acrilonitrilo, se recomienda monitorizar la concentración de oxígeno para asegurar que los inhibidores sigan siendo eficaces.
- El acrilonitrilo debe manipularse en un sistema cerrado. Esto puede realizarse usando líneas de vapor de acrilonitrilo en carga y descarga. En ausencia de sistema de retorno de vapores, los vapores desplazados en el tanque deben ser enviados a una unidad de tratamiento de vapor.

11.4.2.4 Corrientes de ventilación diversas

Hay una serie de otros diversos orígenes de ventilaciones, como: recipientes de proceso, instalaciones de carga, analizadores de proceso, conexiones de muestreo, válvulas de seguridad y ventilaciones de mantenimiento. Las ventilaciones suelen contener productos valiosos (acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno o acetonitrilo), diluidos por gases no condensables (propileno, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno). Entre algunas de las técnicas para minimizar estas corrientes se incluyen:

- Equilibrio en fase vapor durante operaciones de transferencia y carga,
- Sistemas de muestreo cerrados.
- Procedimientos operativos adecuados para limpiar la unidad antes del mantenimiento.

Las ventilaciones se tratan normalmente en lavadores de agua. Cuando es probable que haya grandes cantidades de propano o propileno, la corriente puede quemarse en antorcha.

11.4.2.5 Emisiones fugitivas

Las emisiones fugitivas de los procesos de acrilonitrilo son generalmente bajas, ya que la presión del proceso es moderada. Las emisiones fugitivas consisten principalmente en acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno, acetónitrilo, propileno y propano. Debido a su naturaleza tóxica, los valores límite permitidos para acrilonitrilo y cianuro de hidrógeno son muy bajos (2ppm y 10ppm respectivamente, en la mayor parte de Europa). Por motivos de salud laboral, y con el consiguiente beneficio ambiental, se han tomado amplias medidas para prevenir las emisiones y detectarlas con prontitud, de modo que puedan tomarse las acciones correctivas pertinentes. Las técnicas de prevención se describen en la Sección 5.3.1.3.

11.4.3 Emisiones al agua

El proceso de acrilonitrilo produce agua en el paso de reacción, y la eliminación del agua del proceso es una parte crítica en el diseño de todas las plantas de acrilonitrilo. Se utilizan muchas técnicas distintas según las circunstancias individuales y la localización de la unidad de producción. Los pasos clave suelen comportar la concentración del contaminante en la corriente de agua mediante evaporación (simple o multiefecto). La corriente contaminada concentrada se manipula en distintas formas según el diseño de la planta, entre las que se incluyen la combustión de la corriente o su reciclaje a otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles antes de quemar la corriente contaminada. La corriente de agua "limpia" recuperada de estos procesos de concentración es tratada ulteriormente, normalmente en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales, antes de su descarga a cuerpos acuáticos. La planta de tratamiento biológico puede ser una instalación central para todo el complejo o específica de la planta de acrilonitrilo.

Hay también informes de oxidación con aire húmedo del agua residual de la columna de separación de agua residual, seguida de recuperación del sulfato amónico, así como tratamiento con carbón activado en polvo del efluente de separación de acrilonitrilo y del efluente de la columna de separación de agua residual [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. También se reporta el uso de columnas para la eliminación del cianuro de hidrógeno y el acrilonitrilo del agua residual [InfoMil, 2000 #83].

Se han reportado las siguientes eficacias de eliminación de una planta de tratamiento de agua residual que trata efluentes de acrilonitrilo [InfoMil, 2000 #83]:

DQO:	93 %	Acrilonitrilo	≥ 99 %
K _J -N:	95 %	SO ₄ ²⁻ :	3 % al lodo de agua residual
CN ⁻ :	≥ 99 %	Mo:	3 – 4 % al lodo de agua residual

En el complejo de BASF en Teeside, Inglaterra, se está construyendo una planta de gasificación de residuos líquidos para tratar las corrientes de efluentes de una serie de procesos, incluida una planta de acrilonitrilo. La unidad tiene un coste de inversión de 16 millones de £. El gasificador operará a una presión de 29 bares y una temperatura de 1200 – 1400 °C, y tratará 13 toneladas de residuos por hora. La atmósfera reductora del reactor producirá un gas de síntesis con un 35 % de hidrógeno y un 27 % de monóxido de carbono, junto con dióxido de carbono y nitrógeno. El gas de escape del gasificador se enfriará y limpiará, pasando a un sistema de recuperación de calor en dos etapas. El gas de síntesis limpio se combustiónará en calderas existentes, y el efluente se evacuará. Se espera que la unidad reduzca significativamente la descarga de DQO y amoníaco al río Tees, así como las emisiones de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y partículas a la atmósfera. El consumo de energía también se reducirá. La tecnología podría tener interés para otros procesos que combustiónan residuos orgánicos con un elevado contenido de nitrógeno [ENDS Report, June 2000 #119].

11.4.4 Residuos sólidos

El catalizador fluidizado sufre atrición, creando finos que no puede ser capturados por los ciclones del reactor. Los finos son arrastrados fuera del reactor y se recogen en el sistema de enfriamiento. La emisión de finos de catalizador puede minimizarse seleccionando un catalizador que sea resistente a la atrición. También debe prestarse atención a la correcta monitorización de la temperatura de reacción, así como a la evaluación frecuente de la cantidad de finos recuperados, ya que se trata de buenas medidas para un buen funcionamiento del reactor.

Sea cual sea la técnica de enfriamiento, el catalizador consumido se recupera de una fase líquida acuosa, donde es separado por sedimentación y/o filtración. El catalizador consumido recuperado se suele quemar o desechar a un vertedero apropiado. El estado del catalizador recuperado lo hace inadecuado para su reutilización en los reactores, pero en ciertas circunstancias el catalizador recuperado puede ser tratado para la recuperación de metales.

11.4.5 Residuos líquidos

Se recuperan **residuos pesados** del sistema de enfriamiento (finos de catalizador y compuestos químicos pesados) y del fondo de las columnas de separación (componentes orgánicos pesados / polímeros). Las emisiones pueden minimizarse mediante técnicas como:

- Reducir la formación de finos y las pérdidas de catalizador.
- Evitar la degradación de productos mediante condiciones operativas suaves y adición de estabilizadores.
- Maximizar la recuperación de productos valiosos de las corrientes residuales.
- Selección adecuada del catalizador.

Las corrientes de residuos pesados pueden ser primero concentradas y luego incineradas (in situ o externamente), preferiblemente con recuperación de calor.

Cuando el coproducto de **cianuro de hidrógeno** no puede reutilizarse o venderse, debe ser destruido continuamente para evitar su almacenaje. El método de destrucción es su combustión en una antorcha específica o en un incinerador local. Cuando una planta no disponga de una salida para utilizar el cianuro de hidrógeno, la corriente puede minimizarse, en cierto grado, mediante la optimización de las condiciones de reacción. Cuando haya una unidad para la reutilización del cianuro, la corriente residual se minimiza, asegurando una calidad constante del cianuro de hidrógeno destilado y asegurando la fiabilidad de la unidad de reutilización del cianuro de hidrógeno corriente abajo.

Cuando el subproducto de **acetonitrilo** no pueda ser vendido por cualquier motivo, el acetonitrilo crudo suele incinerarse con recuperación de energía. El acetonitrilo puede también unirse al gas de escape del absorbedor, pero esta opción debe estar prevista en la etapa de diseño.

11.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un proceso de LVOC particular viene determinada considerando los tres niveles de MTD en el siguiente orden de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de acrilonitrilo.

11.5.1 Selección de proceso

El antiguo proceso de producción de acrilonitrilo basado en la adición de cianuro de hidrógeno ya no se utiliza y no es MTD. El proceso MTD se basa en la amonoxidación de propileno en un reactor de lecho fluidizado, con recuperación subsiguiente de acrilonitrilo. La recuperación para la venta de los coproductos principales, cianuro de hidrógeno, acetonitrilo y sulfato amónico puede ser MTD según las circunstancias locales. El proceso MTD puede también elegir entre aire atmosférico y aire enriquecido con oxígeno, y entre propileno de calidad para reacción o para polimerización como materia prima.

11.5.2 Diseño de la planta

La MTD para acetonitrilo es su recuperación y purificación cuando hay mercado disponible, o su combustión con recuperación de calor (actualmente el mercado mundial de acetonitrilo es considerablemente menor que su producción en la fabricación de acrilonitrilo).

Independientemente de la presencia de sumideros fiables corriente abajo, la MTD para el cianuro de hidrógeno puro recuperado es:

- Reutilizar el cianuro de hidrógeno in situ o venderlo.
- Disponer de instalaciones de antorcha y/o incineración de capacidad adecuada para destruir el cianuro de hidrógeno cuando no pueda reutilizarse.
- Minimizar la cantidad y duración del almacenaje de cianuro de hidrógeno (de forma consistente con los requisitos de cualquier proceso o transporte corriente abajo).

La MTD para el sulfato amónico derivado de la neutralización del exceso de amoníaco es su cristalización y venta a la industria de fertilizantes, o su tratamiento en una unidad específica en la que se regenera ácido sulfúrico.

La MTD para las corrientes de ventilación de la operación normal que contienen compuestos orgánicos es:

- Primero, la minimización mediante, entre otros, el equilibrio de la fase vapor durante las operaciones de transferencia y carga, sistemas de muestreo cerrados y procedimientos operativos apropiados para limpiar la unidad antes del mantenimiento.
- Y, posteriormente, la conexión a un sistema de recuperación, o a un sistema de tratamiento del gas de ventilación (ej. incinerador, oxidador térmico, antorcha o lavador). Las ventilaciones de alivio de emergencia que, debido a su elevado caudal, sobrecargarían el equipo de control de contaminación, no están restringidas por los mismos límites de emisión que las ventilaciones rutinarias.

Para las MTD relativas a las instalaciones de almacenaje y carga, se hace referencia a la Sección 6.3. Debido a la naturaleza peligrosa del acrilonitrilo y el cianuro de hidrógeno, se requieren las siguientes medidas MTD específicas en el diseño de instalaciones de almacenaje y carga para la producción de acrilonitrilo:

- Evitar la entrada de impurezas que puedan reaccionar peligrosamente con el acrilonitrilo.
- Evitar los riesgos de incendio en la fase gaseosa de los tanques y en el envío, teniendo en cuenta la inflamabilidad del acrilonitrilo, el cianuro de hidrógeno, el acetonitrilo y otras corrientes intermedias almacenadas, en el diseño de barcas, camiones o vagones cisternas utilizados para el transporte de tales productos (ej. capa de protección de nitrógeno).
- Minimizar la cantidad y duración del almacenaje de cianuro de hidrógeno (de forma consistente con los requisitos de cualquier proceso o transporte posterior) y monitorizar la temperatura, los inhibidores y el color de las materias almacenadas.

- Prever recintos de contención en las instalaciones de almacenaje para evitar la contaminación del suelo y del agua en caso de vertido.
- Equipar los sistemas de carga de acrilonitrilo, acetonitrilo y cianuro de hidrógeno (sólo vagones cisterna) para camiones o vagones cisterna con un sistema de retorno de vapores que minimice las ventilaciones gaseosas que requieran tratamiento ulterior en un sistema apropiado (ej. un lavador de agua).

11.5.3 Emisiones a la atmósfera

Hay que considerar las siguientes corrientes de ventilación:

- Gas de escape del absorbedor
- Gas de combustión de los residuos del proceso
- Corrientes de ventilación diversas
- Emisiones fugitivas

La MTD para la minimización del gas de escape del absorbedor es:

Minimización del volumen y la carga de contaminantes del gas de escape del absorbedor:

- La prioridad consiste en reducir la cantidad de gas de escape del absorbedor por tonelada de acrilonitrilo mediante un catalizador más eficaz y la optimización de las condiciones de reacción / operación. El uso de aire enriquecido y/o propileno de calidad para polimerización cumple este prerrequisito, pero debe decidirse tras un análisis completo de costes y beneficios (es decir, que incluya los costes y beneficios de la producción de oxígeno). Aunque el enriquecimiento con oxígeno del aire de reacción puede reducir el volumen de gas de escape, ambos procesos, con aire normal y con aire enriquecido, son MTD.
- Los catalizadores se seleccionan para aumentar al máximo el rendimiento de producto valiosos (es decir, acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno y acetonitrilo) y minimizar la producción de residuos. Cuando el acrilonitrilo es el único producto, la elección de un catalizador MTD puede dar un rendimiento de >75 % (acrilonitrilo).

Tratamiento del gas de escape del absorbedor:

- La MTD para el gas de escape del absorbedor restante es la destrucción de su contenido orgánico en un oxidador térmico o catalítico específico, o en un incinerador común o en una planta de calderas. En todos los casos, la MTD incluirá recuperación de calor (normalmente producción de vapor).

La MTD para las corrientes de ventilaciones diversas es su envío al sistema de tratamiento del gas de escape del absorbedor o a una antorcha para la destrucción total de los compuestos orgánicos. Otras corrientes de ventilación pueden ser tratadas por otras técnicas, como lavado, que permitan el reciclaje de los componentes recuperados.

Los sistemas de tratamiento de corrientes de ventilación deben tener como objetivo concentraciones de acrilonitrilo (medias horarias) de <0,5 mg/Nm³ (el límite de detección en ventilaciones) para sistemas de oxidación, y de <5mg/Nm³ para sistemas de lavado.

La MTD para emisiones fugitivas es concomitante con la minimización de la exposición de los operarios al acrilonitrilo. Ésta se consigue mediante el cumplimiento de los límites umbral en el aire ambiente de menos de 2 ppm de acrilonitrilo para una exposición de 8 horas al día. Las medidas para minimizar las emisiones fugitivas se cubren genéricamente en la Sección 6.3.

11.5.4 Emisiones al agua

Entre las corrientes de efluentes acuosos contaminados se incluyen:

- Efluente de la sección de enfriamiento.
- Corriente de fondos de separador.
- Corrientes discontinuas (ej. agua de limpieza antes de operaciones de mantenimiento).

La MTD incluye la cristalización del sulfato amónico para venta como fertilizante, o su tratamiento en una unidad específica para regeneración de ácido sulfúrico.

La MTD para las corrientes acuosas es su tratamiento previo por destilación para reducir el contenido de hidrocarburos ligeros y concentrar o separar los hidrocarburos pesados, con objeto de reducir la carga orgánica antes del tratamiento final. La MTD para las corrientes recuperadas de hidrocarburos ligeros y pesados es su ulterior tratamiento para recuperar los componentes útiles (ej. acetonitrilo) antes de su combustión con recuperación de energía.

La MTD consiste en transferir la corriente de efluente contaminado a una planta de tratamiento de aguas residuales central o externa con tratamiento biológico. Cuando no haya disponibles instalaciones de tratamiento biológico en un lugar, puede obtenerse efluente de calidad equivalente mediante técnicas de destilación. La aplicación de la MTD permite alcanzar un nivel de emisión de 0,4 kg de carbono orgánico total / t de acrilonitrilo (basado en un porcentaje de destrucción de compuestos orgánicos del 90 %).

11.5.5 Subproductos y residuos

La MTD es maximizar el uso de los productos de cianuro de hidrógeno, acetonitrilo y sulfato amónico, aunque los mercados y circunstancias locales pueden impedirlo en ocasiones.

Cuando el cianuro de hidrógeno puro no pueda ser recuperado por cualquier motivo, la MTD será su destrucción en una antorcha o incinerador que tenga capacidad para toda la producción de cianuro de hidrógeno (incluso aunque exista una unidad de reutilización fiable corriente abajo).

Cuando se haya previsto en la fase de diseño, la MTD para el acetonitrilo es su recuperación de la unidad central para su purificación ulterior. De lo contrario, la MTD para el acetonitrilo es la combustión de la corriente de acetonitrilo líquido crudo (con recuperación de energía), o la mezcla del acetonitrilo con la corriente de ventilación del absorbedor para su combustión (con recuperación de energía).

La MTD para el sulfato amónico es su recuperación como cristal o, cuando la recuperación no es posible, su conversión a ácido sulfúrico.

La MTD para los finos de catalizador es su separación por sedimentación o filtración, y tratamiento por combustión o desecho en vertedero.

La MTD para residuos pesados es en primer lugar su minimización mediante:

- Reducción de la formación de finos y pérdidas de catalizador.
- Prevención de la degradación de los productos con el uso de condiciones operativas suaves y la adición de estabilizadores.
- Maximización de la recuperación de productos valiosos de las corrientes residuales.
- Selección del catalizador.

La MTD para los residuos pesados que no puedan evitarse técnicas de minimización es su recuperación de los fondos de columnas de separación y/o del sistema de enfriamiento (enfriamiento básico) junto con los finos de catalizador, seguido de incineración in situ o externa.

11.6 Técnicas emergentes

Recientes anuncios han descrito un nuevo desarrollo en la fabricación de acrilonitrilo, en la que se utiliza propano como la fuente de C_3 en lugar del propileno. Este proceso sólo ha sido ensayado a escala de planta piloto, por lo que no hay experiencia disponible en plantas a escala comercial [CEFIC, 2000 #86]. Pese a la ventaja de coste del propano sobre el propileno, es improbable que haya un cambio en un futuro próximo [Ullmann, 1998 #80].

Se reporta que los desarrollos en la química de C_1 ofrecen una nueva vía en dos pasos para la producción de acrilonitrilo [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. El gas de síntesis se hace reaccionar primero con amoníaco a 350 - 600 °C y presión hasta 35 bares para producir acetonitrilo que es luego convertido a acrilonitrilo en una metilación oxidativa con metano. El subproducto de acetonitrilo de la amonoxidación de propeno podría también convertirse a acrilonitrilo por esta vía.

También se han obtenido elevadas conversiones a acrilonitrilo a escala de laboratorio a partir de etileno, cianuro de hidrógeno y oxígeno, utilizando un catalizador a base de paladio [Ullmann, 1998 #80].

12 PROCESO ILUSTRATIVO: DICLORURO DE ETILENO / CLORURO DE VINILO MONOMERO

Dado que la mayoría del 1,2 etilen dicloruro (EDC) se utiliza para fabricar Cloruro de Vinilo Monómero (VCM) y que hay un alto grado de integración entre estos dos procesos ilustrativos, es lógico que se consideren juntos en este capítulo.

12.1 Información general

El EDC se utiliza principalmente para la producción de VCM, y el VCM en sí se utiliza casi exclusivamente en la fabricación del importante plástico comercial Cloruro de Polivinilo (PVC) y los homopolímeros y copolímeros asociados. Hay un uso muy pequeño de VCM en la fabricación de disolventes clorados, y se utiliza algo de EDC para la producción de etilendiamina. El proceso de EDC/VCM está a menudo integrado con centros de producción de cloro, por problemas con el transporte de cloro y debido a que la cadena de EDC/VCM/PVC es el mayor consumidor individual de cloro.

Capacidad de producción. El Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM) representa el 90 % de la producción europea de EDC/VCM, y sus centros de producción se muestran en la Tabla 12.1.

País	Ubicación	Nº de centros de producción de EDC y/o VCM	Capacidad nominal de VCM (kt/año)
Bélgica	Antwerp	2*	990
	Jemeppe	1	
	Tessengerlo	1	
Francia	Fos sur Mer	1	1140
	Jarrie	1*	
	Lavera	1	
	Tavaux	1	
Alemania	Burghausen	1	1740
	Gendorf	1	
	Hurth	1	
	Ludwigshafen	1	
	Luelsdorf	1*	
	Marl	1	
	Rheinberg	1	
	Schkopau	1	
	Stade	1*	
	Wilhelmshaven	1	
Italia **	Porto Marghera	1	450
	Porto Torres	1	
	Ravenna	1	
Holanda	Botlek	1	520
España	Martorell	1	420
	Palos de Moguer	1*	
	Tarragona	1	
Suecia	Stenungsund	1	120
Reino Unido	Runcorn	2*	230
	Wilton	1*	
Total UE*		30	5610
Noruega	Rafnes	1	470
Total Europa Occidental		31	5910

* La cifra se refiere a, o incluye, una planta independiente de EDC.
 ** La planta de Brindisi (Italia) fue cerrada a principios de 2000.

Tabla 12.1: Localización de las plantas de EDC/VCM en Europa Occidental [CEFIC, 1999 #68]

En 1997, la producción de VCM en Europa Occidental fue de 5500 Kt, y el crecimiento a lo largo del periodo de 1993 – 97 fue del 1,2 % anual. Suponiendo que casi todo el EDC se convierte en VCM, esto equivale a una producción anual de EDC en Europa Occidental de 9400 Kt [CEFIC, 1999 #68].

La producción mundial de VCM en 1997 fue de 24000 Kt, de la cual un 30 % se produjo en EE.UU. y un 30 % en Asia. Dado que el 1998 la capacidad de producción de VCM se estimó en 30000 Kt, esto implica una utilización de alrededor del 80 % de la capacidad [CEFIC, 1999 #68].

EDC, VCM y PVC son relativamente fáciles de transportar y, dado que esto crea un mercado global, el balance entre el uso interno y la exportación cambia constantemente. El mercado de EDC/VCM se caracteriza por lo tanto por una alta variabilidad en el precio de venta. Los costes totales de la producción de EDC/VCM varían con los precios del etileno y el cloro, lo que sugiere una desvinculación parcial del ciclo comercial de la industria petroquímica.

La tendencia histórica de los márgenes de costes al contado de EDC y VCM se muestra en la Figura 12.1. Aunque las formas de las curvas son algo distintas a las de los compuestos petroquímicos básicos y poliolefinas, el mensaje es similar, es decir, que se trata de productos de base en los que los aumentos de costes no pueden repercutirse necesariamente a los consumidores. Hay una gama de distintas economías entre las plantas, y la situación comercial de las que se encuentran en el lado menos rentable no resulta atractiva en tiempos de descenso.

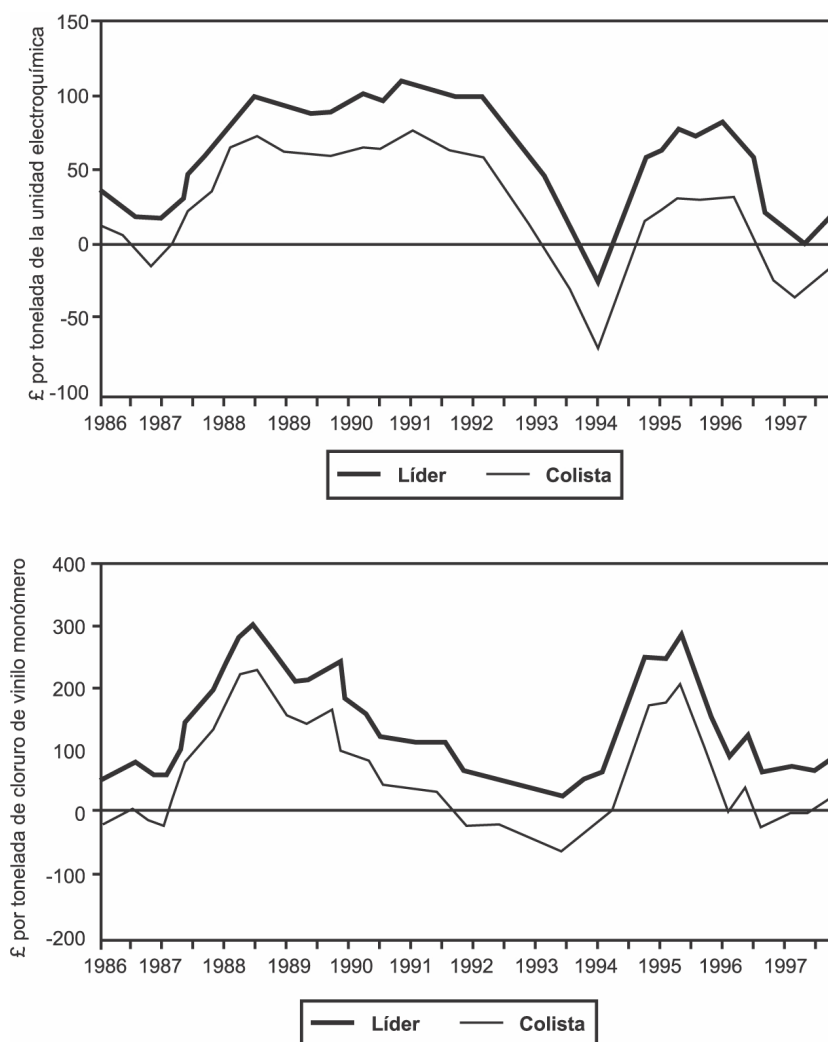


Figura 12.1: Márgenes de costes al contado para EDC y VCM en Europa Occidental
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Las diferencias entre los costes de producción de las plantas líderes y colistas son un indicador del margen potencial para una producción más económica. Se indican en la Tabla 12.2.

Producto	Líder (£/t)	Colista (£/t)	Diferencia (£/t)
EDC	157	219	62
VCM	264	311	47

Tabla 12.2: Costes al contado de las plantas líder y colista para EDC/VCM (Europa Occidental en 1997) [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Las plantas de EDC/VCM suelen tener grandes capacidades y están muy automatizadas. Una moderna unidad de VCM está normalmente controlada por 8 operarios por turno, y el número de empleos directos en la producción de EDC/VCM en la UE es del orden de 4000 a 6000.

La Tabla 12.3 indica los consumos típicos de materias primas y costes unitarios para una nueva planta a escala mundial que produce 400kt/año de VCM en una unidad "equilibrada" (es decir, sin importación ni exportación de EDC o HCl). Si el VCM se vende a 410 €/t y los costes de producción ascienden a 347 €/t, esta planta generaría un margen de 25,2 M€/año, que debería compararse con un coste de inversión de 250 M Euros [CEFIC, 1999 #68].

Componente	Consumo	Coste unitario	Coste total (€/t VCM)
Etileno	0,47 t	400 €/t	188
Cloro	0,60 t	120 €/t	72
Oxígeno	0,14 t	40 €/t (Nota 1)	5,6
Electricidad	0,2 MWh	39 €/MWh (Nota 2)	7,8
Gas natural	1 MWh	13 €/MWh	13,0
Vapor	0,2 t	9 €/t	1,8
Tratamiento de efluentes		10 €/t	10
Productos auxiliares / servicios		10 €/t VCM	10,0
Mano de obra		2,5 M€/año	6,3
Mantenimiento		8 M€/ año (Nota 3)	20
Costes fijos de la planta		5 M€/ año (Nota 4)	12,5
			Total 347
Note 1: El oxígeno alimentado de una fuente externa podría ser más caro.			
Note 2: Excluyendo la producción de electricidad para la producción de oxígeno			
Nota 3: Basado en activos fijos proporcionales			
Nota 4: Incluidos todos los servicios de la planta			

Tabla 12.3: Desglose de costes típico para una planta de VCM de 400 kt/año [CEFIC, 1999 #68]

12.2 Técnicas y procesos aplicados

Hasta los años 60, el VCM se producía esencialmente por la hidrocloración en fase gas de acetileno con ácido clorhídrico (HCl) sobre un catalizador a base de cloruro mercurio. Sin embargo, debido al elevado coste del acetileno y la aparición de crackers de vapor de gran volumen que proporcionan abundante etileno, la vía del etileno ha sustituido al acetileno. El proceso de acetileno no se utiliza en la UE y sólo puede ser económico cuando puede usarse hulla barata para producir acetileno a base de carburo [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

En el proceso a base de etileno, el EDC se sintetiza por la cloración del etileno (cloración directa) o mediante la cloración de etileno con HCl y oxígeno (oxiclación). El cracking térmico de EDC puro seco produce luego VCM y HCl. Cuando todo el HCl generado en el cracking de EDC es reutilizado en una sección de oxiclación, y cuando no se exporta EDC o HCl, la unidad de VCM se denomina una "unidad equilibrada" (ver Figura 12.2). Utilizando a la vez la cloración directa y la oxiclación para la producción de EDC, las unidades equilibradas alcanzan un alto nivel de utilización de subproductos. Las reacciones son representadas por las siguientes fórmulas:

Cloración:	$C_2H_4 + Cl_2$	$\Rightarrow C_2H_4Cl_2 \text{ \{EDC\}}$	(-180 kJ/mol)
Cracking:	$(CH_2Cl)_2$	$\Rightarrow CH_2CHCl \text{ \{VCM\}} + HCl$	$(+ 71 \text{ kJ/mol})$
Oxicloración:	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2HCl$	$\Rightarrow CH_2Cl_2 \text{ \{EDC\}} + H_2O$	(-239 kJ/mol)

12.2.1 Materias primas

En una unidad equilibrada, los únicos requisitos de materias primas son etileno y cloro, y estos son normalmente suministrados por conducciones desde instalaciones de producción próximas. El etileno suele proceder de un cracker de vapor estándar, aunque debe controlarse el contenido de propano / propeno para minimizar la formación de cloropropanos y cloropropenos [Ullmann, 1998 #80]. Se requiere cloro seco comprimido y, según factores específicos del complejo, puede derivarse del tail-gas de la sala de pilas (que contiene los inertes O_2 , N_2 , y CO_2), o puede revaporizarse desde cloro líquido. La elección dependerá de la base operativa del proceso cloro-álcali y de la planta de VCM. El contenido de bromo de la alimentación de cloro debe ser lo más bajo posible con objeto de minimizar la formación corriente abajo de subproductos bromados. Los inertes contenidos en el cloro de tail-gas pueden crear problemas de emisiones corriente abajo.

Una unidad no equilibrada tendrá los mismos requisitos de etileno y cloro, pero es posible que también deba importar o exportar ácido clorhídrico gaseoso y EDC. El HCl puede ser suministrado por una fuente externa (como la recuperación de una planta de cloración orgánica, o de producción de isocianato) o puede usarse para producir ácido de calidad comercial. El EDC puede ser enviado fácilmente, pero hay que tener cuidado con su pureza, ya que la misma afecta la cantidad y la composición de los residuos ligeros y pesados, y también afecta la velocidad de acumulación de coque en la unidad de cracking.

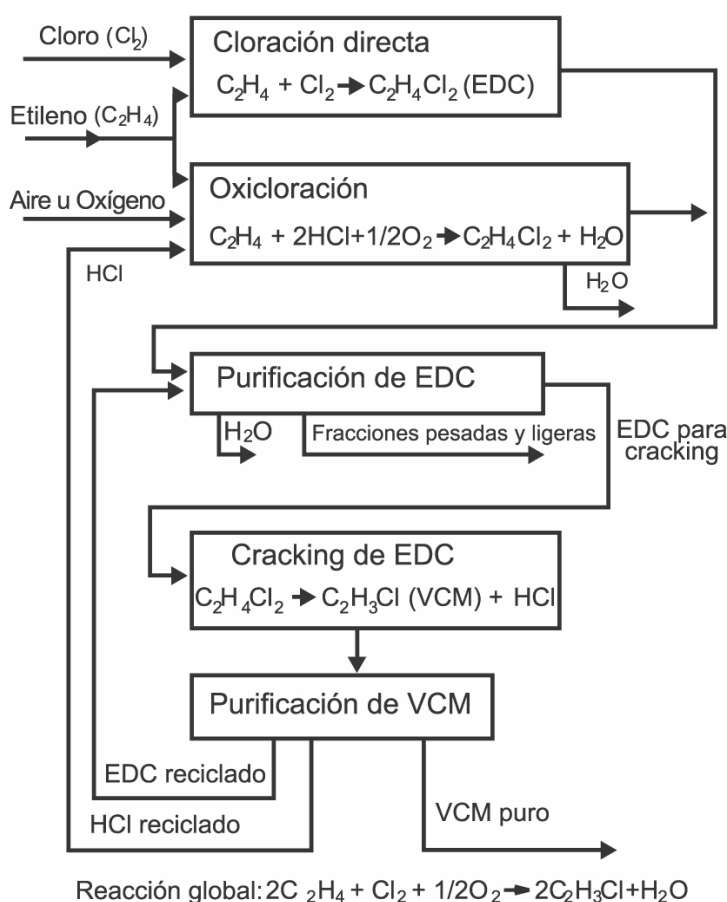


Figura 12.2: Producción equilibrada de EDC y VCM
[CEFIC, 1999 #68]

12.2.2 Cloración directa

En la cloración directa, el EDC se sintetiza por la reacción exotérmica de etileno y cloruro, generalmente en fase líquida usando el EDC producto como medio de reacción. Las temperaturas operativas son normalmente de 50 - 120 °C, y el rango de presión va desde presión atmosférica hasta 5 bares. La reacción puede llevarse a cabo con un ligero exceso de etileno o cloro según la variante del proceso de reacción de cloración directa. La reacción es catalizada por cloruros metálicos, normalmente cloruro férrico, aunque también pueden usarse cloruros de aluminio, cobre y antimonio. El producto de reacción consiste en más de un 99 % de EDC y menos de un 1 % de otros hidrocarburos clorados (predominantemente 1,1,2 tricloroetano y cloruro de etilo). Puede agregarse oxígeno, o quizás dimetilformamida como inhibidor para reducir la formación de subproductos clorados (en especial 1,1,2 tricloroetano) por reacciones de sustitución. Actualmente se utilizan dos variantes de la reacción de cloración directa:

- **"Cloración a baja temperatura"**, en la que la reacción se realiza por debajo del punto de ebullición del EDC (menos de 70 °C). El EDC líquido que sale del reactor debe lavarse por lo general para eliminar el catalizador, lo que produce EDC húmedo (que requiere secado y destilación antes del cracking) y a un efluente líquido (que requiere tratamiento). Esta ruta produce ligeramente menos subproducto que la cloración a alta temperatura y permite el uso de materiales de construcción de menor calidad, pero tiene un elevado consumo energético debido a la destilación del EDC. Históricamente fue la primera vía de producción y es todavía la vía más común en Europa.
- **"Cloración a alta temperatura"**, en la que la reacción se realiza por encima del punto de ebullición del EDC (más de 90 °C). El EDC sale de la sección de reacción en forma de vapor, y puede enviarse directamente a la unidad de cracking de EDC, eliminando la necesidad de lavado. También puede recuperarse energía de la corriente de vapores calientes.

Ambos procesos generan residuos (impurezas y catalizador de hierro), así como un gas de escape superior que debe tratarse antes de su emisión a la atmósfera. La ventilación contiene compuestos inertes (de la alimentación de cloro o añadidos intencionalmente por motivos de seguridad y para suprimir la formación de subproductos), parcialmente saturados con EDC y que contiene trazas de exceso de etileno, cloro y HCl de la reacción, así como algunas impurezas sin reaccionar de la alimentación de etileno y cloro [ECVM, 1994 #11].

Para producir una tonelada de EDC por cloración directa, el proceso de oxiclорación requiere 315 kg de etileno y 800 kg de cloro. Esto da un rendimiento del 96 – 98 % en etileno, o del 98 % en cloro [Wells, 1991 #60].

12.2.3 Oxiclорación

En comparación con la cloración directa, el proceso de oxiclорación tiene mayores costes de inversión y produce menos EDC puro, pero proporciona el sumidero de HCl que consigue un proceso equilibrado.

En la oxiclорación, se forman EDC y agua por la reacción en fase acuosa de HCl, etileno y oxígeno sobre un catalizador de sal de cobre a 220 – 250 °C y 2 - 6 barg. La tecnología de reacción puede ser de lecho fijo o fluidizado. Por motivos históricos, los reactores de lecho fluidizado se utilizan más ampliamente. Los reactores de lecho fluidizado tienen una mayor uniformidad de temperatura y presiones / temperaturas operativas más bajas [Noyes, 1993 #120]. La reacción es altamente exotérmica, y el control de la temperatura es importante para minimizar la formación de subproductos indeseables. El calor de reacción es recuperado mediante enfriamiento superficial para generar vapor.

El aporte de HCl se recicla desde la unidad de cracking de EDC y de la purificación de VCM, aunque también pueden usarse fuentes externas de HCl gaseosos seco con una pureza adecuada.

La fuente de oxígeno puede ser aire ambiente, oxígeno, o una mezcla de ambos. Los sistemas de aire requieren la alimentación de aire y etileno en un ligero exceso de las cantidades estequiométricas para asegurar una elevada conversión del cloruro de hidrógeno, pero esto aumenta la formación de subproductos clorados y produce mayores corrientes de gas residual. Los sistemas con oxígeno requieren un mayor exceso de etileno en la alimentación, y esto permite un funcionamiento a temperaturas más bajas obteniendo un mayor rendimiento de producto con una reducción significativa de subproductos y

del volumen de gases ventilados (20 – 100 veces menor si se usa oxígeno de alta pureza [Ullmann, 1998 #80]). No obstante, hay que valorar estos beneficios frente al coste de la energía necesaria para producir oxígeno por fraccionamiento de aire.

Los productos de reacción se separan del caudal de gases inertes mediante enfriamiento y condensación a niveles decrecientes de temperatura. La separación ulterior de EDC residual de la mezcla de gases inertes puede realizarse mediante adsorción o absorción, y el EDC capturado puede recuperarse por separación.

Tras el enfriamiento y la condensación, el agua y el EDC (con otros hidrocarburos clorados) se separan naturalmente en dos fases, ya que el EDC y la mayoría de los otros hidrocarburos clorados tienen una baja solubilidad en agua. Las excepciones típicas son cloral y cloroetanol, que se acumulan en la fase acuosa.

La etapa de oxícloración genera una serie de corrientes residuales:

- Impurezas (ej. monocloroetano y 1,1,2 tricloroetano) extraídas del EDC de oxícloración en forma de subproductos de la sección de destilación de EDC.
- Una ventilación de proceso que requiere tratamiento antes de su emisión a la atmósfera.
- Una corriente de efluente acuoso del enfriamiento de la salida del reactor, que contiene pequeñas cantidades de compuestos orgánicos clorados, y posiblemente cobre (disuelto o en suspensión) procedente de finos del catalizador arrastrados fuera del reactor de oxícloración (reacción de lecho fluidizado solamente).
- Una corriente de efluente acuoso de la condensación de la salida del reactor y de la separación de fases, que contiene asimismo pequeñas cantidades de compuestos orgánicos clorados disueltos.
- Catalizador consumido de forma periódica (reactores de lecho fijo solamente).

En las reacciones de oxícloración se forma octoclorodibenzofurano y otros compuestos relacionados con las dioxinas, ya que hay oxígeno, cloro y un precursor orgánico presentes a altas temperaturas en presencia de un catalizador. Los datos de la OSPAR para dos plantas distintas mostraban una formación total de dioxinas en el proceso interno de 6g/año para un reactor de lecho fluidizado y de 40 g/año para uno de lecho fijo [PARCOM, 1996 #22□]. No obstante, estas cantidades no se emiten al medio ambiente, ya que medidas adicionales de control permiten alcanzar los valores detallados en Tabla 12.15 y la Sección 12.5.4.2.

12.2.4 Purificación de EDC

El EDC producto puede provenir de la cloración directa ("crudo seco"), de la oxícloración ("crudo húmedo"), del reciclaje de purificación de VCM o de fuentes externas. Todo el EDC debe purificarse, ya que la pirólisis de EDC puede ser susceptible a inhibición y ensuciamiento si hay presencia de trazas de impurezas. La purificación puede comportar:

- Lavado con agua y sosa cáustica para eliminar trazas de HCl, cloro, catalizador arrastrado y algunos compuestos orgánicos solubles en agua (ej. cloral, 2-cloroetanol). Esto suele integrarse con la cloración directa, especialmente si se utiliza "cloración a baja temperatura".
- Secado azeotrópico / destilación de fracciones ligeras en una o dos columnas, para eliminar el agua y los subproductos orgánicos clorados con un punto de ebullición menor que el EDC (ej. cloroformo, cloruro de etilo, tetracloruro de carbono). Algo de EDC se pierde con las fracciones ligeras debido a la presencia de azeótropos.
- Destilación de fracciones pesadas para eliminar los subproductos orgánicos clorados y alquitranes con un punto de ebullición mayor que el EDC (ej. 1,1,2-tricloroetano y compuestos de C₄). En la parte superior de la columna de destilación se obtiene EDC puro seco. Algo de EDC puede purgarse con los alquitranes para asegurar su movilidad.
- Proceso adicional de fracciones ligeras y pesadas (por etapas de destilación o reacción) para recuperar más EDC, o eliminar agua de las fracciones ligeras, o separar las fracciones con utilidad como materias de partida para otros procesos de cloración.
- Una reacción de cloración para convertir en pesados los productos ligeros que serían difíciles de separar del EDC por destilación.

Esta sección genera ventilaciones gaseosas que requieren tratamiento antes de su emisión a la atmósfera, y esto se realiza normalmente en un oxidador catalítico o térmico, o en un incinerador de usos múltiples en el que los hidrocarburos clorados son convertidos en ácido clorhídrico gas (HCl). El HCl es consumido en la sección de oxícloración, o se convierte en ácido clorhídrico acuoso para uso en el tratamiento de

efluentes acuosos (o en otras partes). También habrá un efluente en fase acuosa de la columna de secado azeotrópico de EDC que se envía a una sección de separación de aguas residuales. Además se separan los residuos ligeros y pesados.

12.2.5 Cracking de EDC

La producción de VCM a partir de EDC se consigue mediante una reacción de cracking seguida de enfriamiento de la corriente de gas de proceso. Cuando se somete a cracking térmico en hornos a temperaturas de unos 500 °C, el EDC purificado se descompone en HCl y VCM con porcentajes de conversión del 50 – 65 %. El enfriamiento rápido de los gases de pirólisis es de gran importancia para reducir la formación de alquitranes y subproductos pesados. Como medio de enfriamiento se suele utilizar condensado frío de EDC reciclado.

La pureza de la alimentación debe ser superior al 99,5 % en peso para reducir la formación de coque y el ensuciamiento del reactor de pirólisis. El coque acumulado es retirado periódicamente para su desecho. La alimentación de EDC también debe estar seca para evitar la corrosión del equipo por ácido clorhídrico. El horno suele ser con combustión a gas, y los gases de combustión son emitidos directamente a la atmósfera.

La deshidrocloración de EDC a VCM también puede realizarse mediante reacción catalítica en fase gas, aunque es empleada por pocos productores de VCM [Ullmann, 1998 #80]. La vía catalítica ofrece mayores selectividades para VCM y una menor formación de coque (debido a las temperaturas más bajas), pero tiene elevados costes de catalizador y paradas prolongadas.

12.2.6 Purificación de VCM

Tras la reacción de cracking, el HCl y el EDC sin convertir son separados del VCM mediante destilación en dos fases. El EDC sin convertir se devuelve a la purificación de EDC y se recicla a los hornos de cracking. Tras una etapa opcional de deshidrogenación para eliminar las trazas de acetileno, el HCl es reciclado como materia prima a la oxiclорación. La mayor parte de los subproductos volátiles se eliminan a través del caudal de HCl que va a la oxiclорación. El producto de VCM líquido se transfiere a almacenaje tras un paso opcional para eliminar las últimas trazas de HCl. En esta sección no se generan emisiones gaseosas, y las cantidades de residuos sólidos son muy pequeñas (ej. catalizador de hidrogenación consumido, y agente alcalino consumido para la neutralización de VCM).

12.2.7 Almacenaje y carga / descarga

Las operaciones de producción de EDC / VCM pueden incluir instalaciones de almacenaje para EDC crudo y purificado, productos ligeros y pesados, HCl y VCM. Estas están diseñadas y mantenidas para evitar la contaminación del suelo, de la atmósfera y de las aguas subterráneas causada por fugas, en las formas siguientes:

- Las calidades de EDC y los subproductos clorados se almacenan generalmente en tanques atmosféricos a temperatura ambiente y suelen tener cobertura de gas inerte (ej. nitrógeno).
- El almacenaje de VCM se realiza en esferas o tanques que pueden ser a presión a temperatura ambiente, o refrigerados a temperatura aproximadamente atmosférica. Puede haber instalaciones con circulación por bombeo que incluyan, probablemente en el área de producción, una etapa de tratamiento como secado, eliminación de acidez o adición de un estabilizador.
- El almacenaje de HCl seco licuado se realiza generalmente en recipientes presurizados a bajas temperaturas.
- Las plantas de EDC/VCM no suelen tener instalaciones de almacenaje para cloro o etileno, ya que éstos se suministran directamente por conducciones.
- Las instalaciones de carga y descarga suelen tener sistemas de retorno o de equilibrio de vapores entre el tanque de almacenaje y el camión o vagón cisterna o barco, para reducir las emisiones. Las líneas específicas para VCM líquido y líneas de retorno de vapor eliminan la necesidad de "pigging"* (limpieza por diablo) o descontaminación frecuente. Las conexiones de acoplamiento también son purgadas antes de su apertura (Nota*: "Pigging" hace referencia a la limpieza del interior de las tuberías por raspado, forzando el paso de un objeto ajustado).

Los tanques de almacenaje atmosféricos son la principal fuente de ventilaciones gaseosas en forma de ventilaciones de respiración, desplazamiento de vapor durante el llenado y capas protectoras de nitrógeno. Los gases de escape están parcialmente saturados de EDC y de subproductos clorados. También puede haber emisiones a la atmósfera derivadas de [HMIP UK, 1993 #100]:

- Incidentes importantes
- Válvulas de alivio cuando la presión supera la presión ajustada
- Válvulas de alivio por activación prematura o fugas pequeñas continuadas
- Puntos de apertura antes del mantenimiento normal
- Ventilación de tanques de almacenaje antes de inspecciones de los recipientes
- Puntos de muestreo durante la toma de muestras para análisis
- Conexiones flexibles antes y después de transferencias en tanques
- Fugas de bridas, sellos de bombas, empaquetaduras de válvulas, etc.

En funcionamiento normal, hay pocos efluentes líquidos, aunque el almacenaje húmedo de EDC y fracciones ligeras produce fases acuosas (que contienen EDC y fracciones ligeras) que deben ser desaguadas y recicladas al proceso para la recuperación de compuestos orgánicos.

12.2.8 Unidades integradas de protección ambiental

En las plantas de EDC/VCM se suelen usar las siguientes unidades de eliminación:

- Lavador de emergencia de HCl gaseoso.
- Diversos condensadores / absorbedores / adsorbedores de ventilaciones.
- Oxidador térmico o catalítico de ventilaciones gaseosas, con sistema de absorción de HCl.
- Separador de aguas residuales (con vapor o aire) con hidrólisis asociada de cloral.
- Tratamiento de aguas residuales con separación de lodos.
- Neutralización de efluentes ácidos.

Los residuos orgánicos se reutilizan en algunos casos como materias de partida para procesos de disolventes clorados (plantas tri-per o tetra-per). De lo contrario, son incinerados in situ en la planta de producción de EDC/VCM con recuperación de cloruro de hidrógeno (gaseoso o en solución), o son incinerados externamente.

12.2.9 Compuestos químicos y servicios auxiliares

En la producción de EDC/VCM pueden usarse los siguientes compuestos químicos y servicios:

- Agua de proceso para lavar el EDC crudo de la cloración directa ("cloración a baja temperatura") y, en algunos procesos, como agua de lavado para oxícloración.
- Hidróxido sódico para lavar el EDC crudo de la cloración directa (baja temperatura solamente), lavar el gas de escape del reactor de oxícloración, y eliminar las trazas de acidez del VCM destilado.
- Catalizador de cloruro férrico anhidro en el reactor de cloración directa.
- Catalizador de oxícloración (es decir, a base de cloruro de cobre) para sustituir la pérdida de catalizador continua en el proceso de lecho fluidizado, y sustitución completa de la carga de catalizador en el proceso de lecho fijo.
- Disolvente orgánico para eliminar las trazas de EDC del gas de escape de oxícloración después de la condensación.
- Hidrógeno y catalizador de hidrogenación para hidrogenar las trazas de acetileno.
- Solución de ácido clorhídrico en ciertos procesos de "cloración a baja temperatura" para eliminar el cloruro férrico del EDC crudo.
- Agua de seguridad para lavar el ácido clorhídrico del cracking cuando la sección de oxícloración no es plenamente operativa, o está parada.
- Agentes anti-ensuciamiento para algunas calderas.
- Nitrógeno para inertización.
- Aire, o mezclas de aire / vapor para descoque del horno de cracking.
- Vapor o aire para inyección directa en el separador de agua residual.

12.2.10 Energía

Las reacciones de cloración directa y oxícloración son altamente exotérmicas. No obstante, el proceso de cracking de EDC es una reacción endotérmica, y las separaciones de EDC y ECM son consumidores de energía (vapor). Esto ofrece oportunidades para recuperación y reutilización de energía. Aunque depende en gran medida del diseño de la planta y de la integración del proceso dentro del complejo químico general, en la mayoría de unidades de EDC/VCM se observan algunos principios:

- Recuperación de calor de los gases de combustión del horno.
- Recuperación de calor del gas de proceso que sale del horno de cracking.
- Generación de vapor en el reactor de oxícloración.
- En el caso de "cloración a alta temperatura", el calor de reacción de bajo nivel se emplea para vaporizar / destilar el EDC, y/o para la ebullición de algunas columnas de destilación.
- Recuperación de calor de las ventilaciones gaseosas del catalizador térmico o catalítico.

12.3 Niveles de consumos y emisiones

12.3.1 Materias primas y energía

Los consumos típicos de materias primas para una planta de EDC/VCM equilibrada de escala mundial que utilice incineración externa de líquidos residuales, se indican en la Tabla 12.3 y se discuten a continuación [CEFIC, 1999 #70]:

- El consumo de **etileno** de 0,47 t/t VCM viene determinado por la estequiometría de la reacción, pero puede alimentarse al reactor en un ligero exceso para asegurar que se consuma todo el cloro.
- La cifra de consumo de **cloro** de 0,60 t cloro / t VCM se rebaja a 0,58 si se recupera HCl de la incineración in situ de residuos líquidos y se reutiliza en el reactor de oxícloración.
- Se consume **oxígeno** a un ritmo de 0,14 t/t VCM en plantas de oxícloración a base de oxígeno. En las unidades a base de aire, la cifra será cero, pero los consumos de etileno, cloro y electricidad son todos mayores.
- El nivel de consumo de **energía** depende mucho del nivel de integración energética local, pero las cifras típicas son 0,2 t de vapor, 1 MWh de gas natural y 0,2 MWh de electricidad por tonelada de VCM.. Los procesos a base de oxígeno también consumen una cantidad de electricidad considerablemente mayor para la separación del oxígeno del aire. Algunas configuraciones de proceso pueden no tener consumo neto de vapor, excepto para el arranque.

La oxícloración es un proceso exotérmico, y el calor residual se recupera mediante la generación de vapor. El aporte de calor de los gases de combustión del cracker de EDC y los incineradores de gases residuales es recuperado parcialmente para optimización energética y producción de vapor respectivamente. Los incineradores y crackers pueden operar con una mezcla de gases residuales, gas natural e hidrógeno.

La producción de una tonelada de EDC por oxícloración requiere 302 kg de etileno y 760 kg de cloro. Esto da un rendimiento del 93 – 97 % en etileno, o del 96 – 99 % en cloro [Wells, 1991 #60]. Para una unidad de EDC independiente que utilice cloración de etileno, los consumos típicos serían 0,29 t de etileno y 0,73 t de cloro / t de EDC producto. El consumo de energía es menor cuando se utiliza el proceso de cloración a alta temperatura [CEFIC, 1999 #70]. En la Tabla 12.4 se dan ejemplos específicos de consumos de energía y materias primas.

Fuente datos	Unidad de producción	Datos de consumos
Holanda ⁽¹⁾	Cracker de EDC	78,7 Nm ³ gas natural y 32,4 Nm ³ hidrógeno / t VCM
	Incinerador general de gases residuales	8,4 Nm ³ gas natural / t VCM
	Incinerador de oxigás de gases residuales	23 Nm ³ gas natural y 149.5 Nm ³ hidrógeno / t VCM
Alemania	Cloración directa y oxiclорación	13 GJ/t VCM.
	Planta de VCM	0,6 t/t vapor (a 14 - 21bares), 64,1 kWh/t energía eléctrica y 126,4 Nm ³ /t gas natural.
Italia	Tres plantas de VCM	Consumo de energía (vapor, electricidad y combustible del orden de 1,115 a 1.822 MWh/t de producción de VCM.

1. La planta tiene un déficit de generación de vapor de 0,80 toneladas de vapor / tonelada de VCM (basado en una importación bruta de 0,92 t/t VCM, consumo de vapor de 2,59 t/t VCM, generación de vapor de 1,79 t/t VCM y exportación bruta de vapor de 0,12 t/t VCM.

Tabla 12.4: Consumo de materias primas y energía en ejemplos de plantas europeas
[InfoMil, 2000 #83] [UBA (Alemania), 2000 #91] [EVC Italia SpA, 2000 #124]

12.3.2 Emisiones a la atmósfera

El VCM, por ser carcinógeno, es el contaminante gaseoso que más preocupa, pero otros contaminantes potenciales son el EDC e hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono. La reacción de oxiclорación es una fuente de componentes relacionados con dioxinas, predominantemente el congénere octoclorodibenzofurano [ECVM, 1994 #11]. Las emisiones pueden derivarse de:

- Gas de escape de la oxidación catalítica de gases de proceso (ventilaciones y pérdidas de vapores de tanques) y de la incineración de residuos líquidos clorados.
- Emisiones de COV del mantenimiento del equipo de proceso o de eliminación (ej. oxidador térmico / catalítico, incinerador). Los tiempos muertos del equipo de eliminación suelen ser la causa principal de las emisiones de COV.
- Gases de escape de proceso de reactores y columnas de destilación.
- Válvulas de seguridad.
- Almacenaje de materias primas, compuestos intermedios y productos. La fase gas de los tanques de almacenaje atmosféricos de calidades de EDC y subproductos clorados contendrá EDC y subproductos clorados volátiles que son desplazados durante el llenado de los tanques, el suministro de nitrógeno para capa protectora inerte y respiración debida a variaciones de temperatura. Los tanques de almacenaje de VCM sólo producen gases de escape infrecuentemente, cuando se introduce un exceso de compuestos inertes (normalmente nitrógeno), o cuando hay retorno de vapores de operaciones de carga.
- Sistemas de muestreo.
- COV de emisiones fugitivas como válvulas, bridas, bombas de vacío y sistemas de recogida y tratamiento de aguas residuales.
- El gas de combustión de gas natural (y quizás hidrógeno) en el horno de cracking de EDC no contiene compuestos clorados, sólo NOx y CO.
- Gas de ventilaciones de proceso no conectadas a sistemas de tratamiento (ej. almacenaje a baja presión, analizadores sensibles a contrapresión, ventilaciones con emisiones por debajo de los límites de emisiones nacionales).

Tabla 12.5, Tabla 12.6, Tabla 12.7 y Tabla 12.8 indican las emisiones a la atmósfera de plantas de ejemplo en Estados Miembros.

Planta	Emisiones
Planta 5 (Nº Interno A24) ⁽¹⁾	Cracking de EDC a VCM: NO/NO ₂ < 200 mg/m ³ , CO < 100 mg/m ³ Recuperación HCl ⁽⁴⁾: SO ₂ y SO ₃ 1 mg/m ³ , NO/NO ₂ 70 - 137 mg/m ³ , CO 0,1 - 3 mg/m ³ , Total C 0,1 - 1,6 mg/m ³ , Polvo 0,4 - 1,3 mg/m ³ . HCl < 2,7mg/m ³ HF < 0,1 mg/m ³ . Emisiones PCDD/F: 40 - 1000 mg ITEQ/a
Planta 5a (Nº Interno B13) ⁽²⁾	Emisiones medidas (promedio 1/2 h): NO _x 130 mg/m ³ , CO 50 mg/m ³ (8 g/t producto), Total C 7,1 mg/m ³ (1,1 g/t producto), HCl 10 mg/m ³ (1.5 g/t producto)
Planta 5b (Nº Interno B14) ⁽³⁾	El gas residual de la planta de VCM se elimina en una planta de combustión, los datos medidos de la corriente tributaria de gas residual no están disponibles.
Nota 1. Capacidad de producción 150 kt/año con cloración directa y oxícloración. Nota 2. Producción de EDC solamente (capacidad 220 kt/año) Nota 3. Producción de VCM solamente (capacidad 120 kt/año) Nota 4. La "Recuperación de HCl" es la principal fuente de emisión de la planta de EDC/VCM cuando los gases de combustión son tratados y el HCl es reciclado al reactor de oxícloración.	

Tabla 12.5: Emisiones a la atmósfera de plantas de EDC/VCM alemanas [UBA (Alemania), 2000 #91]

	Porto Marghera	Ravenna	Porto Torres
COV	VCM 2,2 tpa ⁽¹⁾ EDC 2,5 tpa ⁽¹⁾	VCM 1,6 tpa ⁽¹⁾ EDC 1,3 tpa ⁽¹⁾	VCM 2,1 tpa ⁽¹⁾ EDC 6 tpa ⁽¹⁾
NO_x	Combustión 105 tpa ⁽²⁾	Combustión 12.1 tpa	Combustión 8 tpa ⁽²⁾
CO₂	Oxícloración 4,3 kt/año Combustión 88 kt/año ⁽²⁾	Oxícloración 0 kt/año ⁽³⁾ Combustión 13,2 kt/año	Oxícloración 1,5 kt/año Combustión 22,1 kt/año ⁽²⁾
CO	17,06 tpa 13,7 mg/m ³		1,4 tpa 8 mg/m ³
HCl	4,55 tpa 3,62 mg/m ³		<0,2 tpa <1 mg/m ³
1) De emisiones fugitivas. Ventilación principal a oxidación térmica. 2) La cifra incluye las emisiones de la unidad de oxidación térmica. 3) La unidad de oxícloración de lecho fijo incluye una columna de neutralización de dióxido de carbono.			

Tabla 12.6: Emisiones a la atmósfera en 1998 de plantas de EDC/VCM italianas [EVC Italia SpA, 2000 #124]

	Emisiones
EDC	15,0 tpa (2,1 tpa de fuentes puntuales y 12,9 tpa de emisiones fugitivas) sobre la base de una producción de EDC de 148,5 kt/año
VCM	16,8 tpa (0,2 tpa de fuentes puntuales y 16,6 tpa de emisiones fugitivas) sobre la base de una producción de VCM de 125,1 kt/año
Otros COV	11.3 tpa (1,9 tpa de fuentes puntuales y 9,4 tpa de emisiones fugitivas) dando una pérdida de 0,16 kg COV totales /t producto.
NO_x	9 tpa (de incineración)
CO₂	16074 tpa (764 tpa de oxícloración y 15310 tpa de incineración)
CO	385 tpa (384 tpa de oxícloración y 1 tpa de incineración)
Nota: Los datos de EDC, VCM y COV son de 1998. Los datos de CO ₂ , CO y NO _x son de 2000.	

Tabla 12.7: Emisiones a la atmósfera de plantas de EDC/VCM suecas [SEPA, 2000 #76]

Fuente	Tipo	Contaminante	Factor de emisión (g / tonelada VCM)	Concentración (mg/Nm ³)
Incinerador general de compuestos clorados (continuo)	Combustión	cloro monóxido carbono cloroformo óxidos nitrógeno	0,2 2,4 0,1 13,0	45
Cracker de EDC (continuo)	Combustión	monóxido carbono óxidos nitrógeno	3,7 50,0	45
Incinerador de oxigás (continuo) NO ES PARTE DE LA PLANTA	Combustión	monóxido carbono ácido clorhídrico etileno óxidos de nitrógeno	9,3 60,3 4,6 179,7	5 - 42 13 - 75 0 - 20 139
Lavador de derivación del incinerador general de compuestos clorados (discontinuo)	Fuente puntual	VCM EDC Total hidrocarburos clorados	3,7 30,5 52,6	
Ventilación de derivación del incinerador de oxigás de gases residuales (discontinuo)	Fuente puntual	monóxido carbono EDC VCM etileno	63,7 1,1 0,4 68,8	
Zona de tanques y otras emisiones (discontinuas)	Pequeñas fuentes puntuales	EDC VCM etileno	22,2 0,3 2,3	
Emisiones fugitivas (continuas)		EDC VCM	10,3 1,1	
Total planta EDC / VCM		monóxido carbono EDC VCM ácido clorhídrico cloroformo +tetra- cloruro de etilo óxidos nitrógeno etileno	79,2 64,1 5,4 60,3 3,6 3,5 242,6 77,8	
Nota: La instalación de EDC/VCM es un proceso combinado, pero no completamente equilibrado, ya que se importa HCl y se exporta EDC. Los límites del proceso incluyen las unidades de: cloración, lavado de EDC, purificación de EDC, cracker de EDC, destilación de HCl, destilación de VCM, oxiclорación, almacenaje de EDC y VCM, carga de barcos y vagones cisterna, incinerador de gas residual de EDC/VCM, y separadores de vapor de agua residual. Los límites del proceso no incluyen: instalación de reciclaje de cloro, incinerador de oxi-residuos, servicios, planta de tratamiento biológico de aguas residuales.				

Tabla 12.8: Emisiones a la atmósfera de una planta de EDC/VCM holandesa (1998)
[InfoMil, 2000 #83]

La Tabla 12.9 da un resumen de factores de emisiones (derivados de una búsqueda bibliográfica) para plantas de EDC/VCM.

Unidad	Contaminante	Carga de contaminante	Comentario
Producción de EDC	NMCOV	2500 g/t producto	General
		2500 g/t producto	Rango 2.5 - 5870 g/ te
	COV	12050 g/t producto	Oxícloración
		650 g/t producto	Cloración directa
		0 g/t producto	Lavador cáustico, reactor, unidad de destilación
		90 te/ unidad de proceso	Emisiones fugitivas
		90 g/t producto	Total emisiones
		18 g/t producto	Emisiones fugitivas
Producción de VCM	NMCOV	2500 g/t producto	General
		2500 g/t producto	Rango 20 - 5000 g/ te
		20 g/t producto	General
		20 g/t producto	Antigua RFA,1990
		2500 g/t producto	Antigua RDA,1990
	EDC	700 g/t producto	Emisiones de corrientes de fracciones pesadas, incontroladas, rango 600 - 800 g/ te
		16 g/t producto	Controlado por incineración de fracciones pesadas y residuos, <16 g/ te
	COV	3250 g/t producto	General
		0 g/t producto	Horno de cracking
		100 g/t producto	Recuperación de HCl
		1000 g/t producto	Recuperación de fracciones ligeras
		1000 g/t producto	Columna de secado, dicloroetano
		1000 g/t producto	Columna de secado, cloruro de vinilo monómero
		700 g/t producto	Alambique de recuperación de producto
		0 g/t producto	Descoque del horno de cracking
		138 te/ unidad de proceso	Emisiones fugitivas
		20 g/t producto	Emisiones fugitivas

Tabla 12.9: Factores de emisión para plantas de EDC/VCM
[Rentz, 1999 #114]

12.3.3 Emisiones al agua

Además de los efluentes generales de purgas de calderas, purgas del sistema de refrigeración, agua de sellado y sales inorgánicas de desmineralización de agua, las plantas de EDC/VCM tienen corrientes de efluentes específicas de:

- Agua de lavado y condensado de la purificación de EDC (contiene VCM, EDC, otros hidrocarburos clorados volátiles y materias cloradas no volátiles como cloral o cloroetano).
- Agua de reacción de oxícloración.
- Otros condensados
- Enjuagues de sellos de agua de bombas, bombas de vacío y contenedores de gas.
- Agua de limpieza de operaciones de mantenimiento.
- Fase acuosa intermitente del almacenaje de EDC crudo (húmedo) y fracciones ligeras.

Las principales categorías de contaminantes en estos efluentes son:

- EDC y otros compuestos orgánicos clorados volátiles
- Compuestos orgánicos clorados no volátiles
- Compuestos orgánicos, como glicol de formato sódico y cloroformo
- Catalizador de cobre (cuando la oxícloración utiliza tecnología de lecho fluidizado)
- Componentes relacionados con dioxinas (con fuerte afinidad a partículas de catalizador).

Las emisiones de aguas residuales de plantas de ejemplo en los Estados Miembros se indican en la Tabla 12.10, Tabla 12.11 y Tabla 12.12.

Fuente	Destino	Contaminante	Pre-tratamiento		Post-tratamiento	
			Factor emisión (g/t VCM)	Concentración (mg/l)	Carga de efluente (g/t VCM)	Eficacia reducción (%)
Salida de agua residual del separador de vapor	Planta central de tratamiento biológico	cloruros	9608,0	6742,0	9608	0
		cobre	5,5	<3,1	0,2	97
		DQO	1022,9	715		> 90
		Nitrógeno Kj	18,4			> 90
		Cloroformo	0,3		0	100
		EDC	1,8		0,03	98
		2-cloroetanol	17,9		0	100
		cloral	1,5		0	100
Agua de refrigeración	Agua superficial	EDC	< 6,5			

Nota: Los límites del proceso son los definidos para la Tabla 12.8.

Tabla 12.10: Aguas residuales de una planta holandesa de EDC/VCM antes y después del tratamiento (1998)
[InfoMil, 2000 #83]

	Después del pretratamiento del agua residual:	Después del tratamiento biológico del agua residual
Planta 5 (Nº interno A24) ⁽¹⁾ Oxicloración	Cantidad de agua residual: 20 m ³ /h (1,1 m ³ /t VCM) DQO 1250 mg/l (1,3 kg/t VCM) Cloruros 20000 mg/l (21 kg/t VCM) AOX 2,5 mg/l (2,7 g/t VCM) Cu 0,1 mg/l (0,1 g/t VCM) EDC 0,1 mg/l (0,1 g/t VCM)	
Planta 5a (Nº interno B13) ⁽²⁾	Lavado de gas residual, procedimientos de limpieza y recogida de agua de lluvia = 270 m ³ /d DQO (antes del separador) 100 mg/l (50 g/t) AOX (antes del separador) 10 mg/l (5 g/t) EDC (tras el separador) 5 mg/l (2,5 g/t)	Cantidad de agua residual: 0,5 m ³ /t EDC EDC 50 mg/t AOX 200 mg/t DQO 5 g/t
Planta 5b (Nº interno B14) ⁽³⁾	No hay agua de proceso de la planta de VCM	

Nota 1. Capacidad de producción 150 kt/año mediante cloración directa y oxicloración.
 Nota 2: Sólo producción de EDC – por cloración directa (capacidad 220 kt/año).
 Nota 3: Sólo producción de VCM (capacidad 120 kt/año)

Tabla 12.11: Efluente de plantas alemanas de EDC/VCM
[UBA (Alemania), 2000 #91]

	Porto Marghera	Rávena	Porto Torres
Caudal total - m³/año	210000	50800	200000
Cobre – kg/año (mg/l)	52,5 (0,25)	4 (0,08)	(<3)
Sólidos en suspensión – kg/año (mg/l)	1870 (8,9)	7112 (140)	40000 (200)
DQO – kg/año (mg/l)	185000 (880)	40000 (780)	140000 (700)
EDC – kg/año (mg/l)	< 4,2 (<0,02)	61 (1,2)	<200 (<1)

Tabla 12.12: Aguas residuales de tres plantas italianas de EDC/VCM (antes del tratamiento)
[EVC Italia SpA, 2000 #124]

La fabricación y uso de 1,2 dicloroetano (EDC) está cubierta por la Directiva de la CE y es relevante a las emisiones de agua de la producción de cloruro de vinilo monómero (VCM). En ella se estipulan valores de emisión de EDC de <2,5 mg/l o 5g/tonelada de producción.

12.3.4 Residuos líquidos

La cloración directa no genera cantidades significativas de subproductos, ya que la selectividad del catalizador es buena. La producción de subproductos en la reacción de oxiclación está relacionada con la uniformidad y control de la temperatura, la pureza de la materia prima, la fuente de oxígeno (aire u oxígeno puro), la selectividad del catalizador y el contacto entre el gas y el catalizador [Noyes, 1993 #120].

El proceso de EDC/VCM genera corrientes de residuos líquidos (subproductos) extraídas del tren de destilación de EDC. Estos residuos son una mezcla de hidrocarburos clorados y se componen de productos más pesados que el EDC (como compuestos cíclicos o aromáticos clorados) y productos ligeros húmedos (hidrocarburos clorados de C₁ y C₂ con puntos de ebullición más bajos que el EDC). En algunos procesos pueden también formarse productos ligeros secos. Las fracciones pesadas pueden contener sales de hierro en suspensión utilizadas como catalizador en la cloración directa.

La cantidad de residuos es del orden de 25 a 40 kg / t VCM, aunque en unidades de EDC independientes que utilizan cloración directa los residuos líquidos son generalmente de menos de 5 kg / t EDC [CEFIC, 1999 #70]. El contenido de cloro de los residuos líquidos es normalmente de más del 60 % en peso, y dado que esto representa materia prima sin usar, casi siempre se hacen esfuerzos por recuperar el cloro en forma de:

- Cloruro de hidrógeno gaseoso para reutilización en el reactor de oxiclación (de solución, o por combustión con oxígeno a alta temperatura corriente arriba de una reacción de oxiclación).
- Solución de ácido clorhídrico comercializable (por incineración y absorción en agua).
- Materia prima para disolventes clorados como tetracloruro de carbono (cloración a alta temperatura de un hidrocarburo).

12.3.5 Residuos sólidos

Los principales residuos sólidos de las plantas de EDC/VCM son catalizador de oxiclación consumido, residuos de cloración directa y coque. También se producen residuos genéricos de lodos de tratamiento de aguas residuales, lodos de tanques / recipientes y actividades de mantenimiento.

El **catalizador de oxiclación consumido** se retira continuamente (por el arrastre de finos en reactores de lecho fluidizado), o periódicamente (cuando se sustituyen reactores de lecho fijo agotados). En el proceso de lecho fluidizado, también se extraen pequeñas cantidades para su desecho durante actividades de mantenimiento. Según el proceso, el catalizador se recupera en forma seca o húmeda (tras sedimentación y/o filtración del agua residual). Hay pequeñas cantidades de compuestos orgánicos fuertemente clorados (como dioxinas) que quedan absorbidos en el catalizador, y esto determina la vía de desecho (normalmente incineración o vertedero). La cantidad (seca) es del orden de 10 a 200 g / t VCM [CEFIC, 1999 #70].

Los **residuos de cloración directa** son generalmente sales inorgánicas de hierro puras o mixtas. En cloración a alta temperatura, los residuos son recuperados con los compuestos orgánicos pesados en forma de sólido en suspensión. En cloración a baja temperatura, los residuos se recuperan con agua residual y requieren precipitación con álcali antes de su separación por sedimentación o filtración (posiblemente con el catalizador de oxiclación consumido). Los índices de emisión, en base de materia seca, son de 10 a 50 g / t VCM [CEFIC, 1999 #70].

Se forma **coque** por el cracking térmico de EDC, que contiene residuos de hidrocarburos clorados (pero está libre de PCDD/F): El coque se elimina del VCM por filtración. También se genera en el descoque de la sección de cracking. El índice de emisión total es del orden de 0,1 a 0,2 kg / t VCM [CEFIC, 1999 #70]. Suecia reporta un índice de generación de coque sólo del cracker (es decir, excluyendo el enfriamiento) de 0,006 kg/t VCM.

La purificación final de VCM puede comportar la neutralización de la acidez con cal, y esto genera un residuo de **cal consumida**.

Plantas alemanas reportan emisiones de residuos de [UBA (Alemania), 2000 #91]:

- **planta 5:** 55,9 tpa de residuos de escoria de hidrocarburos clorados y
- **planta 5a:** Lodo del tratamiento de aguas residuales (a vertedero) y 2600 tpa de hidrocarburos halogenados de alto punto de ebullición (a planta de combustión).
- **planta 5b:** 16 kg/t de residuos para eliminación en una planta de combustión.

En la Tabla 12.13 se indican las cifras de una planta holandesa.

Fuente	Destino	Tipo de residuo peligroso	Factor de emisión (g / tonelada VCM)
Alquitranes de purificación	Incineración externa	Compuestos orgánicos clorados	68
Lodo de tratamiento de aguas residuales	Incineración externa	Compuestos orgánicos clorados, contenido de cobre	La planta de VCM no es el único contribuyente a esta corriente residual.

Tabla 12.13: Generación de residuos en una planta holandesa de EDC/VCM
[InfoMil, 2000 #83]

12.4 Técnicas a considerar en la determinación de las MTD

12.4.1 Diseño del proceso

Pueden adoptarse una serie de técnicas en la etapa de diseño del proceso para minimizar las emisiones al medio ambiente [CEFIC, 2000 #105].

12.4.1.1 Cloración directa

La elección entre las **variantes a alta y baja temperatura** de la unidad de cloración directa debe ponderar las respectivas ventajas y desventajas. La alta temperatura permite la recuperación eficaz del calor de reacción y una selectividad comparativamente baja. La cloración a baja temperatura produce más agua residual, ya que el EDC crudo puede requerir lavado con agua / sosa cáustica para eliminar el catalizador de reacción cloruro férrico. La variante a alta temperatura se seleccionará probablemente en cualquier nueva planta, esencialmente por motivos económicos.

Análogamente, hay una elección de **fuentes de cloro**, ya que es posible usar cloro de electrólisis, cloro líquido vaporizado o tail-gas de licuefacción de cloro. Las distintas fuentes de cloro tienen contenidos muy dispares de compuestos inertes. La calidad del cloro es también específica de cada complejo, ya que depende de la integración de la producción de cloro y de EDC. El cloro puede contener inevitablemente oxígeno que puede crear mezclas de gas inflamables, por lo que pueden requerirse técnicas como la inertización con nitrógeno para manipular de forma segura las ventilaciones de cloración directa.

Hay una constante investigación de **catalizadores** alternativos, pero ninguno ha mostrado todavía datos concluyentes que justifiquen la sustitución del catalizador habitual a base de cloruro férrico.

12.4.1.2 Oxiclорación

En el reactor de oxiclорación existe la opción de **fuentes de oxígeno** entre oxígeno puro y aire, y ambas tienen sus méritos. Los procesos a base de oxígeno comportan menores pérdidas de EDC y etileno, y menores volúmenes de gas de escape. Los procesos a base de aire permiten una mayor flexibilidad para encontrar suministros externos de HCl. No obstante, en una planta nueva lo más probable es que se elija un proceso a base de oxígeno, siempre que sea posible encontrar un suministro de oxígeno económico.

La conversión de reactores existentes para permitir el consumo de oxígeno puro es deseable, pero los costes pueden hacerla inviable. Una planta italiana modernizó para uso de oxígeno una planta a base de

aire, ya que la reducción en los gases de escape estaba en línea con la capacidad limitada del incinerador existente in situ (segunda reunión del Grupo de Trabajo).

El tipo de reactor puede ser de **lecho fijo o fluidizado**, y ambas alternativas tienen sus aplicaciones. En los reactores de lecho fluidizado, se pierden sales de cobre en el agua residual de proceso debido a la abrasión del catalizador. La pérdida del catalizador puede variar significativamente según factores como el diseño del catalizador, el diseño del reactor y las condiciones operativas. En el proceso de lecho fluidizado, el catalizador debe cambiarse a intervalos, pero no se experimentan pérdidas continuas.

La tecnología de oxiclación de lecho fijo evita un transporte continuo de partículas de catalizador al efluente acuoso, por lo que no hay necesidad en esta tecnología de eliminar sólidos del agua residual (como en los lechos fluidizados). Los residuos globales procedentes de los dos tipos de reactor son similares, pero hay una emisión continua de catalizador del lecho fluidizado, mientras que las existencias del lecho fluidizado deben renovarse periódicamente. Además, el riesgo de emisión accidental de catalizador es menor con el proceso de lecho fijo [EVC Italia SpA, 2000 #124].

Las reacciones de oxiclación forman octoclorodibenzofurano y otros compuestos de la familia de las dioxinas. Estos compuestos se concentran en los residuos pesados de la destilación de EDC y en la matriz del catalizador. Aunque en los lechos fluidizados existe un mayor potencial de formación de dioxinas, prácticamente no hay arrastre de catalizador a los sistemas de efluentes, a diferencia de los lechos fluidizados. El EDC purificado y el gas de escape de oxiclación no contienen cantidades significativas de compuestos de dioxinas.

La minimización de la generación de residuos en el paso de oxiclación puede enfocarse de dos formas [Noyes, 1993 #120]:

1. Mejorar el proceso para reducir la formación de subproductos no deseados, por ejemplo:
 - Utilizar reactores de lecho fluidizado en lugar de reactores de lecho fijo (Nota: El CEFIC tiene dudas acerca de esta opción).
 - Modificar el diseño del reactor de lecho fijo (ej. aumentando la concentración de catalizador a lo largo del recorrido de la reacción para reducir los puntos calientes, minimizando el gradiente de temperatura radial optimizando el diámetro del tubo, inyección de aire / oxígeno por etapas)
 - Utilizar oxígeno en lugar de aire (Nota: El CEFIC tiene dudas acerca de esta opción).
 - Hidrogenación selectiva del acetileno en la mezcla.
 - Utilizar catalizadores mejorados (por lo que respecta a selectividad estabilidad y resistencia a la atrición).
 - Reexaminar las condiciones del reactor (ej. reducir el tamaño de burbuja en lechos fluidizados, variaciones en el porcentaje de reciclaje de etileno, reducir la presión operativa, y acelerar el enfriamiento después de la reacción).
2. Evitar el paso de oxiclación sustituyéndolo por un proceso alternativo con bajo nivel de residuos. Aunque ninguno de ellos se ha desarrollado a escala industrial, algunos ejemplos de procesos son:
 - Paso de oxidación de HCl: El HCl purificado de la pirólisis se oxida a cloro, que luego es reciclado al reactor de cloración directa. El proceso tiene elevados costes de inversión y operativos.
 - Opción de alimentación mixta: Con una alimentación de etileno y acetileno, el HCl producido en el paso de pirólisis puede hacerse reaccionar con acetileno para producir VCM. Se ha reportado que el proceso tiene escasa viabilidad económica y genera un catalizador de cloruro mercurico consumido.
 - Proceso Akzo-Zout Chemie: Etileno, cloruro sódico, oxígeno y dióxido de carbono son convertidos a EDC (para su pirólisis subsiguiente a VCM) y bicarbonato sódico (que se calcina a sosa calcinada).

12.4.1.3 Pirólisis

La formación de subproductos de la reacción de pirólisis puede reducirse mediante una serie de técnicas practicadas y postuladas [Noyes, 1993 #120]:

- Uso de aditivos en la alimentación de EDC: En bibliografía de patentes, se ha reportado que aditivos como cloro y tetracloruro de carbono suprimen la formación de cloruro de metilo. La presencia de nitrometano se ha reportado que aumenta la conversión del EDC al 92,5%.
- Control más estricto de la pureza de la alimentación de EDC: Reduce el ensuciamiento y la formación de subproductos.
- Velocidad de enfriamiento rápida: El enfriamiento rápido del gas de escape de pirólisis reduce la formación de subproductos.

12.4.2 Emisiones a la atmósfera

Las fuentes de emisiones a la atmósfera de plantas de EDC/VCM pueden incluir pérdidas de equipos, bombas, compresores, bridas, válvulas y sistemas de desagüe abiertos. Las emisiones de chimeneas de proceso conectadas a equipo de control de contaminación atmosférica son generalmente de menor magnitud, aunque puede ser necesario evacuar ventilaciones a la atmósfera, durante periodos de tiempo limitados, para hacer frente a los tiempos muertos y desconexiones de los sistemas de control de contaminación. Puede usarse una combinación de técnicas preventivas, de recuperación y tratamiento para las pérdidas a la atmósfera de VCM, EDC y otros hidrocarburos clorados, que se detallan a continuación [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [InfoMil, 2000 #83] [SEPA, 2000 #76] [PARCOM, 1996 #22].

12.4.2.1 Prevención

Emisiones fugitivas. Dado que el VCM es un carcinógeno conocido, se han realizado grandes esfuerzos en años recientes por minimizar la exposición laboral y las emisiones al medio ambiente, especialmente de fuentes fugitivas. Los regímenes estrictos de LDAR (detección y reparación de fugas) han demostrado gran valor en la prevención de emisiones fugitivas y son de particular relevancia para las plantas de EDC/VCM. Las técnicas para evitar y minimizar las emisiones fugitivas de contaminantes de aire se describen en 5.3.1.3.

Los componentes volátiles de los efluentes de proceso contaminados pueden pasar a la atmósfera, y los sistemas de recogida (alcantarillado) cerrados pueden reducir la emisión. Si el efluente de proceso se separa a menos de 1 ppm EDC, esto reduce las emisiones a la atmósfera del tratamiento de efluentes subsiguiente.

Ventilaciones de alivio. Para evitar fugas de ventilaciones de alivio, se utilizan discos de ruptura en combinación con válvulas de seguridad. Se monitoriza la presión entre el disco de ruptura y las válvulas de seguridad para detectar fugas. Cuando no está restringido por requisitos de seguridad o restricciones de volumen, las ventilaciones de seguridad pueden combustionarse en un oxidador térmico o catalítico.

Hornos. Las emisiones de gases de combustión de los hornos de recalentamiento y de cracking se minimizan mediante una mayor eficiencia de diseño y operación (ej. recuperación de calor, monitorización del exceso de oxígeno).

Almacenaje. Las ventilaciones de tanques de almacenaje atmosféricos de EDC y productos clorados se almacenan bajo una capa de protección inerte (ej. nitrógeno), y van equipadas con condensadores de reflujo refrigerados o están conectadas a recuperación de gas y/o un oxidador térmico o catalítico. No obstante, hay que tener en cuenta consideraciones de seguridad a la hora de acoplar equipos de eliminación a tanques atmosféricos existentes. Los sistemas de alivio de sistemas de almacenaje de HCl están conectados normalmente a instalaciones de lavado.

Los gases de escape de tanques de almacenaje de VCM son eliminados con condensadores de reflujo refrigerados, o mediante conexión a un sistema de recuperación de VCM o a otra técnica apropiada de tratamiento de ventilaciones. Las ventilaciones de los sistemas de recuperación de monómero y de capas de protección inertes deben enviarse a un oxidador térmico o catalítico. Pueden instalarse válvulas de cierre remotas para almacenaje de VCM. Entre otras técnicas específicas para almacenaje se incluyen [HMIP UK, 1993 #100]:

- Protección antiincendio para evitar sobrecalentamiento y colapso (los tanques y sus soportes están aislados y/o equipados con instalaciones para inundación de agua).

- Los tanques están situados en un recinto de contención con paredes de menos de un metro de altura, de modo que no se acumule vapor, y con pendiente de modo que las fugas de líquido no queden bajo el tanque. La zona de contención debe poder retener el agua usada en caso de incendio.
- El alivio de presión es normalmente directo a la atmósfera, y los sistemas son normalmente dobles (con protección de enclavamiento adecuada) para permitir el mantenimiento y verificación de las válvulas. Cuando sea probable el arrastre de líquido en el gas aliviado o exista una posibilidad razonable de sobrellenado de líquido, puede instalarse un tanque de expansión antes de la emisión final a la atmósfera.

Carga / descarga. Puede haber emisiones de EDC/VCM de la desconexión de conexiones de tuberías si no han sido totalmente evacuadas previamente. Es necesario un sistema para purgar las conexiones de acoplamiento a la recuperación de EDC/VCM o a un catalizador térmico / catalítico. La instalación de sistemas de retorno de vapor (circuito cerrado) reduce grandemente las emisiones de EDC/VCM al cargar tanques móviles (camiones y vagones cisterna, o barcos), ya que la circulación de gas entre los tanques suministradores y receptores está en equilibrio. Alternativamente, y particularmente para operaciones remotas de carga / descarga, los caudales de ventilaciones deben conectarse preferiblemente a un sistema de recuperación. Debe tenerse cuidado en los sistemas de VCM para evitar cualquier aumento en el contenido de oxígeno, con el fin de evitar la formación de poliperóxido de vinilo.

Las estaciones de carga pueden incorporar un sistema de parada automática conectada a detectores de "exceso de caudal" o interruptores de "proximidad" que detecten movimiento del vehículo. Otras instalaciones han encontrado útil disponer de detectores de VCM gas ("olores") situados en puntos de posibles fugas como fosos de bombas o pantalanés de carga de barcos, que activan el sistema de parada correspondiente cuando detectan unas 200 ppm(v) de VCM [HMIP UK, 1993 #100].

En Suecia, la adsorción con carbón activado se utiliza para eliminar las emisiones de la carga de EDC en barcos, consiguiendo una eliminación del 99% de EDC. El filtro de carbón es sustituido después de un cierto número de cargas de barcos (segunda reunión del Grupo de Trabajo).

12.4.2.2 Recuperación de compuestos orgánicos clorados

EDC y VCM pueden ser recuperados de algunos caudales de gas inerte y reciclarse al proceso. Esto tiene ventajas comerciales y ambientales. Es posible recuperar compuestos orgánicos clorados de las siguientes fuentes (ventilaciones):

- Reactor de cloración directa
- Reactor de oxiclорación
- Columnas de destilación y secadores de subproductos, incluidas fracciones ligeras y pesadas
- Separación de VCM/EDC
- Purificación de VCM
- Bombas de vacío
- Sistemas de muestreo
- Tanques para EDC, VCM y subproductos
- Ventilaciones de estaciones de carga y descarga
- Sistema de recogida de aguas residuales contaminadas
- Tanques intermedios de aguas residuales contaminadas.

La recuperación de compuestos orgánicos clorados puede utilizar métodos como:

- Reciclaje directo a la atmósfera
- Refrigeración y condensación
- Absorción en disolventes, seguida de separación
- Adsorción sobre sólidos, seguida de desorción
- Separación con membranas.

12.4.2.3 Tratamiento

Muchas ventilaciones de proceso están equipadas con ventilaciones para evitar la acumulación de presión por gases inertes. Estas ventilaciones también pueden utilizarse para despresurizar y enjuagar el equipo durante emergencias y antes de mantenimiento. Todas las ventilaciones pueden enviarse a equipos de control de contaminación atmosférica, excepto:

- ventilaciones de gases durante los periodos transitorios en los que contienen mezclas explosivas de compuestos clorados y oxígeno.
- Ventilaciones de alivio importantes que, debido a su elevado caudal, sobrecargan el sistema de tratamiento.

Una vez agotadas las opciones de recuperación, las concentraciones de compuestos clorados y etileno en el gas de escape pueden reducirse adicionalmente mediante técnicas de tratamiento como:

- **Oxidación térmica:** La mayoría de ventilaciones de proceso y almacenaje pueden recogerse para su combustión en una unidad de oxidación a alta temperatura construida al efecto. La unidad debe poder conseguir niveles de emisión de 1 mg/m³ para EDC y VCM (en total), 0,1 ng/m³ para dioxinas (TEQ) y 10 mg/m³ para HCl. El gas de combustión de los reactores de oxícloración puede requerir destrucción en una unidad específica.
- **Oxidación catalítica.** La oxidación catalítica está restringida a concentraciones bajas de compuestos orgánicos, ya que de lo contrario las temperaturas del gas de escape serán demasiado altas e inactivarán el catalizador. Las concentraciones y temperaturas se mantienen controladas en un rango efectivo en el que se consigue la degradación deseada de los COV. En la oxidación catalítica no se genera NOx, y la formación de PCDD/F queda minimizada
- **Incineración de residuos peligrosos.** Incineración en una unidad multiusos para residuos líquidos y sólidos. Estas unidades es probable que estén cubiertas por la Directiva sobre Incineración de Residuos Peligrosos (94/67/CE), que establece límites para una amplia gama de sustancias y requiere su monitorización continua. Los requisitos de la 94/67/CE serán sobrepasados por los requisitos de la Directiva 2000/76/CE en diciembre de 2002, para plantas nuevas, y en diciembre de 2005, para plantas existentes.

Tras la incineración, el HCl formado de los compuestos orgánicos clorados puede ser recuperado por absorción en solución acuosa de ácido clorhídrico (para recuperación del HCl y reutilización en el proceso), o en solución acuosa alcalina (para reducción de las emisiones de HCl).

En combinación estas técnicas pueden alcanzar las concentraciones que se muestran en la Tabla 12.14:

Parámetro	Máximo nivel de emisión (Nota 1,2)
VCM	1 mg/Nm ³
EDC	
HCl (como ión cloruro total)	10 mg/Nm ³
Cloro	5 mg/Nm ³
Dioxinas (I-TEQ)	0,1 ng/Nm ³
1. Los niveles de emisión máximos son medias en las que no hay una sola medición mayor que el doble del valor (excepto del valor de dioxinas, que es una media anual).	
2. Las concentraciones se ajustan a: 213 °K, 101.3 kPa, gas seco, 11 % oxígeno en volumen.	

Tabla 12.14: Niveles de emisión máximos en el gas de escape tratado
[CEFIC, 2000 #105]

En Suecia, la adsorción con carbón activado se utiliza para limpiar los gases de escape del incinerador. La eficacia de purificación varía con los compuestos químicos, pero se reportan porcentajes de eliminación del 99,9 % para hexaclorobenceno y 80 - 85 % para dioxinas. Las concentraciones de salida son del orden de 0.04 ng I-TEQ dioxinas / m³. La unidad de filtro tiene un diámetro de 3 – 4 m y se espera que dure unos dos años antes de que sea necesaria su sustitución. El carbón consumido se incinera (segunda reunión del Grupo de Trabajo).

La incorporación de un sistema de tratamiento de ventilaciones a una planta existente puede ser problemática para equipos que no puedan tolerar contrapresión adicional, lo que puede impedir la conexión de algunas ventilaciones menores.

Los costes típicos de instalación de un tratamiento de gas de escape por combustión de las ventilaciones de una planta de VCM equilibrada se estima en 10 – 15 millones de Euros, incluido un sistema de recogida de las ventilaciones. El coste de la unidad de combustión en sí es de aproximadamente 5 millones de Euros [CEFIC, 2000 #105].

12.4.2.4 Monitorización

La monitorización de las emisiones de chimenea incluye:

- Monitorización continua con instrumental en línea de O₂ y CO para los oxidadores térmicos / catalíticos
- Muestreo a intervalos de C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl y dioxinas.

La monitorización de concentraciones de emisiones fugitivas puede incluir:

- Monitorización continua con instrumental en línea de VCM y EDC en numerosos (10 – 20) puntos en el espacio aéreo de la planta.
- Chequeos puntuales de VCM y EDC con instrumentos de mano, para detectar fugas.
- Monitores personales (ej. botones de carbón activado) para VCM.

La medición de las emisiones de masa de fuentes fugitivas es difícil, pero puede dar una indicación útil de la cantidad real de emisiones de fuentes fugitivas para su comparación con emisiones de otras fuentes.

12.4.3 Emisiones al agua

En los efluentes del proceso de EDC/VCM puede usarse una combinación de técnicas preventivas, de recuperación y de tratamiento, que se describen a continuación [CEFIC, 2000 #105] [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [InfoMil, 2000 #83] [SEPA, 2000 #76] [PARCOM, 1996 #22].

Algunas técnicas de reducción de efluentes en origen han sido sugeridas por [Noyes, 1993 #120]:

- Uso de absorbente sólido para la eliminación de EDC del efluente del reactor de cloración directa.
- El uso de reactores de ebullición para cloración directa produce EDC en forma de vapor y reduce la necesidad de eliminar el catalizador del efluente y del EDC producto.
- Un contactor multietapas a contracorriente para el secado de la alimentación de la pirólisis de EDC produce una corriente de efluente más pequeña y concentrada.

Los compuestos orgánicos clorados volátiles como EDC, VCM, cloroformo y tetracloruro de carbono pueden ser eliminados eficazmente mediante separación por vapor o aire hasta concentraciones de efluente de menos de 1 mg/l. Los compuestos separados pueden ser reciclados al proceso. El coste instalado de una planta de separación de aguas residuales para tratar un caudal de 40m³ por hora es de 3 millones de Euros [CEFIC, 2000 #105].

Según la configuración de la planta, la separación puede realizarse a presión atmosférica, bajo presión o al vacío. La separación a presión atmosférica es la forma más simple, pero se requieren bombas para los fondos de columna y para la recuperación de EDC de la parte superior. La separación bajo presión es más crítica en cuanto a eficacia química, pero puede realizarse sin bombas, ya que la presión es la misma que en la sección de oxiclорación. La separación al vacío proporciona la mayor eficacia de separación, pero requiere columnas de mayor tamaño y bombas de vacío [EVC Italia SpA, 2000 #124].

El EDC de la parte superior de las columnas de separación de efluentes es condensado por un condensador de agua o es condensado en los condensadores principales de oxiclорación (sólo para columnas a presión). El agua residual sin tratar entra en la columna a un pH > 10, con el fin de evitar la corrosión y permitir la destrucción del cloral. La columna tiene dos o tres lechos de relleno en acero

inoxidable o plástico. La columna puede estar construida con recubrimiento interno, o estar construida en metal especial (ej. Incoloy) si la neutralización se realiza a la salida del separador [EVC Italia SpA, 2000 #124].

Algunos de los subproductos de oxícloración son compuestos clorados no volátiles (ej. cloral o 2-cloroetanol). El tratamiento alcalino (a las condiciones correctas de temperatura, pH y tiempo de residencia) puede convertirlos en compuestos que pueden separarse (ej. cloroformo) o son degradables (ej. etilenglicol, formato sódico).

Los principales contaminantes del agua residual tras la separación con vapor son hidrocarburos clorados, cloruro y cobre del catalizador de oxícloración. La descarga de compuestos biodegradables puede reducirse eficazmente mediante tratamiento biológico aerobio.

El catalizador de cobre arrastrado del proceso de oxícloración puede ser eliminado parcialmente por precipitación alcalina a pH 8 – 9 o superior y separación por sedimentación / floculación. La instalación de tratamiento biológico puede estar equipada con una unidad de separación física para eliminar los lodos que contienen cobre. También se utiliza electrólisis si los efluentes contienen amoníaco. Se reportan efluentes tratados de menos de 1 mg Cu / litro.

Las dioxinas, y componentes relacionados, generados durante la oxícloración, tienen una fuerte afinidad por las superficies con partículas como el catalizador de oxícloración. La presencia de compuestos de la familia de las dioxinas en el efluente de la producción de EDC está influenciada por la tecnología usada en el proceso de oxícloración:

- La oxícloración en lecho fijo prácticamente no tiene arrastre de catalizador de cobre que pueda ser contaminado con dioxinas.
- La tecnología de lecho fluidizado permite la transferencia de algunos finos de catalizador al agua residual de proceso.

Estos componentes son eliminados parcialmente en la precipitación de cobre, junto con los residuos de catalizador (lodo metálico). Puede conseguirse una eliminación adicional de compuestos de tipo PCDD/F mediante floculación y sedimentación o filtración. Con tratamiento biológico puede producirse una eliminación adicional de los compuestos de tipo PCDD/F mediante adsorción sobre lodo activado. Según la eficacia del tratamiento fisicoquímico, el desecho de este lodo debe tener en cuenta esta contaminación. La adsorción sobre carbón activado se utiliza en algunas plantas como tratamiento adicional o como instalaciones auxiliares en espera que se utilizan cuando no sea posible cumplir las normas de emisiones de compuestos clorados.

Alemania reporta que las cifras de PCDD/F antes del tratamiento son de alrededor de 100 µg TEQ/t EDC, y que la separación de los sólidos en suspensión (catalizador) por floculación da un lodo con una concentración de PCDD/F de alrededor de 500 µg TEQ/kg. La distribución de congéneres de dioxinas está dominada muy fuertemente por el octoclorodibenzofurano.

En combinación, estas técnicas pueden alcanzar las concentraciones de efluentes indicadas en la Tabla 12.15.

Componente	Concentración / carga (media anual) ⁽⁴⁾
VCM	0,1 mg/l
Hidrocarburos clorados ⁽¹⁾	0,7 g /tonelada de capacidad de purificación de EDC ⁽²⁾
Dioxinas	1 µg I-TEQ TCDD/ tonelada de capacidad de oxícloración de EDC ⁽³⁾
Cobre	1 g/ tonelada de capacidad de oxícloración de EDC (sólo relevante para oxícloración con lecho fluidizado) ⁽³⁾
(1) Hidrocarburos clorados = VCM + EDC + clorometanos + tricloroetano + otros componentes menores. Análisis por cromatografía, pero pueden usarse parámetros globales fiables (AOX, EOX). (2) La capacidad de purificación de EDC se utiliza como referencia, ya que la descarga hace principalmente referencia al proceso de EDC. (3) La capacidad de oxícloración de EDC se utiliza como referencia, ya que el cobre y las dioxinas se derivan principalmente del proceso de oxícloración. (4) Los valores de VCM e hidrocarburos clorados son antes del tratamiento biológico. Otros valores son para evacuación final.	

Tabla 12.15: Comportamiento de instalaciones de tratamiento de efluentes
[CEFIC, 2000 #105]

Suecia ha reportado que una de las instalaciones operaba con un filtro de goteo con fuerte carga que tenía problemas para alcanzar una DQO en el efluente de 125 mg/l. La instalación ha construido recientemente una nueva planta de tratamiento de aguas residuales que comporta las siguientes etapas de tratamiento. Después del pretratamiento, las aguas residuales de las plantas de VCM y PVC se mezclan en un tanque intermedio, que incorpora agitación y puede estar aireado, y luego se bombea a una etapa selectiva anaerobia para la reducción de los componentes fácilmente degradable con mínima formación de lodo. La siguiente etapa es una etapa doble de nitrificación-desnitrificación en dos balsas acopladas con aireación alternante, que sirve para nitrificar y desnitrificar el agua residual. Esta etapa va seguida de una etapa final de desnitrificación a la que se agrega algo de agua residual sin tratar de la unidad de VCM como fuente de carbono. Sigue una etapa de sedimentación, desde la cual se recircula lodo a la etapa selectiva, y como tratamiento final el agua de salida es limpiada mediante filtración. Se prevé que el efluente final de la planta contenga 40 – 60 mg DQO/l (basado en cálculos de datos de TOC). No obstante, hay que destacar que la etapa de desnitrificación biológica está justificada primariamente por la planta de PVC, y que las unidades independientes de VCM es posible que no puedan alcanzar el mismo nivel de emisión.

12.4.3.1 Monitorización

El agua de entrada a las plantas de tratamiento es monitorizada con el fin de optimizar el comportamiento de la planta de tratamiento. Se suele aplicar monitorización continua en línea de caudal, pH y temperatura. La monitorización del efluente tratado podría incluir:

- Monitorización continua en línea de caudal y pH
- Muestreo continuo proporcional al caudal de sólidos, EDC, TOC, DQO y Cu
- Muestreo periódico de VCM, dioxinas, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno y otros compuestos orgánicos clorados.

Además, pueden usarse los valores de AOX (compuestos orgánicos halogenados adsorbibles) o EOX (compuestos orgánicos halogenados extraíbles) como parámetros de control.

El agua potencialmente contaminada suele tener monitores continuos de EDC (con un límite de detección de 1 mg/l EDC) y conexión a una alarma.

12.4.4 Subproductos y residuos

Los subproductos (residuos) del proceso de producción de EDC/VCM incluyen fracciones ligeras y pesadas / alquitranes de EDC de las unidades de purificación. Estas emisiones pueden minimizarse mediante:

- Un alto grado de eliminación de EDC y VCM de las fracciones ligeras y pesadas en el tren de destilación. El EDC y el VCM son luego reciclados.
- Uso de catalizadores eficaces en cloración directa y oxiclación.
- Hidrogenación de las trazas de acetileno en el HCl alimentado a la oxiclación.

Los subproductos orgánicos pueden reutilizarse como sigue:

- Algunas de las fracciones ligeras y pesadas pueden usarse como materia prima para otros procesos de cloración, pero esta opción está en declive debido a la reducción en la producción de disolventes clorados.
- Se aplica reciclaje en algunas plantas en las que se combustionan fracciones ligeras y pesadas, y el cloruro de hidrógeno que se desprende se recicla a oxiclación, mientras que el calor de combustión se recupera para producción de vapor.
- Alternativamente, el cloruro de hidrógeno de la combustión de las fracciones ligeras y pesadas puede absorberse en agua, produciendo una solución de ácido clorhídrico de calidad comercial para uso interno (ej. neutralización de efluentes, desmineralización de agua) o venta externa.

Cuando su reutilización no es posible, los subproductos orgánicos son un residuo y deben ser destruidos. Esto se realiza mediante incineración in situ o externa, con recuperación de calor y neutralización del ácido clorhídrico resultante. El incinerador puede estar dedicado exclusivamente a esta corriente, o aceptar otros residuos, o ventilaciones de proceso. La combustión o incineración in situ de los residuos

orgánicos produce emisiones al agua y a la atmósfera, que deben cumplir los mismos niveles de emisiones que la incineración de ventilaciones de proceso. Se reporta que una unidad de combustión o incineración de residuos líquidos de una capacidad de 10000 toneladas al año para fracciones ligeras y pesadas, incluida recuperación de HCl, y excluyendo la neutralización del HCl, tiene un coste de 10 millones de Euros [CEFIC, 2000 #105].

Las técnicas de tratamiento de subproductos, como la hidrogenación o la oxidación catalítica, son consideradas por algunos como experimentales y no probadas [ECVM, 1994 #11]. No obstante, la oxidación catalítica por el proceso "Catoxid" ha sido comercializado por B.F. Goodrich y produce una corriente de HCl para reciclaje en el reactor de oxiclорación [Randall, 1994 #13].

Los **residuos sólidos** del proceso principal producidos regularmente por las plantas de EDC/VCM son: lodo del tratamiento de agua residual; residuos de catalizador de cobre de la oxiclорación de lecho fijo; y coque del cracking de EDC. El coque del horno de cracking está libre de PCDD/F y se desecha en vertedero o se incinera. Los otros residuos están a menudo contaminados con dioxinas o furanos, y normalmente se desechan mediante deposición en vertederos controlados de residuos químicos o son destruidos en incineradores de residuos químicos. También se producen residuos ocasionales cuando no pueden recuperarse subproductos orgánicos, o cuando las soluciones de ácido clorhídrico no pueden ser recuperadas o vendidas.

12.4.5 Costes de eliminación

Se han estimado los costes de eliminación para una planta con una producción de 200 kt/año de VCM en un proceso de EDC/VCM combinado y equilibrado de oxiclорación con oxígeno [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. El ejercicio de evaluación de costes consideró las siguientes técnicas:

1. Instalación de equipo de alta integridad (ej. bombas sin sellos, válvulas con fuelles) para controlar las emisiones fugitivas. Se supone que se realiza progresivamente, cuando se lleva a cabo un mantenimiento o renovación sustancial, más que mediante una modernización radical. La estimación de costes es un indicador muy aproximado del diferencial de costes con respecto al equipo convencional.
2. Separación con vapor del EDC del agua residual y devolución al proceso.
3. Conducción de ventilaciones diversas, como sistemas de alivio, a un incinerador de gas de ventilación.
4. Instalaciones de tratamiento de agua incluida la precipitación de compuestos de cobre, conversión de compuestos orgánicos difíciles y separación de productos de descomposición clorados.
5. Incineración a alta temperatura de residuos orgánicos clorados líquidos y alquitranosos, con recuperación y venta de ácido clorhídrico. El incinerador de residuos y el incinerador de ventilaciones se consideran como dos elementos, aunque su combinación puede ser factible.

En la Tabla 12.16 se dan estimaciones generales de estas técnicas. En el contexto de rentabilidad de la producción de VCM, varios de los costes de eliminación no se consideraron como "muy significativos", pero estaban justificados por la gran trascendencia medioambiental de contaminantes como el VCM y las dioxinas. Otras técnicas, en particular el equipo de alta integridad, proporcionan buenas reducciones de emisiones a un coste relativamente bajo.

Técnica	Coste de inversión (000£)	Coste operativo (000£/año)	Coste anualizado (000£/año)	Coste /tonelada VCM (£)
1. Emisiones fugitivas (equipo)	500	5	86	0,39
2. Separación de EDC del agua residual	500 ⁽¹⁾	209	290	1,32
3. Incinerador de ventilaciones	2000		325	1,51
4. Otros tratamientos aguas residuales ⁽²⁾	1800	77	370	1,68
5. Incinerador de compuestos orgánicos	6000	-254	721	3,28
1. El CEFIC dio una cotización de 3 millones de Euros para una planta de separación para el tratamiento de 40m ³ por hora [CEFIC, 2000 #105].				
2. Incluye precipitación de compuestos de cobre, conversión de compuestos orgánicos difíciles y separación de productos de descomposición clorados. No incluye separación con vapor de EDC.				

Tabla 12.16: Comparación de los costes de eliminación para la producción de EDC/VCM
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

12.4.6 Carta de principios del ECVM

El Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM) representa a la mayoría (11 de 12) de productores europeos de EDC/VCM/PVC. En 1994, el ECVM publicó una carta de principios [ECVM, #10] para mejorar el comportamiento e introducir niveles de emisiones que se consideraban alcanzables en unidades de EDC/VCM. La carta de principios del ECVM identifica técnicas que representan una buena práctica en el proceso, manipulación, almacenaje y transporte de materias primarias y productos finales en la fabricación de VCM, a saber:

"Todas las cantidades recuperables de VCM y dicloruro de etileno (EDC) en corrientes residuales del proceso de producción deben ser recuperadas y recicladas en el proceso, en la medida de lo posible con esfuerzos razonables.

Los niveles razonables de VCM y EDC en corrientes residuales serán tratados mediante tecnología apropiada antes de que estas corrientes residuales sean evacuadas al medio ambiente.

Se aplicará tecnología de control en la producción de VCM/EDC para eliminar las descargas de metales pesados y congéneres de las dioxinas en la medida en que: la descarga de efluente no provoque que se rebasen los estándares establecidos de calidad del agua, y los niveles de contaminantes en los gases de ventilación no excedan el estándar europeo para incineración de residuos.

Todas fuentes significativas de gases de ventilación y efluentes del proceso de producción deberán mantenerse bajo supervisión y evaluarse, con el fin de determinar la eficacia de la tecnología de control y medir la descarga final de posibles contaminantes al medio ambiente.

Las emisiones fugitivas se reducirán instalando tecnología a prueba de fugas y mediante inspecciones frecuentes para comprobar la integridad de todos los sellos relevantes. Esto podrá reforzarse instalando sistemas de monitorización fija para medir la concentración de VCM/EDC.

Los subproductos orgánicos clorados líquidos del proceso de producción, si no se reciclan como materia prima para otros procesos de cloración, se destruirán con recuperación de cloro en forma de HCl".

La Carta también contiene estándares medioambientales para emisiones a la atmósfera y al agua de la producción de EDC y VCM, que se reproducen en la Tabla 12.17. Un estudio de 1999 de cumplimiento de las cifras de emisiones mostró que el 64 % de las plantas de ECVM cumplían todos los requisitos de la carta [CEFIC, 1999 #70].

Sustancia (unidades)	Límites de emisión	
	Gases de todas las ventilaciones	Total de efluentes acuosos
VCM	5 mg/Nm ³	-
EDC	5 mg/Nm ³	5 g/t capacidad purificación EDC ¹
HCl	30 mg/Nm ³	-
Etileno	150 mg/Nm ³	-
Componentes tipo dioxinas	0,1 ng TEQ /Nm ³	1 µg TEQ/t capacidad oxiclación
Cobre		1 g/t de capacidad oxiclación ²
Nota 1: Para una planta de VCM equilibrada, la capacidad de purificación de EDC es unas 3 veces mayor que la capacidad de VCM		
Nota 2: Para una planta de VCM equilibrada, la capacidad de oxiclación es de alrededor del 80 % de la capacidad de VCM.		

Tabla 12.17: Valores límite de emisión de ECVM a la atmósfera y al agua [ECVM, #10]

12.4.7 OSPAR

La Comisión de Oslo y París ha publicado la Decisión 98/4 [OSPAR, 1998 #79] sobre niveles de emisiones alcanzables en la fabricación de EDC/VCM (Tabla 12.18). La decisión contiene VLE que han sido derivados de un documento técnico sobre MTD [PARCOM, 1996 #22] y una recomendación sobre MTD [PARCOM, 1996 #21]. Las partes contratantes de la OSPAR que han suscrito la decisión, tienen posteriormente una obligación de implementar la decisión incluyendo los VLE en su legislación nacional. La decisión se aplica a nuevas plantas a partir del 9 de febrero de 1999, y las plantas existentes deben cumplir con la decisión a partir del 1 de enero de 2006. La mayoría de las plantas de EDCVCM de

Europa Occidental incluidas en la Tabla 12.1, excepto las plantas de Italia y algunas plantas de Francia que están fuera de la zona abarcada por la OSPAR, están sujetas a la Decisión 98/4.

Sustancia	Valores límite de emisión (medias anuales)	
	Aire ⁽¹⁾	Agua
VCM	5 mg/Nm ³	0,1 mg/l
EDC	5 mg/Nm ³	5 g/t de capacidad de purificación de EDC o 2,5 mg/l
Hidrocarburos clorados ⁽²⁾	-	0,7 g/t de capacidad de purificación de EDC (después del separador, antes del tratamiento secundario)
Cobre (total)	-	1 g/t capacidad oxícloración (reactor l. fluidizado) (tras tratamiento final) 0.5 g/t capacidad oxícloración (reactor l. fijo) (tras tratamiento final)
Dioxinas	0,1 ng/Nm ³	1 µg TEQ/t de capacidad de oxícloración (después del tratamiento final)
HCl	30 mg/Nm ³	-
DQO		250 mg/litro (después del tratamiento final) o reducción del 90 %

Nota 1: Normalizado a condiciones de: temperatura 273 °K, presión 101,3 kPa y gas seco con 11 % de oxígeno
 Nota 2: Hidrocarburos clorados = VCM + EDC + clorometanos + tricloroetano + otros componentes menores analizados por cromatografía, pero también pueden usarse parámetros globales fiables (AOX – EOX).

Tabla 12.18: Valores límite de emisión a la atmósfera y al agua de la OSPAR
[OSPAR, 1998 #79] [PARCOM, 1996 #22]

PARCOM reporta que algunas plantas tienen descargas considerablemente menores, que se resumen en la Tabla 12.19.

Componente	Concentración	Comentario
Total hidrocarburos clorados	< 1 mg/l	Tras el separador, antes de trat. biológico
Dioxinas	< 0,1 ng/l	Descarga final
Suma de hexaclorobenceno y pentaclorobenceno	< 1 µg/l	Descarga final
Hexaclorobutadieno	< 1 µg/l	Descarga final
Cobre (total)	< 1 mg/l	Descarga final
DQO	< 125 mg/l	Descarga final

Tabla 12.19: Concentraciones alcanzables reportadas en los efluentes de algunas plantas
[PARCOM, 1996 #22]

12.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un determinado proceso de LVOC se determina considerando los tres niveles de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de EDC/VCM.

12.5.1 Selección de proceso

La vía MTD para la producción de EDC y VCM es a través de la cloración de etileno. La cloración de etileno puede realizarse por "cloración directa" u "oxícloración". Cada vía tiene sus ventajas y proporciona componentes complementarios del proceso equilibrado de EDC/VCM, por lo que no es posible determinar cuál de ambas es MTD.

El proceso equilibrado es una referencia común utilizada para referir los comportamientos de unidades de EDC/VCM que, por motivos locales, tienen importación y/o exportación de EDC y/o ácido clorhídrico. La MTD es optimizar el balance del proceso con el fin de maximizar el reciclaje de corrientes de proceso. Cuando las circunstancias locales no permitan un equilibrio total del proceso, debe prestarse atención a la optimización de las fuentes y sumideros de EDC/HCl.

Al considerar la cloración directa de etileno, tanto las variantes a baja temperatura como a alta temperatura (por encima del punto de ebullición del EDC) son MTD para plantas nuevas. Para plantas de

cloración "en frío" existentes, la modernización a una planta de alta temperatura probablemente no está justificada.

En el paso de oxícloración de etileno, hay opciones entre la fuente de oxidante (aire u oxígeno) y el tipo de reactor (lecho fijo o fluidizado).

- **Fuente de oxidante:** El uso de oxígeno se considera MTD para plantas nuevas, siempre que haya una fuente económica de oxígeno disponible. Para una unidad a base de aire, la modernización a oxígeno puede estar justificada por motivos económicos específicos del lugar (ej. un aumento de la capacidad de producción, capacidad limitada de un incinerador in situ).
- **Tipo de reactor:** Tanto los reactores de lecho fijo como de lecho fluidizado pueden ser MTD.

La elección de la fuente de cloro depende mucho de las circunstancias locales. El cloro líquido produce menores emisiones a la atmósfera, pero puede haber considerables ventajas comerciales y medioambientales en el uso de cloro de tail-gas en una planta colocalizada.

12.5.2 Diseño de la planta

Conexión de ventilaciones. La MTD es conectar las ventilaciones de la operación normal (que contienen hidrocarburos clorados y/o etileno u otros compuestos orgánicos) a un sistema de recuperación o a un tratamiento de gas de ventilación si sus concentraciones superan los siguientes valores:

VCM	5 mg/Nm ³
EDC	5 mg/Nm ³
Etileno	150 mg/Nm ³
HCl calculado como cloro	30 mg/Nm ³
Cloro	5 mg/Nm ³
ITEQ Dioxinas	0,1 ng/Nm ³

Cuando la emisión en peso de hidrocarburos clorados es inferior a 0,025 kg/h e inferior a 2 kg/h para etileno, los beneficios ambientales de la conexión pueden no estar justificados por los costes.

Almacenaje. La MTD para instalaciones de almacenaje y manipulación es:

- El envío de las ventilaciones de tanques a un oxidador térmico / catalítico.
- La carga de VCM, EDC y subproductos en camiones o vagones cisterna, o barcos, equipados con un sistema de retorno de vapor en sus tanques.

En casos particulares, cuando son deseables emisiones más bajas, la MTD puede comportar asimismo la adsorción sobre carbón activado de ventilaciones de bajo caudal (ej. en la carga de EDC en recipientes de transporte).

Reducción de la formación de subproductos clorados. La MTD para la reducción de subproductos clorados es el uso de técnicas tales como:

- Hidrogenación del contaminante de acetileno en el HCl producido en la planta de cracking de EDC y reciclaje a oxícloración. Efectuando esta hidrogenación es posible evitar la formación de dicloroetilenos, tricloroetilenos, tetracloroetano y tetracloroetileno. Sin el tricloroetileno, es posible realizar la destilación de las fracciones ligeras, aumentando de este modo la recuperación de EDC.
- Reciclaje completo de las materias primas y productos intermedios de reacción. El cloruro de etilo puede separarse de los compuestos ligeros y reciclarse a la sección de oxícloración; el etileno contenido en el gas de purga puede convertirse a EDC en reactores específicos.
- Uso de quemadores de llama plana en los hornos de cracking. El uso de estos quemadores permite reducir los puntos calientes en las paredes de los tubos de proceso y por consiguiente la generación de subproductos debido a altas temperaturas.

Recuperación de calor de los hornos de cracking. La recuperación del calor del gas de proceso que sale del horno de cracking puede usarse para vaporizar la alimentación de EDC al horno o para generar vapor, según la situación energética de la planta. La recuperación permite la reducción del consumo de energía

primaria, mediante la vaporización de la alimentación al cracker de EDC o mediante la producción de vapor a utilizar en otros puntos del proceso. Ambas alternativas reducen subsiguientemente la emisión total de CO₂ y NO_x del complejo de producción.

12.5.3 Tratamiento de contaminantes atmosféricos

Recuperación. La MTD para la recuperación de etileno, EDC, VCM y otros compuestos orgánicos clorados es:

- Reciclaje directo al proceso
- Refrigeración y condensación
- Refrigeración y condensación
- Absorción en disolventes seguida de separación; o
- Adsorción sobre sólidos seguida de desorción.

Estas técnicas son MTD para las siguientes fuentes (ventilaciones):

- Reactor de cloración directa
- Reactor de oxiclорación
- Columnas de destilación y secadores para subproductos, incluidas fracciones ligeras y pesadas
- Separación de VCM/EDC
- Purificación de VCM
- Bombas de vacío
- Sistemas de muestreo
- Tanques y conducciones de EDC, VCM y subproductos
- Sistema de recogida y tratamiento de aguas residuales.

Tratamiento. La MTD es utilizar técnicas de combustión eficientes (térmicas o catalíticas) para la reducción adicional de las concentraciones en el gas de escape de compuestos clorados y etileno, y para recuperar energía en forma de vapor. La MTD dependerá del contenido de compuestos orgánicos clorados en los gases de ventilación

- Para rangos de COV de "cientos" de ppm: combustión catalítica (sin llama) a 500 - 600 °C con poco o sin consumo de gas combustible.
- Para rangos de COV de "miles" de ppm: oxidación térmica a más de 750 °C con enfriamiento rápido en el margen de temperaturas de formación *de novo* de PCDD/F.

La MTD es la combustión de todas las ventilaciones excepto las que planteen riesgo de explosión inaceptable o las que tengan un caudal tan grande que sobrecargarían el sistema de tratamiento. Esta combustión invocará normalmente algunos de los requisitos de la directiva CE sobre incineración de residuos (2000/76/CE), incluso aunque la directiva no sea directamente aplicable a residuos gaseosos. El oxidador puede ir seguido de adsorción sobre carbón activado si los niveles de dioxinas son altos.

La MTD para el HCl formado de la combustión de compuestos orgánicos clorados es su absorción en agua / ácido clorhídrico para su recuperación, y/o una solución alcalina. Esta combinación de técnicas puede alcanzar las siguientes concentraciones de emisiones (como medias diarias) [PARCOM, 1996 #22]:

Suma de EDC y VCM de fuentes puntuales:	<1 mg/Nm ³
Dioxinas de fuentes puntuales (I-TEQ):	< 0,1 ng/Nm ³
HCl de fuentes puntuales:	<10 mg/Nm ³

En casos particulares (ej. cuando la incineración no alcanza los niveles de dioxinas, o cuando se desean niveles de dioxinas inferiores), la adsorción con carbón activado de los gases de escape del incinerador puede ser MTD.

Emisiones fugitivas. La MTD para emisiones fugitivas se describe en la Sección 6.3, y puede alcanzar los siguientes niveles de emisiones fugitivas.

Hidrocarburos clorados volátiles de fuentes fugitivas:	< 5 kg/h
EDC en la atmósfera de trabajo:	< 2 ppm (8 mg/Nm ³)
VCM en la atmósfera de trabajo:	<1 ppm (2,6 mg/Nm ³)

Monitorización. La MTD para la monitorización de emisiones en chimenea es la monitorización continua con instrumental en línea de O₂ y CO, y muestreo a intervalos de C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl y dioxinas. La MTD para la monitorización del aire ambiente en la instalación es:

- Monitorización continua con instrumental en línea de VCM y EDC en una serie de puntos apropiados en el espacio aéreo de la planta.
- Chequeos puntuales de VCM y EDC con instrumentos de mano, para detectar fugas.
- Monitores personales para VCM.

12.5.4 Tratamiento de contaminantes del agua

La MTD es el tratamiento de las corrientes de efluentes derivadas de:

- Agua de reacción de oxícloración
- Agua de lavado y condensado de la purificación de EDC
- Otros condensados
- Enjuagues de sellos de agua de bombas y bombas de vacío
- Agua de limpieza de operaciones de mantenimiento
- Agua separada de tanques de almacenaje húmedo de EDC y fracciones ligeras.

12.5.4.1 Pretratamiento

La MTD para compuestos orgánicos clorados disueltos en agua residual (ej. EDC, VCM, cloroformo, tetracloruro de carbono) es la separación con vapor o aire caliente hasta concentraciones en los efluentes de menos de 1 mg/l. La MTD para el material separado (EDC, VCM, etc.) es su condensación y recuperación, o su incineración.

La MTD para compuestos orgánicos clorados semivolátiles o no volátiles adsorbidos sobre materiales en partículas es su eliminación por floculación, sedimentación y filtración.

La concentración MTD en efluentes para cobre es de menos de 1 mg/l. Esto se consigue mediante precipitación alcalina y separación por sedimentación o, si los efluentes contienen amoníaco, por electrólisis.

12.5.4.2 Tratamiento final

La MTD para el efluente pretratado es su envío a tratamiento biológico, que puede conseguir las siguientes concentraciones máximas en efluentes:

Total hidrocarburos clorados:	1 mg/litro	Cobre (total):	1 mg/litro
Dioxinas (iTEQ):	0,1 ng/litro	DQO:	125 mg/litro
Suma de hexaclorobenceno y pentaclorobenceno	1 µg/l	Hexaclorobutadieno:	1 µg/l

Sobre la base de nuevos datos para una planta de tratamiento de aguas residuales doble de nitrificación-desnitrificación, las emisiones asociadas con MTD son de 50 a 100 mg DQO/l. No obstante, esta técnica de tratamiento probablemente no sea MTD para una planta de EDC/VCM que esté aislada de la producción de PVC.

En lugares en los que estas concentraciones no puedan ser alcanzadas únicamente mediante tratamiento biológico, la MTD podrá ser, además:

- Microfiltración mediante filtros de membranas de para partículas a partir de 0,5 μm .
- Adsorción de los compuestos orgánicos clorados disueltos sobre filtros de carbón activado de lecho fijo.

La MTD para la monitorización del efluente tratado es:

- Monitorización continua en línea de caudal y pH.
- Muestreo continuo proporcional al caudal de sólidos, EDC, un parámetro de contaminación orgánica (por ejemplo, TOC, DQO, o DBO) y cobre.
- Muestreo periódico de VCM, dioxinas y otros compuestos orgánicos clorados.
- Monitores continuos de EDC en las salidas de aguas potencialmente contaminadas (con límite de detección de 1 mg EDC/l y conexión a un sistema de alarma).

12.5.5 Subproductos (residuos)

El primer componente de la MTD es la minimización de subproductos mediante la elección de catalizadores y condiciones operativas. La MTD también comporta la maximización y reutilización de subproductos como materia prima para la fabricación de otros compuestos orgánicos clorados (ej. percloroetileno) y, cuando la reutilización o recuperación no sea factible, la incineración de los subproductos restantes (con recuperación de calor y reciclaje o reutilización del ácido clorhídrico). La MTD para el incinerador es su diseño de acuerdo con la Directiva sobre la incineración de residuos (2000/76/EC).

12.5.6 Residuos sólidos

El primer componente de la MTD es su minimización y reciclaje al proceso. La MTD para lodos de tratamiento de aguas residuales y coque del cracking de EDC es su incineración en un incinerador de residuos peligrosos específico o de aplicación múltiple que esté diseñado conforme a la Directiva sobre incineración de residuos (2000/76/CE). Si el residuo tiene un contenido pequeño de compuestos organohalogenados (normalmente menos de 1000 mg/kg de materia seca), la MTD puede ser también su desecho en un vertedero para residuos químicos.

12.6 Técnicas emergentes

12.6.1 Procesos de producción a base de etileno

Los desarrollos de producción futuros es probable que se concentren en la eliminación de las múltiples etapas de los procesos combinados (es decir, cloración, oxiclорación, pirólisis), ya que comportan considerables costes de inversión y de proceso [Weissermel & Arpe, 1993 #59] [Ullmann, 1998 #80]. La cloración directa u oxiclорación de etileno a VCM conseguiría una gran simplificación en la fabricación de VCM. Existen numerosas plantas, que utilizan catalizadores de metales nobles, pero ninguna ha sido aplicada a escala industrial debido a las elevadas temperaturas requeridas y las reacciones secundarias consiguientes. La cloración directa con otros catalizadores puede reducir la formación de subproductos clorados, aunque esto es continuamente objeto de investigación y desarrollo [CEFIC, 2000 #105].

El proceso de VCM de Monsanto Kellogg elimina por completo el paso de oxiclорación del proceso equilibrado, y esto hace que las plantas sean más simples, más pequeñas y más ecológicas [HMIP UK, 1992 #121]. Las emisiones a todos los medios se reducen, ya que sólo se utiliza cloración directa. Los principales pasos de proceso son:

- Cloración directa de etileno a EDC.
- Pirólisis de EDC a VCM y recuperación de HCl.
- Purificación de VCM y recuperación de EDC.

- Purificación de EDC y eliminación de fracciones pesadas.
- Oxidación de HCl a cloro por el proceso Kel-Chlor.

12.6.1.1 EDC mediante cloración directa de etileno en fase gas

EVC está desarrollando la cloración directa de etileno en fase gas. El desarrollo del proceso está a escala de planta piloto, y la tecnología podría estar lista en 2003 si los resultados son positivos. El proceso muestra las siguientes ventajas en comparación con la cloración directa en fase líquida:

- Permite recuperar el calor producido por la reacción a un nivel térmico superior (200 - 250 °C en comparación con 100 - 120 °C en la tecnología estándar), aumentando la eficacia energética global del ciclo de producción de EDC/VCM.
- Aumenta la selectividad de la reacción dando un rendimiento de etileno a EDC cercano al 99,9 % y evitando la formación de los subproductos clorados pesados que se forman en la tecnología estándar.

12.6.1.2 Producción de VCM a través del cracking catalítico de EDC

El cracking catalítico de EDC permite la deshidrocloración de EDC a VCM a temperaturas más bajas (en comparación con el cracking térmico), y no precisa hornos con llama. Un ulterior ahorro de energía es la posibilidad de obtener una elevada conversión para el paso de EDC, y en consecuencia una reducción drástica del consumo de energía debido a la destilación y recuperación del EDC sin convertir. El proceso tiene una alta selectividad para la obtención de VCM, y permite evitar la producción de subproductos clorados pesados. El subproducto de acetileno puede reciclarse al proceso de oxiclación después de su hidrogenación a etileno. Una ventaja fundamental del proceso es la posibilidad de alimentar EDC crudo (de la oxiclación) al reactor tras la eliminación de la humedad. El desarrollo del proceso es a escala de laboratorio, y podría estar disponible comercialmente en 2005 si los resultados son positivos [EVC Italia SpA, 2000 #124].

12.6.1.3 Proceso simplificado para la producción de VCM

Los desarrollos citados anteriormente, junto con nuevas tecnologías de oxiclación que producen EDC de alta pureza (>99 %), permiten el desarrollo y la planificación de un proceso simplificado de producción de VCM en el que el papel de las secciones de destilación (y por consiguiente el consumo de energía) se reduce drásticamente. En este proceso simplificado, el EDC producido a través de la oxiclación se trata para eliminar el agua y se envía directamente al cracking catalítico. En la sección de cracking, la elevada conversión por paso (alrededor del 95 %) es suficiente para separar el HCl del VCM y la pequeña cantidad de EDC en una sola columna, reciclando el EDC sin convertir al reactor de cracking. Desde este último caudal es posible purgar para evitar el aumento de sustancias pesadas en el ciclo. Esto permite el uso de dos columnas de destilación (una para deshumidificación) en lugar de las 5 – 6 columnas requeridas en la tecnología actual. En la actualidad se está haciendo un estudio modelo del proceso global, y la tecnología podría estar disponible después de 2005 [EVC Italia SpA, 2000 #124].

12.6.2 Procesos de producción a base de etano

Se han desarrollado vías de producción basadas en la cloración directa o la oxiclación de etano para utilizar la gran disponibilidad de esta materia prima y evitar el costoso paso intermedio de convertir el etano a etileno [Wells, 1991 #60]. Su progresión más allá de la actual etapa experimental depende de las soluciones a los problemas de selectividad del catalizador, productividad y comportamiento a largo plazo [Ullmann, 1998 #80]. Un ejemplo es el proceso Transcat de Lummus-Armstrong [HMIP UK, 1992 #121] [Ullmann, 1998 #80].

EVC reporta el desarrollo de un proceso para la producción directa de EDC o VCM a partir de etano. El proceso es actualmente una planta industrial semitécnica, y la primera planta industrial está prevista en 2005. El proceso tiene las siguientes características [EVC Italia SpA, 2000 #124]:

- Reducción del 30 % del consumo de energía al evitar el uso de etileno como materia prima.

- Los subproductos clorados, tras un tratamiento específico, son reciclados al proceso, dando una baja cantidad de subproductos a incinerar.

Dado que puede producirse EDC líquido (que es fácil y seguro de manipular) donde hay etano disponible, y luego suministrarlo a plantas basadas en la tecnología de cracking estándar, esto sustituye a las plantas para la cloración directa de etileno. Esto permite aprovechar las ventajas derivadas del uso de etano, al menos parcialmente, en las plantas basadas en la tecnología estándar. Estas plantas funcionarían con la mitad de la alimentación a base de etileno, y la otra mitad a base de etano. Esto explota, al cincuenta por ciento, las ventajas arriba indicadas.

12.6.3 Otros desarrollos

Hay dos procesos para la recuperación de VCM de tricloroetanos, bien mediante deshidrocloración catalítica directa, bien por descloración con etileno, pero esta vía no puede por sí sola satisfacer la gran demanda de VCM [Wells, 1991 #60].

Se ha realizado investigación sobre la deshidrocloración inducida fotoquímicamente de EDC utilizando la luz de lámparas de mercurio, talio o tungsteno, o de láseres [Wells, 1991 #60]. Pese a considerables mejoras en la conversión y la calidad del producto, no ha sido ensayada a escala industrial [Ullmann, 1998 #80].

Hay informes [Noyes, 1993 #120] [Randall, 1994 #13] de que, en 1993 en Alemania, había "en fase de desarrollo" una técnica de cracking inducido por láser con objeto de reducir la formación de subproductos de la reacción de **pirólisis**.

13 PROCESO ILUSTRATIVO: DIISIOCINATO DE TOLUENO

13.1 Información general

Los isocianatos, especialmente el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI) son importantes comercialmente en la producción de resinas de poliuretano. La producción de isocianato se realiza mediante la reacción de la amina correspondiente con fosgeno en un disolvente. La elección de las condiciones de reacción es importante, debido a la reactividad de los grupos isocianato y la posibilidad de reacciones secundarias. El TDI es un éster del ácido isocianico, caracterizado por la fórmula $\text{Ar}-\text{CH}_2(\text{NCO})_2$. El TDI puro, o una mezcla de 2,4- y 2,6-TDI, se utiliza para la producción de espumas flexibles, plásticos o pinturas a base de poliuretano para mobiliario, automoción y productos de consumo.

En 1991 la capacidad mundial de producción de TDI se estimaba en 940 kt/año [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. La capacidad de producción europea en 2001 se muestra en la Tabla 13.1.

Productor	Lugar	País	Capacidad de producción (kt/año)
Bayer	Dormagen	Alemania	80
Bayer	Brunsbüttel	Alemania	80
Bayer	Leverkusen	Alemania	50
BASF	Schwarzeheide	Alemania	70
Bayer-Shell	Antwerp	Bélgica	30
DOW	Porto Marghera	Italia	110
Rhodia	La Madeleine y Pont de Claix	Francia	120
Total			540

Tabla 13.1: Productores europeos de TDI en 1998

Basado en [UBA (Alemania), 2000 #92]

13.2 Técnicas y procesos aplicados

Los isocianatos aromáticos se producen en complejos de producción altamente integrados, que normalmente incluyen la producción integrada de fosgeno. Todo el TDI se fabrica a partir de tolueno por la vía del fosgeno [Wells, 1991 #60]. Este proceso continuo comporta tres pasos [UBA (Alemania), 2000 #92]:

1. Nitración de tolueno
2. Hidrogenación de dinitrotolueno a toluendiamina.
3. Fosgenación de toluendiamina a diisocianato de tolueno.

La secuencia de reacción química de tolueno a TDI se muestra en la Figura 13.1, y en la Figura 13.2 se incluye un esquema de esta secuencia. Casi siempre, todos los pasos del proceso se encuentran en el mismo complejo. Algunas plantas de TDI pueden estar interconectadas con plantas para la producción de productos intermedios de TDI o plantas para la purificación de ácidos.

13.2.1 Nitración

El paso 1 es una reacción en fase líquida orgánica / acuosa. En un proceso continuo en dos pasos, el tolueno reacciona a 45 – 70 °C con ácido nitrante (una mezcla de ácido sulfúrico, ácido nítrico y agua). Esto forma, como productos principales, una mezcla de 2,4- y 2,6-dinitrotolueno, con subproductos como los isómeros 2,3 y 3,4. El producto de reacción se separa del ácido consumido en un separador de fases. El ácido gastado es purificado y concentrado para su reutilización. La mezcla de dinitrotoluenos es procesada en un lavador alcalino con agua, o solución de carbonato sódico y más agua fresca, y luego se purifica adicionalmente por cristalización. La mezcla de calidad técnica de dinitrotoluenos se purifica por lavado alcalino sin cristalización adicional.

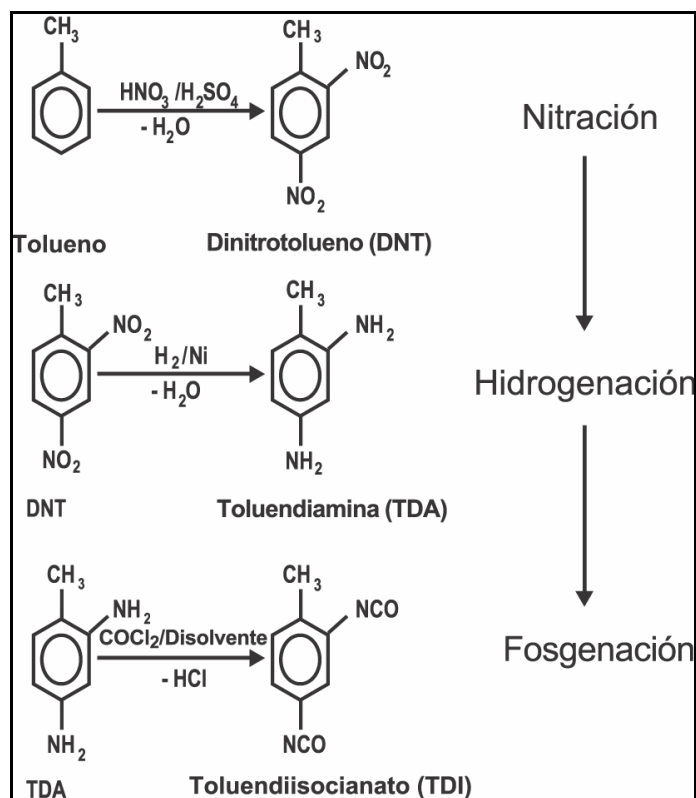


Figura 13.1: Química de la producción de TDI
[UBA (Alemania), 2000 #92]

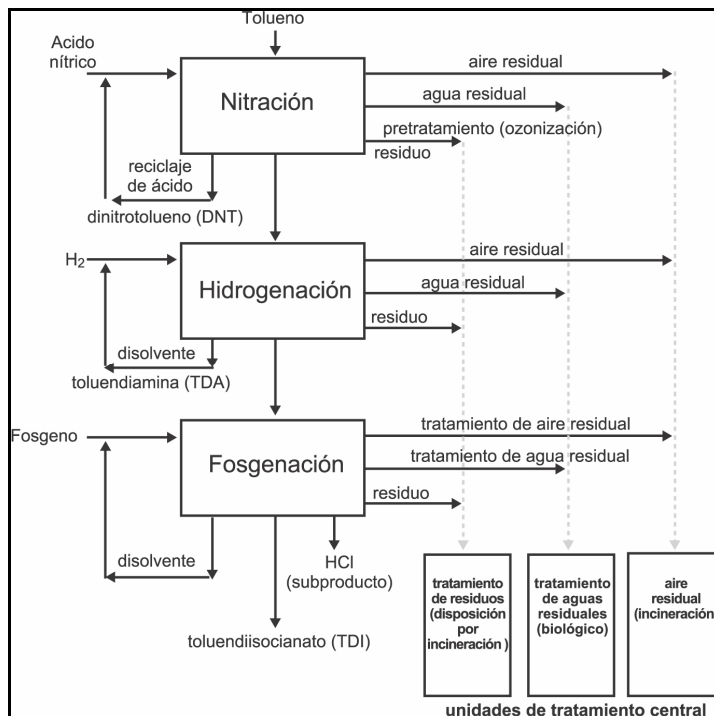


Figura 13.2: Esquema de la secuencia de producción de TDI
[UBA (Alemania), 2000 #92]

La Figura 13.3 muestra las corrientes de gases y aguas residuales del proceso de nitración.

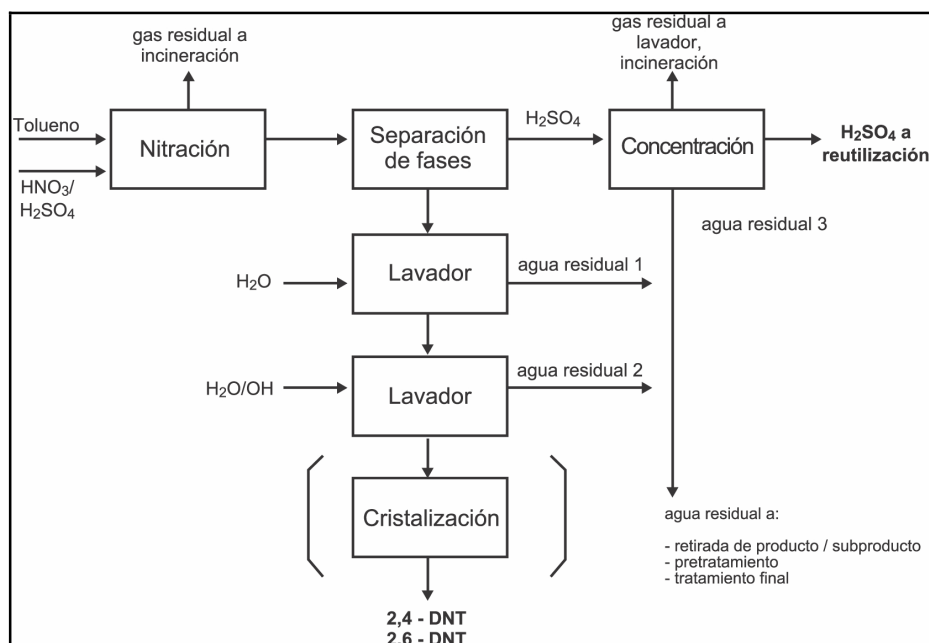


Figura 13.3: Gases y aguas residuales de la fabricación de DNT
{UBA (Alemania), 2001}

13.2.2 Hidrogenación

El paso 2 es una reacción exotérmica catalítica en fase gas / líquida / sólida. El dinitrotolueno es reducido a toluidamina (TDA) mediante un proceso continuo de hidrogenación, de una o más etapas, con catalizadores metálicos, con o sin disolventes orgánicos (como alcohol) y temperaturas de reacción hasta 200 °C y presiones hasta 8000 kPa. Si se aplica un proceso en dos etapas, la segunda etapa de hidrogenación puede operar a presión más baja y sin disolvente, ya que pueden usarse catalizadores metálicos (como níquel Raney o paladio). Una reacción secundaria puede producir la formación de amonio y toluidinas. El isopropanol, cuando se utiliza en la mezcla de reacción, reacciona con el amoníaco para formar isopropilamina [HMIP UK, 1995 #73].

El producto de reacción es separado en una corriente de producto rica en TDA, se limpia del catalizador residual por filtración y centrifugación, seguido de una destilación para reciclar el disolvente (si se utiliza). En las siguientes unidades de destilación, el TDA es deshidratado y rectificado a una mezcla de 2,4- y 2,6-TDA. Un residuo de punto de ebullición más elevado puede ser separado y queda para su desecho.

La Figura 13.4 muestra las corrientes de gases y aguas residuales del proceso de hidrogenación.

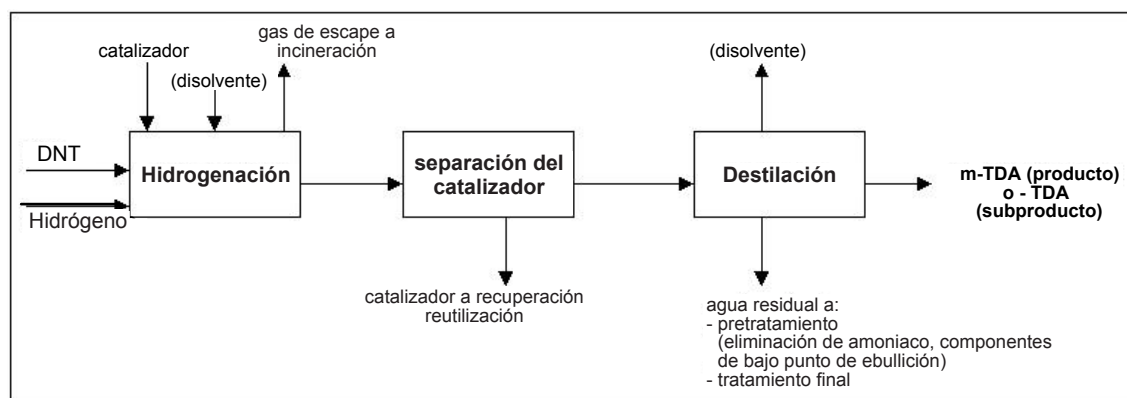


Figura 13.4: Gases y agua residuales de la fabricación de TDA
{UBA(Alemania), 2001}

13.2.3 Fosgenación

La fosgenación, en el contexto de la producción de TDI, es siempre una vía integrada que incluye instalaciones para la fabricación de fosgeno. Estas no deben confundirse con las plantas independientes de producción de fosgeno, que son cubiertas por el BREF de Química Inorgánica. El proceso para la producción de fosgeno, que no se cubre aquí, comporta la reacción catalítica exotérmica en fase gas entre cloro y monóxido de carbono. Se utilizan diversas otras vías de proceso.

El diisocianato de tolueno (TDI) se produce siempre por la reacción de fosgeno con TDA en una cascada de reactores. Generalmente se agrega una solución de fosgeno al 25 – 50 % o fosgeno puro a una solución al 10 – 20 % de TDA en un disolvente orgánico inerte (como o-diclorobenceno). En la primera etapa de reacción (fosgenación "fría"), el TDA reacciona a bajas temperaturas con el fosgeno. Se consigue una mezcla eficaz mediante alta turbulencia y posiblemente recirculación. La lechada resultante de cloruros de carbamilo e hidroccloruros de aminas se calienta en la etapa de reacción "caliente" con exceso de fosgeno, hasta que se obtiene una solución clara de TDI.

El subproducto de cloruro de hidrógeno y el exceso de fosgeno se ventilan a alta temperatura para evitar la recombinación del cloruro de hidrógeno con el TDI. El cloruro de hidrógeno y el fosgeno se recuperan. El cloruro de hidrógeno purificado pueden ser comercializados u oxidados a cloruro por electrólisis para su reutilización en el paso de producción de fosgeno. Por motivos de proceso (entre otras, la formación de hexaclorobenceno tóxico), el HCl enviado a electrólisis debe estar exento de o-diclorobenceno. El TDI se purifica por destilación fraccionada. El disolvente recuperado puede ser reciclado. Los residuos de destilación deben ser desechados. El gas residual, que quizás contiene algo de fosgeno, se alimenta a una instalación de tratamiento de gas residual (ej. hidrólisis en un lavador con agua o NaOH que da una eficacia de eliminación del 99,9 %). Los efluentes orgánicos de las ventilaciones del lavador pueden ser enviados a incineración para destruir cualquier traza de disolvente orgánico, o pueden adsorberse sobre carbón activado. El gas residual de la primera etapa de reacción se quema en antorcha.

La Figura 13.5 muestra las corrientes de gases y aguas residuales del paso de fosgenación.

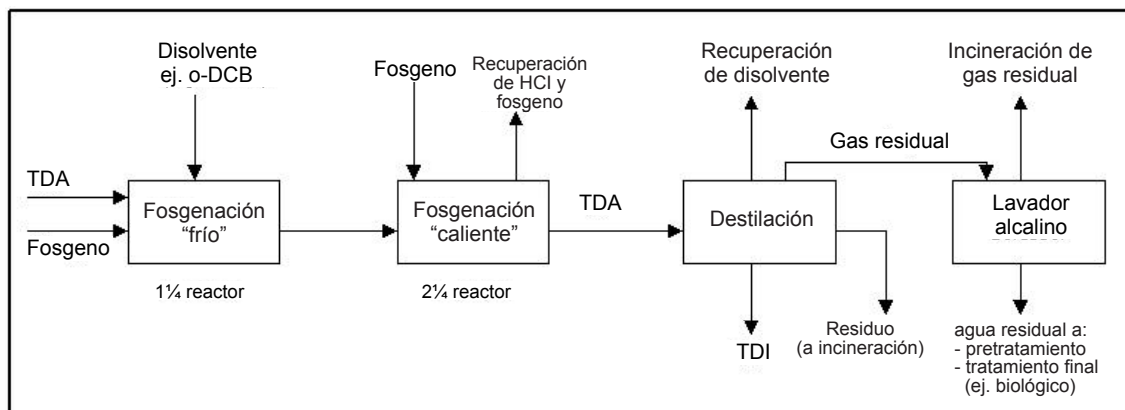


Figura 13.5: Gas residual y agua residual de la fabricación de TDI
{UBA (Alemania) 2001}

13.2.4 Variantes del proceso y alternativas

A escala de I+D, se ha producido TDI por la fosgenación de hidroccloruros de toluendiamina. Por ejemplo, en el proceso de Mitsubishi Chemical, las toluendiaminas se disuelven en o-diclorobenceno y se convierten en una suspensión de sales inyectando HCl seco. El fosgeno se hace luego reaccionar con los hidroccloruros a temperaturas elevadas y con fuerte agitación para dar los diisocianatos. El HCl que se desprende se extrae con una corriente de gas inerte. La concentración y purificación es por destilación fraccionada. La selectividad para TDI puede ser de hasta un 97 % (en relación a la diamina), y la selectividad global para la obtención de diisocianato puede ser del 81 % (en relación al tolueno) [Weissmehl & Arpe, 1993 #59].

Puede producirse TDI directamente a partir de dinitrotolueno mediante carbonilación en fase líquida con o-diclorobenceno. La principal ventaja de esta vía es que evita el uso de fosgeno (indeseable debido a su volatilidad y toxicidad), así como los problemas de recuperación de residuos asociados con el ácido clorhídrico. Mitsui Toatsu y Mitsubishi Chemical tienen tecnologías patentadas para esta vía [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

Se han desarrollado reacciones en un paso basadas en la reacción entre dinitrotolueno y monóxido de carbono, pero se han abandonado debido a las severas condiciones de reacción. Han sido sustituidas por vías en dos pasos con catalizadores de selenio [Wells, 1991 #60].

13.3 Niveles de consumos y emisiones

Nota: El proceso ilustrativo para la producción de TDI no se ha beneficiado de la perspectiva europea que el CEFIC ha aportado a otros procesos ilustrativos en este documento. Los datos de niveles de consumos y emisiones se basan en gran medida en aportaciones de Alemania.

Hay unos pocos "actores globales" que producen la mayor parte TDI mundial (como BASF, Bayer, Dow, Huntsman). Incluso una pequeña ventaja de know-how puede dar ventaja económica, por lo que la información detallada sobre disolventes, ingeniería de proceso y costes suele estar clasificada como secreto de empresa y no puede ser publicada. Debido a ello, ha habido sólo una pequeña cantidad de datos disponibles para el intercambio de información, por lo que ha habido que hacer generalizaciones con cierta precaución.

13.3.1 Niveles de consumos

Una tonelada de TDI producto requiere 875 kg de toluendiamina y 1420 kg de fosgeno. Esto representa, para los isómeros o- y p-, un rendimiento del 85 % [Wells, 1991 #60]. El rendimiento de los procesos intermedios es de alrededor del 97 % de DNT y del 92 % de TDA en relación al tolueno. El 95 % del ácido sulfúrico es recuperado y reutilizado en el proceso [UBA (Alemania), 2000 #143].

13.3.2 Emisiones a la atmósfera

Pueden encontrarse dos formas distintas de eliminar las emisiones a la atmósfera:

- Descomposición de COV y NO_x en unidades de incineración centrales (térmicas o catalíticas).
- Medidas de absorción o adsorción selectiva no centralizada.

Los siguientes datos son de plantas alemanas. Los datos están basados en límites de planta que excluyen la fabricación de hidrógeno y cloro pero incluyen la recuperación de ácido sulfúrico y nítrico. Todos los valores de concentraciones de emisiones son promedios de media hora.

13.3.2.1 Emisiones de la incineración central

Algunas plantas alemanas [UBA (Alemania), 2000 #143] descomponen los gases residuales por incineración y/o co-incineración, por ejemplo en la unidad de reutilización de ácido sulfúrico. Las emisiones no son específicas para la producción de TDI debido a la adición de gas combustible al incinerador de gases residuales. No se reportan resultados de mediciones de emisiones, sino rangos de datos para permisos:

Unidad de nitración:

C_{total} (3 - 36 mg/m³), CO (24-132 mg/m³), NO_x (12 - 250 mg/m³), SO₂ (20 mg/m³)

Unidad de fosgenación:

C_{total} (2 - 20 mg/m³), HCl (30 mg/m³), polvo (11 mg/m³), SO₂ (20 - 250 mg/m³)

Una empresa reportó que la co-incineración produce mayores emisiones que la incineración adaptada.

13.3.2.2 Emisiones de purificación no central

Se informa que una planta tiene las siguientes emisiones [UBA (Alemania), 2000 #92]:

Unidad de nitración:

Nitrotolueno (0.7 mg/m^3), tolueno (45 mg/m^3), NO_x (109 mg/m^3).

La absorción con oxidación parcial se utiliza para oxidar los óxidos de nitrógeno y COV. Las emisiones de COV se reducen en un 99,8 %. La oxidación de NO_x y su disolución en agua da ácido nítrico, que puede reutilizarse. Los gases ácidos pueden redirigirse a un sistema de combustión, ya que la unidad de absorción / oxidación es sensible a problemas.

Unidad de hidrogenación:

Después del lavador: disolvente (12 mg/m^3), TDA (4 mg/m^3), NH_3 (7 mg/m^3).

Pequeñas cantidades de gases residuales que contienen hidrógeno se reducen en una antorcha.

Unidad de fosgenación:

Después del lavador: disolvente (27 mg/m^3), TDA (4 mg/m^3), fosgeno ($< 0,01 \text{ mg/m}^3$).

Los gases residuales con bajas concentraciones de diisocianatos pueden tratarse mediante lavado con agua (concentración alcanzable $< 5 \text{ mg/m}^3$ diisocianato), pero no se conocen datos razonables. Pequeñas cantidades de gases residuales que contienen monóxido de carbono se reducen en una antorcha.

13.3.3 Emisiones al agua

Las emisiones de aguas residuales de la **unidad de nitración** se derivan de la reacción ($0,2 \text{ m}^3/\text{t}$ DNT), del ácido nítrico usado ($0,37 \text{ m}^3/\text{t}$ DNT usando HNO_3 al 95 %, $< 0,01 \text{ m}^3/\text{t}$ DNT usando HNO_3 al 99 %), y del lavado del producto. Se emite agua residual en la concentración / recuperación de ácido sulfúrico y en los lavadores. Los principales componentes son productos orgánicos y subproductos, como di y trinitrocresoles, nitratos / nitritos y sulfatos. La carga orgánica es tóxica y poco biodegradable. En la planta alemana, esto produce una corriente de efluente de $1,3 \text{ m}^3/\text{t}$ y 4 kg DQO/t de producto de DNT. La toxicidad medida (bacterias luminescentes) era del orden de $\text{LID} = 600 - 800$. En otra planta alemana, más antigua, la corriente de efluente después del tratamiento previo (extracción) es de $1 \text{ m}^3/\text{t}$ con $\text{DQO } 4 \text{ kg/t DNT}$, $\text{TOC } 1 \text{ kg/t DNT}$, nitratos 14 kg/t DNT , nitritos 10 kg/t DNT y sulfatos 23 kg/t DNT . El rediseño del proceso puede elevar la eficacia del proceso y llevar a una reducción casi completa de nitritos y una cierta reducción de sulfatos y nitratos [UBA (Alemania), 2000 #143] [UBA (Alemania), 2000 #92]. Si se utiliza ácido nítrico altamente concentrado, la cantidad de agua residual por producto es considerablemente menor.

Las unidades de hidrogenación y fosgenación producen agua residual del proceso de producción y de operaciones de limpieza. No obstante, la carga contaminante es mucho menor que la de la unidad de nitración.

En la **unidad de hidrogenación**, el agua residual se deriva de la reacción ($0,6 \text{ m}^3/\text{t}$ TDA) y de la purificación del producto. En una planta alemana, el pretratamiento y la reutilización del agua residual (mediante la eliminación de amoníaco y compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición) redujo en un 50 % el agua residual de hidrogenación (volumen de agua residual remanente de $0,7 \text{ m}^3/\text{t}$ TDA). Además de TDA, el agua residual contiene amoníaco, aminotolueno y hexahidrotoluideno [UBA (Alemania), 2000 #143].

En la **unidad de fosgenación**, la cantidad de agua residual en una planta alemana es de alrededor de $8 \text{ m}^3/\text{t}$ TDI y contiene $\text{TOC } < 0,4 \text{ kg/t TDI}$ antes del tratamiento biológico. A diferencia del DNT y la TDA, el TDI en el agua residual se hidroliza y descompone en ureas insolubles y dióxido de carbono. Los recipientes de almacenaje de TDI pueden generar emisiones al agua de la mismas fuentes que las emisiones a la atmósfera (ver arriba).

Los valores de emisiones específicas de las aguas residuales de una unidad de nitración e hidrogenación alemana se indican en la Tabla 13.2.

		Total proceso (2)	Fabricación de:		
			TDI sólo (1, 4)	TDA	DNT
		Por tonelada de TDI	Por tonelada de TDI	Por tonelada de TDA	Por tonelada de DNT
Cantidad de agua residual	m ³ /t	6	4,4	0,7	0,9
DQO	kg/t	6	1,3	1,0	4,6
TOC	kg/t	2	0,4	0,3	1,2
Nitratos	kg/t	15			20
Nitritos (3)	kg/t	10			14
Sulfatos	kg/t	24			33
1. En otras plantas, las emisiones de aguas residuales son casi cero sustituyendo el tratamiento húmedo de gases residuales por incineración. 2. En otras plantas, las emisiones de aguas residuales se reduce sustituyendo el tratamiento húmedo de gases residuales por incineración. 2. Las emisiones de nitritos se evitan en otras plantas mediante medidas integradas en el proceso. 3. Incluye aguas residuales de tanques de almacenaje.					

Tabla 13.2: Emisiones específicas del proceso de TDI antes del tratamiento biológico De Alemania (Comentario D 101 en el primer borrador)

Con referencia a los datos de la Tabla 13.2, las emisiones después del tratamiento biológico (incluida nitrificación / desnitrificación) para todos el proceso son TOC <0,4 kg/t TDI y TNb (total nitrógeno) < 0,2 kg/t.

13.3.4 Residuos sólidos

La etapa de hidrogenación produce residuos de destilación y catalizadores consumidos. El uso de ácido sulfúrico concentrado puede generar productos de corrosión a base de sulfato férrico. La unidad de fosgenación produce residuos de destilación, disolventes contaminados y carbón activado que deben ser desechados, principalmente en una planta de incineración.

En una planta alemana [UBA (Alemania), 2000 #92], la unidad de hidrogenación produce 0,03 toneladas de residuos / t TDA (para incineración). La unidad de fosgenación produce 0,05 toneladas de residuos / t TDI (para incineración). Los volúmenes de residuos dependen de la unidad de TDI, así como de la capacidad de la unidad de incineración de la planta para aceptar una alimentación de residuos de alta viscosidad.

13.4 Técnicas a considerar en el determinación de las MTD

13.4.1 Diseño del proceso

13.4.1.1 Vía de proceso

Todas las plantas de TDI del mundo usan el proceso de fosgeno con la nitración del tolueno, seguido de la hidrogenación del dinitrotolueno y la fosgenación a TDI. El cloruro de hidrógeno, puro o como solución concentrada en agua, es recuperado del proceso, idealmente para reutilización y/o venta, aunque esto depende de la demanda del mercado. El cloruro de hidrógeno se utiliza para producir cloro para la fabricación de fosgeno, e hidrógeno para la fabricación de TDA. El exceso de fosgeno, que es no convertido en la reacción, se recupera para reciclaje en el proceso, y la fracción residual no recuperada se hace reaccionar con NaOH con una eficacia de eliminación del 99,9 %. Las trazas de disolventes orgánicos pueden ser adsorbidas sobre carbón activado [UBA (Alemania), 2000 #143] o ser incineradas.

13.4.1.2 Instalaciones de almacenaje y carga

Debido a las propiedades peligrosas del TDI y del cloruro de hidrógeno, las consideraciones de seguridad son muy importantes en su almacenaje. El punto de ebullición del TDI es aproximadamente 250 °C, por lo que su presión de vapor es baja a la temperatura de almacenaje normal. El punto de inflamación está bastante por encima de 100 °C, por lo que no se considera inflamable. Además de las técnicas de almacenaje genéricas, puede haber requisitos de almacenaje particulares para TDI, como sigue [HMIP UK, 1993 #100]:

- Tanques horizontales o verticales de acero al carbono con un recubrimiento apropiado, o acero inoxidable.
- Los tanques y tuberías asociadas deben estar aislados y con calefacción externa (con serpentines de agua caliente o calefacción eléctrica) para mantener la temperatura a 20 - 25 °C (el punto de fusión del TDI es de 13 °C).
- El TDI reacciona fácilmente con agua, ácidos, bases, alcoholes y aminas (generalmente con generación sustancial de calor y desprendimiento de dióxido de carbono), por lo que las tuberías de entrada de aire deben tener un sistema de secado (ej. sílica gel), o el tanque debe estar cubierto con nitrógeno seco.
- Pueden agregarse agentes estabilizantes al producto, tanto para prevenir una pérdida de calidad como para prevenir un aumento accidental de impurezas.
- Las pérdidas de respiración de los tanques suelen minimizarse con una estructura interna de techo flotante, o almacenaje bajo nitrógeno a presión atmosférica.
- Las ventilaciones de los tanques se envían normalmente a lavadores, o a un incinerador. Para los incineradores, la elevada temperatura de destrucción del TDI puede requerir un combustible de apoyo, especialmente si el tanque tiene capa protectora de nitrógeno en lugar de ser atmosférico.

Los sistemas para cargar TDI en camiones o vagones cisterna están normalmente equipados con sistemas de retorno de vapor a fin de reducir al mínimo las emisiones, o se pasan a una técnica de tratamiento apropiada (ej. lavado con agua). Las emisiones de TDI durante las operaciones de carga se reducen al mínimo purgando correctamente la tubería correspondiente y las uniones de acoplamiento antes de su desconexión. Las ventilaciones de purga son enviadas posteriormente al sistema de retorno de vapor o tratadas.

El cloruro de hidrógeno puro no se almacena en volúmenes grandes, sino que normalmente se utiliza un tanque intermedio de pequeño volumen para facilitar su reutilización continua o destrucción [UBA (Alemania), 2000 #143]. Cuando el cloruro de hidrógeno es vendido (y sobre todo cuando está presente como solución concentrada en agua), se instala capacidad de almacenaje al nivel mínimo compatible con los requisitos de expedición y las necesidades de tanques de espera para posibles fluctuaciones de la producción.

13.4.1.3 Consumo de materias primas

La selectividad y el rendimiento de la reacción de DNT a TDA son del 98 - 99 % [Weissmehl & Arpe, 1993 #59] {BUA-Stoffbericht 192}. Aunque la bibliografía todavía mencione entre otras la reducción con Fe/HCl [Weissmehl & Arpe, 1993 #59], la reacción se realiza generalmente por hidrogenación catalítica. Se han realizado considerables progresos en la reducción de pérdidas de materia prima a través de una mayor eficacia del catalizador, y se siguen realizando esfuerzos en este sentido, principalmente impulsados por factores económicos. La selección del catalizador intenta maximizar la producción de TDA. Una vez que se selecciona el catalizador, la reacción se monitoriza cuidadosamente para:

- (i) optimizar los rendimientos, ajustando la temperatura y la proporción de reactivos.
- (ii) mantener los altos rendimientos mediante un análisis frecuente (incluso continuo) de los reactivos.

Algunos de los factores importantes a considerar son: la distribución de gas; el diseño / mantenimiento adecuado de ciclones y tubos de inmersión; las instrucciones de operación; instalaciones para evitar la obstrucción de rociadores en las paradas o para soplar los tubos de inmersión en caso de obstrucción; el consumo de catalizador, y las temperaturas y presiones de monitorización.

La pérdida de materias primas se reduce asimismo mediante un sistema de recuperación de TDI apropiadamente diseñado y la selección de condiciones óptimas en toda la planta, con el fin de evitar reacciones secundarias o degradación de los productos deseados [UBA (Alemania), 2000 #143].

13.4.1.4 Consumo de servicios

El consumo de electricidad y de vapor representa una porción significativa del coste de producción de TDI. El agua cruda puede ser una fuente de problemas ambientales significativos, particularmente en lugares calurosos y secos.

La reutilización de esta energía en el complejo es una cuestión clave, y un sistema apropiado de gestión de energía a nivel del complejo es un instrumento esencial para asegurar un buen comportamiento en una unidad de TDI. El vapor puede generarse en la unidad de hidrogenación, y se envía a una turbina que impulsa compresores de aire o se utiliza para producir electricidad fuera de la unidad de TDI.

Los consumos de vapor dentro de la planta central de TDI son principalmente para la destilación de TDA. El consumo de vapor las columnas de destilación nuevas puede optimizarse utilizando diseños estándar. Las columnas existentes pueden usar técnicas de renovación de platos y rellenos, pero la reducción del consumo de vapor es a menudo secundaria frente a conseguir la descongestión de la capacidad de planta.

Los principales consumidores de energía mecánicos de una unidad TDI son los compresores de la unidad de reforma para la producción de hidrógeno. Son aplicables los modos habituales de reducir el consumo de energía de compresores (es decir diseño eficiente o reducción de caídas de presión) y también pueden obtenerse algunas mejoras menores mediante el uso de sellos de gas. Sobre todo en climas calurosos, se consume una cantidad significativa de energía eléctrica en unidades de refrigeración necesarias de condensar las corrientes de gas de escape con fosgeno o refrigerar el cloruro de hidrógeno para eliminar impurezas [UBA (Germany), 2000 #143].

13.4.2 Emisiones a la atmósfera

La naturaleza peligrosa del TDI y su capacidad para afectar a los operarios hace necesarias estrictas precauciones para minimizar la exposición laboral, y esto puede tener beneficios ambientales asociados.

Generalmente, las corrientes de gases residuales de todos los procesos (fabricación de DNT, TDA y TDI) se tratan para eliminar los compuestos orgánicos o ácidos. La mayor parte de la carga orgánica se elimina por incineración. El lavado se utiliza para eliminar compuestos ácidos o compuestos orgánicos a concentración baja. El lavado se emplea asimismo en combinación con incineración.

Se utilizan una serie de técnicas para prevenir y controlar las emisiones a la atmósfera de la producción de TDI, entre las que se incluyen [HMIP UK, 1995 #73] [UBA (Alemania), 2000 #143]:

Almacenaje de materias primas: El almacenaje de ácido nítrico pueden ventilarse a lavadores húmedos (con reutilización de los licores de lavado). Para las ventilaciones de líquidos orgánicos se utilizan sistemas de recuperación o incineración de vapores.

Nitración de tolueno: Las ventilaciones del reactor de nitración se lavan (en una solución diluida de sosa cáustica) o, más recientemente, se destruyen en un incinerador térmico o catalítico. La reducción catalítica selectiva puede usarse para reducir los óxidos de nitrógeno y COV. Las emisiones de óxidos de nitrógeno de una planta de DNT (100 toneladas/año) pueden reducirse en un 99,5 %, y las emisiones de COV (48 toneladas/año) en un 99,8 %.

Preparación de toluendiamina: A través de una reacción secundaria se forma isopropilamina, si se utiliza isopropanol como disolvente, y otros compuestos ligeros, que pueden destruirse por incineración.

Fosgenación de toluendiaminas: Los gases de escape de fosgenación contienen fosgeno, cloruro de hidrógeno y, si es aplicable, vapores de o-diclorobenceno utilizado como disolvente y trazas del producto de TDI. Estos son reciclados al proceso cuando es posible. Si no, el o-diclorobenceno y el fosgeno pueden ser recuperados en condensadores enfriados. El fosgeno sin reaccionar es recuperado y reciclado en el proceso. Los residuos no recuperados son destruidos al entrar en contacto con la sosa cáustica. Los gases efluentes son incinerados. El potencial de emisiones de tetracloruro de carbono depende de la pureza del monóxido de carbono de la síntesis de fosgeno. El cloruro de hidrógeno que es electrolizado para la producción de cloro e hidrógeno debe estar exento de o-diclorobenceno. El cloruro de hidrógeno desprendido de la etapa de fosgenación "caliente" también puede ser recuperado. Los lavadores pueden eliminar > 99,9 % del cloruro de hidrógeno de los gases de escape.

Concentración y destilación de TDI: Una vez separado y reciclado el o-diclorobenceno, los gases de escape pueden contener cloruro de hidrógeno (que puede recuperarse), tetracloruro de carbono y fosgeno. Los residuos líquidos calientes de la destilación pueden ser tratados para la recuperación de TDI adicional, y luego son incinerados.

Recuperación de fosgeno de la producción de TDI: El producto crudo de la fosgenación "caliente" contiene alrededor de un 2 % de fosgeno que puede recuperarse por destilación. Alternativamente, el fosgeno puede eliminarse mediante purga con nitrógeno, pero esta corriente contaminada requiere limpieza.

El ácido clorhídrico es eliminado de los gases de escape mediante lavadores (eliminación > 99,9 %). El gas residual con bajas concentraciones de diisocianatos puede tratarse mediante lavado con agua (concentración alcanzable <5 mg/m³ de diisocianatos).

Eliminación del fosgeno de los gases residuales: El fosgeno sin reaccionar se recupera y recicla en el proceso. El fosgeno sin recuperar y los gases de escape de plantas para proceso de fosgeno se destruyen en una unidad de descomposición. Esto se consigue por diversos métodos, a saber:

- Descomposición con agentes de lavado alcalinos, principalmente solución de hidróxido sódico. El gas residual se pasa a través de columnas rellenas, en cuya parte superior se introduce hidróxido sódico. Se agrega solución de hidróxido sódico de relleno controlando su pH. También pueden usarse lavadores venturi.
- Descomposición en columnas de carbón activado. El gas residual se pasa a través de columnas rellenas de carbón activado y alimentadas con agua. El agua y el gas residual se alimentan normalmente a cocorriente para evitar que se inunde el relleno. El agua es normalmente reciclada. Si la concentración del ácido clorhídrico que se forma por descomposición del fosgeno supera el 10 %, el efecto de descomposición se ve muy reducido. Por consiguiente, debe asegurarse un suministro suficiente de agua fresca. Por motivos de seguridad, con frecuencia se utilizan dos columnas en serie.
- Combustión. Los gases residuales se combustionan con el fin de convertir el fosgeno sólo a CO₂ y HCl. Una ventaja de este método es que todos los contaminantes remanentes en el gas residual, como disolventes y monóxido de carbono, se queman juntos. Normalmente, el gas de salida del equipo de destrucción de fosgeno se monitoriza continuamente para controlar el contenido de fosgeno residual.
- Medidas técnicas primarias. Las medidas técnicas primarias se dirigen a la prevención de la emisión de fosgeno de los equipos cerrados. Esto se consigue, por ejemplo, mediante la selección de materiales resistentes de alta calidad para equipos y líneas; pruebas cuidadosas de estos equipos y líneas, especialmente de las soldaduras; pruebas de fugas antes de reanudar la operación de las unidades de las plantas; el uso de bombas herméticamente selladas al exterior (motobombas herméticas, bombas magnéticas); el uso de materiales de alta calidad para juntas de bridas; e inspecciones regulares de los equipos y líneas. En el campo de la ingeniería de control del proceso de producción, hay requisitos particularmente exigentes en cuanto a la calidad y el diseño del equipo de control del proceso de producción. El equipo de planta, que es en particular importante para la seguridad, ha duplicado la instrumentación de control del proceso de producción. Los sistemas automáticos aseguran la parada segura inmediata de la planta cuando los parámetros de proceso importantes se mueven fuera de un estrecho margen. Además, la probabilidad de la emisión de fosgeno y el potencial de emisión se reducen aún más mediante la optimización continua del sistema de proceso. De este modo, se reduce el número de recipientes que contienen fosgeno, y su contenido de fosgeno.
- Medidas técnicas secundarias. Las medidas técnicas secundarias se utilizan para detectar las fugas cuanto antes y combatir el fosgeno emitido. Estas medidas incluyen, por ejemplo, el uso continuo de sistemas de alarma para supervisar el aire ambiente y en interiores, sistemas para combatir el fosgeno emitido por reacción química (ej. cortinas de amoníaco y vapor en caso de emisiones gaseosas), tubos con camisa, y contención completa para las plantas o unidades de proceso de fosgeno.
- Medidas organizativas. Las medidas organizativas aseguran que el personal trabaja en las plantas de forma segura e inicie medidas urgentes en caso de fallos o al detectarse fugas. Estas medidas incluyen formación especial, inspección rutinaria de plantas, formación para situaciones excepcionales, instrucciones operativas claras, y coloquios regulares sobre seguridad.

- Precauciones de seguridad personal. Las precauciones de seguridad personal aseguran que el personal esté protegido contra la exposición durante una posible emisión de fosgeno a la atmósfera, y que una posible exposición se detecte con suficiente prontitud para evitar la inhalación de una dosis que sería peligrosa para la salud. El personal está por lo tanto equipado con mascarillas o respiradores de emergencia.

Los nuevos procesos que aplican la mejor combinación de técnicas pueden alcanzar los límites indicados en la Tabla 13.3.

Parámetro	mg/m ³
Fosgeno	1
Cloruro de hidrógeno	10
Diisocianatos (como total Grupo NCO)	0,1
Oxidos de azufre (expresados como SO ₂)	300
Oxidos de nitrógeno (del proceso de nitración) expresados como NO ₂	100
Oxidos de nitrógeno (de combustión) expresados como NO ₂	300
Total partículas	20
Compuestos Orgánicos Volátiles (excluidas partículas)	
Total compuestos Clase A (como el compuesto)	20
Total compuestos Clase B (como tolueno)	80

Nota: Las condiciones de referencia para niveles alcanzables son 273K, 101,3 kPa

Tabla 13.3: Emisiones alcanzables de nuevos procesos de producción de TDI [HMIP UK, 1995 #73]

13.4.2.1 Gas de escape de ventilación del absorbedor

Los gases de escape de reacción de la corriente que sale del absorbedor del proceso contienen componentes no condensables (nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono y argón), así como agua vaporizada y trazas de contaminantes orgánicos.

13.4.2.2 Incineración de residuos

Cualquier planta de TDI puede tener instalaciones para incinerar residuos de proceso e instalaciones para la reutilización del cloruro de hidrógeno. Las instalaciones de incineración generarán gases de combustión. Las técnicas para reducir al mínimo esta corriente incluyen reducir la formación de residuos en el paso de reacción (mediante la monitorización de la reacción) y asegurar condiciones de funcionamiento apropiadas (para reducir la pérdida de productos valiosos en las corrientes residuales y evitar la degradación de productos valiosos en toda la unidad). Los gases de combustión, después de la recuperación de calor, son por lo general tratados en instalaciones de lavado con agua y sosa cáustica. Los finos de catalizador, cuando estén presentes en el gas de combustión, pueden recogerse mediante un precipitador electrostático.

13.4.2.3 Corrientes de ventilaciones diversas

Hay una serie de otros diversos orígenes de ventilaciones, como: recipientes de proceso, instalaciones de carga, analizadores de proceso, conexiones de muestreo, válvulas de seguridad y válvulas de mantenimiento. Las ventilaciones contienen normalmente productos valiosos (TDI, cloruro de hidrógeno) diluidos por gases no condensables (dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno). Algunas de las técnicas para minimizar estas corrientes son:

- Equilibrio en fase vapor durante las operaciones de transferencia y carga
- Sistemas de muestreo cerrados
- Procedimientos operativos apropiados para limpiar la unidad antes del mantenimiento.

Las ventilaciones se suelen tratar en lavadores de agua o cáusticos. Cuando pueda haber presentes grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles, la corriente puede quemarse en antorcha o enviarse a incineración.

13.4.2.4 Emisiones fugitivas

Las emisiones fugitivas son generalmente bajas porque la presión de proceso es moderada. Las emisiones fugitivas consistirán principalmente en TDI, cloruro de hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Debido a su naturaleza tóxica, los niveles permitidos para TDI y cloruro de hidrógeno en el aire ambiente son muy bajos, y se instalan sistemas de detección sensibles para el control continuo de la calidad del aire ambiente. Por motivos de salud laboral, y con la consiguiente ventaja ambiental, se han aplicado extensas medidas para prevenir emisiones. Las técnicas preventivas se describen en las Secciones 13.4.2. y 5.3.1.3.

13.4.3 Emisiones al agua

Nitración de tolueno: Los componentes inorgánicos del agua residual son sulfatos y nitritos / nitratos. La optimización del proceso puede dar emisiones de <10 kg nitratos/ t DNT y un contenido mucho inferior de nitritos (antes de su eliminación ulterior por tratamiento biológico). Las aguas residuales contienen productos orgánicos y subproductos, en concreto di- y trinitrocresoles. Muchos de los componentes nitro-orgánicos son tóxicos y poco biodegradables. Las figuras para la biodegradación de todo el efluente dependen de la relación entre compuestos poco biodegradables y compuestos biodegradables como el tolueno sin reaccionar. Las técnicas alternativas para reducir la carga orgánica de las aguas residuales del proceso de nitración son adsorción, extracción o separación, termólisis / hidrólisis y oxidación. La extracción (ej. con tolueno), que es la más usada, ofrece una eliminación casi completa de DNT y una reducción de nitrocresoles a <0,5 kg/t.

En ciertas condiciones, en algunos complejos el agua residual puede tratarse por ozonización, o recuperación de los nitrocompuestos seguida de incineración.

En una planta alemana, el agua residual de la unidad de nitración es pretratada junto con una corriente de la planta de polioles (2,5 m³/h) en una planta de tres etapas (ver abajo), principalmente para eliminar la parte altamente persistente y tóxica de la DQO. La eliminación global de DQO es del 98 %, y la eliminación de los compuestos nitroaromáticos es de >99 % [UBA (Alemania), 2000 #92].

- Etapa 1: En la unidad de adsorción / sedimentación, las sustancias orgánicas son absorbidas por lodo de una planta de tratamiento biológico, y el lodo es separado por sedimentación e incinerado. La eliminación de DQO es del 22 %.
- Etapa 2: El pretratamiento biológico incluye la desnitrificación de nitritos / nitratos y la absorción de compuestos nitroaromáticos, y reduce adicionalmente la DQO en un 50 % (eliminación de DQO 80%). El lodo es incinerado.
- Etapa 3. En el paso de ozonización, la DQO no degradable (es decir, sustancias nitroaromáticas) es convertida en DQO degradable para poderla enviar a tratamiento ulterior en la planta biológica central. Esto reduce adicionalmente la DQO en sólo un 4 % (eliminación de DQO 21 % en el paso de ozonización con sólo 1,5 kg de ozono / kg de reducción de DQO), pero la biodegradabilidad de la carga orgánica remanente mejora, con un valor medido de un 88 % (test de Zahn-Wellens).

Preparación de toluendiamina: El amoníaco puede ser separado por separación. Los componentes de bajo punto de ebullición pueden ser separados por destilación / separación con vapor y destruidos por incineración. Los índices de eliminación alcanzables son: aminotolueno >99%, TD>90% y DQO >70%. El agua de proceso pretratada puede ser reutilizada en el proceso de producción. El isopropanol, cuando se usa, puede ser recuperado para su reutilización. El isopropanol que pueda perderse en el agua de los lavadores puede ser tratado biológicamente.

Fosgenación de toluendiaminas: Los efluentes de las torres de descomposición de gas de escape son ligeramente ácidos y contienen trazas de disolvente o-diclorobenceno. Las trazas de disolvente o-diclorobenceno en el agua residual pueden tratarse biológicamente o pasarse a un combuster con recuperación de calor y neutralización de efluentes halogenados.

Los nuevos procesos de TDI pueden alcanzar límites de emisiones de 10 mg/l de clorobenceno y de 10 mg/l de diclorobenceno [HMIP UK, 1995 #73]. Según mediciones en un complejo en Alemania, la emisión de o-diclorobenceno después del tratamiento biológico es de <1g/tonelada de TDI. Cuando se utiliza diclorobenceno como disolvente, deben adoptarse medidas integradas en el proceso para minimizar / prevenir la formación de trazas de hexaclorobenceno en la electrólisis de ácido clorhídrico.

El proceso de TDI produce agua en los pasos de nitración e hidrogenación, y la eliminación del agua del proceso es una parte crítica en el diseño de todas las plantas de TDI. Se utilizan muchas técnicas distintas según las circunstancias individuales y la ubicación de la unidad de producción. Los pasos clave comportan normalmente la concentración del contaminante en la corriente de agua mediante evaporación (simple o multiefecto).

La corriente contaminada concentrada es manipulada de varios modos distintos según el diseño de la planta. Entre los mismos se incluyen la incineración de la corriente o su reciclaje a otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles antes de quemar la corriente contaminada. La corriente de agua "limpia" recuperada de estos procesos de concentración se trata adicionalmente, normalmente en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales antes de su descarga. Las unidades de tratamiento biológico pueden ser una instalación central para todo el complejo o específica para la planta de TDI. La adaptación de la biología de la planta a los compuestos nitroaromáticos es una parte crucial para asegurar la biodegradación.

13.4.4 Residuos sólidos

El catalizador de hidrogenación recuperado se recicla después de la centrifugación. Una fracción es purgada del proceso y puede ser regenerada por compañías especializadas, o incinerarse o pretratarse antes de su desecho final.

Los residuos orgánicos de la fabricación de DNT, TDA y TDI son incinerados.

13.4.5 Seguridad de la planta

Una serie de sustancias peligrosas se utilizan parcialmente en grandes cantidades: cloro, TDI, TDA, monóxido de carbono, fosgeno, hidrógeno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno, DNT, tolueno, etc.. Se necesita un informe de seguridad bajo la Directiva Seveso II (Directiva del Consejo 96/82/CEE de 9 de diciembre 1996 sobre el control de riesgos importantes de accidente con sustancias peligrosas). La seguridad de la planta es de gran importancia en la prevención de la polución atmosférica y la minimización de aguas residuales.

13.4.5.1 Dinitrotolueno (DNT)

El dinitrotolueno funde a 55 – 60 °C y normalmente se almacena y transporta en forma fundida en las instalaciones. Su descomposición se inicia a 260 °C, y deben tomarse precauciones para asegurar que el DNT puro lavado no se caliente por encima de 200 °C. Para DNT ácido, el límite es mucho más bajo y depende de la composición.

13.4.5.2 Toluendiisocianato (TDI)

El TDI y los productos que contienen TDI son productos químicos reactivos y peligrosos. El TDI sólo debería ser manipulado por personal bien entrenado que tenga una buena comprensión de los riesgos asociados con el transporte, el almacenaje, y el uso de esta sustancia química (del Manual de Poliuretano y TDI, BASF Corporation).

Debe tenerse cuidado para prevenir el contacto del agua con el TDI, ya que el agua reacciona fácilmente con TDI y es el contaminante común de los diisocianatos. El riesgo de esta reacción es la formación de CO₂ y el aumento consiguiente de la presión en contenedores cerrados. Incluso una pequeña cantidad de agua puede causar problemas significativos, y deben observarse las siguientes recomendaciones de seguridad:

- Almacenar el TDI en un entorno seco con nitrógeno seco o un tampón de aire seco.
- Taponar y tapar todas las líneas que van a los tanques de almacenaje y que proceden de los mismos.
- Los racores y conexiones de líneas deben mantenerse y almacenarse en un entorno seco.
- No cerrar herméticamente ningún recipiente de TDI que haya sido, o se sospeche que ha sido, contaminado con agua.

Debe evitarse la contaminación por compuestos básicos como sosa cáustica, aminas u otras sustancias similares. La reacción del TDI con estas materias puede causar la generación de calor y CO₂. La liberación de CO₂ en recipientes o líneas herméticamente cerrados o restringidos puede producir su ruptura violenta (del Manual de Poliuretano y TDI, BASF Corporation).

13.4.5.3 Fosgeno

El fosgeno, dado que se produce en instalaciones integradas para TDI, debe manipularse con sumo cuidado debido a su carácter gaseoso y muy tóxico. Dos de los métodos comunes para mejorar la seguridad de la planta son:

- Contención: En este caso, todas las operaciones con fosgeno se realizan en naves o recintos cerrados. Los gases residuales de las salas pueden emitirse sin tratar. Los sensores de fosgeno supervisan la concentración en la nave. Si se detecta fosgeno, todos los gases contaminados con fosgeno de las salas deben recogerse y destruirse (por ejemplo mediante lavado alcalino).
- Cortina de vapor y amoníaco: No se requiere contención. Se monitoriza el área circundante. Cuando se emite fosgeno, toda la unidad de fosgeno se coloca bajo una cortina de vapor. Se agrega amoníaco al vapor para que reaccione con el fosgeno.

13.5 Mejores Técnicas Disponibles

Como se ha explicado en el Capítulo 6, la MTD para un determinado proceso de LVOC se determina considerando los tres niveles de MTD en el siguiente orden de prioridad: MTD de proceso ilustrativo (si existe); MTD genérica para LVOC; y por último, cualquier MTD horizontal relevante. Las siguientes técnicas son MTD para el proceso ilustrativo de producción de TDI.

MTD para el diseño del proceso:

- En la actualidad, todas las plantas de TDI en el mundo utilizan el proceso basado en tolueno por la vía de proceso con fosgeno, por lo que es MTD.

MTD para consumo y reutilización:

- La MTD comporta la reutilización del cloruro de hidrógeno.
- La MTD comporta la optimización de la reutilización de ácido sulfúrico (fabricación de DNT).
- Es MTD aprovechar el potencial de reutilización de energía de la reacción exotérmica (sin poner en compromiso la optimización del rendimiento) y de la incineración de los gases residuales (ej. incinerador recuperativo).

MTD para emisiones a la atmósfera:

- La MTD para gases residuales es el tratamiento con lavadores (en particular para eliminación de fosgeno, cloruro de hidrógeno y COV) o incineración térmica para la destrucción de compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno. Las concentraciones bajas de compuestos orgánicos pueden tratarse por otras técnicas, como carbón activado. Los óxidos de nitrógeno pueden también minimizarse por oxidación parcial. También es MTD cualquier combinación equivalente de métodos de tratamiento.
- Las concentraciones de emisión (como medias horarias) asociadas con estas técnicas son < 0,5 mg/m³ fosgeno, < 10 mg/m³ cloruro de hidrógeno. Las técnicas de incineración tienen

asociados niveles de compuestos orgánicos medidos como Total Carbono de $< 20 \text{ mg/m}^3$ (media horaria).

La MTD para el agua residual de nitración es:

- Reducción de la emisión de agua residual y de nitratos / nitritos optimizando el proceso de DNT (volumen de agua residual (agua de proceso) $< 1 \text{ m}^3/\text{t}$).
- Maximización de la reutilización del agua de proceso.
- Eliminación de compuestos nitroaromáticos (DNT, Di/Tri-Nitrocresoles) para reducir la carga orgánica ($< 1 \text{ kg TOC / t DNT}$) y para asegurar la biodegradabilidad (eliminación $> 80 \%$ según el test de Zahn-Wellens). Tratamiento biológico final para eliminar DQO/TOC y nitratos.
- Incineración (en lugar de pretratamiento y tratamiento biológico del agua residual).

La MTD para el agua residual de hidrogenación es:

- Eliminación de compuestos nitroaromáticos por separación, destilación y/o extracción de efluentes acuosos.
- Reutilización del agua de proceso pretratada. Volumen de agua residual (agua de proceso) $< 1 \text{ m}^3/\text{t TDA}$
- Incineración (en lugar de pretratamiento y tratamiento biológico del agua residual).

La MTD para el agua residual de fosgenación es:

- Optimización de procesos para asegurar una carga orgánica de $\text{TOC} < 0,5 \text{ kg/t TDI}$ antes del tratamiento biológico.

La MTD para seguridad de la planta es:

- La contención parcial de los elementos más peligrosos del proceso de fosgenación o medidas de mitigación (ej. cortina de vapor / amoniaco) es MTD como método de seguridad en caso de emisiones accidentales de fosgeno.

13.6 Técnicas emergentes

Puede evitarse el uso de fosgeno utilizando carbonato de dimetilo para la producción de TDI. En Japón, Ube tiene una planta piloto para la carbonilación selectiva en fase gas de metanol [Weissermel & Arpe, 1993 #59], pero estas técnicas nunca han sido aplicadas a escala industrial.

14 COMENTARIOS FINALES

Este capítulo analiza el ejercicio del intercambio de información para el sector de LVOC y sitúa en perspectiva los aspectos que deben considerarse en una actualización futura del BREF.

14.1 Revisión del intercambio de información

El intercambio de información para el sector de LVOC fue en general muy fructífero. Se alcanzó un alto grado de consenso tras las segunda reunión del Grupo de Trabajo Técnico (Grupo de Trabajo) y no hubo discrepancias en este documento. Se aportó gran cantidad de información y hubo un alto grado de participación por parte del sector y de los Estados Miembros.

Debido a la diversidad de los procesos de LVOC, el BREF no da un examen muy detallado de todo el sector de LVOC. No obstante, supone un buen primer intento para definir la MTD para el sector en su conjunto y para los procesos ilustrativos escogidos.

14.1.1 Programa de trabajo

La Figura 14.1 muestra el calendario de las fases clave en el intercambio de información para LVOC. A continuación se amplía información sobre algunas de las fases.

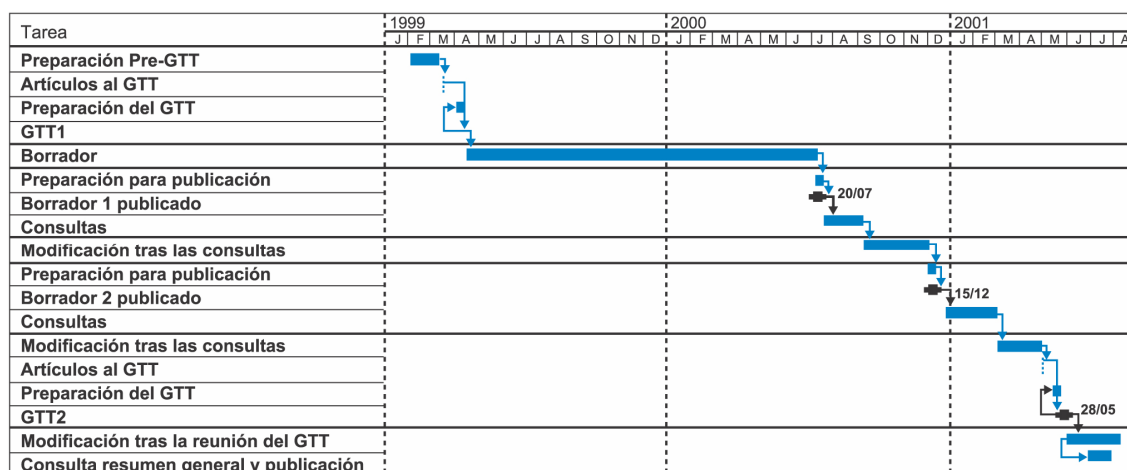


Figura 14.1: Diagrama de Gantt del programa de trabajo del BREF de LVOC

Aunque el trabajo sustancial para el EIPPCB comenzó en febrero de 1999 con la preparación de documentos de base para la reunión inicial del Grupo de Trabajo , ya se había realizado un trabajo significativo en el "Taller de París de 1997". Este taller fue organizado por CITEPA por encargo de la Comisión Europea y debía determinar cómo podía organizarse un intercambio de información para la industria química en su conjunto. El taller originó el término LVOC y estableció una estructura inicial de BREF usando el concepto de BREF de "Familia" y "Proceso" para abordar el gran número y la amplia diversidad de procesos de LVOC.

La reunión de saque inicial del Grupo de Trabajo de LVOC tuvo lugar en Sevilla el 13 y 14 de abril de 1999. Trabajando sobre las bases sentadas por el Taller de París, se acordaron el ámbito y la estructura del BREF. El cambio principal con respecto a las decisiones de Taller de París fue la adición de un nivel medio al BREF para cubrir el hueco entre la información genérica de alto nivel (BREF de "Familia") y la información altamente específica para los procesos ilustrativos (BREF de "Procesos"). Después de la reunión, se pidió a los miembros del Grupo de Trabajo que respondieran a un cuestionario indicando a qué partes del BREF podrían aportar información, y cuándo. Esto demostró ser útil en la cimentación de las promesas de información y en la determinación de posibles déficits de información.

Un primer borrador de 340 páginas fue publicado en julio de 2000. Redactar del texto requirió unos 15 meses (6 meses más de lo previsto en un principio), principalmente debido a retrasos experimentados por miembros del Grupo de Trabajo en la compilación de datos y la redacción de informes contribuyentes. El primer borrador fue deliberadamente retrasado para permitir la incorporación de contribuciones del CEFIC, ya que se consideraron particularmente importantes para la integridad del documento.

El Grupo de Trabajo realizó casi 800 comentarios sobre el primer borrador - todos ellos electrónicamente. Esto permitió una gestión mucho más fácil de los comentarios y, una vez anotados con decisiones subsiguientes de la EIPPCB, también proporcionó un registro transparente de como y por qué los comentarios habían sido puestos en práctica.

La consideración de los comentarios y del material técnico adicional produjo la publicación de un segundo borrador de 390 páginas en diciembre de 2000. El segundo borrador incluyó conclusiones de MTD para todos los procesos ilustrativos, así como MTD Genéricas para el sector de LVOC. Se realizaron unos 700 comentarios sobre el segundo borrador.

La segunda reunión del TWG tuvo lugar en Sevilla del 28 al 30 de mayo de 2001. Después de una revisión preliminar del intercambio de información, la mayor parte de las discusiones versaron sobre los componentes de MTD del BREF. Mientras la MTD para procesos ilustrativos individuales se acordó de forma bastante fácil, hubo una discusión mucho más larga sobre las MTD Genéricas para LVOC (Capítulo 6). Finalmente se alcanzó un nivel bueno de consenso, pero fue difícil acordar una MTD Genérica que fuera bastante flexible para cubrir todos los procesos de LVOC y al mismo tiempo bastante específica para la concesión de permisos. Esto ha hecho que las MTD Genéricas para LVOC sean prácticamente horizontales.

Gran parte de las discusiones en la segunda reunión del Grupo de Trabajo fueron en torno a la definición de MTD Genéricas para contaminantes atmosféricos y del agua. Los principales motivos de ellos fueron la falta de datos sobre emisiones y la ausencia de un sistema paneuropeo de clasificación de contaminantes atmosféricos.

14.1.2 Fuentes de información

Más de 150 artículos de material técnico fueron presentados al intercambio de información. Por lo general la información sobre el sector industrial de LVOC fue amplia y de buena calidad, aunque hubiera a menudo una frustrante carencia de datos cuantitativos sobre emisiones y costes. Los capítulos de procesos ilustrativos del BREF deben mucho a los informes presentados por el CEFIC y sus esfuerzos considerables en la coordinación de estudios de procesos europeos (a menudo por primera vez). Otras contribuciones significativas fueron aportadas por (sin orden de importancia) Austria, Finlandia, Alemania, Italia, Holanda, Suecia y Reino Unido.

Más de 140 documentos (material técnico, borrador del BREF, hojas de cálculo elaboradas por el Grupo de Trabajo etc.) fueron colocados en la Zona de Trabajo de Miembros del sitio web de la EIPPCB. En el momento de la segunda reunión del Grupo de Trabajo (mayo de 2001) se había accedido a estos documentos, en total, en más de 1000 ocasiones. Esto demuestra una gran actividad del Grupo de Trabajo haciendo buen uso del foro de intercambio electrónico proporcionado por el Área de Trabajo de los Miembros.

Una complicación particular del BREF de LVOC era la carencia de fundamentos sobre los que podían basarse las conclusiones de MTD. Los BREF por lo general examinan toda la variedad de técnicas que se utilizan en un sector industrial y luego destilan aquellas que proporcionan el mejor comportamiento medioambiental a fin de alcanzar conclusiones sobre MTD. En el caso del sector de LVOC, la mayor parte de la revisión de técnicas se ha realizado (o se está realizando) en BREF horizontal (especialmente los BREF sobre "Gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en la industria química"). Aunque existió coordinación frecuente en la redacción del BREF de LVOC y el BREF horizontal, la conexión era problemática, ya que las bases para las conclusiones sobre MTD no lo son siempre en el BREF de LVOC BREF, y las bases a menudo no eran fijas (debido a la redacción simultánea de los BREF).

Aunque los datos han sido validados por miembros del Grupo de Trabajo, la EIPPCB realizó pocas visitas in situ debido a la falta de tiempo y al gran número de procesos industriales considerados.

14.2 Recomendaciones para trabajos futuros

La Descripción y Guía de los BREF de IPPC (IEF, noviembre de 2000) detalla que esta sección identificará *“cualquier laguna o debilidad en el conocimiento”* y dará recomendaciones *“para la ulterior investigación o recopilación de información, así como para el periodo de tiempo para actualizar el documento de referencia, a la luz de los desarrollos técnicos y/o económicos en curso”*. La CE lanza y apoya, a través de sus programas de I+D (RTD), una serie de proyectos que tratan con tecnologías limpias, tecnologías y estrategias de gestión emergentes para el tratamiento y reciclaje de efluentes. Potencialmente estos proyectos podrían proporcionar una contribución útil a futuras revisiones del BREF. Se invita por lo tanto a los lectores a informar al EIPPCB de cualquier resultado de investigación que sea relevante al ámbito de este documento (ver también el prefacio de este documento). Se hacen las siguientes recomendaciones como fruto del intercambio de información sobre LVOC.

14.2.1 Procesos ilustrativos futuros

Los procesos ilustrativos fueron escogidos siguiendo los siguientes criterios:

- Que el proceso tenga importancia económica significativa.
- Que el proceso tenga emisiones o aspectos medioambientales que generen un intercambio de información.
- Que el proceso se utilice en una serie de complejos en Europa, de modo que pueda obtenerse un conjunto de datos significativo.
- Que el proceso sea ilustrativo de otros procesos en su subsector de LVOC (por ejemplo, debido a los procesos unitarios u operaciones que se utilicen).

Aunque el Grupo de Trabajo aceptó estos criterios como criterios de selección válidos, Holanda sugirió que los criterios podrían ser desarrollados para crear una metodología que aseguraría una selección más lógica y responsable de los procesos ilustrativos. Esto debería ser objeto de consideración adicional antes de cualquier futuro intercambio de información. Varios miembros también deseaban que se pusiera más énfasis en la importancia de los impactos ambientales.

Independientemente del procedimiento de selección utilizado para futuros procesos ilustrativos, el intercambio de información ha identificado ya una serie de procesos candidatos.

2-etil hexanol. Existía preocupación [UBA (Alemania), 2000 #92] en la reunión inicial de que la elección de procesos se centrara en exceso en reacciones continuas en fase gas. La única reacción en fase acuosa que había sido seleccionada (la fabricación de etilenglicol) utiliza la hidrólisis y produce escasos problemas de contaminación del agua. Para tratar mejor las cuestiones de contaminación del agua, se sugirió incluir la producción de un etil alcohol como proceso ilustrativo adicional en el subsector de "compuestos oxigenados". Un capítulo sobre este proceso se incluyó en el primer borrador del BREF, pero había información insuficiente para garantizar su inclusión continuada. La cobertura del proceso se limita ahora a una descripción corta en el Capítulo 0. Se recomienda por lo tanto dar consideración prioritaria a la inclusión de la producción de 2-etilhexanol como proceso ilustrativo en una futura revisión del BREF.

Fenol. De forma similar, la reunión inicial también recibió una propuesta de Finlandia de incluir la producción de fenol como proceso ilustrativo. De nuevo había insuficiente información para preparar un capítulo completo, y la cobertura se limita a una breve descripción en el Capítulo 0. Se recomienda por lo tanto dar consideración prioritaria a la inclusión de la producción de fenol como proceso ilustrativo en una futura revisión del BREF.

Ácido adipico. Siguiendo el Protocolo de Kyoto, la CE encargó un informe [Ecofys / AEA Technology, 2001 #150] que destacaba el impacto de las emisiones no eliminadas de un productor europeo de ácido adipico. Había información insuficiente para preparar un capítulo completo sobre el proceso, y la cobertura se limita a una descripción corta en el Capítulo 0. La DG de Medio Ambiente propone la inclusión de la producción de ácido adipico como un futuro proceso ilustrativo. El CEFIC cuestiona si la producción de ácido adipico cumple los criterios de selección para procesos ilustrativos, ya que hay pocas instalaciones en la Unión Europea y casi todas las unidades han solucionado la cuestión ambiental crítica de las emisiones de óxido nitroso. Se recomienda considerar la inclusión de la producción de ácido adipico como proceso ilustrativo en una futura revisión del BREF.

TDI. Aunque el Capítulo 13 cubre el proceso para la producción de TDI, no se ha beneficiado de la perspectiva paneuropea que el CEFIC ha podido aportar a los otros procesos ilustrativos. El capítulo se basa en gran medida en la información presentada por Alemania, pero carece de mucho detalle. Se recomienda por lo tanto considerar prioritariamente la revisión de la producción de TDI como proceso ilustrativo en la próxima revisión del BREF.

Otros procesos. En comentarios al segundo borrador del BREF, el CEFIC indicó que productos de LVOC importantes, como etilbenceno, estireno y óxido de propileno, deberían ser considerados para su futura inclusión como procesos ilustrativos.

14.2.2 Interacción con otros BREF

BREF horizontales. El objetivo es que BREF verticales y horizontales proporcionan una matriz de información sobre MTD. El programa de trabajo de los BREF significó que el BREF de LVOC se estaba escribiendo al mismo tiempo que el BREF horizontal. Esto creó una serie de objetivos móviles para LVOC y será difícil saber si hay alguna laguna o redundancia significativa hasta que todos BREF horizontales hayan sido completados. Las futuras revisiones del BREF de LVOC deberían hacerse por lo tanto junto con una evaluación de la información contenida en los BREF horizontales, en especial los relativos a Tratamiento de Aguas y Gases Residuales y Almacenaje.

BREF verticales. De modo similar, el ámbito del sector de LVOC se fijó sin saber el alcance exacto de los otros BREF sobre química orgánica (Compuestos de Química Orgánica Fina y Polímeros) y BREF sobre química inorgánica. Las futuras revisiones del BREF de LVOC deberían por lo tanto hacerse junto con una evaluación de la información contenida en los BREF verticales sobre la industria química. Varios temas de LVOC merecen particular atención.

- Se ha presentado muy poca información sobre procesos de LVOC para la producción de compuestos de azufre, compuestos de fósforo y compuestos organometálicos. Es posible que estos procesos puedan ser cubiertos en el BREF sobre Química Orgánica Fina.
- La producción de urea se describe brevemente en la Sección 3.5.2, pero puede ser cubierta mejor en un BREF sobre química inorgánica.

14.2.3 Evaluación de efluentes totales

La Evaluación de Efluentes Totales es potencialmente un parámetro muy útil y potente para evaluar las complejas aguas residuales producidas por la industria de LVOC. Este tema se cubre con más detalle en el BREF sobre Aguas y Gases Residuales [EIPPCB, Borrador #48]. Los desarrollos en ensayos, por lo que respecta a datos monitorizados y estadísticas, métodos y normas internacionales y sistemas de clasificación nacionales, deben ser reconsiderados en revisiones futuras del BREF para ver si la evaluación de la toxicidad tiene un mayor papel que desempeñar en la industria de LVOC.

14.2.4 Datos de emisiones y consumos

Aunque los capítulos de procesos ilustrativos de este BREF contengan buenos resúmenes de datos de emisiones / consumos para la industria de LVOC europea, a menudo hay falta de datos detallados para instalaciones específicas. El BREF aprovecha al máximo los datos de emisiones y consumos presentados por el CEFIC. Esto aporta al documento un alto nivel de credibilidad y autoridad, así como una estructura y grado de detalle consistente. La información aportada por el CEFIC implicó una cantidad considerable de trabajo y es reconocida como un componente clave del intercambio de información. Los estudios de comportamiento ambiental fueron particularmente valiosos, ya que establecieron valores de referencia frente a los cuales podrían compararse las instalaciones europeas – en muchos casos probablemente por primera vez.

Para algunos procesos ilustrativos, sin embargo, hay una carencia frustrante de datos numéricos de emisiones y consumos, que hace difícil determinar niveles asociados con las MTD. Cuando existen datos de emisión, los mismos se ven minados por la decisión de la industria de ofrecer rangos agregados con el fin de conservar el anonimato de la empresa contribuyente. Sólo en el caso de las olefinas bajas, donde los rangos de emisión fueron subdivididos en terciles (tercios), fue posible acometer una evaluación más detallada de niveles asociados con las MTD.

Incluso cuando había disponibles datos de emisiones y consumos para procesos de LVOC, a menudo era difícil hacer comparaciones significativas de comportamiento. Esto era debido a las complicaciones introducidas por factores tales como el grado de integración con otros procesos y el uso de instalaciones de tratamiento centrales. Es necesario el desarrollo de metodologías de referencia ambiental antes de cualquier futuro intercambio de información de LVOC para proporcionar datos de emisiones más consistentes que permitan, por su parte, una evaluación más lógica y detallada de las MTD. Cualquier metodología de referencia de este tipo debería considerar, entre otros, la definición de límites de la instalación y condiciones de referencia de emisiones (tiempo de promedio / muestreo, métodos de medición, etc.). También debe señalarse que cualquier ejercicio de establecimiento de referencias de este tipo será complejo y laborioso, y puede encontrar cuestiones de confidencialidad.

14.2.5 Datos de costes

Hubo una aportación muy limitada de datos de costes para las técnicas discutidas en el BREF. Dado que la información de costes es fundamental en el proceso de toma de decisión para determinar la MTD, a veces ha sido difícil alcanzar una conclusión sobre MTD objetiva. En cualquier intercambio de información futuro debería ponerse especial énfasis en la recogida de datos de costes para todas las técnicas.

Cuando se han facilitado datos de costes, los miembros del Grupo de Trabajo han comentado que la decisión de dejar los datos de costes en las unidades originales (es decir sin la estandarización de divisa o fecha) hace difícil comparar los precios relativos de las técnicas. Sin embargo, la estandarización de costes depende de un método estándar acordado que considere no sólo los tipos de cambio, sino también los tipos de interés. Dado que el Grupo de Trabajo no determinó ningún método de este tipo, en lugar de usar un método de conversión económicamente poco sólido, se han dejado los datos en sus unidades originales. La ausencia de un método de conversión estándar es una cuestión para todos los BREF, por lo que la preparación de una solución queda fuera del ámbito del BREF de LVOC.

14.2.6 Otros contaminantes / aspectos

El Artículo 2(2) de la Directiva de IPPC (96/61/CE) establece que "contaminación" es la introducción en los entornos de la atmósfera, agua y suelo de sustancias, vibraciones, calor o ruido". Este BREF proporciona información detallada sobre las sustancias que pueden ser emitidas de los procesos de LVOC y, en combinación con el BREF horizontal sobre Sistemas de Refrigeración, información sobre emisiones de calor. Sin embargo, hay comparativamente poca información sobre los temas de **vibración y ruido**. Esta falta de información debe abordarse en un futuro intercambio de información / revisión del BREF.

El desmantelamiento de plantas se también se menciona específicamente en la Directiva (en el Artículo 2.11 y el Anexo IV) pero, aparte de una breve consideración en la Sección 5.1.4, este aspecto apenas se aborda en el BREF. Las revisiones futuras del BREF de LVOC deberían considerar si se requiere información adicional, o si este tema sería mejor considerado por un BREF horizontal específico.

La Directiva también establece que la determinación de la MTD debe dar consideración especial a la necesidad de **prevenir accidentes** (Anexo IV). Se presentó muy poca información sobre este aspecto, probablemente debido a la posible superposición con la Directiva Seveso II. Las futuras revisiones del BREF de LVOC deberían dar mayor consideración a este tema.

14.2.7 Interacción con la estrategia de reducción de accidentes químicos

En la segunda reunión de Grupo de Trabajo se suscitó la cuestión de como el BREF interacciona y se coordina con el desarrollo por parte de la UE de estrategias de reducción de riesgos para compuestos químicos bajo el Reglamento del Consejo (CEE) 793/3 sobre la evaluación y control de los riesgos de sustancias existentes. El tema no ha sido tratado en este documento y debería recibir consideración en una revisión futura del BREF.

14.2.8 ¿Documentos separados para procesos ilustrativos?

El primer borrador del BREF de LVOC llevó a Holanda a sugerir la publicación de documentos separados para los procesos ilustrativos, ya que, por ejemplo, los inspectores no suelen necesitar las secciones sobre compuestos aromáticos a la hora de conceder un permiso a un cracker de vapor. La desventaja principal de esta propuesta sería la mayor publicación global derivada de crear documentos de procesos ilustrativos independientes (es decir con un resumen ejecutivo, prefacio, ámbito, etc.). Las ventajas serían documentos más pequeños y más específicos que serían más fáciles de actualizar. Esto también podría encajar con la idea de cubrir una selección diferente de procesos ilustrativos cada vez que se revisa el BREF (es decir, creación de un documento "genérico" principal y un número creciente de documentos de procesos ilustrativos detallados). Además, el concepto se vería facilitado por la capacidad de realizar búsquedas electrónicas de información (ej. en un CD de la serie BREF). La idea de documentos separados debería ser considerada en una futura revisión del BREF.

14.2.9 Sistemas de clasificación para contaminantes atmosféricos

Las MTD Genéricas para contaminantes atmosféricos (según se detallan en el Capítulo 6) se basan en gran medida en el sistema de clasificación utilizado en un Estado Miembro (Holanda). Este sistema de clasificación fue adoptado por el Grupo de Trabajo como un ejemplo de práctica buena y no impide el uso de otros sistemas de clasificación. Este enfoque fue adoptado porque Europa no tiene ningún sistema de clasificación estándar para contaminantes atmosféricos. Aunque estaría más allá del ámbito de una revisión del BREF establecer un sistema europeo acordado de clasificación de contaminantes atmosféricos, tal sistema tendría considerable valor en el futuro desarrollo de MTD para LVOC. Aunque se reconoce que tal ejercicio sería complejo y laborioso, se hace una recomendación a la DG de Medio Ambiente para que considere tal iniciativa.

14.2.10 ¿El "valor más amplio" de los procesos ilustrativos?

Una de las ventajas atribuidas a los procesos ilustrativos era que "iluminarían" el concepto de MTD de LVOC más allá del proceso ilustrativo en sí mismo. Aunque los procesos ilustrativos elegidos dan realmente ejemplos prácticos de MTD para procesos de LVOC, los detalles son necesariamente muy específicos del proceso en cuestión, y es dudoso que tengan valor para otros procesos de LVOC. Como el BREF es tan largo, es también dudoso que un inspector que concede un permiso tenga el tiempo o la voluntad de buscar este tipo de fuentes de información, menos evidentes. Si este razonamiento es verdadero, entonces las futuras revisiones del BREF pueden tener que ampliar el Capítulo 3 más allá de las actuales descripciones de proceso "en miniatura", muy breves. Esta cuestión debería ser considerada en una futura revisión del BREF.

14.2.11 Biotecnología

El Capítulo 15 sobre técnicas emergentes identifica la importancia creciente de la biotecnología en la producción de compuestos de química orgánica fina. Actualmente hay pocas aplicaciones de la biotecnología en la producción de LVOC, y es un campo en que se recomienda mayor investigación y desarrollo.

14.2.12 Umbrales para la reparación de pérdidas fugitivas

La Sección 5.3.1.3.3 consideraba los niveles umbrales de fugas que activan la reparación de pérdidas fugitivas. También detallaba los distintos enfoques sugeridos por el CEFIC y Holanda, pero ha habido poca discusión sobre el mérito relativo de las dos propuestas. Se recomienda que las futuras revisiones del BREF den mayor consideración a este aspecto, con vistas al posible establecimiento de un enfoque común.

14.2.13 Calendario de revisión del BREF

Es difícil dar un calendario definitivo para la actualización del presente documento, pero en la decisión se consideran pertinentes los siguientes factores:

- Los procesos del sector de LVOC están generalmente bien establecidos y los cambios tecnológicos importantes no ocurren con mucha frecuencia. Si esto sigue siendo verdad, entonces habría poco incentivo para una pronta revisión del BREF.
- Las recomendaciones indicadas deberían compararse con las recomendaciones hechas en otros BREF de modo que se determinen los aspectos de mayor prioridad (y cualquier tema común) para toda la serie de BREF.
- La anterior lista de recomendaciones es larga y deberá ser priorizada. El CEFIC aconseja que se preste particular atención a los modelos de Referencia Ambiental (14.2.4).
- El uso del BREF de LVOC debería ser supervisado para ver si el capítulo sobre MTD Genérica proporciona información adecuada para establecer condiciones de permiso en base a las MTD para procesos no ilustrativos. Si la información demuestra ser inadecuada para esta tarea, entonces la necesidad de revisión del BREF será más inmediata.

15 TECNICAS EMERGENTES

Las técnicas emergentes descritas en este capítulo han sido todavía aplicadas en una base comercial o fuera de la operación de planta piloto pero en el futuro puede ser esperado ser aplicable a procesos de LVOC. Estas técnicas son además de aquellas técnicas emergentes que han sido identificadas para procesos ilustrativos particulares.

15.1 Procesos unitarios

Algunos posibles enfoques a procesos unitarios más limpios son los siguientes:

Nitración [Sikdar & Howell, 1998 #101]

- Diseñar mejores métodos de limpiar el ácido residual, por ejemplo combinando la separación con un paso de concentración. Esto puede conseguirse mediante separaciones con membranas si se desarrollan membranas adecuadas resistentes al ácido.
- El impacto medioambiental de la nitración puede reducirse sustituyendo la mezcla de ácido por un ácido menos concentrado. Ha habido cierto éxito en la fabricación de explosivos utilizando pentóxido de nitrógeno como agente nitrante en un disolvente orgánico inerte. En la nitración de compuestos heterocíclicos de anillos tensionados, el pentóxido de nitrógeno se incorpora totalmente, por lo que no se forman subproductos. El pentóxido de nitrógeno también se ha empleado en reacciones de nitrodesililación en las que los productos son reciclados y reutilizados.
- La tendencia al desarrollo de sistemas de nitración en estado sólido, ya que simplifica los aspectos de separación y purificación.
- Los catalizadores de trifluorometanosulfonato de iterbio (III) se han utilizado en nitraciones aromáticas y producen buenos rendimientos con agua como único subproducto. El medio nitrante era ácido nítrico al 69 % en diclorometano.

Halogenación [Sikdar & Howell, 1998 #101]

Las reacciones de halogenación pueden crear considerables cargas medioambientales. El desarrollo de procesos más limpios tiene cuatro objetivos principales:

- Evitar el uso de reactivos extremadamente peligrosos (ej. fosgeno en la fabricación de bisfenol A);
- Mejorar la especificidad de la reacción para un isómero objetivo;
- Evitar la formación de productos residuales, como cloruro sódico; y
- Diseñar vías totalmente novedosas.

La cloración de compuestos aromáticos puede mejorarse desarrollando o mejorando lo siguiente:

- (a) Convertir el HCl subproducto de nuevo a cloro molecular para mejorar la eficiencia del cloro. En procesos de pequeño volumen, el proceso Kel-Chlor (Deacon modificado) utiliza sales de Mn o Cu en un reactor de lecho fluidizado para catalizar la oxidación de HCl a cloro. El coste del cloro reciclado se estimó en 80\$ por tonelada, en contraste con 200\$ por tonelada del cloro virgen. DuPont ha desarrollado asimismo un proceso de electrólisis seca con membranas para recuperar cloro a partir de HCl. Los costes de inversión y operativos se espera que sean un 30 – 40 % del de los procesos electroquímicos húmedos y catalíticos utilizados comercialmente.
- (b) Continuar el desarrollo de catalizadores para mejorar los rendimientos de los isómeros seleccionados, por ejemplo paradiclorobenceno. El bromuro de zinc, sobre un soporte de sílice mesoporoso o arcilla de montmorillonita activada, permite una bromación rápida y selectiva de compuestos aromáticos.

Alquilación [Sikdar & Howell, 1998 #101]

Hay varios enfoques para reducir el impacto medioambiental de la alquilación catalizada con ácido. Los intentos actuales para conseguir una alquilación más limpia se centran en evitar el uso de ácidos corrosivos; mejorar la especificidad y encontrar nuevas vías de reacción. Se están desarrollando ácidos fuertes sobre soportes (en sustitución de los catalizadores de ácido líquido) como el pentafluoruro de antimonio (SbF_5) sobre soporte de sílice, ácido trifluorometanosulfónico sobre soporte de sílice, y una "sal" organometálica o SbF_5 .

Oxidación [Sikdar & Howell, 1998 #101]

Hay diversas áreas de minimización de la contaminación en operaciones de oxidación, a saber:

- a) Mejorar el diseño técnico de los reactores. La oxidación es casi invariablemente exotérmica, y la eliminación de calor es de importancia crucial. Los efectos de las paredes son otro factor que afecta la pureza del producto. La operación a elevados números de Reynolds o con lechos fluidizados puede mejorar la especificidad del producto. Para estas condiciones se requieren catalizadores más resistentes.
- b) Mejorar la calidad de los catalizadores existentes. La heterogeneidad en los lechos de catalizadores puede producir puntos "calientes" o "fríos", que derivan en la producción de especies ultra o infra-oxidadas, y las superficies frágiles del catalizador pueden sufrir abrasión. Los finos pueden contaminar los productos, pero lo más importante es que las superficies desgastadas del catalizador merman su eficacia.
- c) Continuar el desarrollo de "catalizadores respetuosos con el medio ambiente". Aunque algunos de ellos pueden no parecer muy eficaces o económicos al principio, el coste ambiental total puede reducirse. Investigadores de la Universidad Nagoya en Japón han desarrollado un sistema de catalizador de oxidación sin haluros que puede oxidar alcoholes primarios y secundarios a ácidos y cetonas con cifras de productividad más elevadas que los sistemas convencionales en dos órdenes de la magnitud. Este sistema de catalizador limpio consiste en agua oxigenada acuosa, un catalizador de transferencia de fase de un sulfato ácido de amonio cuaternario, y un catalizador de tungsteno. Monsanto, según se informa, construirá una planta comercial para la fabricación de fenol por oxidación catalítica en un paso de benceno con óxido nitroso, usando un catalizador a base de zeolitas. La producción de producto en este nuevo proceso es del 99 %, en comparación con el 93 % a través de un proceso familiar a base de cumeno. Un grupo dirigido por Marko en la Universidad Católica de Lovaina en Bélgica ha tenido éxito en la realización de una reacción de oxidación con aire con la selectividad de producto muy alta. Usando un sistema de catalizador de cloruro de cobre (I) complejo a fenetrolina y azocompuesto con soporte de carbonato potásico, el grupo fue capaz de convertir los alcoholes primarios a aldehídos con un rendimiento del 97 % a 70 - 90 ° C en menos de 2 h.
- d) Seguir desarrollando procesos unitarios de oxidación innovadores, como la oxidación fotocatalítica. Desarrollar semiconductores nuevos o mejorados para este proceso. Desarrollar fuentes de fotones más eficientes y versátiles; las lámparas de vapor de mercurio tienen una eficiencia cuántica baja en la longitud de onda deseada. Algunas fuentes nuevas, como lámparas de xenón, podrían ser más eficientes.

Sulfonación [Sikdar & Howell, 1998 #101]

La sulfonación / sulfación orgánica puede hacerse menos contaminante mediante las técnicas siguientes:

- a) Se cree que los aerosoles de ácido sulfúrico contribuyen al calentamiento atmosférico global. Un mayor cuidado en el diseño y operación de los sulfonadores y sus sistemas de escape podría mejorar las emisiones de aerosoles.
- b) El agua de reacción se elimina para mantener alta la concentración del ácido. Esto puede hacerse eliminando el agua del azeótropo, o instalando un separador de membrana en una configuración de bombeo cíclico para eliminar continuamente agua por ósmosis inversa o pervaporación. Este separador de membrana espera el desarrollo de membranas económicas resistentes al ácido.
- c) Desarrollar mejores sistemas de control para minimizar la oxidación y la carbonización durante la sulfonación.
- d) Realizar investigación sobre mecanismos más limpios de sulfonación / sulfación encaminados a maximizar el rendimiento sin sobresulfonación y/o sobreoxidación.

15.2 Biotecnología

La biotecnología se ha convertido ya en una tecnología clave en la producción de fármacos y, según muchas fuentes se considera una tecnología clave en el futuro para la producción general de compuestos orgánicos. Algunos aspectos claves relativos al uso de la biotecnología son [Wolf & Sorup, 2000 #156] [UBA (Alemania), 2001 #157]:

- Un estudio bibliográfico identificó 54 productos químicos que han sido producidos usando procesos biotecnológicos, aunque muchos de ellos sólo a escala de laboratorio.
- Los productos químicos producidos por procesos biotecnológicos son principalmente alcoholes, ácidos orgánicos, aminoácidos y vitaminas
- La biotecnología tiene su mayor aplicabilidad en la síntesis de productos de química orgánica fina de alto valor (ya que los costes más elevados de los procesos biotécnicos pueden ser cubiertos por precios de producto más altos).
- Parece haber muy pocos proyectos firmes para la futura producción de productos químicos de gran volumen mediante biotecnología.
- Una comparación de la producción de 23 compuestos químicos de gran volumen y de química fina por vías químicas convencionales y vías de biotecnología, determinó que la biotecnología generalmente tiene ventajas ambientales. Las ventajas principales de la biotecnología fueron:
 - La materia prima del proceso procede a menudo de fuentes biológicas renovables.
 - Los procesos suelen emplear condiciones de reacción suaves.
 - Se utilizan sustancias menos nocivas.
 - Los productos y subproductos son biodegradables.
- Un análisis de los requisitos y obstáculos para un uso más amplio de la biotecnología mostró que el estado avanzado de los procesos químicos corrientes es el obstáculo más importante. Los procesos químicos existentes tienen la ventaja de fiabilidad probada y calidad de producto. Además, los costes de desarrollo del proceso químico y la inversión en la planta están ya amortizados en muchos casos.
- El marco legal actual en Alemania no plantea ningún obstáculo evidente al desarrollo de procesos biotecnológicos.
- Los costes de producción de los compuestos químicos de gran volumen vienen determinados por los costes de las materias primas pero, a pesar de las subidas del precio del petróleo crudo, las rutas biotecnológicas para compuestos químicos de gran volumen son todavía demasiado caras por lo general.
- El potencial de los procesos biotecnológicos en el campo de los compuestos químicos de gran volumen en Europa se deriva principalmente del uso de residuos orgánicos de otros procesos industriales como materia prima, como glicerol crudo del proceso de petróleo aceites y grasas vegetales o animales.
- Hay una demanda de investigación y desarrollo con respecto a la investigación básica, la optimización de procesos y el aumento de la escala de los procesos biotecnológicos para la producción de productos químicos.
- Se ha determinado que procesos biotecnológicos para la producción de acetona / butanol y 1,3-propanodiol tienen potencial para aplicación comercial si reciben apoyo en la fase inicial.
- Se ha reportado que un proceso biotecnológico puede producir 20000 toneladas al año de acrilamida por la acción de células en reposo de *Rhodococcus rhodochrous* sobre un sustrato de acrilonitrilo. Esto se realiza en un proceso discontinuo con una alta concentración de sustrato y un elevado porcentaje de conversión (Dr. Oliver Wolf, IPTS, Sevilla – Comunicación Personal).

15.3 Desarrollo de catalizadores

En la segunda reunión del TWG, el CEFIC expresó la opinión de que el desarrollo en los catalizadores de reacción traería futuras ventajas medioambientales. Estos desarrollos son normalmente parte de la optimización constante del proceso y es difícil hacer afirmaciones genéricas sobre catalizadores emergentes para todos los procesos de LVOC. Esto se ve además complicado por el hecho que los nuevos catalizadores pueden conferir un ventaja económica significativa para las empresas y esto genera una renuencia comprensible a revelar detalles.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Ameringer, G. E. (2000). # 117 "The gas/ethylene plant: concept and integration." Petroleum Technology Quarterly **Summer 2000**.

Anastas & Warner (1998). # 44 Green Chemistry : Theory and Practice.

Austria UBA (1999). # 64 Formaldehyde.

Austria UBA (1999). # 65 Phthalic anhydride.

Austria UBA (2000). # 94 Acetylene production.

Austria UBA (2000). # 129 BTX production.

Austria UBA (2000). # 131 Glyoxylic acid and other products of ozonolysis.

Austria UBA (2000). # 97 Legislation.

Austria UBA (2000). # 133 Lower Olefins.

Austria UBA (2000). # 130 "Maleic anhydride." .

Austria UBA (2000). # 95 Melamine production.

Austria UBA (2000). # 134 MTBE.

Austria UBA (2000). # 96 Oxygen containing hydrocarbons.

Austria UBA (2000). # 93 Urea production.

Bairlein, W. W. (1997). # 135 "Fackellooses anfahren von ethylenanlagen." Berichte aus technik und wissenschaft.

CEFIC (1999). # 17 BAT for Producing Large Volume Organic Chemicals (Generic Part).

CEFIC (1999). # 68 EDC/VCM Process BREF : Chapter 1 General Information.

CEFIC (1999). # 70 EDC/VCM Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.

CEFIC (1999). # 66 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 1 General Information.

CEFIC (1999). # 67 "Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques." .

CEFIC (1999). # 43 Lower Olefins Process BREF : Chapter 1 General Information.

CEFIC (1999). # 54 Lower Olefins Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.

CEFIC (2000). # 85 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 1 General Information.

CEFIC (2000). # 86 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.

CEFIC (2000). # 107 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.

CEFIC (2000). # 77 Aromatics Process BREF - Chapter 1 General Information.

CEFIC (2000). # 113 Aromatics Process BREF - Chapter 3 Present consumption / emissions levels.

CEFIC (2000). # 78 Aromatics Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.

- CEFIC (2000). # 112 Aromatics Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 105 EDC/VCM Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 103 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 104 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 81 Formaldehyde Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (2000). # 82 Formaldehyde Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.
- CEFIC (2000). # 87 Formaldehyde Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 138 Formaldehyde Process BREF : Chapter 5 Best Available Techniques.
- CEFIC (2000). # 110 Lower Olefins Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 111 Lower Olefins Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 140 Lower Olefins Process BREF : Crackers energy consumption survey (data revision for EIPPCB).
- CEFIC (2001). Application of BAT solutions to existing plants (Note 215).
- CEFIC (2001). Control of fugitive emissions generated by leaks in closed equipment and piping.
- CEFIC - Acrylonitrile Sector Group (1995). Guidelines for the distribution of acrylonitrile.
- CEFIC APPE (1998). # 15 APPE Annual Report - 1997-1998.
- CITEPA (1997). # 47 Workshop on best available techniques for the chemistry industry in Europe.
- Decroocq (1997). # 125 "Major scientific and technical challenges about development of new processes in refining and petrochemistry." Revue de l'institut francais du petrole **52**(5).
- EC (1993). # 41 Council regulation 1836/93 of 29 June 1993 allowing voluntary participation by companies in the industrial sector in a Community eco-management and audit scheme (EMAS).
- EC (1996). # 32 Council directive 96/82/EC of 9 December on the control of major-accident hazards involving dangerous substances.
- EC (1999). # 30 Council directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations.
- EC DGXI (1992). # 23 Identification and Brief Description of the Emissions (Water, Air and Wastes) from the Different Sectors of the Organic Chemical Industry European Commission, ChemInform.
- EC DGXI (1993). # 8 Technico-Economic Study on the Reduction Methods, Based on BAT of Industrial Emissions (Air, Water, Wastes) from the Basic Petrochemical Industry, WRC plc (Burchmore, S.; Ayscough, N.; Gendebien, A.. Et al).
- EC DGXI (1994). # 24 Technical and Economic Aspects of Measures to Reduce water Pollution Caused by the Discharge of Dibutyltin Compounds, Haskoning.
- EC DGXI, C. o. t. E. C. (1990). # 16 Technical Note on BAT not Entailing Excessive Cost for the Manufacture, Storage and Handling of Benzene, ERL.
- EC VOC Task Force (1990). # 116 Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from stationary sources and possibilities of their control.

Ecofys / AEA Technology (2001). Economic Evaluation of Sectoral Emission Reduction Objectives for Climate Change - Economic Evaluation of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Emission reductions in industry in the EU: 90.

ECVM # 10 Industry Charter for the Production of VCM and PVC.

ECVM (1994). # 11 The environmental impact of the manufacture of polyvinyl chloride (PVC) : A description of best available techniques, PVC Information Council.

EEA, E. E. A. (1999). # 118 Website "Production processes".

EEPC (2000). # 132 European Ethylene Producers Committee : Annual Conference, Rome.

EIPPCB (2000). # 102 BREF on production of Iron and Steel.

EIPPCB (Draft). # 52 BREF on Cross-media and Economic factors.

EIPPCB (Draft). # 49 BREF on Emissions from Storage.

EIPPCB (Draft). # 127 BREF on Large Combustion Plants.

EIPPCB (Draft). # 51 BREF on Monitoring of emissions.

EIPPCB (Draft). # 48 BREF on Wastewater and wastegas treatment / management for the chemical industry.

ENDS Report (June 2000). # 119 "BASF: A world first in gasification." .

Environment Agency (E&W) (1988). # 5 Best Available Techniques in the Fine and Speciality Organic Chemical Sector, WRc plc (Barry, M K et al.), WRc plc (Barry, M. K. et al).

Environment Agency (E&W) (1995). # 14 The Categorisation of Volatile Organic Compounds.

Environment Agency (E&W) (1998). # 1 Best Available Techniques for the Control of Pollution in Petrochemicals and Large Volume Organic Chemical Processes, Chem Systems Limited.

Environment Agency (E&W) (1999). # 7 Large Volume Organic Chemicals (Process Guidance).

Environment Agency (E&W) (1999). # 6 Speciality Organic Chemicals (Process Guidance).

ETBP, E. T. B. P. P. (1996). # 63 Solvent capture for recovery and reuse from solvent-laden gas streams.

European Sealing Association (2001). LVOC Draft 2- Fugitive emission comments.

European Sealing Association (2001). Notes on 'Gas imaging'.

Eurostat (1997). # 31 Panorama of EU Industry 1997.

EVC Italia SpA (2000). # 124 EDC/VCM process BREF.

Federchimica (2000). # 122 Italian notes on BREF for the bulk organic chemicals - Aromatics.

Federchimica (2000). # 123 Italian notes on BREF for the bulk organic chemicals - Lower Olefins.

Finnish Environment Institute (1999). # 62 Environmental, health and safety activities during a processing plant project.

Finnish Environment Institute (1999). # 72 Draft Best Available Techniques Reference Document on the manufacturing of Phenol.

Finnish Environment Institute (1999). # 55 National information on loading and unloading.

- Hicks, D. (2000). # 84 Chemical Plant : Design for decommissioning.
- HMIP UK (1992). # 121 Pollution control for organic monomer processes.
- HMIP UK (1993). # 100 Process Guidance Note IPR 4/17 - Bulk storage installations.
- HMIP UK (1995). # 73 Di-isocyanate manufacture (Process Guidance Note IPR 6/4).
- Hutcheson, P. B. (1995). # 61 "Innovation in process plant : a case study of ethylene." Journal of Product Innovation Management **12**(5): 415-440.
- InfoMil (2000). # 83 Dutch notes on BAT for the Large Volume Organic Chemical industry.
- Kent (1992). # 36 Riegel's Handbook of industrial chemistry.
- Leendertsee (2001). Dutch environmental policy, legislation and regulations.
- Linhoff, T. K. (1998). # 38 Intelligent networking of process wastewater streams in the chemical industry.
- Meyers, R. A. (1986). # 74 Handbook of chemicals production processes.
- Nelson, N. E. (1992). # 45 Practical techniques for reducing waste. Industrial Environmental Chemistry. S. Martell.
- Noyes (1993). # 120 Pollution prevention technology handbook.
- Noyes, R. (1992). # 35 Handbook of leak, spill and accidental release prevention techniques.
- OSPAR (1998). # 79 "Decision 98/4 on emission and discharge limits for the manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC)." .
- PARCOM (1996). # 22 Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry, Oslo and Paris Commissions Oslo and Paris Commissions.
- PARCOM (1996). # 21 PARCOM Recommendation 96/2 Concerning BAT for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer, Oslo and Paris Commissions Oslo and Paris Commissions.
- Randall, P. M. (1994). # 13 "Pollution Prevention Strategies for the Minimizing of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." Environmental Progress **13**(4): 269-277.
- Rentz, N., Laforsch, Holtmann (1999). # 114 Technical background document for the actualisation and assessment of UN/ECE protocols related to the abatement of the transboundary transport of VOCs from stationary sources., French-German Institute for environmental research.
- SEPA (2001). Target values for noise emission.
- SEPA, S. E. P. A. (2000). # 75 BAT in Swedish chemical industry - Generic.
- SEPA, S. E. P. A. (2000). # 76 Illustrative processes in Sweden.
- Sikdar & Howell (1998). # 101 "On developing cleaner organic unit processes." Journal of Cleaner Production **6**: 253-259.
- Smith & Petela (1991). # 46 "Waste minimisation in the process industries (Parts 1 to 5)." The Chemical Engineer(Oct 91 to July 92).
- Stadelhofer, F. # 115 Industrial aromatic chemistry.
- Theodore & McGuinn (1992). # 37 Pollution prevention.
- UBA (Germany) (2000). # 143 Additional information on TDI.

- UBA (Germany) (2000). # 88 Compilation on wastewater discharges and abatement measures of LVOC productions.
- UBA (Germany) (2000). # 126 German proposals (on Bio Assays) for LVOC (Draft 1 Chapter 6.5.2).
- UBA (Germany) (2000). # 92 IPPC-BAT-Reference Document : Large Volume Organic Chemicals.
- UBA (Germany) (2000). # 89 Largest capacities of organic compounds in Europe.
- UBA (Germany) (2000). # 91 Ranges of compound concentrations in waste gases of large volume organic chemical industry.
- UBA (Germany) (2000). # 98 Summary of current German legislation relevant for the sectors of organic chemical industries.
- UBA (Germany) (2001). Substitution of chemical processes for the production of selected bulk and fine chemicals by biotechnological processes.
- UK CIA, C. I. A. (1991). # 39 Guidance on safety, occupational health and environmental protection auditing.
- UK IChemE, I. o. C. E. (1992). # 40 Waste Minimisation Guide.
- Ullmann (1998). # 80 Encyclopedia of industrial chemistry.
- USEPA (1993). # 136 Alternative control techniques document - NOx emissions from process heaters.
- USEPA (1993). # 33 Control of volatile organic compound emissions from reactor processes and distillation operations processes in the synthetic organic chemical manufacturing industry.
- USEPA (1998). # 42 Waste minimisation opportunity assessment manual.
- USEPA, E. O. o. C. (1995). # 12 Sector Notebook Project - Profile of the Organic Chemical Industry.
- VITO, F. B. C. (1999). # 53 Briefing for LVOC TWG (13-14 April 1999).
- Weissermel & Arpe (1993). # 59 Industrial organic chemistry.
- Wells, G. M. (1991). # 60 Handbook of petrochemicals and processes.
- Wolf & Sorup (2000). The introduction of process integrated biocatalysts in companies - effect of dynamics in internal and external networks, IPTS.
- World Bank (1998). # 99 Pollution prevention & abatement handbook.

GLOSARIO DE TERMINOS Y ABREVIATURAS

Abreviaturas / Siglas

AOX	Halógenos Orgánicos Adsorbibles
API	American Petroleum Institute
ARGR	Aguas residuales y gases residuales (tratamiento / gestión)
BREF	Documento de referencia sobre MTD
BTX	Benceno, Tolueno, Xileno
CEFIC	Conseil Europeen de l'Industrie Chimique (Consejo Europeo de la Industria Química)
CFC	Clorofluorocarbono
CHP	Cogeneración de calor y electricidad
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DEG	Dietilenglicol
Dioxinas	Compuestos PCDD/PCDF
CE	Comisión Europea
EDC	Dicloruro de etileno
EG	Etilenglicol
EO	Óxido de etileno
EOX	Halógenos orgánicos extraíbles
EU	Unión Europea
Grupo de Trabajo	Grupo de Trabajo Técnico
HCFC	Hidroclorofluorocarbono
HVC	Compuesto químico de alto valor
ISBL	Dentro de los Límites de Baterías
IPPC	Prevención y control integrados de la contaminación
LCP	Grandes plantas de combustión
LDAR	Detección y reparación de fugas
LNB	Quemador bajo en NOx
LVOC	Compuestos Orgánicos de Gran Volumen
MDI	Metilendiisocianato
MEG	Monoetilenglicol
MTBE	Eter metil tert-butílico
MTD	Mejores técnicas disponibles
NMCOV	Compuestos orgánicos volátiles no metánicos
Nominal	Capacidad oficial de la planta
OSBL	Fuera de los límites de baterías
PCDDs	Dibenzodioxinas policloradas
PCDFs	Dibenzofuranos policlorados
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PVC	Cloruro de polivinilo
CSR	Reducción Catalítica Selectiva
NCSR	Reducción No Catalítica Selectiva
TDA	Desalquilación de tolueno
TDI	Toluendiisocianato
TEQ/iTEQ	Equivalente tóxico (internacional) de dioxinas / uranos
TOC	Total Carbono Orgánico
TEG	Trietilenglicol
UBA-D	Umweltbundesamt (Alemania)
UBA-A	Umweltbundesamt (Austria)
ULNB	Quemador ultrabajo en NOx

USEPA	Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU.
VCM	Cloruro de vinilo monómero
COV	Compuestos orgánicos volátiles
WEA	Evaluación de Efluentes Totales

Símbolos químicos

C	Carbono
C _x	Compuestos orgánicos (donde x = nº de átomos de carbono)
Cl ₂	Cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrógeno
HCl	Acido clorhídrico
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ SO ₄	Acido sulfúrico
N ₂	Nitrógeno
NO _x	Oxidos de nitrógeno
SO _x	Oxidos de azufre
SO ₂	Dióxido de azufre

Prefijos

n	nano	10 ⁻⁹
μ	micro	10 ⁻⁶
m	mili	10 ⁻³
c	centi	10 ⁻²
k	kilo	10 ³
M	mega	10 ⁶
G	giga	10 ⁹

Unidades

bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
barg	bar gauge (bar + 1 atm)
°C	grados Celsius o centígrados
g	gramo
h	hora
kg	kilogramo
kPa	kiloPascal
ktpa	kilotoneladas por año
kWh	kilowatio-hora (3,6 MJ)
l	litro
m	metro
mg	miligramo
m ²	metro cuadrado
m ³	metro cúbico
Mtpa	Millones de toneladas por año
Nm ³	m ³ normales (gas, 273 °K, 101,3 kPa)
pa	por año (anuales)
Pa	Pascal
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
ppmv	partes por millón (en volumen)
s	segundo
t	tonelada
tpa	toneladas por año
% vol/% v/v	Porcentaje en volumen
% peso/% p/p	Porcentaje en peso

ANEXO I: LÍMITES DE EMISIONES DE LVOC DE ESTADOS MIEMBROS

Las secciones siguientes resumen los límites de emisión que se aplican a la industria de LVOC en Estados Miembros. Algunos de estos límites se encuentran en la legislación nacional o regional, mientras que otros son pautas técnicas para la derivación de condiciones de permiso. En muchos casos los límites han sido sacados de la aplicación de las mejores prácticas y pueden ser sinónimos de MTD.

Nótese que puede haber criterios claramente distintos detrás de las cifras, y debe prestarse atención a factores tales como tiempo de promedio; condiciones de referencia; técnicas de muestreo, medida y análisis; y método de pruebas de conformidad. Muchos de los valores de límites de emisiones son también para aplicación a emisiones ambientales reales, y pueden alcanzarse mediante unidades comunes de tratamiento postproducción (end of pipe), en las cuales los procesos de LVOC individuales pueden que sólo contribuyan una pequeña parte.

Este Anexo contiene información presentada por:

- A. Reino Unido
- B. Alemania
- C. Austria
- D. Holanda
- E. Suecia

A. Reino Unido

Los límites de emisión del Reino Unido para el sector de LVOC se encuentran en Notas de Guía Técnica [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1988 #5]. Las notas identifican las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación, y los niveles de emisiones ambientales alcanzables mediante su uso en procesos nuevos. Junto con otro material de guía y factores específicos de cada complejo de producción, la información se utiliza para establecer condiciones de permiso concomitantes con BATNEEC (Mejores técnicas disponibles que no impliquen un coste Excesivo) y BPEO (Mejor opción ambiental practicable).

EMISIONES AL AGUA – REINO UNIDO [Environment Agency (E&W), 1999 #7]	Niveles de emisión de referencia (mg/l) ⁽¹⁾
Contenido total de aceite de hidrocarburos (método IR)	1 - 3
Demanda biológica de oxígeno (DBO) (5 días a 20 °C)	20 - 30
Demanda química de oxígeno (DQO) (2 horas)	100 - 150
Total nitrógeno (como N)	10 - 15
Sólidos en suspensión (secos a 105°C)	20 - 30
Notas: 1. Como medias mensuales ponderadas por caudal. 2. La Directiva de la CE 90/415/CEE establece límites para emisiones al agua de la producción y uso de 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, percloroetileno y triclorobenceno.	

EMISIONES A LA ATMOSFERA – REINO UNIDO	Niveles de referencia para emisiones a la atmósfera (mg/m ³) ^{(1) (2)}							
	Compuestos Petroquímicos	Compuestos de nitrógeno	Ácidos y aldehídos	Compuestos de azufre	Monómeros	Compuestos organometálicos	Sulfonación y nitración	Halogenación
	[Environment Agency (E&W), 1999 #7]					[Environment Agency (E&W), 1988 #5]		
Acrilamida		5						
Acrilonitrilo		5			5			
Aminas (total como DMA)		10			10			10
Amoniaco	15	15	15					
Benceno	5	5					5	5
Bromuro				10			10	10
Butadieno	5				5			
Cadmio y compuestos (como Cd)	0,1	0,1						
Disulfuro de carbono		5		5				
Monóxido de carbono	100	100	100	100	100		100	100
Cloro			10		10		10	10
1,2-dicloroetano					5			5
Óxido de etileno	5							
Formaldehído			5		5			5
Bromuro de hidrógeno			5		5		5	5
Cloruro de hidrógeno	10	10	10	10	10		10	10
Cianuro de hidrógeno		2						
Fluoruro de hidrógeno				5			5	
Yoduro de hidrógeno			5	5			5	5
Sulfuro de hidrógeno	5	5	5	5				
Metales pesados (excl. Hg, Cd)	1,5					20		
Yodo				10			10	
Anhídrido maléico			5		5			
Mercurio y compuestos (como Hg)	0,1	0,1						
Metilmercaptano				2				
Nitrobenceno		5					5	
Sulfuros orgánicos y mercaptanos		2		2	2			
Oxidos nitrógeno (total form. ácido como NO ₂)	200		200	200	200		200	200
Oxidos de azufre (como SO ₂)			200	200			200	200
Partículas	20	20	20	20	20	20	20	20
Fenoles, cresoles & xiloles (como fenol)			10		10			10
Trimetilamina		2						
Cloruro de vinilo					5			5
COV – Total Clase A ⁽³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20
COV - Total Clase B (como tolueno) ⁽⁴⁾	80	80	80	80	80	80	80	80

1. Las condiciones de referencia aplicables a estos niveles son: temperatura 273 °K (0 °C), presión 101,3 kPa (1 atmósfera), sin corrección por vapor de agua u oxígeno.
2. Cuando se utiliza el término "expresado como", debe aplicarse una corrección usando la relación de los pesos atómicos o moleculares de las sustancias, según proceda.
3. Aplicable cuando la masa total emitida de COV de Clase A supera 100 g/h
4. Aplicable cuando la masa total emitida de COV de Clase B supera 5 toneladas/año o 2 kg/h, lo que sea inferior (expresado como tolueno)

B. Alemania

B1: Calidad del aire [UBA (Alemania), 2000 #98]

Las Instrucciones Técnicas sobre Calidad del Aire (TA Luft) son reglamentos administrativos generales que especifican los requisitos a cumplir por parte de las instalaciones sujetas a permisos. Las TA Luft prescriben valores límite para prácticamente todos los contaminantes atmosféricos así como requisitos estructurales y operativos encaminados a limitar las emisiones difusas. Los valores límite de emisión TA Luft representan la tecnología más avanzada en cuanto a medidas técnicas para reducir emisiones. Estos valores fueron desarrollados a partir de investigaciones y estudios científicos que tienen en cuenta aspectos toxicológicos, bioacumulativos y epidemiológicos. Dado que las TA Luft datan de 1986, las autoridades locales a veces exigen valores límite de emisión más estrictos. Las tablas siguientes muestran los límites para el control general de emisiones y los requisitos más específicos para los sectores de química orgánica. Hay que destacar que la reglamentación TA Luft está actualmente en fase de modificación, que incluye una disminución de los valores límite de emisión, sobre todo para sustancias cancerígenas, orgánicas, y parte de sustancias inorgánicas.

Requisitos generales de control de emisiones establecidos por la reglamentación TA Luft

Requisitos generales de control de emisiones establecidos por la Reglamentación TA Luft					
Sustancia emitida (Sección de TA Luft)	Clase	Sustancias	Notas	Umbral de flujo de masa (g/h)	Límite de concentración (²⁾ (mg/m³)
Total polvo (3.1.3)	-			<= 500 >= 500	150 50
Partículas de polvo inorgánicas (3.1.4)	I	Hg, Cd, Tl	suma de sustancias	>= 1	0.2
	II	As, Co, Ni, Te, Se	suma de sustancias	>= 5	1
	III	ej. Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn y sustancias de las que se tienen fundadas sospechas de que causan cáncer	suma de sustancias	>= 25	5
	I+II		suma de sustancias		1
	I+III, II+III		suma de sustancias		5
Sustancias inorgánicas vaporosas o gaseosas (3.1.6)	I	(ej. AsH ₃)	por sustancia	>= 10	1
	II	(ej. HF, Cl ₂ , H ₂ S)	por sustancia	>= 50	5
	III	(ej. compuestos de Cl como HCl)	por sustancia	>= 300	30
	IV	(ej. SO ₂ + SO ₃ como SO ₂ , NO + NO ₂ como NO ₂)	por sustancia	>= 5000	500
Sustancias orgánicas (3.1.7)	I	(ej. Clorometano)	Clasificación según Anexo E de TA Luft	>= 100	20
	II	(ej. Clorobenceno)		>= 2000	100
	III	(ej. Alcoholes alquílicos)		>= 3000	150
Emisiones vaporosas o gaseosas durante el tratamiento y relleno de sustancias orgánicas (3.1.8)	Requisitos para la minimización de emisiones orgánicas difusas mediante la instalación de equipo técnico, como bombas, compresores, juntas con bridas, válvulas de parada y puntos de muestreo				
Carcinógenos (2.3)	I	ej. Cd ⁽¹⁾ , As ⁽¹⁾ , amianto, benzo(a)pireno	suma de sustancias	≥ 0.5	0.1
	II	ej. Ni, cromo VI	suma de sustancias	≥ 5	1
	III	ej. acrilonitrilo, benceno	suma de sustancias	≥ 25	5
1. En base a la decisión adoptada por la Conferencia del Gobierno Federal / Ministros de los Estados Federales sobre Medio Ambiente del 21/22 de noviembre de 1991, se ha estipulado un valor de concentración de emisión de 0.1 mg/m³ para Cd y sus compuestos, indicados como Cd, así como para As y sus compuestos, indicado como As.					
2. Los límites de concentración son la masa de sustancias emitidas en relación al volumen de gas emitido en condiciones estándar (0 °C, 1013 mbar) una vez sustraído el contenido de vapor de agua.					
3. Si hay presentes sustancias orgánicas de distintas clases, la concentración en peso del gas emitido no debe superar un total de 0.15 g/m³ con un flujo de masa total de 3 kg/h o más.					

Sustancias orgánicas: El Capítulo 3.1.7 de la TA – Luft establece valores máximos de emisión para tres distintas clases de compuestos orgánicos en base a su peligrosidad. Las sustancias más peligrosas (Clase 1) están limitadas a 20 mg/m³. La asignación de las sustancias a las distintas clases se realiza en el Anexo E de la TA Luft, y la tabla siguiente presenta ejemplos de sustancias de cada una de las distintas clases. Las sustancias no listadas en el Anexo E deben asignarse a la misma clase que la sustancia que tenga el efecto más similar sobre el medio ambiente.

Ejemplos de límites de emisión para sustancias orgánicas {TA – Luft, 1986}

Sustancias		
Clase 1	Clase 2	Clase 3
flujo de masa ≥ 0.1 kg/h	flujo de masa ≥ 2 kg/h	flujo de masa ≥ 3 kg/h
acetaldehído	ácido acético	acetona
anilina	butiraldehído	2-butanona
cloroformo	disulfuro de carbono	éter dibutílico
1,2 dicloroetano	clorobenceno	diclorometano
diethylamina	ciclohexanona	éter dimetilico
etilamina	dimetil formamida	acetato de etilo
formaldehído	etilbenceno	etanol
ácido fórmico	ácido propiónico	N-metilpirrolidona
anhídrido maléico	tolueno	olefinas (excepto 1,3-butadieno)
cloruro de metilo	etilenglicol	parafinas (excepto metano)
fenol	xilenos	triclorofluorometano
tricloroetileno		
acetato de vinilo		
$\Sigma 20 \text{ mg/m}^3$	$\Sigma 100 \text{ mg/m}^3$	$\Sigma 150 \text{ mg/m}^3$

Requisitos específicos de control de emisiones de la TA Luft para la industria química orgánica

Sector	Requisitos
Producción de 1,2 – dicloroetano (EDC) y cloruro de vinilo (VC) (3.3.4.1.g.1)	Concentración límite de emisión: 5 mg EDC o VC /m ³
Producción de acrilonitrilo (AN) (3.3.4.1.g.2)	Concentración límite de emisión: 0,2 mg AN /m ³ Los gases residuales de destilación o relleno deben reducirse

Hay también medidas y/o reglamentos especiales para plantas existentes de producción de anhídrido maléico y etilbenceno, así como para plantas de CHFC. Para la producción de hidrocarburos hay que tener en consideración las medidas especiales para refinerías [Austria UBA, 2000 #97].

Monitorización. La TA-Luft también ofrece directrices para la medición de emisiones de algunas plantas. Para emisiones gaseosas y vaporosas tipo polvo, existe un requisito de medición continua cuando se superan determinados flujos de masa.

Umbral de flujo de masa para medición continua [Austria UBA, 2000 #97]	
Componente	Flujo de masa
Dióxido de azufre	50 kg/h
Oxido nítrico y dióxido de nitrógeno (calculados como dióxido de nitrógeno)	30 kg/h
Monóxido de carbono (si se usa para determinar si la combustión es completa)	5 kg/h
Monóxido de carbono (en todos los otros casos)	100 kg/h
Fluor y sus compuestos gaseosos (calculados como fluoruro de hidrógeno)	0,5 kg/h
Compuestos de cloro inorgánicos gaseosos (como cloruro de hidrógeno)	3 kg/h
Cloro	1 kg/h
Sulfuro de hidrógeno	1 kg/h
Suma de sustancias orgánicas de la clase 1 (como carbono orgánico total)	1 kg/h
Suma de sust. orgánicas de las clases 1, 2 y 3 (como carbono orgánico total)	10 kg/h
Polvo – medición continua	5 kg/h
Polvo – oscurecimiento del gas de escape	2 – 5 kg/h

Ningún valor medio diario de las respectivas sustancias emitidas debe superar los límites de emisión requeridos, el 97 % de todas las medias semihorarias no debe superar seis quintos de los límites de emisión requeridos, y ninguna de las medias semihorarias debe superar los límites de emisión requeridos en más del doble.

B2: Emisiones al agua

La Ley Federal del Agua (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) se aplica a las aguas residuales generadas por diversos procesos industriales. Las descargas al agua son reguladas por la Orden sobre Aguas Residuales (incluidos Anexos), que especifica los requisitos mínimos al conceder un permiso para descargar el agua de desecho de las categorías de fuentes incluidas en una lista en los Apéndices en un cuerpo acuático. Estos requisitos mínimos son obligatorios para las autoridades responsables de conceder permisos para descargas, y pueden imponerse requisitos aún más rigurosos pueden ser impuestas cuando lo requieran las

condiciones locales. Los requisitos mínimos están basados en el "principio de emisión" y el principio de precaución, es decir, la aplicación de estrictos estándares de emisión derivados técnicamente, independientemente de las reservas de carga del agua receptora o de los efectos potenciales de las diversas sustancias evacuadas. Los requisitos generales de la Orden sobre Aguas Residuales pueden encontrarse en [UBA (Alemania), 2000 #98]. Además, hay anexos específicos dedicados a la Industria Química y la Producción de Hidrocarburos.

Apéndice 22 sobre la "Industria Química"

"A. Ambito de aplicación"

(1) Este Apéndice se aplicará a las aguas residuales provenientes principalmente de la producción de sustancias mediante técnicas químicas, bioquímicas o físicas, incluso el correspondiente pretratamiento, tratamiento intermedio y postratamiento.

(2) Este Apéndice no se aplicará a descargas de aguas residuales de menos de 10 m³ por día.

(3) Para aguas residuales derivadas de formulación (es decir, la fabricación de sustancias y preparaciones mediante mezcla, disolución o envasado) que se descarguen sin ser mezcladas con otras aguas residuales incluidas en el ámbito de aplicación de este Apéndice, sólo se aplicará la parte B de este Apéndice.

B. Requisitos generales

Sólo se concederá permiso para la descarga de aguas residuales en cuerpos acuáticos si se cumple el requisito de que la carga contaminante en el lugar en que se produce el agua residual se mantenga todo lo baja que lo permitan las siguientes medidas, después de investigar la situación en cada caso individual:

- Uso de técnicas de ahorro de agua, como lavado a contracorriente.
- Múltiple uso y recirculación, por ejemplo con procesos de lavado y purificación.
- Refrigeración indirecta, por ejemplo para enfriar las fases de vapor, en lugar de utilizar condensadores o refrigeradores de chorro.
- Uso de técnicas sin aguas residuales para generar vacíos y para purificación del aire residual.
- Retención o recuperación de sustancias a través de la preparación de licores madre y mediante técnicas optimizadas.
- Uso de materias primas y auxiliares poco contaminantes.

Debe presentarse prueba del cumplimiento con los requisitos generales en forma de un registro de aguas residuales.

C. Requisitos para aguas residuales en el punto de descarga

(1) Los siguientes requisitos son aplicables a las aguas residuales en el punto de descarga al cuerpo acuático:

1. Demanda química de oxígeno (DQO)

Para caudales de aguas residuales cuya concentración de DQO en el punto de producción del agua residual de:

- a) más de 50000 mg/l, será aplicable una concentración de DQO 2500 mg/l
- b) más de 750 mg/l, será aplicable una concentración de DQO equivalente a una reducción de DQO del 90 %
- c) 750 mg/l o menos, será aplicable una concentración de DQO de 75 mg/l.
- d) menos de 75 mg/l, será aplicable la concentración real de DQO en el lugar de producción.

También se considerará que se han cumplido los requisitos siempre que se cumpla una concentración de DQO de 75 mg/l en una muestra aleatoria cualificada o en una muestra compuesta de dos horas, con debido respeto a la parte B.

2. Nitrógeno total como suma del nitrógeno de amoníaco, nitritos y nitratos (N_{tot}): 50 mg/l en la muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas. En el permiso de evacuación de aguas puede especificarse una concentración más alta de hasta 75 mg/l, siempre que se respete una reducción del 75% en la carga de nitrógeno. También se considerará que se ha cumplido el valor establecido si se respeta el valor definido como "total nitrógeno combinado (TN_b)".

3. Total fósforo: 2 mg/l en la muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas. Este requisito se considerará cumplido siempre que se respete el nivel definido como "compuestos de fósforo como fósforo total".

4. Toxicidad

Toxicidad para peces	T_F	=	2
Toxicidad con <i>Daphnia</i>	T_D	=	8
Toxicidad para algas	T_A	=	16
Test con bacterias luminiscentes	T_L	=	32
Potencial mutagénico (ensayo umu)	T_M	=	1.5

Los requisitos hacen referencia a una muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas.

(2) Si se aplican medidas integradas en el proceso para reducir la carga de DQO mediante un acuerdo con las autoridades reguladoras del agua, se utilizará como base la carga decisiva antes de la aplicación de la medida.

(3) Para demanda química de oxígeno (DQO), la carga total en 0,5 o 2 horas deberá estar limitada en el permiso de evacuación de aguas. La carga total es la suma de las cargas individuales de los caudales de aguas residuales individuales. La carga total que no debe superarse hace referencia a la muestra aleatoria cualificada o a la muestra aleatoria de 2 horas y el caudal volumétrico en 0,5 o 2 horas correspondiente al muestreo.

D. Requisitos del agua residual antes de la mezcla

(1) Los siguientes requisitos se aplicarán a aguas residuales antes de su mezcla con otras aguas residuales:

Halógenos orgánicos adsorbibles (AOX)	
a) Agua residual de la fabricación de epíclorhidrina, óxido de propileno y óxido de butileno	3 mg/l
b) Agua residual de la fabricación en dos etapas de acetaldehído	80 g/t
c) Agua residual de la fabricación en una etapa de acetaldehído	30 g/t
d) Agua residual de la fabricación de colorantes orgánicos y productos intermedios aromáticos relacionados con AOX, cuando se utilizan predominantemente para fabricar colorantes orgánicos	8 mg/l
e) Agua residual de la fabricación de ingredientes farmacéuticos activos relacionados con AOX	8 mg/l
f) Agua residual de la fabricación de hidrocarburos clorados de C1 mediante cloración de metano y esterificación de metanol, y de tetracloruro de carbono y percloroetano por percloración.	10 g/t
g) Agua residual de la fabricación de 1,2 dicloroetano (EDC), incluyendo proceso ulterior a cloruro de vinilo (VC) (nota: el nivel de carga hace referencia a la capacidad de producción de EDC purificado. La capacidad debe especificarse teniendo en cuenta la porción de EDC que no se craquea en la unidad de VC vinculada a la unidad de producción de EDC y que se devuelve al ciclo de producción en la planta de purificación de EDC)	2 g/t
h) Agua residual de la fabricación de cloruro de polivinilo (PVC)	5 g/t
i) Caudales de aguas residuales con una concentración de AOX de más de 0,1 mg/l y menos de 1 mg/l sin medidas específicas	0,3 mg/l
j) Caudales de aguas residuales de la fabricación, proceso ulterior y aplicación de sustancias que no están reguladas separadamente en otros lugares si se alcanza la concentración de más de 1 mg/l o de menos de 1 mg/l con medidas específicas	1 mg/l o 20 g/t
El nivel de carga hace referencia a la capacidad de los productos orgánicos objetivo. No hace referencia a la aplicación de sustancias	

Otras sustancias		
	Muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas (mg/l)	
	I	II
Mercurio	0,05	0,001
Cadmio	0,2	0,005
Cobre	0,5	0,1
Níquel	0,5	0,05
Plomo	0,5	0,05
Cromo total	0,5	0,05
Zinc	2	0,2
Estaño	2	0,2

Los requisitos de la columna I son aplicables a caudales de aguas residuales de la fabricación, proceso ulterior y aplicación de estas sustancias. Los requisitos de la columna II hacen referencia a caudales de aguas residuales que no se originan en la fabricación, proceso ulterior y aplicación de estas sustancias, pero que no obstante están contaminadas con dichas sustancias por debajo de los niveles de concentración de la columna I.

(2) Una vez cumplidos los requisitos de AOX y los requisitos generales según la parte B, los requisitos del Apéndice 48, parte 10 se considerarán también como cumplidos.

(3) Los requisitos de AOX no serán aplicables a sustancias orgánicas yodadas en aguas residuales de la fabricación y envasado de medios de contraste radiográficos.

(4) para halógenos orgánicos adsorbibles (AOX) y las sustancias limitadas en el párrafo (1), punto 2, la carga total por parámetro en 0,5 o 2 horas deberá estar limitada en el permiso de evacuación de aguas. La carga total correspondiente se deriva de la suma de las cargas individuales de los caudales individuales de aguas residuales. La carga total que no debe rebasarse se refiere a la muestra aleatoria cualificada o la muestra compuesta de 2 horas y al caudal volumétrico de agua residual en 0,5 o 2 horas correspondiente al muestreo.

(5) Un caudal de agua residual sólo puede mezclarse con otras aguas residuales sujeto a que se pueda probar que la carga de carbono orgánico total (TOC) de este caudal de agua residual, determinada para el lugar de generación se reduzca globalmente en un 80 %.. Este requisito no se aplicará cuanto la carga de TOC residual descargada desde caudal de agua residual correspondiente a cuerpos acuáticos no supere los 20 kilogramos por día o 300 kilogramos por año, o 1 kilogramo por tonelada de la capacidad de producción del producto orgánico objetivo. Al probar la reducción de la carga, en el caso de plantas de tratamiento físicoquímico de aguas residuales, se utilizará como base el nivel de eliminación de TOC de tales plantas, mientras que en el caso de plantas de tratamiento biológico de aguas residuales, se empleará como base el resultado de un estudio conforme al número 407 del Anexo al Artículo 4.

(5) E. Requisitos para aguas residuales en el lugar de producción

(1) Para cromo VI, debe respetarse una concentración de 0,1 mg/l en la muestra aleatoria.

(2) Para halógenos orgánicos, debe respetarse una concentración de 10 mg/l en la muestra aleatoria. Este requisito se considerará cumplido siempre que se alcance antes de la entrada en un sistema de alcantarillado, sin riesgo previo de pérdidas por fugas y sin que el agua residual haya sido diluida.

F. Requisitos para evacuaciones existentes

(1) Para evacuaciones existentes de aguas residuales de instalaciones que estaban en funcionamiento legal antes de 1 de enero de 1999 o cuya construcción hubiese comenzado legalmente antes de esa fecha, las disposiciones de las partes A, B, C y D sólo serán aplicables en la medida en que no se especifiquen requisitos de lo contrario en los párrafos (2) a (5).

(2) No obstante la parte B, la prueba de la conformidad con las exigencias generales en un registro de aguas residuales sólo debe aportarse para el 90 % de las cargas totales relacionadas con el parámetro en cada caso. El uso de técnicas sin aguas residuales para generar un vacío y para la purificación de aire residual sólo debe ser ensayado para los parámetros especificados en las partes D y E. Los ensayos adicionales con respecto a otros parámetros son innecesarios.

(3) Los requisitos de la parte C relativos a DQO no se aplicarán a las aguas residuales de la fabricación de poliacrilonitrilo.

(4) No obstante la parte D, los siguientes requisitos de AOX serán aplicables a los siguientes caudales de aguas residuales antes de su mezcla con otras aguas residuales:

- Aguas residuales de la producción de EDC, incluido el proceso ulterior a VC: 5 g/t (capacidad de producción de EDC purificado)
- Aguas residuales de la fabricación de PVC: 1 mg/l o 20 g/t

(5) Los requisitos relativos al potencial mutagénico (test de umu) conforme a la parte C, párrafo (1), y de TOC conforme a la parte C, párrafo (5), no serán aplicables."

Apéndice 36 sobre "Producción de hidrocarburos"

"A. Ambito de aplicación

(1) Este Apéndice se aplicará a las aguas residuales cuya carga contaminante se origine principalmente de las siguientes áreas de producción de hidrocarburos:

La producción de determinados hidrocarburos, principalmente olefinicos, de 2 a 4 átomos de carbono, así como benceno, tolueno y xileno a partir de productos de petróleo mediante cracking con la ayuda de vapor (cracking al vapor).

La producción de hidrocarburos puros o de ciertas mezclas de hidrocarburos a partir de productos de petróleo mediante métodos de separación física.

La conversión de hidrocarburos en otros hidrocarburos mediante las técnicas químicas de hidratación, deshidratación, alquilación, desalquilación, hidrodesalquilación, isomerización y desproporcionamiento.

Esto incluirá asimismo toda agua de precipitación que entre en contacto con hidrocarburos en la zona de proceso de la planta de producción.

(2) Este Apéndice no será aplicable a aguas residuales de la producción de parafinas puras a partir de cera de petróleo microcristalina ("slack wax"), del refino de petróleo, de sistemas de refrigeración indirecta, o de otras instalaciones de tratamiento de aguas de proceso.

B. Requisitos generales

No se imponen requisitos por encima y más allá del Artículo 3.

C. Requisitos para aguas residuales en el punto de evacuación

(1) Los siguientes requisitos son aplicables a las aguas residuales en el punto de evacuación al cuerpo acuático:

	Muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas (mg/l)
Demanda química de oxígeno (DQO)	120
Demanda bioquímica de oxígeno de 5 días (DBO ₅)	25
Nitrógeno total (como suma de nitrógeno de amoníaco, nitritos y nitratos (N _{tot}))	25
Fósforo total	1,5
Hidrocarburos totales	2

(2) Para DQO, puede permitirse una concentración de hasta 190 mg/l en la muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas, siempre que la carga de DQO se reduzca al menos un 80 % en una planta central de tratamiento de aguas residuales. La reducción en la carga de DQO hace referencia a la relación entre la carga de DQO del efluente del separador de aceite-agua por gravedad y la del efluente de la planta de tratamiento biológico de aguas residuales a lo largo de un periodo de tiempo representativo no superior a 24 horas.

(3) Para el nitrógeno total, es permisible una concentración más elevada, siempre que la carga de nitrógeno se reduzca en al menos un 75 % en una planta central de tratamiento de aguas residuales. La reducción en la carga de nitrógeno hace referencia a la relación entre la carga de nitrógeno del efluente del separador de aceite-agua por gravedad y la del efluente de la planta de tratamiento biológico de aguas residuales a lo largo de un periodo de tiempo representativo no superior a 24 horas. El nitrógeno total combinado (TN_b) debe usarse como base para calcular las cargas.

D. Requisitos sobre aguas residuales antes de su mezcla

Los siguientes requisitos serán aplicables a las aguas residuales antes de su mezcla con otras aguas residuales:

	Muestra aleatoria cualificada o muestra compuesta de 2 horas (mg/l)	Muestra aleatoria (mg/l)
Halógeno orgánicos adsorbibles (AOX)	-	0,1
Índice fenólico tras destilación y extracción de colorantes	0,15	-
Benceno y derivados	0,05	-
Azufre en sulfuros y en mercaptanos	0,6	-

Si la producción de hidrocarburos también incluye la fabricación de etilbenceno y cumeno, será aplicable un nivel de AOX de 0,15 mg/l.

E. Requisitos sobre aguas residuales para el lugar de producción

Las aguas residuales de la producción de etilbenceno y cumeno no deberán superar un nivel de 1 mg/l para halógenos orgánicos adsorbibles (AOX) en la muestra aleatoria.

C. Austria

C1: Emisiones a la atmósfera [Austria UBA, 2000 #97]

Austria no tiene ninguna legislación especial sobre estándares de emisión atmosférica para la industria química. En general, la "Gewerbeordnung" (BGBl. 194/1994) regula la concesión de permisos de plantas químicas y requiere que las plantas utilicen tecnología avanzada en su funcionamiento. Los estándares de emisión para emisiones atmosféricas de plantas químicas están por lo general basadas en las "Instrucciones Técnicas sobre Calidad del Aire" (TA Luft) alemanas. A continuación se detallan las órdenes separadas sobre plantas de combustión y calderas de vapor. Cuando no existen reglamentos austriacos, se utiliza la TA Luft alemana como directriz.

1. Feuerungsanlagenverordnung (Orden para Instalaciones de Combustión) (BGBl. II 1997/331)

Esta orden regula las emisiones de plantas de combustión con una potencia térmica nominal de 50 kW o más. No regula calderas de vapor ni calderas de recuperación, gases de postcombustión o de escape, turbinas de gas, motores de combustión y plantas que utilizan residuos como combustible. Se dan estándares de emisión distintos según el tipo de combustible y la potencia térmica de la unidad.

1.1 Plantas de hulla y coque:

Estándares de emisión para hornos que utilizan hulla o coque							
Contaminante		Capacidad (MW)					
		≤ 0,35	> 0,35 - 1	> 1 - 2	> 2 - 10	> 10 - 50	> 50
Polvo	mg/m ³	150	150	150	50	50	50
SO ₂	mg/m ³	-	-	-	-	400	200
CO	mg/m ³	1 000	1 000	150	150	150	150
NOx	mg/m ³	-	400	400	400	350	100

La capacidad se define como la media de la cantidad de calor agregada por hora en relación al valor calorífico del combustible. Los estándares de emisión están referidos a gas de escape seco a 0 °C, presión de 1013 kPa y contenido de oxígeno del 6 %.

1.2 Plantas a base de fuel-oil:

El contenido de azufre de los cuatro tipos distintos de fuel-oil de calefacción se define en la orden Verordnung über den Schwefelgehalt von Heizölen (BGBl. 1989/94 i.d.F. BGBl. 1994/545).

Tipo de fuel-oil	Máximo contenido de azufre
Fuel-oil superligero	0,10 % en peso
Fuel-oil ligero	0,20 % en peso
Fuel-oil medio	0,60 % en peso
Fuel-oil pesado	1,00 % en peso

Para las instalaciones de combustión de menor tamaño hay restricciones con respecto a la calidad del fuel-oil a combustionar. Los fuel-oils con mayor contenido de azufre pueden usarse en una instalación con una menor potencia nominal si se garantizan niveles de emisión de SO₂ iguales por otras medidas.

Capacidad	Fuel-oil permitido
≤ 0,07 MW	Superligero
> 0,07 – 5 MW	Superligero / ligero
5 – 10 MW	Superligero / ligero / medio
> 10 MW	Todos los tipos de fuel-oil

Según el BGBl. II 1997/331, algunos de los estándares de emisión son distintos para distintos tipos de fuel-oil. Los estándares de emisión para combustibles líquidos están referidos a gas de escape seco a 0 °C, una presión de 1013 kPa y un contenido de oxígeno del 3 % en el gas de escape.

Estándares de emisión de polvo (en mg/m ³) al utilizar gasóleos de calefacción como combustible			
Combustible	Capacidad (MW)		
	> 2 – 30 MW	> 30 – 50 MW	> 50 MW
Fuel-oil superligero	30	30	30
Fuel-oil ligero	50	35	35
Fuel-oil medio	60	50	35
Fuel-oil pesado	60	50	35

Estándares de emisión de SO ₂ (en mg/m ³) usando fuel-oil como combustible		
Contaminantes	Capacidad (MW)	
	> 50 – 300 MW	> 300 MW
SO ₂	350	200

Estándares de emisión de CO (en mg/m ³) usando fuel-oil como combustible		
Contaminante	Capacidad (MW)	
	≤ 1 MW	> 1 MW
CO	100	80

Estándares de emisión de NO _x (en mg/m ³) usando fuel-oil como combustible				
Combustible	Capacidad (MW)			
	≤ 3 MW	> 3 – 10 MW	> 10 – 50 MW	> 50 MW
Fuel-oil superligero	150	150	150	100
Fuel-oil ligero	450	400	350	100
Fuel-oil medio	450	450	350	100
Fuel-oil pesado	450	450	350	100

1.3 Plantas con combustión a gas:

Para plantas que utilizan combustibles gaseosos (gas natural o gas de petróleo licuado), sólo hay estándares de emisión para NO_x y CO.

Estándares de emisión para combustibles gaseosos			
Contaminante	Combustible	Capacidad (MW)	
		≤ 3 MW	> 3 MW
CO (mg/m ³)	Gas natural	80	80
	Gas de petróleo licuado	80	80
NO _x (mg/m ³)	Gas natural	120	100
	Gas de petróleo licuado	160	130

Los estándares de emisión están referidos a gas de escape seco a 0 °C, presión de 1013 kPa y contenido de oxígeno del 3 %. Para elementos de combustión con altas temperaturas de proceso se permiten mayores emisiones de NO_x. Se permite usar gas natural con 200 mg/m³ NO_x y gas de petróleo licuado con un máximo de 260 mg/m³ NO_x.

El requisito de medición continua de los distintos contaminantes depende del tipo de combustible y de la capacidad de la planta.

Umbral por encima de los cuales se requiere medición continua				
Combustible	Polvo	CO	SO ₂	NO _x
Sólido	> 10 MW	> 10 MW	> 30 MW	> 30 MW
Líquido	> 10 MW	> 10 MW	> 50 MW	> 30 MW
Gaseoso	-	> 10 MW	-	> 30 MW

2. Luftreinhaltegesetz and Luftreinhalteverordnung für Kesselanlage (Lev para un Aire Limpio y Orden de Aire Limpio para Calderas de Vapor) (LRG-K and LRV-K)

Existen límites para emisiones de polvo, SO₂, CO y NO_x de calderas de vapor y calderas de recuperación.

Estándares de emisión de polvo (en mg/m³)				
Combustible	Capacidad (MW)			
	< 2 MW	2 – 30 MW	30 – 50 MW	> 50 MW
Combustibles sólidos	150	50		
Combustibles gaseosos	-	5	5	5
Fuel-oil superligero	-	30	30	30
Fuel-oil ligero	-	50	35	35
Fuel-oil medio	-	60	50	35
Fuel-oil pesado	-	60	50	35

Estándares de emisión de SO₂ (en mg/m³)			
Combustible	Capacidad (MW)		
	10 – 50 MW	50 – 300 MW	> 300 MW
Lignito	400	400	400
Otros combustibles sólidos	400	200	200
Combustibles líquidos	1700	350	200

Estándares de emisión de CO (en mg/m³)		
Combustible	Capacidad	
	≤ 1MW	> 1MW
Combustibles sólidos	1000	150
Combustibles líquidos	100	80
Gas de petróleo licuado	100	
Gas natural	80	

Estándares de emisión de NOx (en mg/m³)				
Combustible	Capacidad			
	0.35 – 3 MW	3 – 10 MW	10 – 50 MW	> 50 MW
Combustibles sólidos	400		350	200
Combustibles gaseosos	125	100		
Fuel-oil superligero	150			
Fuel-oil ligero	450	400	350	100
Fuel-oil medio	450		350	100
Fuel-oil pesado	450		350	100

Los estándares de emisión para combustibles sólidos están referidos a un 6 % de oxígeno en el gas de escape. Para combustibles líquidos y gaseosos, están referidos a un 3 % de oxígeno. Todos los valores de emisión están referidos a gas de escape a 0 °C y una presión de 1013 mbar.

C2: Emisiones al agua [Austria UBA, 2000 #97]

Además de la orden general sobre evacuaciones de aguas residuales ('Allgemeine Abwasseremissionsverordnung' BGBl. 1996/186), hay órdenes específicas para plantas que producen LVOC. Los límites de emisión relevantes son:

Estándares de emisión para la producción de hidrocarburos (BGBl. II 1999/7)		
Parámetros generales	Descarga en aguas corrientes	Descarga al sistema de alcantarillado público
Temperatura	30 °C	40 °C
Toxicidad para algas G_A	8	Sin problemas para la planta pública de tratamiento de aguas residuales
Toxicidad para bacterias G_B	4	
Toxicidad para daphnia G_D	4	
Toxicidad para peces G_F	2	
Materia filtrable	30 mg/l	150 mg/l
pH	6,5 – 8,5	6.5 – 10
Parámetros inorgánicos		
Aluminio (calculado como Al)	2 mg/l	Limitado por el estándar de sustancias filtrables
Plomo (calculado como Pb)	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Hierro (calculado como Fe)	3,0 mg/l	Limitado por el estándar de sustancias filtrables
Cobre (calculado como Cu)	0,5 mg/l	0.5 mg/l
Níquel (calculado como Ni)	0,5 mg/l	0.5 mg/l
Mercurio (calculado como Hg)	0,01 mg/l	0.01 mg/l
Zinc (calculado como Zn)	1 mg/l	1 mg/l
Estaño (calculado como Sn)	1 mg/l	1 mg/l
Amonio (calculado como N)	5 mg/l	
Cloro (calculado como Cl)	Limitado por los estándares de toxicidad	
Cianuro (fácil emisión y calculado como CN)	0.1 mg/l	0.5 mg/l
Fluoruro (calculado como F)	30 mg/l	30 mg/l
Nitrógeno combinado total (incluido nitrógeno en amonio, nitritos y nitratos)	40 mg/l	-
Fósforo total (calculado as P)	2 mg/l	-
Sulfato (calculado como SO_4)	-	200 mg/l
Sulfuro (fácil emisión y calculado como S)	0,5 mg/l	1 mg/l
Parámetros orgánicos		
Carbono orgánico total (calculado como C)	25 mg/l	-
DQO (calculada como O_2)	75 mg/l	-
DBO ₅ (calculada como O_2)	20 mg/l	-
AOX (calculado como Cl)	0,5 mg/l	0.5 mg/l
Suma de hidrocarburos	5 mg/l	20 mg/l
POX (calculado como Cl)	0,1 mg/l	0.1 mg/l
Índice fenólico (calculado como fenol)	0,2 mg/l	20 mg/l
Suma de tensioactivos aniónicos y no iónicos	2 mg/l	Sin problemas para la planta pública de tratamiento de aguas residuales
Suma de comp. aromáticos volátiles (BTXE)	0,1 mg/l	1 mg/l

Límites de emisión para la producción de diversas sustancias orgánicas (BGBl. II 1999/7)		
Sustancia	Estándar de emisión	
	mg/l	g/t de capacidad de producción instalada
Etilbenceno, cumeno	1,0	20
Acetaldehído, acetato de vinilo	1,0	30
Cloruro de vinilo	1,0	2
Triclorofenoles (TCP, todos los isómeros)	1,0	20
Triclorobencenos (TCB, todos los isómeros)	0,2	2
Tetraclorometano	1,5	3
Hexaclorobutadieno (HCBd)	1,5	2
1,2 dicloroetano (EDC)	1,0	2
Tricloroetileno (TRI)	1,0	3
Percloroetileno (PER)	1,0	3
Disolventes orgánicos halogenados excepto: 1,2,4, triclorobenceno y puntos 6 – 11	1,0	10

El cumplimiento de los límites de emisión se consigue si cuatro de cinco valores medidos sucesivos son inferiores al límite de emisión, y si los que no lo cumplen no superan el límite de emisión en más del 50%. La mayoría de los parámetros deben determinarse mediante muestras medias diarias homogéneas y proporcionales. La temperatura de los parámetros, la materia filtrable, el valor del pH, cianuros, sulfuros, POX y la suma de compuestos aromáticos volátiles 8BTXE) deben determinarse mediante muestras aleatorias.

También existen órdenes específicas para emisión de aguas residuales de la producción de acetileno, y de melamina / urea.

Estándares de emisión para producción de acetileno a partir de carburo cálcico (BGBl. 1996/670)		
Parámetros generales	Descarga en aguas corrientes	Descarga al sistema de alcantarillado público
Temperatura	35 °C	40 °C
Toxicidad para bacterias G_L	4	Sin problemas para la planta pública de tratamiento de aguas residuales
Toxicidad para peces G_F	2	
Materia filtrable	50 mg/l	
pH	6,5 – 9	6,5 – 10
Parámetros inorgánicos		
Hierro (calculado como Fe)	2 mg/l	Limitado por el estándar de sustancias filtrables
Amonio (calculado como N)	10 mg/l	-
Cianuros (fácil emisión y calculados como CN)	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Total fósforo (calculado como P)	1 mg/l	-
Sulfatos (calculados como SO_4)	-	200 mg/l
Sulfuros (calculados como S)	0,1 mg/l	1 mg/l
Sulfuros (calculados como SO_3)	1 mg/l	10 mg/l
Parámetros orgánicos		
DQO (calculada como O_2)	50 mg/l	-
Suma de hidrocarburos	10 mg/l	20 mg/l
Índice fenólico (calc. como fenol)	0,1 mg/l	10 mg/l

Estándares de emisión de aguas residuales de producción de urea y melamina (BGBl. 1996/669)		
Parámetros generales	Descarga en aguas corrientes	Descarga al sistema de alcantarillado público
Temperatura	30 °C	35 °C
Toxicidad para peces G _F	4	Sin problemas para la planta pública de tratamiento de aguas residuales
Materia filtrable	30 mg/l	
pH	6,5 – 8,5	
Parámetros inorgánicos		
Amonio (calculado como N)	0,5 kg/t	0,5 kg/t
Nitratos (calculados como N)	0,5 kg/t	0,5 kg/t
Nitritos (calculados como N)	0,02 kg/t	0,02 kg/t
Parámetros orgánicos		
DOO (calculada como O ₂)	0,5 kg/t	-

C3: Residuos sólidos [Austria UBA, 2000 #97]

Se han promulgado dos órdenes austriacas para trasponer la Directiva del Consejo 94/67/CE relativa a la combustión de residuos peligrosos. Todos los límites de emisión están referidos a gas de escape seco y contenido de oxígeno del 11 %.

Límites de emisión para la coincineración de residuos peligrosos en plantas de combustión		
Componente	Media semihoraria	Media diaria
Emisiones tipo polvo	10 mg/m ³	10 mg/m ³
Sustancias orgánicas gaseosas y vaporosas (calculadas como carbono orgánico fijo total)	10 mg/m ³	10 mg/m ³
Cloruro de hidrógeno	10 mg/m ³	10 mg/m ³
Fluoruro de hidrógeno	0.7 mg/m ³	0.5 mg/m ³
Dióxido de azufre (calculado como SO ₂)	50 mg/m ³	50 mg/m ³
Oxidos de nitrógeno (NO + NO ₂)(como NO ₂)	400 mg/m ³	200 mg/m ³
V _{gas residual} ≥ 5 000 m ³ /h	300 mg/m ³	200 mg/m ³
V _{gas residual} ≥ 10 000 m ³ /h: plantas nuevas	100 mg/m ³	70 mg/m ³
V _{gas residual} ≥ 10 000 m ³ /h: plantas existentes	150 mg/m ³	150 mg/m ³
Monóxido de carbono	100 mg/m ³	50 mg/m ³
Amoniaco	10 mg/m ³	5 mg/m ³
Cadmio y talio y sus compuestos (como Cd y Tl)	0,05 mg/m ³ ⁽¹⁾	
Mercurio y sus compuestos (calculado como Hg)	0,05 mg/m ³ ⁽¹⁾	
La suma de antimonio, arsénico, plomo, cromo, cobalto, cobre, manganeso, níquel, vanadio, estaño y sus compuestos (calculada como Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	0,5 mg/m ³ ⁽¹⁾	
PCDD/F (como equivalente tóxico de 2,3,7,8 TCDD)	0,1 ng/m ³ ⁽²⁾	
1. Periodo de promedio entre 0,5 y 8 horas		
2. Periodo de promedio entre 6 y 8 horas		

D. Holanda

Política, legislación y reglamentación medioambiental holandesa [Leendertsee, 2001 #158]

D1. Política

La Política Medioambiental holandesa está detallada en el Plan de Política Ambiental Nacional (PPAN) y el Memorando sobre Gestión del Agua (MGA), que son actualizados con regularidad. El PPAN y el MGA establecen los objetivos ambientales a medio y largo plazo y perfilan la política para conseguir estos objetivos.

D2. Legislación marco

Holanda tiene dos leyes marco medioambientales principales, que son la "Ley de Gestión Medioambiental" y la "Ley de Contaminación de Aguas Superficiales". Estas leyes, juntas, proporcionan el marco para la concesión de permisos medioambientales y permiten el ajuste de condiciones particulares en el permiso. Las leyes cumplen con las exigencias de la Directiva de IPPC y la concesión de permisos integrada es garantizada por un procedimiento de concesión de permisos coordinado por las autoridades competentes. Ambas leyes marco gobiernan una serie de Decretos y Reglamentos que establecen requisitos por lo que respecta a actividades potencialmente contaminantes.

D3. Legislación sobre seguridad

La seguridad es un aspecto muy importante para la Industria de Compuestos Orgánicos de Gran Volumen. La principal legislación con respecto a la seguridad es la Directiva Seveso II. La Directiva del Consejo 96/82/CE de 9 de diciembre de 1996 sobre el control de riesgos de accidentes importantes con sustancias peligrosas (Directiva Seveso II) está enfocada a la prevención de accidentes importantes en los que estén implicadas sustancias peligrosas, así como a la limitación de sus consecuencias para el hombre y el medio ambiente, con vistas a asegurar altos niveles de protección a lo largo de la Comunidad en una forma consistente y efectiva.

La directiva es aplicada principalmente en Holanda mediante la ley "Besluit risico's zware ongevallen 1999" (abreviada como BRZO 1999) de 27 de mayo 1999. La Directiva Seveso II obliga a las empresas que exploten instalaciones peligrosas fijas a facilitar a las autoridades competentes información sobre aspectos de seguridad interna y externa. Temas como sistemas de gestión de seguridad de proceso, planificación del uso del suelo, medidas de seguridad, estudios de evaluación de seguridad (Informe de Seguridad), efectos dominó y previsión de desastres son importantes requisitos de información. Además, las autoridades competentes tienen obligación de estudiar y tramitar los informes de seguridad, así como de inspeccionar físicamente las instalaciones peligrosas

El informe sobre Requisitos de Información de la ley BRZO 1999 (CPR 20) tiene por finalidad explicar las reglas establecidas en la ley BRZO 1999 y en sus reglamentos detallados, e indicar cómo deben aplicarse los distintos aspectos. El CPR 20 está destinado tanto para las empresas como para las autoridades involucradas. Hay que destacar que para las autoridades, además del CPR 20, hay también una directriz administrativa de Seveso II (HUBO). La HUBO trata específicamente el enfoque que deben adoptar las autoridades.

La BRZO se basa en diversas leyes. Con el principio de contacto simple se ha integrado la información relativa a la seguridad laboral (Informe sobre Seguridad Laboral, en holandés "AVR"), la seguridad externa y los riesgos medioambientales (Informe de Seguridad Externa, en holandés "EVR") y las disposiciones antiincendios de la empresa (informe relativo al cuerpo de bomberos de la empresa) en una sola obligación de presentación de informe, y la presentación de la información se realiza a través de un solo punto de contacto.

D4. Decretos y reglamentos

Reglamentación sobre emisiones en Holanda (NeR)

Los reglamentos sobre emisiones en Holanda son aplicables a emisiones de proceso a la atmósfera, y proporcionan pautas para las condiciones en permisos ambientales para emisiones a la atmósfera. La reglamentación NeR sigue el mismo concepto básico que la TA-Luft alemana, salvo que la clasificación de algunas sustancias ha sido ajustada a la luz de conclusiones toxicológicas recientes. Además, los estándares de emisión para algunas clases de sustancias han sido ajustados de acuerdo con el conocimiento actual en cuanto a las mejores técnicas disponibles. Por otra parte, desde su publicación en mayo de 1992, los estándares de emisión generales no han sido revisados.

En la NeR se indican los estándares de concentración para distintas sustancias, que constituyen límites superiores para fuentes puntuales primarias, según el flujo de masa. Los "reglamentos especiales" comprenden medidas para limitar las emisiones de descargas secundarias o fuentes difusas. Además, en los "reglamentos especiales" se incluye reglas que se apartan de los "estándares de emisión generales" para ciertas industrias o instalaciones específicas. La clasificación de la NeR se da como ejemplo en el Anexo en la página 392 de este BREF. Los estándares de emisión de la NeR no son legalmente obligatorios, y la NeR no sustituye los acuerdos obligatorios existentes. Sin embargo, si las autoridades que conceden un permiso desean apartarse de la NeR, los motivos para ello deben ser detallados explícitamente en el preámbulo a la licencia.

Para la industria química orgánica de gran volumen, sólo se incluye "Reglamento Especial": "NeR 3.5/29.3a Producción de acrilonitrilo". Cuando no se detallan disposiciones especiales de forma explícita en un reglamento especial, son aplicables las reglas generales de la NeR.

Decreto sobre estándares de emisión para plantas de combustión (BEES)

El Decreto holandés sobre emisiones de plantas de combustión (BEES) es un decreto legalmente obligatorio en el cual se establecen los estándares de emisión para plantas de combustión. El decreto se aplica a emisiones de NO_x, SO₂ y partículas de categorías específicas de plantas de combustión. La Directiva LCP europea (Directiva del Consejo 88/609/CEE de 24 de noviembre de 1988 sobre la limitación de emisiones de determinados contaminantes en el aire de grandes plantas de combustión) se aplica en Holanda a través del BEES. La fecha de la legislación medioambiental, el tipo de planta de combustión y el tipo de combustible son factores decisivos para la aplicación de los estándares de emisión. En la industria química orgánica de gran volumen, el BEES se aplica a casi todas las plantas de combustión y hornos de proceso.

KWS 2000/VOS

En vista del problema de ozono / smog y la necesidad resultante de reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), en 1986 se inició el proyecto "KWS 2000" ("Hidrocarburos 2000") en los Países Bajos. El proyecto KWS se centra exclusivamente en la reducción de emisiones de COV de la industria, empresas pequeñas y medias, y hogares. No se presta atención al compuesto potenciador del smog NO_x, ya que este compuesto se trata ya en la política sobre acidificación. Dentro del proyecto, se formulan medidas y objetivos de reducción global para distintas ramas. Pueden distinguirse medidas de tres tipos: medidas ciertas, medidas condicionales y medidas inciertas. La aplicación de medidas se establece en el permiso medioambiental de una empresa y/o mediante acuerdos mutuos entre sectores industriales y autoridades. El proyecto tiene la posibilidad de estimular nuevos desarrollos con subvenciones. Para la industria química orgánica de gran volumen, se han formulado medidas específicas para emisiones de fuentes puntuales de COV, para tanques de almacenaje y para emisiones fugitivas. El proyecto fue finalizado con éxito a finales de 2000, y las autoridades holandesas preparan actualmente un nuevo programa ("VOS") con objetivos, prioridades e instrumentos renovados.

D5. Acuerdos voluntarios

Los acuerdos o convenios voluntarios (en holandés: "Convenanten") son declaraciones de intención sobre la aplicación de política ambiental para ciertos sectores industriales. Las declaraciones de intención son acuerdos entre las autoridades y la industria. La participación en un convenio ofrece la ventaja tanto para las autoridades competentes como para las empresas de una vía más transparente, coherente y previsible de mejora e inversiones ambientales. Los convenios se aplican actualmente en tres campos:

- Comportamiento ambiental general en cuanto a contaminantes "tradicionales".
- Eficiencia energética
- Reducción de CO₂

Comportamiento ambiental general en cuanto a contaminantes "tradicionales"

En la declaración de intención de este acuerdo voluntario, las autoridades han preparado un Plan Integral de Objetivos Medioambientales (IETP), basado en el Plan de Política Medioambiental Nacional (NEPP), el Memorando sobre Gestión del Agua, el Plan de Acción del Mar del Norte, el Programa de Acción del Rin, el Memorando sobre la Conservación de Energía y otros planes oficiales en el momento de la firma.

El Plan Integral de Objetivos Medioambientales se ocupa de la contaminación del medio ambiente por los contaminantes "tradicionales" (SO_x , NO_x , COV, metales pesados, PAH, etc.) causada por el sector industrial relevante. El IETP ha sido preparado para los años 1994/1995, 2000 y 2010.

Aparte de la reducción de emisiones a la atmósfera, el agua y el suelo, el IETP también incorpora política en cuanto a conservación de energía, conservación del agua, limpieza del suelo, posibles riesgos, olores molestos, ruido y sistemas de gestión interna. Sin embargo, especialmente para conservación de energía y reducción de CO_2 , se han suscrito dos otros convenios.

Para la "industria química", se firmó una declaración de intención el 2 de abril de 1993. Un factor significativo es la aceptación de que, en vista de la amplia variedad de compañías dispares en la industria química, la contribución de cada empresa individual a la aplicación del IETP en la industria puede variar. La responsabilidad de las compañías individuales para contribuir a la aplicación del IETP en la industria requiere que estas empresas adopten una postura activa. La contribución de una empresa será definida en los Planes Medioambientales de la Empresa (BMP), que son preparados por cada empresa. Estos BMP son renovados cada cuatro años y deben ser acordados con las autoridades que conceden los permisos.

Eficiencia energética: Acuerdos a largo plazo sobre eficiencia energética

En Holanda se han suscrito "Acuerdos a Largo Plazo sobre Eficiencia Energética (MJA)" entre el Ministerio de Asuntos Económicos y organizaciones representativas de muchos sectores industriales. El aspecto más importante de los MJA es su valor objetivo para la mejora de la eficiencia energética en el sector industrial relevante dentro de un cierto marco de tiempo. Para la elaboración de los MJA, se realizan acuerdos bilaterales entre las empresas individuales y la agencia de facilitación, que es NOVEM. Para la industria química, se suscribió un MJA fue el 24 de noviembre de 1993 y la mejora acordada de la eficiencia energética era del 20 % para el periodo 1989-2000. El objetivo ha sido conseguido por el sector y en la actualidad se está preparando una segunda ronda de MJA, aunque la mayor parte de las compañías de LVOC se unan probablemente al convenio de "valores de referencia" (ver el siguiente apartado).

Reducción de CO_2 : Convenio de valores de referencia

A la luz de los acuerdos Kyoto, Holanda que reducir la emisión de CO_2 . La mejora de la eficiencia energética es una de las medidas más importantes para reducir las emisiones de CO_2 . El convenio de Valores de Referencia es un acuerdo entre las autoridades holandesas y la industria holandesa intensiva en energía. La industria acuerda situarse en la vanguardia mundial en eficiencia energética, y las autoridades se abstendrán entonces de aplicar medidas adicionales de reducción de CO_2 . El acuerdo está abierto a todas las empresas con un consumo de energía de 0,5 PJ por año o más.

El acuerdo de principio fue suscrito el 6 de julio de 1999 entre las organizaciones industriales y las autoridades. Ahora que el acuerdo de principio ha sido firmado, el acuerdo está abierto a empresas individuales que deseen incorporarse al convenio. Para aquellas empresas que deseen incorporarse o que tengan un consumo de energía de $<0,5$ PJ por año, se seguirá la ruta "tradicional" de los MJA (ver arriba).

E. Suecia

1. No hay ninguna pauta general para el establecimiento de valores límite. El oficial técnico de la autoridad medioambiental debe tener un buen conocimiento de las tecnologías usadas y disponibles, o acceso a tal conocimiento, así como del impacto en el medio ambiente y qué puede hacerse para contrarrestar tal impacto. Estos oficiales entregan informes al tribunal acerca de lo que es una influencia aceptable en el medio ambiente y como debería controlarse esta influencia.

El permiso en sí es concedido por un Tribunal Medioambiental en caso de industrias de proceso principales. El fallo está basado en la información y consejo dado por las autoridades nacionales, regionales y locales, así como por la misma empresa.

2. La situación legal sueca está detallada en el Código Medioambiental. Cada instalación es evaluada por separado, y los requisitos respecto al tratamiento de aguas y gases se establecen individualmente considerando la situación del medio receptor, etc. En el Código, esto se formula como una serie de principios:

- El principio de carga probatoria: Las empresas deben demostrar que sus operaciones se realizan de un modo medioambientalmente aceptable. La carga probatoria corresponde siempre a la empresa.
- El requisito de conocimiento: Las personas que realizan una actividad deben poseer el conocimiento necesario en función de la naturaleza y el ámbito de la actividad. El objetivo de la disposición es asegurar que las empresas adquieran la experiencia necesaria antes de iniciar las operaciones, evitando así daños y perjuicios.
- El principio de precaución: El mero riesgo de daño o perjuicio implica una obligación de adoptar las medidas necesarias para combatir o prevenir los efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente.
- Uso de la mejor tecnología posible: Se aplica a la tecnología usada para la operación en sí misma y para la construcción, operación y desmantelamiento de la planta. Una condición esencial consiste en que debe ser factible en términos industriales y económicos en el sector en cuestión.
- El principio de que quien contamina paga: La empresa debe pagar las medidas preventivas o correctivas que se requieran.
- Los principios de gestión de recursos y ciclo ecológico: Las operaciones deben realizarse de modo que se asegure el uso eficiente de materias primas y energía y la minimización de consumos y residuos.
- El principio de razonabilidad: Todas las reglas deben ser aplicadas considerando los beneficios y costes. Es la empresa la que, de acuerdo con el principio de carga probatoria, debe demostrar que el coste de una medida protectora no está justificado desde un punto de vista medioambiental o que representa una carga irrazonable.

Por ello, en el proceso de obtención de permisos, la empresa tendrá que demostrar qué técnicas de tratamiento son válidas, y sugerir si se requieren una o varias de ellas para tratar las aguas y gases residuales (etc.) en la forma requerida. Las tecnologías elegidas y las condiciones establecidas dependerán de las MTD en la medida en que se hallen disponibles para la industria química, tecnologías probadas en producciones similares en otros lugares, etc. Es posible una variedad de soluciones y condiciones según el lugar, la tecnología de proceso, etc.

ANEXO II: PERDIDAS POR FUGAS

[InfoMil, 2000 #83]

Las pérdidas por fugas son a menudo difíciles de determinar, ya que hay muchas fuentes potenciales y dependen mucho del mantenimiento de la instalación. Algunas causas importantes de pérdidas por fugas son: mal acoplamiento de elementos de sellado internos o externos; fallos de instalación o construcción; desgaste; fallos del equipo; contaminación del elemento de sellado; y condiciones de proceso incorrectas. Las pérdidas por fugas son generalmente más altas en equipos dinámicos (comparadas con equipos estáticos) y en equipos más antiguos. A continuación se consideran las principales fuentes potenciales, y las posibles técnicas de reducción:

Fuentes

Bridas: Las bridas individuales generalmente no tienen pérdidas por fugas muy grandes, pero, dado que las plantas utilizan tantas bridas, pueden tener una contribución importante en el total de pérdidas por fugas. Las medidas preventivas, entre ellas el mantenimiento regular (ej. apriete controlado de la brida), son muy importantes. También es necesario el control regular y la sustitución de las juntas, sobre todo para las juntas expuestas a fluctuaciones de temperaturas o vibraciones, ya que envejecen rápidamente. Cuando no es necesaria una unión desprendible, las bridas pueden ser sustituidas por tuberías de acero inoxidable soldadas. Cuando la soldadura no sea posible, las juntas de fibra pueden ser sustituidas por juntas de otros materiales (ej. PTFE, grafito).

Válvulas: Las válvulas, y sobre todo las válvulas de control, son una fuente importante de pérdidas por fugas, y pueden representar el 75 % de las pérdidas por fugas en una planta. La posibilidad de fuga depende de la clase de válvula. Las válvulas de diafragma, las válvulas de bola y las válvulas selladas por fuelle tienen menos pérdidas por fugas que las válvulas convencionales. La empaquetadura tiene una influencia importante en las pérdidas por fugas de la válvula, sobre todo en válvulas de disco. Las juntas de fibra pueden ser sustituidas por juntas de otros materiales (ej. PTFE, grafito).

Válvulas de seguridad: Las válvulas de seguridad pueden ser responsables del 10 % de las pérdidas por fugas de una planta. Las pérdidas son más altas cuando las válvulas de seguridad están expuestas a fluctuaciones de presión, y cuando se ha activado una válvula de seguridad. Por lo tanto, las válvulas de seguridad deberían ser comprobadas después de una situación de emergencia. Las pérdidas por fugas a través de válvulas de seguridad pueden reducirse mediante la instalación de discos de ruptura antes de la válvula de seguridad, con el fin de amortiguar pequeñas fluctuaciones de presión. Sin embargo, estas fluctuaciones pueden contaminar la válvula, haciendo que el cierre completo sea imposible. Una medida adicional es conectar las válvulas de seguridad a un sistema de antorcha central u otro tipo de sistema de recogida específico (ej. unidad de recuperación / destrucción de vapores).

Bombas: Las bombas tienen pérdidas por fugas elevadas, en comparación con otros equipos, pero debido a su número relativamente bajo en una planta, la contribución total de las bombas es relativamente pequeña. Como hay pocas bombas, es relativamente fácil encontrar y reparar las bombas con fugas. Las pérdidas por fugas en bombas ocurren principalmente en la salida del eje giratorio del cuerpo. En general, los prensaestopas en bombas de desplazamiento positivo tienen más pérdidas que los sellos mecánicos de bombas centrífugas, y, cuando sea posible, los prensaestopas deberían ser sustituidos por sellos mecánicos. Se obtienen resultados aún mejores con un sello mecánico doble (un líquido de barrera entre los dos sellos mecánicos que previene casi completamente las pérdidas por fugas). La contaminación del líquido de barrera reducirá el efecto del sello, por lo que hay que comprobar con regularidad la contaminación del líquido. Las pérdidas por fugas también se reducen sustituyendo las bombas convencionales por bombas electromagnéticas o bombas con acoplamiento cerrado. Estas bombas tienen una construcción completamente cerrada que evita casi por completo las pérdidas por fugas. Sin embargo, las bombas electromagnéticas sólo tienen una potencia limitada y son muy sensibles a partículas en el medio, y las bombas con acoplamiento cerrado no deben usarse para materiales tóxicos debido a fugas potencialmente severas durante fallos.

Compresores: Los compresores suelen tener pérdidas por fugas elevadas, y es indispensable su control y mantenimiento regular. Puede conseguirse una reducción de las pérdidas por fugas sustituyendo los prensaestopas por sellos mecánicos. Alternativamente, las pérdidas por fugas pueden eliminarse por aspiración y devolverse al sistema o quemarse en antorcha.

Líneas abiertas: Las emisiones de líneas con extremos abiertos pueden ser controladas correctamente instalando una tapa, un tapón o una segunda válvula en el extremo abierto. Si se instala una segunda válvula, la válvula corriente arriba debe siempre cerrarse primero después del uso de las válvulas, para impedir que queden atrapados líquidos entre las válvulas.

Puntos de muestreo: Las emisiones de los puntos de muestreo pueden reducirse usando un sistema de muestreo de circuito cerrado o recogiendo el líquido de proceso purgado y transfiriéndolo a un dispositivo de control o devolviéndolo al proceso.

Determinación de las pérdidas por fugas

Una reducción estructural de las pérdidas por fugas sólo es posible si se tiene una buena comprensión de las pérdidas por fugas. Hay varios métodos para determinar las pérdidas por fugas. El modo más simple de estimar las pérdidas por fugas es multiplicando el número de cada tipo de equipo por un factor de emisión para ese tipo de equipo. Este método puede ser aplicado para obtener una estimación general de las emisiones sin medidas. Los factores de emisión no pretenden dar una medida exacta de un solo elemento del equipo, y no reflejan las condiciones específicas de las unidades de proceso.

Muchas empresas determinan sus pérdidas por fugas mediante cálculos o estimaciones basadas en mediciones, pero es difícil medir todas las posibles fuentes en una planta grande (posiblemente decenas de miles), y no todas las fuentes son accesibles. En la mayor parte de casos, una muestra representativa de fuentes bastará para estimar o calcular las pérdidas por fugas de la planta. El número de muestras depende de la clase de productos químicos de la planta y del tipo de equipo (las fuentes). La tabla inferior ofrece una posible estrategia de muestreo (las cifras indican el porcentaje de fuentes que deberían medirse para tener una buena idea de las pérdidas por fugas). La subdivisión de los compuestos químicos está basada en su clasificación en la Reglamentación sobre emisiones en Holanda (NeR).

Posible fuente	Clase NeR		
	Carcinógenos sin valores umbral (C.1-C.2-C.3)	Sustancias orgánicas	
		O1	O2-O3
Válvulas	100 %	50 %	20 %
Bombas	100 %	100 %	100 %
Equipo de mezcla	100 %	100 %	100 %
Compresores	100 %	100 %	100 %
Válvulas seguridad	100 %	100 %	100 %
Bridas	100 %	50 %	5 %
Líneas abiertas	100 %	80 %	80 %
Puntos de muestreo	100 %	50 %	50 %

Posible estrategia de muestreo para determinar mediciones de referencia

Pueden usarse diversos métodos para hacer una estimación o cálculo de las pérdidas totales por fugas:

1. **Método de rango de selección:** Este método se conocía anteriormente como el método de "fuga – no fuga", y distingue entre fuentes con fugas (emisiones >10000 ppm) y fuentes sin fugas (emisión <10000 ppm). Se aplican factores de emisión distintos a las fuentes con fugas / sin fugas, y según la naturaleza del compuesto químico (gas, líquido ligero o pesado). La emisión de un tipo determinado de equipo se determina multiplicando el número de cada tipo de equipo por su factor de emisión.
2. **Método estratificado de la EPA:** Este método refina el método de rango de selección. Los factores de emisión se refinan dividiendo las mediciones en categorías (ej. <1000 ppm, 1000 - 10000 ppm, y >10000 ppm).
3. **Método de correlación de la EPA:** Este método ofrece un refinamiento adicional en la estimación de las fugas de equipos proporcionando una ecuación para predecir el índice de emisión (en masa) en función del valor de selección de un determinado tipo de equipo.
4. **Método de correlación específico de la unidad:** Es similar al método de correlación de la EPA, pero debe obtenerse el valor de selección específico de la unidad del equipo de proceso.

En Holanda, el método estratificado de la EPA se utiliza ampliamente para obtener una indicación de las pérdidas globales por fugas. Un elemento de equipo que emite una sustancia de la clase NeR C.2, C.2 o C.3 se considera que presenta fugas cuando el valor medido supera 500 ppm, y la finalidad es minimizar las emisiones de estos compuestos. Los equipos que emiten otras sustancias se considera que tienen fugas cuando el valor medido es superior a 1000 ppm. Una vez las pérdidas por fugas han sido localizadas y cuantificadas, es posible reducir las pérdidas mediante un programa de control específico para la planta. Este programa de control consiste en medidas organizativas y técnicas, divididas en tres fases:

1. Mantenimiento "reactivo" con mediciones de control: Basándose en las mediciones y cálculos, el equipo con "fugas" debe ser reparado. Además, es indispensable una estrategia con medidas (adicionales) de control. Estas medidas adicionales deben cubrir las fuentes reparadas, las fuentes "sin fugas" y los equipos que no han sido medidos anteriormente. Con esta estrategia, se obtiene información sobre la reducción de emisiones, y se detectan y reparan nuevas fugas. A la larga, se medirán todas las fuentes accesibles.
2. Mantenimiento "preventivo" con mediciones de control: En esta fase, se presta especial atención al mantenimiento regular de las pérdidas con fugas. Al inicio, la fase 1 y la fase 2 están "mezcladas": todas las fuentes accesibles deben ser medidas y, si es necesario, reparadas. Más adelante en la fase 2, bastará con el muestreo de fuentes. No obstante, se aconseja muestrear al menos el tipo de fuentes con un elevado "porcentaje de fuga" durante las mediciones de referencia. La dirección de la empresa debe iniciar este mantenimiento "preventivo", y en la mayoría de los casos puede ser práctico nombrar un coordinador. Si las pérdidas por fugas aumentan de nuevo, este coordinador puede ajustar la estrategia de mantenimiento. Además, la dirección debe asignar tiempo y recursos para posibilitar este método de mantenimiento.
3. Amplias medidas "preventivas" con mediciones de control: La tercera fase es básicamente similar a la segunda. Las mediciones de control aseguran pérdidas por fugas relativamente bajas; de lo contrario, el coordinador puede ajustar la estrategia de mantenimiento. Sin embargo, en esta tercera fase, las mejoras técnicas permiten una ulterior reducción de las pérdidas por fugas. Por ejemplo, puede comprarse equipo más adecuado cuando se sustituye equipo antiguo, o las experiencias de la empresa pueden utilizarse para diseñar nuevas instalaciones. En esta fase, el compromiso y la alerta de todos los empleados es importante. La compra de equipos distintos u otras mejoras técnicas puede ser más cara. Por el contrario, estas mejoras técnicas reducirán los costes de mantenimiento y reparación.

ANEXO III: SISTEMAS DE ANTORCHA

[InfoMil, 2000 #83]

Los sistemas de antorcha son esencialmente sistemas de seguridad, utilizados para la liberación segura de gases y vapores combustibles. Las emisiones pueden producirse por varios motivos; por ejemplo: por una parada de emergencia, por el alivio de un exceso de presión causado por perturbaciones en el proceso (válvula de alivio de presión abierta), por ventilaciones del equipo (arranque, parada), o porque la calidad de los productos gaseosos no cumple las especificaciones (fallo de proceso). Las antorchas también pueden ser una técnica eficaz para el tratamiento de ventilaciones pequeñas y/o discontinuas de COV..

Las fuentes potenciales (válvulas de alivio de presión, válvulas de seguridad y ventilaciones de proceso) están conectadas con un sistema colector. Por motivos de seguridad, no se permiten válvulas u obturadores mecánicos en el sistema, por lo que el sistema colector está en conexión abierta con la punta de la antorcha. Se requiere una corriente continua de gas de purga (nitrógeno o combustible) para mantener el sistema de gas de antorcha en sobrepresión a fin de evitar la entrada de aire, que puede crear una mezcla explosiva. El sistema colector está también equipado con un tambor extractor, para separar el líquido de los vapores y gases.

El sistema de antorcha debe ser capaz de manejar una gran variedad de caudales y composiciones variables de alimentaciones. En el funcionamiento regular, sólo los gases de fugas entran en el sistema de antorcha, pero el sistema también debe ser capaz de manejar los picos de carga que se producen durante emergencias.

El sistema de antorcha consiste en uno (o más) quemadores, un sistema de ignición piloto, y, en algunos casos, inyectores de vapor. El sistema de ignición del gas de antorcha elimina la necesidad de combustión continua. El diseño de los quemadores debe crear una buena mezcla de los combustibles con el aire para asegurar la combustión completa y una baja formación de hollín y otros productos de combustión incompleta (COV, CO, trazas de los componentes originales).

Hay básicamente dos tipos de antorchas: antorchas elevadas y antorchas de suelo. Generalmente, las antorchas elevadas están diseñadas para capacidades grandes (cientos de toneladas por hora). La altura de la antorcha varía entre 20 m y 120 m, según la radiación de calor al suelo y la concentración de emisiones calculada de una liberación de gas sin combustionar. La radiación de calor generalmente limita la capacidad de la antorcha. La ventaja principal de la llamada elevada es el manejo seguro y rápido de cantidades grandes de gases combustibles. Son desventajas importantes las molestias por luz y ruido en los alrededores de la planta.

Las antorchas de suelo están diseñadas para capacidades mucho más pequeñas (decenas de toneladas por hora) que las antorchas elevadas, y generalmente se encarga de la "carga básica" de gases combustibles que es generada por fuentes puntuales conectadas al sistema de antorcha durante el funcionamiento normal. Esto incluye principalmente fugas de válvulas de seguridad y a veces también el arranque y la parada de secciones de la planta. El gran diámetro de la antorcha de suelo permite más quemadores. Así, la antorcha de suelo puede ajustarse a cantidades variables de gas de antorcha ajustando el número de quemadores operativos. Esto mejora las condiciones de combustión y produce una mayor eficacia de combustión. Generalmente, la ventaja más importante de las antorchas de suelo en comparación con las antorchas elevadas es la menor visibilidad de la llama. La fuga potencial de gases en caso de antorchas de suelo que funcionen mal, y los correspondientes riesgos para la salud y la seguridad, requieren una monitorización y control más estrictos. Por este motivo, los gases tóxicos nunca son combustionados en antorchas de suelo.

Muchos complejos de producción de LVOC utilizan un sistema de antorcha integrado que consiste en una antorcha de suelo (con un diseño de quemador óptimo para caudales de gas durante funcionamiento regular), y una antorcha elevada (para grandes caudales de gas de antorcha durante emergencias y perturbaciones en el proceso). Algunos complejos de LVOC pueden no utilizar antorchas de suelo si utilizan la carga básica de gases combustibles como combustible o utilizan sistemas de recuperación / destrucción de vapores.

Aspectos medioambientales

El impacto ambiental de las antorchas depende, en gran medida, en la eficacia de combustión. En condiciones óptimas, puede conseguirse una eficacia de combustión de > 99 % tanto en antorchas elevadas como en antorchas de suelo, y las emisiones consistirán en gases de combustión (principalmente

CO₂, agua y NO_x térmico) y, según la composición de los gases de alimentación, SO₂ y "NO_x de combustible".

Sin embargo, las condiciones son no siempre óptimas. Son problemas conocidos la mala mezcla del combustible y el aire de combustión, los vientos fuertes, el valor bajo calorífico de los gases de alimentación y un bajo rendimiento de los gases de alimentación. En tales circunstancias la eficacia de combustión puede caer considerablemente, y pueden emitirse productos de combustión incompleta (hollín, CO, COV y el compuesto combustionado en antorcha).

Medio	Posibles efectos / emisiones de antorchas
Atmósfera	- Emisiones relacionadas con combustión (CO₂, H₂O, NO_x, C_xH_y, CO, hollín) - Emisiones relacionadas con el "combustible" (ej. SO₂, NO_x de combustible, trazas del "combustible")
Agua	Condensados acuosos del tambor de extracción
Residuos	Condensados de subproductos del tambor de extracción
Otros	- Molestias de luz de antorchas elevadas - Molestias de ruido de antorchas elevadas - Molestias de olores causadas por una mala combustión en la antorcha (principalmente antorchas de suelo)

Es útil hacer una distinción entre operación normal y operación durante emergencias. Las empresas que tienen un sistema de antorcha integrado tienden a usar la antorcha elevada sólo para emergencias, y en tales casos se combustionan grandes cantidades de gases de proceso no diluidos. La eficacia de combustión de las antorchas elevadas puede ser muy alta (> 99 %), pero son parámetros importantes la mezcla de combustible y aire, la velocidad del viento y el caudal de gas. Especialmente al quemar hidrocarburos "muy pesados", es necesario aplicar inyección de vapor para conseguir una combustión completa. La inyección de vapor tiene varias finalidades. En primer lugar, mejora la mezcla de combustible y aire (y con ello la eficacia de combustión) creando turbulencias. En segundo lugar, protege la punta de la antorcha manteniendo la llama lejos del metal. En tercer lugar, el vapor reduce las emisiones de hollín, ya que reacciona con partículas de carbón sólidas ("hollín") para formar CO, que es oxidado luego a CO₂. Y por último, la inyección de vapor probablemente también reduce la formación de NO_x térmico. Cuando se queman en antorcha hidrógeno o hidrocarburos muy "ligeros", la inyección de vapor no suele aplicarse, ya que la mezcla aire-combustible suele ser buena y la formación de hollín improbable.

Las condiciones de combustión en antorchas elevadas son más difíciles de controlar en comparación con las antorchas de suelo. Para mezclas ricas con un caudal suficiente, la eficacia de combustión será generalmente alta. Sin embargo, para mezclas más pobres con un caudal bajo, la eficacia de la antorcha elevada caerá considerablemente. Tales condiciones ocurren durante la operación regular de la planta. Las molestias visuales y el ruido de las antorchas elevadas no deberían subestimarse, por lo que las antorchas elevadas deberían usarse predominantemente durante emergencias. Durante la operación normal, hay instrumentos más eficientes y flexibles para reutilizar o destruir la carga básica de gases no deseados (ej. reutilización como combustible, destrucción en antorcha de suelo o unidad de destrucción de vapores).

Muchas empresas hacen funcionar una antorcha de suelo que maneja la "carga básica" de gases de antorcha, aunque la "carga básica" es raramente un caudal continuo bien definido. Es el resultado de todas las fuentes individuales relacionadas con el sistema de antorcha e incluye gases de equipos con fugas, gases de ventilación / enjuague del equipo y, lo que es importante, el gas inerte usado para purgar el sistema de gas de antorcha. Si la cantidad de gas de purga es relativamente alta, el valor calorífico del gas de antorcha cae a valores críticos. Tanto la irregularidad como el bajo valor calorífico de los gases pueden hacer que la antorcha de suelo funcione con eficacias inferiores (a veces por debajo del 70 %). Existe la concepción errónea de que las antorchas de suelo siempre tienen un mejor comportamiento que las antorchas elevadas. De hecho, las antorchas de suelo pueden funcionar mal debido a la mala calidad del combustible y el tiempo de operación total más largo. Las emisiones de hidrocarburos no combustionados pueden dar lugar a problemas de olor y hasta crear problemas de salud y seguridad.

Aspecto	Antorchas elevadas	Antorchas de suelo
Capacidad	Hasta cientos de toneladas por hora	Hasta decenas de toneladas por hora
Ventajas	Emisión rápida y segura de grandes cantidades de gases. Bajas concentraciones de emisión en caso de mal funcionamiento de la antorcha.	Menor visibilidad de la llama. Menos ruido. Mejor combustión (menos hollín). Ignición más fiable (menos afectada por el viento). Mas flexible a variaciones del caudal de gas en el rango inferior
Eficacia para COV	>98 % en condiciones óptimas. 0 - 98 % en condiciones subóptimas.	>99 % en condiciones óptimas. 0 - 99 % en condiciones subóptimas.
Desventajas	Molestias de luz. Molestias de ruido. Dificultades para manejar caudales bajos.	Capacidad limitada. Mayores riesgos de seguridad en caso de fallo. Eficacia potencialmente reducida debido a la mala calidad frecuente del combustible.

Comparación de antorchas elevadas y de suelo

Técnicas disponibles para la prevención de emisiones

La primera prioridad es evitar la generación de gases de antorcha. Esto puede hacerse mediante el diseño de la planta y el control del proceso de producción (ej. prevención de fallos, puesta a punto del proceso, prevención de fugas). El grado en el cual puede conseguirse varía de una planta a otra, y no hay ninguna regla general. La segunda prioridad es reutilizar la "carga básica" de gases en los "sistemas de recuperación de gas de antorcha" (aunque esto no sea posible en caso de emergencias cuando es necesario un desecho rápido y seguro). Si la calidad de los gases de antorcha es buena o no es crítica para el proceso, los gases pueden ser reciclados en el proceso. Si la calidad del gas antorcha es menor o crítica para el proceso, los gases podrían ser utilizados en otros procesos o usados como combustible en el sistema de combustible de la planta. Estas opciones de reutilización son por lo general también muy atractivas de un punto de vista económico.

Para gases tóxicos el uso de un incinerador específico podría ser la mejor opción si la reutilización no es posible. El incinerador asegura una combustión apropiada y permite la recuperación y el tratamiento adicional si es necesario.

Los gases de antorcha de "carga básica" restantes deben ser enviados a la antorcha (por lo general una antorcha de suelo) y quemados con la máxima eficacia posible. Esto se ve asistido por un gas de alimentación de alto valor calorífico y una buena mezcla de aire / combustible. Irónicamente, la calidad de los gases de antorcha es por lo general peor cuando se aplican las opciones de prevención y reutilización.

Para una combustión estable, el valor calorífico del gas de antorcha debería estar por encima de 8300 KJ/m³. Un valor calorífico bajo es por lo general causado por el elevado porcentaje relativo de gas de purga (normalmente N₂). Hay generalmente dos opciones para tratar abordar este tema. El método más fácil es purgar (parcialmente) con un gas combustible (ej. gas natural). El segundo método es reducir la cantidad de gas de purga. Sin embargo, esto sólo puede hacerse si se toman medidas para mantener la sobrepresión ligera necesaria en el sistema de antorcha. Las posibles medidas son sellos de agua, sellos líquidos y sellos moleculares.

ANEXO IV: INCINERADORES

[InfoMil, 2000 #83]

La incineración, u oxidación térmica, es el proceso de oxidar materiales combustibles elevando la temperatura del material por encima de su punto de ignición espontánea en la presencia de oxígeno, y manteniéndolo a temperatura alta durante el tiempo suficiente para completar la combustión. El tiempo de residencia, la temperatura, la turbulencia (para una buena mezcla) y la disponibilidad de oxígeno son todos factores que afectan la velocidad y la eficacia del proceso de combustión.

Los incineradores se utilizan principalmente para reducir emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) y/o compuestos tóxicos, y son una tecnología probada con eficacias de más del 99 %. En algunos casos, los incineradores se utilizan para reducir olores o emisiones de partículas con hollín. También pueden usarse para controlar los compuestos orgánicos halogenados o de azufre, pero la formación de ácidos muy corrosivos (ej. cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, dióxido de azufre) requiere precauciones suplementarias y tratamiento de los gases. Estos gases ácidos pueden eliminarse lavando bien con un líquido de lavado cáustico o agua, pero esto produce la generación de agua residual que requiere tratamiento. En algunos casos pueden recuperarse componentes valiosos (como HCl) de los gases residuales.

Emisiones potenciales a la atmósfera, el agua y residuos de los incineradores	
Medio	Posible efecto / emisión
Atmósfera	• Emisiones relacionada con la combustión (CO₂, H₂O, NO_x, C_xH_y, CO, hollín) • Emisiones relacionadas con el "combustible" (ej. HCl, HF, HBr, SO₂, NO_x de combustible, metales, posibles dioxinas y trazas del compuesto "combustible")
Agua	• Sólo se generan emisiones de aguas residuales si se aplica lavado húmedo de gases residuales. Las descargas potenciales dependen de la composición de los gases incinerados.
Residuos	• Si el "combustible" tiene un contenido de ceniza (ej. metales, sales), se genera un residuo • Si se aplica limpieza seca o lavado químico de gases residuales, se genera un residuo
Otros	• Se consume energía para mantener el proceso de combustión en marcha

Se hace una distinción entre incineradores térmicos e incineradores catalíticos. El corazón de un incinerador térmico es una llama estabilizada por inyector mantenida por una combinación de combustible auxiliar, compuestos de gas residual y aire suplementario cuando es necesario. Al pasar por la llama, el gas residual se calienta desde su temperatura de admisión a su temperatura de ignición. La temperatura de ignición varía para distintos compuestos y por lo general se determina empíricamente. La incineración ocurre típicamente a una temperatura de 700 - 1000 ° C. Cuanto más corto es el tiempo de residencia, más alta debe ser la temperatura de reactor.

Los incineradores catalíticos funcionan de manera muy similar a los incineradores térmicos, con la diferencia principal de que el gas, después de pasar por la zona de llama, pasa por un lecho catalítico. El catalizador tiene el efecto de aumentar la velocidad de la reacción de oxidación, permitiendo la conversión a temperaturas de reacción inferiores que en unidades de incineración térmica (300 - 500 ° C). Entre los catalizadores utilizados normalmente para la incineración de COV se incluyen platino y paladio. Otras formulaciones incluyen óxidos metálicos, que se utilizan para corrientes de gas que contienen compuestos clorados.

Tanto los incineradores térmicos como catalíticos tienen ciertas ventajas y desventajas. Los incineradores térmicos son a menudo la mejor opción cuando se requieren altas eficacias y el gas residual está por encima del 20 % del Límite de Explosión Inferior (LEL). Por otra parte, los costes operativos de los incinerador térmicos son relativamente altos debido a los costes suplementarios de combustible. Los incineradores térmicos no son generalmente rentables para corrientes de vapores orgánicos de baja concentración y elevado caudal. Además, los incineradores térmicos no son muy adecuados para corrientes con un caudal muy variable debido al tiempo de residencia reducido y una mala mezcla durante condiciones de caudales elevados, lo que hace que la combustión no sea tan completa. Esto hace que la temperatura de la cámara de combustión descienda, reduciendo la eficacia de destrucción.

Los incineradores catalíticos requieren menos combustible y funcionan a temperaturas inferiores (300 - 500 °C). Los peligros de incendio y los problemas de flashback o flujo inverso se reducen y se requiere un menor volumen / tamaño. Los incineradores catalíticos también tienen desventajas: los costes iniciales son relativamente altos, es posible el envenenamiento del catalizador, muchas veces hay que quitar primero el polvo, y es posible que haya que desechar el catalizador consumido que no pueda ser regenerado.

El gas residual que sale del incinerador tiene una temperatura relativamente alta (300 – 1000 °C), lo que posibilita la recuperación de energía. Tanto los incineradores térmicos como catalíticos están disponibles en una variante recuperativa y en una variante regenerativa. Los incineradores recuperativos tienen intercambiadores de calor situados en las corrientes de gas de salida caliente. El gas residual "frío" sin tratar es precalentado con los gases de combustión calientes que salen del incinerador. Los incineradores recuperativos recuperan aproximadamente el 70 % del calor residual de los gases de escape, lo que comporta un ahorro de energía significativo.

Los incineradores regenerativos utilizan un medio de alta densidad como lechos con relleno refractario en ciclos alternantes de calentamiento y enfriamiento. El lecho relleno todavía caliente de un ciclo anterior precalienta la corriente de gas residual entrante. Los gases de combustión calientes de la cámara de combustión son dirigidos a otro lecho relleno. Este lecho absorbe el calor de los gases de combustión. Cuando el lecho relleno que precalienta los gases residuales entrantes se ha enfriado demasiado, se invierte el flujo de gases y se inicia de nuevo el ciclo.

Una variante distinta consiste en un lecho relleno cerámico, en medio del cual tiene lugar una oxidación térmica. Las válvulas invierten regularmente la entrada y la salida, por lo que la dirección de flujo se invierte y la "zona caliente" permanece en medio del lecho. Un incinerador térmico regenerativo recupera un 85 - 95 % de la energía y tiene una mejor eficacia de destrucción que un incinerador recuperativo, debido a una mejor resistencia al calor. Además, los problemas con compuestos clorados son menores y generalmente las emisiones de NOx son menores que en la oxidación térmica (excepto cuando las temperaturas operativas están por encima de unos 760 °C). Los costes iniciales son altos, sin embargo, y la instalación es compleja y cara. La instalación es grande y las partes móviles requieren un mantenimiento elevado.

Un incinerador catalítico regenerativo funciona de la misma manera que un incinerador térmico regenerativo; sin embargo, utiliza un material catalizador (un metal precioso, como platino o paladio) en lugar de material cerámico en el lecho relleno. En comparación con un incinerador térmico regenerativo, un incinerador catalítico regenerativo requiere menos combustible y tiene menores emisiones de NOx. Además, el catalizador también destruye el CO en la corriente de gas residual. Por otra parte, tiene las mismas desventajas que un incinerador térmico regenerativo, ya que es posible el envenenamiento del catalizador, y muchas veces hay que quitar primero las partículas (para evitar el envenenamiento del catalizador). El catalizador consumido que no puede ser regenerado puede requerir desecho.

Debe prestarse especial atención a la formación potencial de dibenzodioxinas y furanos policlorados (PCDD/PCDF) en incineradores que manejan compuestos orgánicos clorados. Especialmente puede producirse síntesis de novo durante el enfriamiento lento de gases residuales que todavía contienen compuestos orgánicos y compuestos clorados. A fin de evitar la producción de dioxinas, deben escogerse condiciones que eviten la síntesis de novo. Algunas reglas básicas son un tiempo de residencia de > 1,5 segundos a una temperatura de > 850 °C y un contenido de oxígeno de > 3 % en la cámara de combustión. Además, es esencial un enfriamiento rápido (instantáneo) de los gases residuales después del incinerador. Con estos medios normalmente es posible mantener las emisiones de dioxinas y furanos a un nivel de <0,1 ng I-TEQ/Nm³.

ANEXO V: ESTRATEGIAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

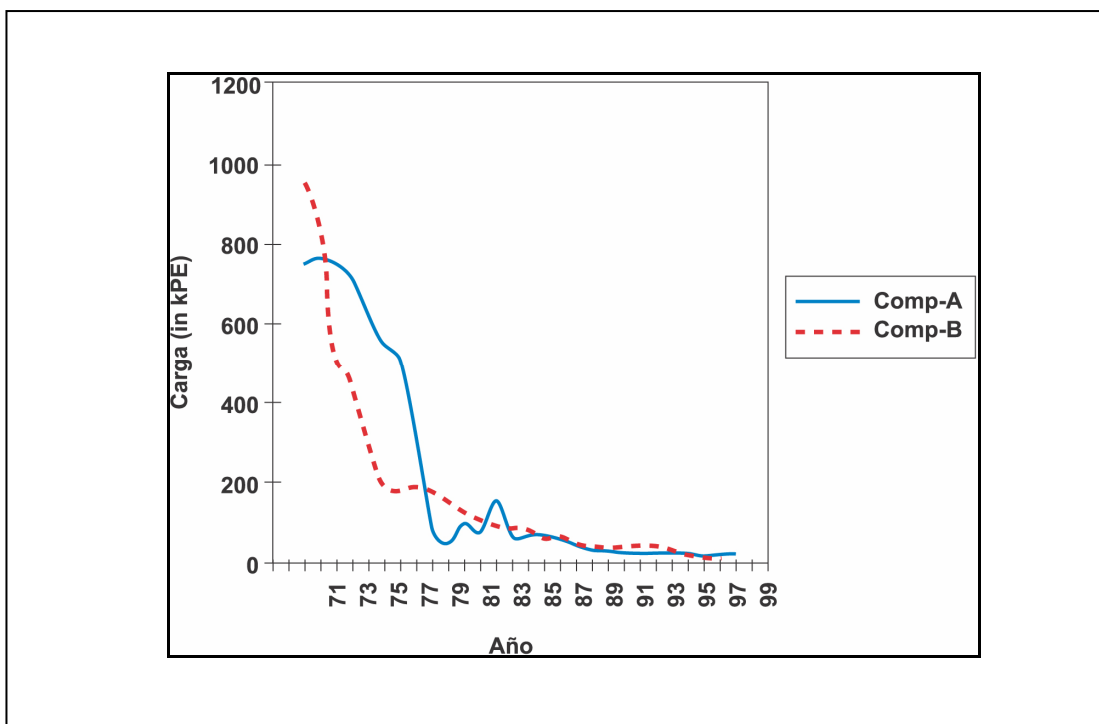
[InfoMil, 2000 #83]

La producción de compuestos químicos orgánicos de gran volumen suele estar concentrada en complejos altamente integrados con fuertes nexos con plantas corriente abajo. Las aguas residuales de estos complejos plantean desafíos particulares, y este Anexo ofrece un posible marco de técnicas de ingeniería y de gestión para tratar las aguas residuales. Se hace referencia a las estrategias de tratamiento de aguas residuales adoptadas por dos complejos muy integrados para la producción de LVOC. A continuación se presentan las características esenciales de los complejos.

Características de dos complejos altamente integrados para la producción de compuestos orgánicos de gran volumen				
Caracterización	Empresa A		Empresa B	
Instalaciones de producción	Etileno y varias calidades de polietileno. Propileno y varias calidades de polipropileno. Butadieno. Amoníaco y nitratos. Fertilizantes. Caprolactama y otros compuestos orgánicos nitrogenados.		Etileno y varias calidades de polietileno. Óxido de etileno, Etilenglicol, poliglicoles. Benceno. Butadieno. Estireno y poliestireno. Etilenaminas.	
Producción relativa (kt/año)				
1970 (absoluta / relativa)	5200 (relevante al agua)	100	1500 (total complejo)	100
1995 (absoluta / relativa)	8300 (relevante al agua)	160	5000 (total complejo)	333
Descarga a aguas superficiales (en PE)*				
1970 (absoluta / relativa)	750000	100	950000	100
1995 (absoluta / relativa)	20000	3	20000	2
- PE = equivalente de población: 1 PE equivale a la producción de contaminantes que consumen oxígeno por habitante. La cantidad total de contaminación se calcula mediante la fórmula $PE = (Qd/136) \cdot (DQO + 4.57 \cdot N\text{-Kjeldahl})$, donde Qd = cantidad total de agua residual (m³/día), DQO = demanda química de oxígeno (en mg O₂/l) y N-Kjeldahl = concentración de compuestos orgánicos nitrogenados (en mg/l). - Nota: Hay diferencias de consumo de agua entre las dos empresas. La Empresa A produce monómeros por medios distintos del cracking de nafta, y normalmente se trata de procesos a base de agua.				

A principios de los años 70, las instalaciones de producción de ambas compañías generaron aguas residuales con un Equivalente de Población del orden de 1000000. Sin embargo, las dos compañías desarrollaron sus propias estrategias distintas para la reducción de aguas residuales. Ambas estrategias produjeron reducciones masivas de las emisiones a las aguas superficiales (ver figura siguiente) pero utilizando una distinta combinación de técnicas. La Empresa A aplicó medidas integradas en el proceso y construyó una gran planta de tratamiento de aguas residuales. La Empresa B puso en práctica medidas integradas en el proceso, instalaciones de tratamiento de corrientes secundarias y una planta de tratamiento biológico de aguas residuales relativamente pequeña. Las diferencias en el enfoque pueden explicarse mediante algunas circunstancias locales que se detallan en la tabla siguiente:

Aspectos relevantes relativos a la selección del tratamiento de aguas residuales		
Aspecto	Empresa A	Empresa B
Situación geográfica	Río Meuse	Estuario de Scheldt
Año de fundación	± 1930	1969
Sistema de alcantarillado	Sistema combinado por gravedad	Sistema separado (cloaca de proceso, cloaca no contaminada)
Otros aspectos	Bajo nivel de cuidado responsable en el lugar de trabajo. En dos lugares río abajo del complejo, toma de agua superficial para la preparación de agua potable.	Bajo nivel de cuidado responsable en el lugar de trabajo. Malas experiencias con sistema de tratamiento biológico de aguas residuales.



Carga diaria media de contaminantes orgánicos (en kPE)

Empresa A. Había mucha presión externa sobre la Empresa A para reducir las cargas de contaminantes descargadas al río, ya que causaba niveles considerablemente elevados de nitratos en el río Meuse (que afectaba la abstracción de agua río abajo para plantas de agua potable). La disponibilidad tanto de nitratos como de compuestos fácilmente biodegradables sugirió la opción del tratamiento biológico de aguas residuales. Se prefirió el tratamiento postproducción (end of pipe) debido a las limitaciones de espacio (falta de espacio) y porque ofrecía una solución integrada para toda el agua residual del complejo. La planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) comporta un enfoque en cuatro pasos: desnitrificación primaria de nitratos, nitrificación de nitrógeno Kjeldahl, desnitrificación secundaria, y sedimentación. La PTAR tiene una capacidad hidráulica de 4500 m³/h y está diseñada para tratar una carga de 235 kg de nitratos /h, 800 kg de nitrógeno Kjeldahl/h y 5600 kd de DQO/h. Cuando se construyó en 1978 era la mayor planta de tratamiento de aguas residuales industriales de Europa.

La realización de la PTAR causó una reducción masiva de la carga de contaminantes, satisfaciendo así a las autoridades locales y los proveedores de agua. Sin embargo, la finalización de la PTAR apenas afectó la operación de las instalaciones de producción, ya que las empresas / gerentes de las plantas no consideraban las aguas residuales como de su responsabilidad. Este fue reconocido a mediados de los años 80 con la introducción de campañas de información y sistemas de contabilidad para asignar los costes operativos de la PTAR a plantas individuales. Estos sistemas hicieron a las empresas más conscientes de las consecuencias de su comportamiento sobre el ambiente acuático y produjeron una reducción del consumo de agua y la eliminación de corrientes secundarias concentradas. Eventualmente, las descargas a las aguas superficiales se redujeron en aproximadamente el 75 %.

Empresa B. La estrategia de la Empresa B para la eliminación de aguas residuales era bastante distinta a principios de los años 70. Uno de los factores decisivos era que la carga de contaminación consistía principalmente en hidrocarburos, y esto amplía el ámbito de posibles filosofías de tratamiento posibles. La reticencia a nivel de dirección acerca del tratamiento biológico y la ausencia de limitaciones de espacio en el complejo sugirió una estrategia basada en la planta. Esta estrategia incluyó medidas integradas en el proceso, tratamiento de corrientes secundarias y acciones para aumentar la conciencia ambiental de los operarios; por ejemplo:

- Mediciones de descargas específicas de la planta: informes periódicos; información de las tendencias a los operarios y a la dirección de la planta; monitorización de contingencias; asignación interna de los costes de descarga.
- Comunicación activa a todo el personal.
- Inversiones en medidas técnicas: separación de compuestos volátiles a nivel de corrientes secundarias combinada con recuperación o incineración, reutilización de condensados del proceso, exclusión de disolventes.

Esta estrategia produjo una reducción continua de la descarga de contaminantes, así como una reducción del 60 % en el consumo de agua. Finalmente, en 1995 se construyó una planta de tratamiento biológico de aguas residuales. La PTAR tiene una capacidad hidráulica de 1000 m³/h y está diseñada para tratar una carga de 6 kg de nitratos/h, 15 kg de nitrógeno Kjeldahl/h y 150 kg DQO/h. La eficacia global de la PTAR es de alrededor del 70 %. El diseño de la PTAR ofrece la oportunidad de reutilización del efluente.

Conclusión. Como muestran las cifras, ambas estrategias han tenido gran éxito en la reducción de las descargas de contaminantes al entorno acuático, incluso aunque el volumen de producción haya aumentado significativamente durante el periodo. Globalmente, la descarga de contaminantes a las aguas superficiales representa un 1 – 2 % de las emisiones de 1970. Las dos compañías alcanzaron estas reducciones mediante distintas combinaciones de medidas técnicas y medidas organizativas. Estas diferencias produjeron una PTAR en la Empresa A con una capacidad de 1000000 PE, y de 40000 PE en la Empresa B. Los costes de inversión respectivos de estas plantas fueron de 88*10⁶ ECU y 41*10⁶ ECU (niveles de precios de proyectos civiles en 1995).

Estos costes demuestran claramente el beneficio de la escala para la planta de tratamiento de la Empresa A. No obstante, el enfoque de la Empresa B permitió posponer varios años una gran inversión, y esto aportó considerables beneficios económicos. La reducción en origen de las cargas contaminantes en la Empresa A puede producir un exceso de capacidad de la PTAR, en detrimento de la inversión original.

El enfoque de tratamiento postproducción de la Empresa A se muestra más vulnerable a variaciones en la situación económica. Dado que la conciencia medioambiental no estaba plenamente integrada en sistemas de gestión, los niveles de producción crecientes de la Empresa A tuvieron como consecuencia descargas elevadas de contaminantes a las aguas superficiales, mientras que el enfoque preventivo de la Empresa B produjo descargas más estables.

Las diferencias en los enfoques también produjeron distintos sistemas de gestión. Dado que un enfoque preventivo sólo es eficaz si todo el personal está comprometido con los objetivos de la empresa, todo el personal debe ser consciente de las consecuencias de su proceder para el medio ambiente. En el caso de la Empresa B, los comunicados para influenciar el modo de proceder fue uno de los factores fundamentales en la reducción de las aguas residuales. Desde mediados de los años 70, los aspectos medioambientales han sido discutidos y gestionados en la organización.

En caso de la Empresa A, la operación de la PTAR fue asignada a una organización específica que era responsable del tratamiento adecuado de todas las aguas residuales provenientes de muchas plantas. Para ello, la dirección de la PTAR mantuvo contratos con las plantas individuales acerca de la calidad y cantidad de las aguas residuales. En los primeros años, la existencia de este contrato significó que no había ningún incentivo para reducir las corrientes de aguas residuales. Los operadores de las plantas entendían que la reducción de las descargas de agua eran responsabilidad del operador de la PTAR. Por consiguiente, había poca conciencia operativa de la relación entre las actividades cotidianas de las plantas y la descarga de aguas residuales a las aguas superficiales.

En una etapa posterior, los costes de la operación de la PTAR fueron atribuidos a las plantas individuales, y entonces la descarga de agua residual se convirtió en un parámetro económico. Por consiguiente los gerentes de las plantas tomaron conciencia de la cuestión del agua residual, lo que generó medidas de reducción de corrientes secundarias. Posteriormente la cuestión de agua residual se reintrodujo a nivel del lugar de trabajo. En el mismo periodo también se estimuló la conciencia ambiental usando otros métodos, por ejemplo vinculando el comportamiento ambiental con la aportación monetaria.

Resumen. Estas descripciones de enfoques para reducir las emisiones a las aguas superficiales muestran que:

- Las medidas técnicas y aspectos de gestión son igualmente importantes por lo que respecta a la reducción de las descargas a las aguas superficiales.

- La elección de una estrategia particular está dominado por consideraciones locales que tienen en cuenta los requisitos de las autoridades competentes. Por ello, la reducción de aguas residuales varía de un caso a otro. Sin embargo, el caso de la Empresa A indica que la reducción de emisiones basada sólo en el tratamiento de postproducción puede reducir la rentabilidad de la operación.
- La toma de conciencia de las consecuencias adversas del modo de proceder sobre el medio ambiente (acuático) es uno de los métodos principales para controlar emisiones.

ANEXO VI: USO DE CATALIZADORES EN LA INDUSTRIA

[InfoMil, 2000 #83]

La plasmación de una idea de un producto químico en un proceso de producción comporta varias etapas. Además de criterios para el producto en sí mismo, la producción de una sustancia química debe ajustarse a criterios económicos así como a criterios acerca de la salud humana y el medio ambiente. El papel de los catalizadores es de gran importancia para poder cumplir estos criterios.

Los catalizadores son compuestos que mejoran la velocidad de reacción de reacciones químicas. Básicamente se considera que un catalizador forma un compuesto intermedio con algunos reactivos para formar el producto deseado. En esencia, un catalizador no cambia químicamente con el tiempo. Los catalizadores son usados en prácticamente todos los procesos de producción química. La composición de catalizador varía según el producto en sí y el proceso utilizado. Algunos ejemplos industriales son los siguientes:

Ejemplos de catalizadores en la industria química		
Proceso	Catalizador	Ejemplo
Condensación Friedel Crafts	AlCl_3	Polímeros
Hidrogenación	Pt, Pd, Ni	Saturación de hidrocarburos Producción de grasas a partir de aceites
Proceso Oxo	Co	Oxoalcoholes
Oxicloración	Cu	Dicloruro de etileno
Reacciones de Ziegler Natta	TiCl_4 + cloruro de alquilaluminio FeCl_3	Polímeros estereoespecíficos

En algunos procesos (también) se utilizan compuestos con influencia indirecta sobre la velocidad de reacción, por ejemplo catalizadores de transferencia de fase. En la producción de policarbonato, se emplean compuestos que contienen nitrógeno para el transporte de productos de condensación (cloruro de hidrógeno) del disolvente a la fase acuosa. Tradicionalmente los catalizadores se clasifican como sistemas homogéneos o heterogéneos, con las siguientes propiedades típicas:

Catalizadores homogéneos	Catalizadores heterogéneos
Presentes en la misma fase (gas o líquida) que los reactivos.	Presentes en una fase distinta que los reactivos.
Ofrecen la posibilidad de variar entre calidades de productos.	Sólo es posible una calidad de producto.
Normalmente siguen ecuaciones de velocidad que son de primer orden respecto a la concentración del catalizador.	
Se integran en el producto o son eliminados por lavado (con agua) (lo que a menudo produce una corriente de agua residual).	

Aspectos medioambientales. La siguiente tabla presenta algunos factores de emisión comparando el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la producción combinada de estireno monómero y óxido de propileno.

Factores de emisión de licor cáustico consumido (sólo) en la producción de estireno monómero (SM) / óxido de propileno (PO) *							
Planta		Factor de emisión					
Nº	Capacidad (kt/año)	Catalizador homogéneo			Catalizador heterogéneo		
		Catalizador (kg/t)	DQO (kg/t)	caudal (m ³ /t)	Catalizador (kg/t)	DQO (kg/t)	caudal (m ³ /t)
A	590 / 227	0,11	No data	0,208			
B	390 / 165				pm	sin datos	0,576
C	683 / 298				pm	58	0,498
D	640 / 285	0,14	90	0,356			

* Los factores hacen referencia a la producción total de MS y PO

Sobre la base de las cifras de la tabla anterior, el licor cáustico consumido estará contaminado con cantidades insignificantes de catalizador (hasta 120 toneladas por año) y 30 a 60 kilotoneladas de subproductos (expresado como DQO). Estas cantidades no pueden ser descargadas directamente a las aguas superficiales, por lo que es necesario un tratamiento especial.

En el caso de la planta A, el licor cáustico consumido se inyecta en un pozo profundo (que es considerado una solución medioambientalmente segura por las autoridades competentes en EE.UU.). En todos los otros casos se utilizan técnicas a fin de reducir la contaminación (específicamente la carga de DQO). En caso de la planta D, se presta especial atención a la eliminación del catalizador del agua residual. Finalmente, el licor cáustico tratado es neutralizado y descargado a las aguas superficiales.

El licor cáustico consumido de las plantas C y D es incinerado. En el caso de la planta que utiliza un catalizador homogéneo (planta D), es necesaria la limpieza adicional de los gases de combustión (lavado húmedo a pH bajo). El desagüe del sistema de lavado es tratado con una resina de intercambio iónico selectiva. El regenerado de intercambiadores iónicos es transportado a una empresa especializada para la recuperación del catalizador. La eficacia total de eliminación de catalizador es de aproximadamente el 95 %. En caso de la planta D, el 5 % restante corresponde a la descarga anual de catalizador de 7 toneladas.

Las plantas que utilizan catalizador heterogéneo tienen que reactivar periódicamente el catalizador con vapor. El condensado resultante es tratado en una planta de tratamiento de aguas residuales.

Selección de catalizador. La elección de catalizador para un proceso de producción se realiza utilizando criterios de calidad de producto (crudo), las consecuencias para la salud humana, la seguridad y el medio ambiente y, por supuesto, la economía. Estos criterios están relacionados entre sí. Por ejemplo, el consumo de energía influye sobre los costes de producción así como sobre el medio ambiente (efecto invernadero). Lo mismo ocurre con la generación de residuos. En estos últimos casos, los aspectos económicos y ambientales se refuerzan entre sí. La disponibilidad de un catalizador preferido es también importante. Hoy día la mayor parte de catalizadores son patentados y las compañías que utilizan un catalizador patentado deben pagar una cuota al titular de la patente. En algunos casos, las patentes son usadas por compañías con fines estratégicos, lo que puede significar que algunos catalizadores no estén disponibles para otras empresas.

Resumen. La selección de un catalizador es sólo uno de los pasos a adoptar en el diseño básico de un proceso de producción. Los catalizadores son importantes para crear condiciones de proceso óptimas. Por otra parte, el catalizador puede inducir efectos adversos para la salud o el medio ambiente. Esto es especialmente cierto en el caso de catalizadores homogéneos. Son necesarias medidas adicionales para reducir estos efectos adversos.

ANEXO VII: ACTIVIDADES DE PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE, LA SALUD Y LA SEGURIDAD DURANTE LA PROYECCIÓN DE UNA PLANTA DE PROCESO

En el desarrollo, la ingeniería y la construcción de una planta química pueden distinguirse diversos pasos de proyección. Durante estas fases, se requieren distintas actividades de salud, seguridad y medio ambiente (SSMA) según la naturaleza del proceso, los requisitos de las autoridades, las políticas de la empresa, la información disponibles sobre el proceso y la ubicación del complejo. Los riesgos medioambientales de las plantas varían, por lo que el trabajo requerido dentro de los distintos pasos de desarrollo, y por lo tanto en las actividades de SSMA, varía de un proyecto a otro. Este texto describe algunas pautas generales para la gestión del proyecto, con el fin de ayudar a definir y gestionar las actividades de EHS durante las fases del proyecto. El desarrollo, la ingeniería y la construcción de la planta de producción se divide en ocho fases, cada una con actividades específicas (ver tabla inferior). Aunque las fases sean separadas, están vinculadas y sirven como puntos de decisión lógicos para la continuidad del proyecto [Finnish Environment Institute, 1999 #62].

Fase	Objetivo	Datos básicos para el trabajo	Secuencia de trabajo	Actividades de SSMA durante la fase
Investigación	Posibilidad, aprobación	- Innovación - Estudio de mercado, evaluación - Feedback de los clientes	- Estudios de laboratorio - Operación en banco de pruebas - Operación en planta piloto	- Dato de seguridad química - Análisis de la matriz de reacción - Especificaciones de materias peligrosas - Análisis preliminar de ciclo de vida
Diseño conceptual	Enfoques técnicos	- Mecanismos de reacción - Información de catalizadores - Datos de ubicaciones alternativas - Política de SSMA de la empresa - Materiales de construcción	- Desarrollo de diagramas de flujo - Dimensionamiento conceptual del equipo - Desarrollo de alternativas de proceso - Evaluación del lugar	- Optimización conceptual de energía - Minimización conceptual de residuos - Evaluación de impacto ambiental - Análisis de consecuencias - Análisis preliminar de riesgos - Análisis de posibles problemas - Principios de sistemas antiincendios / emergencia - Análisis de ciclo de vida del producto
Diseño básico	Solución técnica	- Base para el diseño - Especificación de materias primas / productos - Planos de flujo preliminares - Información del complejo - Requisitos de SSMA	- Optimización del proceso - Desarrollo de automatización / control - Dimensionamiento / especificaciones del equipo - Desarrollo de plantas piloto	- Optimización de energía - Minimización de aguas residuales - Minimización de residuos - Evaluación del nivel de ruido - Estimación preliminar de emisiones - Estudio de riesgos y operabilidad - Especificaciones del sistema antiincendios / emergencia - Revisión del análisis de ciclo de vida del producto
Ingeniería detallada	Diseño final de la planta	- Plan del proyecto - Planos de flujo - Balance de materia /energía - Planos PI, tamaños equipos - Plano preliminar	- Diseño final planta - Diseño de servicios - Diseño del sistema de control - Diseño del equipo	- Estudio energético final - Estudio aguas residuales final - Estudio de nivel de ruido final - Estimaciones de emisiones - Análisis de acciones y errores - Diseño del sistema antiincendios / emergencia
Construcción	Construcción de la planta	- Diseño detallado - Datos de diseño del equipo - Datos de los fabricantes del equipo - Planos PI, tamaños equipos	- Compra del material y equipo especificado - Actividades de construcción - Inspección trabajos - Formación de operarios	- Especificaciones de SSMA para compra e inspección de material y equipo - Planes de emergencia - Manuales de operación segura - Formación del personal - Supervisión obras de construcción
Pruebas	Aprobación de la construcción	- Diseño planta construida - Documentos - Requisitos de las autoridades	- Verificación del diseño y del trabajo de construcción - Aprobación final de las autoridades - Formación de operarios	- Formación de operarios y personal de mantenimiento - Formación antiincendios / emergencia para operarios - Prueba de los sistemas antiincendios / emergencia
Puesta en marcha	Inicio de producción	- Manuales de operación - Procedimientos de seguridad	- Puesta de la planta en condiciones operativas	- Revisión de manuales operativos - Revisión de procedimientos de seguridad
Ensayo operativo	Aceptación final de la planta	- Garantías de funcionamiento	- Test operativo - Verificación de la calidad del producto	- Verificación de consumo energético - Verificación de calidad / cantidad de aguas residuales - Verificación de emisiones - Auditoría medioambiental

Aunque está de acuerdo con este enfoque paso por paso de proyecto de desarrollo industrial, el CEFIC ha realizado algunos comentarios adicionales, como son:

- Los análisis de mercado, económicos y financieros se van refinando a medida que se desarrolla un proyecto.
- Se realiza una estimación de costes de inversión en cada paso con una precisión creciente.
- La selección de la ubicación y la capacidad de producción son pasos importantes que tienen consecuencias medioambientales evidentes.
- Un proyecto industrial suele tener consecuencias sociales (ej. empleo, desarrollo de carreras) que deben abordarse.
- El Análisis del Ciclo de Vida no suele ser común para productos de LVOC.
- Los pasos del desarrollo del proyecto deben coincidir con los procedimientos de obtención de permisos de los Estados Miembros.
- Algunos pasos no son relevantes cuando el proceso se compra en forma de licencia en lugar de desarrollarse internamente.

1. Fase de diseño conceptual

El diseño conceptual desarrolla y evalúa enfoques técnicos alternativos de una planta de producción y justifica el trabajo de desarrollo adicional necesario para el proyecto. El diseño conceptual también puede estudiar distintas ubicaciones de la planta, especificar requisitos técnicos para el proyecto (ej. las calidades de la materia prima y del producto, el tratamiento de aguas residuales y de residuos, evaluar distintos materiales para la construcción de la planta) e investigar posibles vías para el desarrollo ulterior de la planta. Por último, la fase de diseño conceptual prepara un orden de magnitud de inversión y una estimación de costes corriente que indica preliminarmente la economía del proyecto. La información aportada al diseño conceptual puede venir determinada por actividades de investigación / desarrollo, y puede incluir fuentes como los propietarios de la licencia, información de unidades operativas o información de fuentes bibliográficas generales. La información de partida del diseño conceptual tiene que incorporar la química básica del proceso, incluidos los mecanismos de reacción completos, la cinética de reacción y la termodinámica dentro del proceso, las propiedades físicas de las corrientes de proceso, los métodos para estimaciones de los VLE e información básica de los materiales de construcción aplicables a la planta.

Optimización de energía conceptual. La fase de diseño conceptual incluye la síntesis del diagrama de flujo preliminar del proceso. Durante la síntesis pueden analizarse diversos posibles enfoques de diagramas de flujo. Este trabajo de desarrollo ofrece al propietario del proyecto una buena oportunidad de determinar y ajustar el impacto ambiental que va a tener la planta y también ofrece la posibilidad de dirigir el trabajo de diseño para dar respuesta a todas sus necesidades. El desarrollo del balance de energía ofrece al propietario del proyecto la posibilidad de estudiar el consumo de energía o la producción de energía y también le da la posibilidad de optimizar el proceso para diversos enfoques de diseño alternativos. En la etapa de diseño conceptual es necesario encontrar los principios básicos de consumo o producción de energía, y estudiar como los sistemas de servicios en ubicaciones alternativas pueden ser ajustados del mejor modo para el nuevo proyecto. No es necesario desarrollar un sistema de recuperación de energía detallado para la planta de producción, como una red óptima de intercambiadores de calor. Por lo que respecta a la Tecnología de Integración del Proceso, es necesario preparar las curvas compuestas y una curva compuesta general para los enfoques de proceso alternativos en apoyo del análisis de energía.

Minimización de residuos conceptual. A continuación se incluye una lista de distintas técnicas para minimizar los residuos dentro de una planta de proceso. Durante la fase de diseño conceptual es importante estudiar todos los enfoques alternativos posibles para una óptima minimización de los residuos, pero la lista puede ser usada durante todo el diseño.

Reducción de las fuentes de residuos: Control de las fuentes, sustitución de materias de partida, reformulación de productos, modificación de tecnología, prácticas buen gobierno general.

Reciclaje (interno / externo): Rediseño del proceso, reutilización de ingredientes, sustitutos efectivos, recuperación de productos utilizables, regeneración.

Tratamiento de residuos: Diseño del proceso, modificaciones del proceso, cambios de equipo, conservación de energía.

Impacto ambiental y evaluación del impacto ambiental (EIA). En la Unión Europea se requiere un informe especial de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) para las plantas químicas grandes de nueva construcción o para modernizaciones importantes según criterios especificados. La EIA cubre todos los aspectos medioambientales de una planta de producción. Este tipo de trabajo debe hacerse conforme a los requisitos de las autoridades. Los requisitos para esta evaluación especifican cuándo debe realizarse la EIA y qué información debe contener. En caso de que se requiera un EIA, el estudio cubrirá todo el impacto medioambiental que puede tener la planta. Asimismo, el estudio ambiental debe cubrir normalmente enfoques alternativos y al menos la alternativa de no construir la planta.

Principios para sistemas antiincendios / de emergencia. En esta etapa, normalmente se incluirán los siguientes elementos en el estudio:

- Requisitos de las autoridades a seguir.
- Cálculo preliminar del equipo de agua antiincendios
- Investigación preliminar de las fuentes de agua antiincendios
- Estimación preliminar del equipo antiincendios
- Estimación preliminar del personal antiincendios y de emergencia.

Análisis de riesgos. El objetivo principal para realizar análisis de riesgos para proyectos de inversión es averiguar qué tipos de accidentes (incendios, explosiones, liberaciones de sustancias peligrosas para la salud o el medio ambiente, pérdidas importantes de equipos o productos y casos de productos fuera de especificación) son posibles, y cómo podrían ocurrir. En base a la información resultante se propondrán acciones técnicas y operativas, a fin de prevenir accidentes, reducir sus consecuencias o hacerlos menos probables.

Otras finalidades de los análisis de riesgos son:

- Detectar lagunas en la información
- Aplicar programas inherentes de SSMA (mayor armonía en salud, seguridad y medio ambiente)
- Revisar el diseño
- Formación del personal (en diseño y operación)
- Mejorar la calidad de los procedimientos
- Preparar material para formación
- Preparar documentación para distintos niveles de toma de decisión del proyecto (incl. autoridades)
- Recoger información para su difusión al público sobre riesgos de accidentes (importantes)

En la etapa de diseño conceptual deben considerarse los siguiente análisis de riesgos:

- Matriz de reacción
- Análisis de consecuencias
- Análisis preliminar de riesgos (mapa de riesgos, métodos alternativos)
- Índice Dow de Incendio y Explosión (preliminar).

Los métodos para realizar estos análisis de riesgos se describen en los manuales de análisis de riesgo de Neste. Para el índice Dow de I+E, se hace referencia a la 6ª edición (publicada por el AIChE, Instituto Americano de Ingenieros Químicos).

Análisis de ciclo de vida del producto. En esta etapa debe prepararse el análisis de ciclo de vida del producto. En general, un análisis de ciclo de vida es un problema complejo. El análisis cubre una evaluación del consumo de materias primas, rendimientos, generación de residuos, minimización de residuos, consumo de energía, uso del producto y desecho final. Dado que las tecnologías para fabricar y usar un producto pueden variar y normalmente hay varias posibilidades para las materias primas, los análisis de ciclo de vida son complejos y dan principalmente información de tipo cualitativo.

2. Fase de Diseño Básico

Optimización energética. Durante la etapa de diseño básico, debe realizarse la optimización energética mediante el análisis de Pinch, cubriendo la planta de proceso y los sistemas de servicios que abastecen a la planta. La optimización de servicios debe realizarse a ser posible junto con la optimización de la energía total requerida para la planta. En análisis a nivel de todo el complejo ofrece la mejor posibilidad de optimizar la energía total necesaria para la planta. El análisis a nivel del complejo requiere una cantidad considerable de trabajo experto, por lo que es necesario evaluarlo antes de iniciar este tipo de esfuerzo.

Minimización de aguas residuales. Para la minimización de la cantidad de agua residual, puede aplicarse una tecnología basada en los principios de Pinch. Los principios darán los objetivos de cantidades mínimas de agua fresca y agua residual. La tecnología se describe en la bibliografía sobre análisis de Pinch. Los principios descritos anteriormente para la minimización de residuos pueden aplicarse también para la minimización de aguas residuales.

Minimización de residuos. Los mismos principios indicados anteriormente en la fase de diseño conceptual para la minimización de residuos para una planta de proceso son aplicables aquí, y ayudan a encontrar los métodos correctos de minimización de residuos en una planta de proceso.

Evaluación del nivel de ruido. Debe revisarse la evaluación del nivel de ruido para verificar los resultados de los cálculos de nivel de ruido realizados durante el EIA / EA.

Estimación preliminar de emisiones. Según la naturaleza de la planta, puede realizarse una estimación preliminar de las emisiones de la planta. La estimación debe cubrir: Dióxido de carbono, COV, SO₂, NOx y cualquier otra emisión específica del proceso volátil, tóxica, olorosa, etc.

Especificación de sistemas antiincendios / de emergencia. La especificación del sistema antiincendios / de emergencia se realizará conforme a la práctica técnica general descrita en las directrices básicas de diseño.

Análisis de riesgos. En esta etapa se ha seleccionado el proceso, se ha decidido la ubicación, y la idea del diseño está bien definida. Todavía pueden hacerse cambios importantes en el proceso. Normalmente hay disponibles diagramas de flujo del proceso. La clasificación de las unidades (riesgo alto, medio o bajo) con respecto a riesgos de explosión, incendio, toxicidad y medio ambiente se realiza mediante métodos de análisis como el índice Dow de Incendio y Explosión y el índice de Exposición Química. Las unidades / fases / zonas de mayor riesgo se estudian con un Estudio de Riesgo y Operatividad (HAZOP) y otro método similar especificado. Los principales resultados de estos análisis sentarán las bases para modificaciones en la configuración y otras soluciones de diseño, mediante las cuales puedan minimizarse o eliminarse los riesgos principales del proceso o el almacenaje. Los análisis también facilitan asistencia a la hora de decidir dónde debe hacerse un estudio de riesgos detallado.

Revisión del análisis de ciclo de vida. Se realiza una revisión para verificar el análisis de ciclo de vida preparado durante la etapa de diseño conceptual.

3. Ingeniería detallada

Estudio energético final. Durante la fase de ingeniería detallada pueden producirse algunos cambios en el diseño. Para ajustar de forma óptima los requisitos y la producción de energía se realiza un nuevo análisis de Pinch. La finalidad es comprobar que el diseño todavía representa el diseño óptimo deseado. Si la optimización durante la fase de diseño básico se ha realizado con la tecnología de Integración de Proceso, normalmente sólo se requerirán pequeños cambios para ajustar el diseño final a un consumo energético óptimo.

Estudio final de aguas residuales. Durante la ingeniería detallada, la cantidad y la calidad de las distintas aguas residuales debe ser revisada, con el fin de verificar la información desarrollada durante las etapas de diseño anteriores. Esta información debe cubrir todas las corrientes de aguas residuales que producirá la planta en diseño.

Estudio final de residuos. Durante la ingeniería detallada, la cantidad y la calidad de los distintos residuos debe ser revisada, con el fin de verificar la información desarrollada durante las etapas de diseño anteriores. Esta información debe cubrir todos los residuos que producirá la planta en diseño.

Estudio final del nivel de ruido. La revisión final del ruido debe realizarse para verificar los cálculos de nivel de ruido realizados para el EIA/EA. Esta revisión se realiza para analizar los posibles cambios necesarios para controlar el nivel de ruido.

Estimación de emisiones. La estimación final de emisiones se realiza en base a la información desarrollada durante la ingeniería detallada. La estimación debe cubrir los componentes evaporativos especificados anteriormente en la sección de la fase de Ingeniería Detallada.

Diseño del sistema antiincendios / de emergencia. La ingeniería detallada final para el sistema antiincendios / de emergencia se realiza según las directrices de ingeniería detallada.

Análisis de riesgos. En esta etapa se han tomado ya todas las principales decisiones de diseño. Todavía hay espacio para ajuste fino y la preparación de procedimientos operativos y especiales requiere un paquete de información sobre posibles perturbaciones graves. Ahora hay disponibles diagramas de PI bien ideados. Los estudios de riesgos y operatividad (HAZOP) para las unidades no cubiertas anteriormente se realizan ahora. NOTA: Los estudios HAZOP, etc. deben – al menos en parte – realizarse durante el diseño básico, si es posible.

Básicamente clasificamos las unidades según el índice Dow de Incendio y Explosión en tres clases. Durante el inicio de la etapa de ingeniería detallada, se proponen los siguientes estudios de riesgos para las distintas Clases:

- **Nivel alto:** Identificación detallada de riesgos mediante un Estudio de Riesgo y Operatividad – HAZOP (o Mapa de Riesgos); en casos seleccionados, Análisis de Errores en Acciones para analizar los errores humanos. Finalización eventual y al menos verificación / actualización del Análisis de Consecuencias realizado anteriormente.
- **Nivel medio:** Identificación de riesgos mediante Mapa de Riesgos (o HAZOP). Análisis de Consecuencias.

Posteriormente en la etapa de ingeniería detallada pueden evaluarse los siguientes estudios de riesgos:

- **Nivel alto:** Posible identificación de errores humanos críticos, antes de finalizar los procedimientos respectivos (Análisis de Errores en Acciones).
- **Nivel medio:** Análisis de Errores en Acciones.
- **Nivel bajo:** Un informe experto sobre los riesgos principales (es preferible que ya haya sido preparado en una etapa anterior). HAZOP o Análisis de Posibles Problemas.

Los cambios necesarios en el diseño decididos en base a los análisis de riesgos deberán realizarse como parte del trabajo de ingeniería detallado.

4. Fase de Adquisición / Construcción

Durante la fase de adquisición se seleccionan los proveedores de los equipos y materiales de la planta. Es evidente que el equipo y el material adquiridos deben cumplir los requisitos medioambientales y de salud y seguridad de la planta.

Especificaciones de requisitos de SSMA para la compra de materiales y equipos. Todos los equipos y materiales deben comprarse mediante especificaciones escritas. Las especificaciones de los equipos y materiales deben ser conformes a los requisitos de SSMA de la planta. Debe prestarse especial atención al nivel de ruido de la maquinaria, las prácticas de mantenimiento de los equipos y – en caso de que el equipo contenga hidrocarburos evaporativos – a las posibilidades de minimizar las fugas.

Especificaciones de requisitos de SSMA para la inspección del material adquirido. Neste ha preparado requisitos generales para la inspección del material adquirido, y estas directrices establecen cómo inspeccionar los requisitos fijados por las especificaciones de SSMA.

Planes de emergencia. Se prepararán planes de emergencia que muestren cómo se organizarán y gestionarán las situaciones de perturbaciones.

Manual operativo para un funcionamiento seguro. El manual operativo para un funcionamiento seguro se preparará según la información y documentación disponible. El manual se revisará según la información recibida de los proveedores del equipo, etc.

Formación de los operarios y personal de mantenimiento para prácticas operativas seguras. Se iniciará la formación de los operarios y del personal de mantenimiento. Durante la formación, los resultados de los estudios de riesgos se utilizarán en la preparación del material de formación y como material de formación directa.

Monitorización de la seguridad de los trabajos de construcción. En Neste, una práctica interna separada cubre aspectos de seguridad de los trabajos de construcción. La misma práctica se utiliza también para monitorizar la seguridad de los trabajos de construcción.

5. Fase de pruebas

Formación de los operarios y del personal de mantenimiento para un mantenimiento seguro. Todos los operarios y personal de mantenimiento deben ser formados en prácticas de mantenimiento seguras. Neste – como hacen normalmente la mayoría de empresas – dispone de procedimientos de formación escritos y directrices escritas para un mantenimiento seguro de todo el equipo.

Formación antiincendios y de emergencia para los operarios. Todos los operarios deben recibir formación sobre las acciones iniciales en caso de incendio y prácticas adecuadas de primeros auxilios.

Prueba de los sistemas antiincendios y de emergencia. Se comprueba que la construcción sea conforme al diseño. Durante la prueba deberá verificarse el funcionamiento de todos los sistemas y detectar las posibles soluciones de diseño poco adecuadas.

6. Fase de puesta en marcha

La puesta en marcha, especialmente el primer arranque, suele proporcionar mucha experiencia con respecto a la seguridad. En Neste intentamos recoger estas experiencias y revisar nuestros manuales operativos y procedimientos de seguridad en un breve plazo tras la puesta en marcha. Después del primer arranque, también medimos y verificamos el nivel de ruido.

7. Ensayo operativo

Después de la puesta en marcha, puede hacerse un ensayo operativo. Durante este ensayo, además de la medición de la producción normal, se verifica la generación y la calidad de las aguas residuales, la formación y la cantidad de residuos y las emisiones de la planta. Como último paso para una planta de producción nueva, puede realizarse una auditoría medioambiental. Se propone que estas auditorías se realicen según métodos estándar como ISO 14000 o BSI 7700.

ANEXO VIII: SISTEMAS DE CLASIFICACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS DE LOS ESTADOS MIEMBROS

A. Clasificación holandesa de las emisiones a la atmósfera

El texto siguiente es una traducción del sistema de Clasificación holandés NeR.

3.2 Estándares generales de emisión

3.2.1 Sustancias extremadamente peligrosas

Algunas sustancias son tan peligrosas (para el medio ambiente) que en principio no deberían producirse emisiones en absoluto. Tales sustancias son consideradas como extremadamente peligrosas. Para las emisiones de proceso de tales sustancias, el objetivo debe ser conseguir emisiones de nivel cero, es decir que no haya ninguna emisión en absoluto. Esto se denomina minimización obligatoria (ver §2.3.7).

Para sustancias muy peligrosas se aplica ningún estándar de límite de emisión o flujo de masa, sino que se aplica el requisito de reducir al mínimo las emisiones.

Una sustancia se considera como Extremadamente Peligrosa en base a su extrema toxicidad, persistencia y tendencia a la acumulación.

Sustancias extremadamente peligrosas

Nombre de la sustancia
Dibenzodioxinas polibromadas
Dibenzofuranos polibromados
Bifenilos policlorados (PCB)
Dibenzodioxinas policloradas (PCDD)
Dibenzofuranos policlorados (PCDF)
Dibenzodioxinas polihalogenadas
Dibenzofuranos polihalogenados

3.2.2 Estándares de emisión para sustancias cancerígenas

Las sustancias cancerígenas pueden subdividirse en carcinógenos con un nivel umbral – es decir, cuyos efectos cancerígenos sólo ocurren por encima de una cierta dosis – y carcinógenos sin nivel umbral.

En base a la información sobre las propiedades cancerígenas de diversas sustancias de la CE y de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC), se ha elaborado una lista de sustancias cancerígenas.

Esta lista se ha completado con una lista de sustancias empleadas en el registro obligatorio de sustancias peligrosas en el marco de la legislación sobre condiciones laborales, y ha sido armonizada con la lista de compuestos que se clasifican como tales en la TA-Luft (versión de 1986).

A los efectos de la NeR, las siguientes sustancias se consideran cancerígenas:

Sustancias con clasificación de la EC:

- 1C "Cancerígenas para el hombre en base a resultados de investigaciones epidemiológicas", y
- 2C "Cancerígenas para el hombre en base a evidencias, en particular ensayos crónicos en animales"

Sustancias con clasificación de la IARC:

- 1 "Cancerígenas para el hombre", o
- 2A "Probablemente cancerígenas para el hombre"

Los carcinógenos se subdividen en dos grupos en la NeR:

- carcinógenos con un nivel umbral, en los que el efecto cancerígeno sólo ocurre por encima de una cierta concentración, y
- carcinógenos sin nivel umbral, en los que los efectos cancerígenos pueden ocurrir independientemente de la dosis.

Los carcinógenos con un valor umbral se clasifican según la categoría a la que pertenecen en base a sus propiedades físicas / químicas. Las sustancias cancerígenas sin nivel umbral se clasifican en una de las tres clases siguientes en base a la concentración de inmisión que introduce un riesgo de un caso adicional de cáncer por un millón de personas.

Clase	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
C.1	$<0,001$
C.2	$\geq 0,001$ y $< 0,1$
C.3	$\geq 0,1$

Si esta concentración no ha sido determinada todavía, se utiliza la misma clasificación que en la TA-luft (1986).

Para 2-nitropropano no puede usarse ninguna de estas clasificaciones. Por motivos de seguridad, esta sustancia ha sido por lo tanto clasificada como sustancia C.1.

En los años 80 se elaboraron listas, con diversos marcos de políticas, de sustancias para las que las emisiones a la atmósfera deben ser controladas activamente, la denominada Lista Negra de sustancias. Las sustancias de esta Lista Negra ya no forman parte de la política formulada en el NEPP (Plan de Política Ambiental Nacional). Por este motivo, no se incorporan como tales en el NeR.

A nivel local, las autoridades pueden obviamente adoptar puntos de diferenciación de sus políticas con objeto de reducir también las emisiones de tales sustancias a los mínimos niveles posibles.

Carcinógenos sin valor umbral

Para los carcinógenos sin valor umbral, no se ha fijado dosis mínima por debajo de la cual no cabe esperar efectos cancerígenos. Aquí se aplica la minimización obligatoria (ver §2.3.7)

En el caso de carcinógenos sin valor umbral, se aplica la regla de acumulación, así como las siguientes consideraciones:

Clase C.1

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 0,5 gramos por hora o más, se aplica un estándar de emisión de $0,10 \text{ mg}/\text{m}_0^3$.

Clase C.2

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 5,0 gramos por hora o más, se aplica un estándar de emisión de $1,0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$.

Clase C.3

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 25 gramos por hora o más, se aplica un estándar de emisión de $5,0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$.

Sustancias cancerígenas (C1, C2 y C3)

	Nombre de la sustancia*	Comentarios	Clase
	Benzo(a)antraceno		C.1
	Benzo(a)pireno		C.1
	Benzo(b)fluoranteno		C.1
	Benzo(j)fluoranteno		C.1
	Benzo(k)fluoranteno		C.1
	Berilio y sus compuestos, calculados como Be		C.1
	Compuestos de cromo(VI), calculados como Cr		C.1
	Dibenzo(a,h)-antraceno		C.1
2-	Naftilamina (+ sales)		C.1
2-	Nitropropano		C.1
	Sulfato de dietilo		C.2
	Sulfato de dimetilo		C.2
	Oxido de eteno	ver: 1,2-epoxietano	C.2
	Oxido de etileno	ver: 1,2- epoxietano	C.2
	Níquel y sus compuestos, calculados como Ni		C.2
1,2-	Epoxietano		C.2
3,3-	Diclorobencidina (+sales)	ver: 3,3'-dicloro-(1,1'-bifenilo)	C.2
3,3'-	Dicloro-(1,1'-bifenilo)		C.2
	Acrilonitrilo	ver: propenonitrilo	C.3
	Benceno		C.3
	Buta-1,3-dieno		C.3
	Butadieno	ver: buta-1,3-diene	C.3
	Cloroeteno	ver: vinyl chloride	C.3
	Epiclorhidrina		C.3
	Hidracina (+sales)		C.3
	Propenonitrilo		C.3
	Oxido de propeno	ver:1,2-epoxipropano	C.3
	Oxido de propileno	ver:1,2-epoxipropano	C.3
	Cloruro de vinilo		C.3
1-	Cloro-2,3-epoxipropano	ver: epiclorhidrina	C.3
1,2-	Dibromometano		C.3
1,2-	Dicloroetano		C.3
1,2-	Epoxipropano		C.3

* Para los números CAS, ver Apéndice 4.5

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Un subgrupo de los distintos HAP ha sido clasificado como carcinógenos sin valor umbral, por lo que está sujeto a la minimización obligatoria indicada en la NeR. En la práctica real, en el caso de mediciones y requisitos, en los análisis de HAP se incluyen también varios compuestos aromáticos "menos peligrosos".

A continuación se da una lista de varios HAP comunes, su clasificación y las técnicas de análisis habituales.

Hidrocarburo aromático policíclico	NeR	EC/IARC	NVN2816	nota
Acenafteno				e
Acenaftileno				e
Antraceno	(sO.1)		sí	le
<i>Benzo(a)antraceno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>sí</i>	<i>le</i>
<i>Benzo(a)pireno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>sí</i>	<i>ble</i>
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>sí</i>	<i>be</i>
Benzo(b)fluoranteno				
Benzo(e)pireno			sí	
Benzo(g,h,i)perylene			sí	ble
<i>Benzo(j)fluoranteno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>		
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>sí</i>	<i>ble</i>
Criseno ¹⁾			sí	le
Coroneno			sí	
Dibenzo(a,e)pireno		/2B		
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>sí</i>	<i>e</i>
Dibenzo(a,h)pireno		/2B		
Dibenzo(a,i)pireno		/2B		
Dienzo(a,j)antraceno			sí	
Dibenzo(a,l)pireno		/2B		
Dibenzo(a,h)acridina		.../2B		
<i>7H-dibenzo-(c,g)carbazol</i>		.../2B		
3,6-dimetil-fenantreno			sí	
Fluoranteno			sí	ble
Fluoreno				e
Indeno(1,2,3-c,d)pireno 1)		/2B	sí	ble
<i>3-metil-colantreno</i>				
<i>5-metil-criseno</i>		.../2B		
Naftaleno	O.2			l
Fenantreno			sí	le
Pireno			sí	e

nota ¹⁾: En el documento de evaluación de criterios de PAH, esta sustancia se lista como cancerígena (informe RIVM 758474007)

Los compuestos listados en *cursiva* son cancerígenos según el Anexo A de los requisitos para el registro de sustancias tóxicas, módulo 4 del sistema de información de sustancias tóxicas a utilizar en la aplicación de la legislación sobre condiciones de trabajo, Noviembre de 1991.

Leyenda de las referencias junto a los comentarios:

b = PAHs según Borneff

l = HAP según la Guía para el Saneamiento del Suelo, 1988

e = HAP según la EPA

Carcinógenos con valor umbral

Lo siguiente es aplicable a carcinógenos con valor umbral:

*Amianto (clase sA.1)*¹

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 1,0 gramos por hora o más, es aplicable una concentración de emisión máxima de 2 fibras por cm³, correspondiente a un estándar de emisión de 0,10 mg/m₀³

Arsénico y sus compuestos (clase sA.1), calculados como As

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 1,0 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 0,20 mg/m₀³.

¹ Según la directiva CE 87/217/CEE, se aplica un estándar de emisión más estricto que para otras sustancias de la clase sA.1.

Cadmio y sus compuestos (clase sA.1), calculados como Cd

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 1,0 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de $0,20 \text{ mg/m}_0^3$.

Formaldehído (clase O.1)

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 0,10 kilogramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de $20,0 \text{ mg/m}_0^3$.

Sílice (dióxido de silicio) (clase sA.1), en particular cristobalita, tridimita y cuarzo respirable

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 1,0 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de $0,20 \text{ mg/m}_0^3$.

Cuarzo respirable

Con frecuencia se emite sílice (cuarzo) durante el proceso de material que contiene arena, arena o polvo de ladrillo para arenado, acabado abrasivo de superficies de hormigón, operaciones de pulido, etc.). Para cuarzo respirable se aplica un bajo valor MAC ($0,075 \text{ mg/m}^3$). Con el fin de alcanzar este valor en el lugar de trabajo, se utiliza evacuación de aire en origen o ventilación de gran volumen. En este último caso, se aplica la regla de que, si el valor MAC se cumple en el lugar de trabajo, el aire de ventilación evacuado siempre satisface el estándar de emisión de la NeR. En este caso no se requiere verificación por medición de la emisión.

Si se utiliza la evacuación de aire en origen, la concentración de cuarzo y otros silicatos en el gas residual puede ser mayor de lo que indican los requisitos. En tal caso se requiere un separador de polvo postproducción y verificación a través de mediciones (ver §3.7.2).

3.2.3. Estándares de emisión para partículas

Para la categoría de partículas, hasta la fecha no se ha determinado flujo de masa límite.

Para emisiones de partículas en general (indicadas como categoría S) se aplica la regla de que los caudales de gases residuales, en caso de un flujo de masa no tratado inferior a 0,50 kilogramos por hora, pueden contener un máximo de 50 mg/m_0^3 de partículas, y en el caso de filtros de manga, filtros de tipo metálico o separadores filtrantes similares, un máximo de 10 mg_0^3 . En el caso de estas pequeñas fuentes de partículas, puede ser poco razonable, por motivos de rentabilidad, exigir que se tomen medidas. En tales situaciones, las autoridades competentes pueden desviarse, por motivos debidamente justificados, de los requisitos de concentración.

En caso de un flujo de masa no tratado superior o igual a 0,5 kilogramos por hora – suponiendo que los parámetros del gas residual lo permitan – debe intentarse la aplicación de separadores filtrantes. En este caso se aplica un estándar de emisión de 10 mg/m_0^3 . Cuando no puedan usarse separadores filtrantes debido a los parámetros específicos del gas residual, en principio se aplicará un estándar de emisión de 25 mg/m_0^3 . Si la Mejor Tecnología de Control Disponible obliga en situaciones especiales a desviarse de este requisito por motivos debidamente justificados, puede estipularse un valor límite de 50 mg/m_0^3 .

Partículas, categoría S

Nombre de la sustancia *	Comentarios	Clase
Aluminio y sus componentes		S
Benciltributil-amonio 4-hidroxinaftaleno-1-sulfonato		S
Boro y compuestos en forma de partículas		S
Compuestos de calcio, con la exclusión del óxido cálcico		S
Negro de carbón		S
Grafito		S
Polvo de madera (partículas <10 mm)		S
Oxido ferrosiférico (Fe_3O_4)		S
Compuestos de magnesio		S
Molibdeno y sus compuestos		S
Polimetilmetacrilato		S
Alcohol polivinílico		S
Fluoruro de polivinilideno		S
Cemento Portland		S
Dióxido de silicio (amorfo)		S
Partículas		S
Dióxido de titanio		S
Arena y otros compuestos de silicio, con excepción de compuestos cristalinos y/o fibrosos		S
Zinc y sus compuestos, con excepción de cromato de zinc y cloruro de zinc (humo)	4)	S
Estearato de zinc		S
Zirconio	clasificación provisional	S
Oxido de zirconio	clasificación provisional	S

* Para los números CAS, ver Apéndice 4.5.
 4) El humo se define como vapor metálico condensado.

A menos que se indique explícitamente lo contrario en un reglamento especial, por "partículas" se entienden partículas sólidas suspendidas en el aire, ver §2.10 para más detalles.

Para la clasificación de sustancias o materias específicas, ver §3.2.4 y 3.2.5.

En los estándares de emisión aplicables a partículas se indica que, en caso de que se usen separadores filtrantes, puede estipularse un requisito de 10 mg/m_0^3 .

En caso de un flujo de masa son tratar superior o igual al flujo de masa límite – suponiendo que los parámetros del gas residual lo permitan – debe intentarse la aplicación de separadores de este tipo.

Separadores filtrantes

Los separadores filtrantes pueden utilizarse en general si el flujo de masa sin tratar (posiblemente después de un pretratamiento) cumple las siguientes condiciones:

temperatura	< 250	°C para filtros de manga
	< 80	°C para filtros tipo metálico
humedad relativa	< 90	%
tamaño de partícula (d_p)	> 0.1	μm

En este caso, los filtros deben cumplir con las especificaciones indicativas detalladas a continuación (investigación NeR sobre partículas / Haskoning):

carga superficial del tejido	1 - 2	m ³ /m ² .minuto para filtros de manga
carga superficial del tejido	1.3	m ³ /m ² .minuto para filtros tipo metálico
caída de presión en el filtro	70 - 80	mbar para filtros de manga finos
(a través del tejido)	15 - 25	mbar para filtros de manga gruesos
	2,5	mbar para filtros de manga muy gruesos
	40	mbar para filtros tipo metálico

posibles problemas asociados con la aplicación:

posible solución:

sustancias higroscópicas
sustancias pegajosas
peligro de explosión

calentamiento del tejido del filtro
pre-recubrimiento del tejido usado en el filtro
diseño a prueba de explosión del filtro

Si es necesario el tratamiento previo del caudal de gas residual (pro ejemplo por enfriamiento) con el fin de permitir la aplicación de separadores filtrantes, esto puede producir una reducción de la rentabilidad de este dispositivo si este tratamiento previo no está integrado con el control de emisiones de otras sustancias o materias.

3.2.4. Estándares de emisión para sustancias inorgánicas

Las sustancias inorgánicas se subdividen en sustancias inorgánicas en forma de partículas y sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas².

Sustancias inorgánicas en forma de partículas (Categoría sA)

En el caso de sustancias inorgánicas en partículas, se aplica la regla de acumulación, así como las consideraciones siguientes:

Clase sA.1

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 1,0 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 0,20 mg/m₀³.

Clase sA.2

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 5,0 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 1,0 mg/m₀³.

Clase sA.3

En el caso de un flujo de masa sin tratar de 25 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 5,0 mg/m₀³.

Si durante la ventilación de gases residuales se producen condiciones físicas (presión, temperatura) que hacen que los componentes arriba mencionados estén presentes en cantidades sustanciales en forma vaporosa o gaseosa, las concentraciones aplicables deberán aplicarse también al total de todas las emisiones de partículas, gaseosas y vaporosas. Esto no es aplicable si, para la emisión gaseosa y vaporosa en cuestión, se indican requisitos separados en la categoría de sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas.

² Se ha recopilado una lista de sustancias inorgánicas, complementando la lista de la TA-luft (1) con las sustancias para las que, según el Registro de Emisiones Atmosféricas (ER-L), se emitan a la atmósfera más de 1000 kg al año. Las sustancias que, según la "ER-L", tengan emisiones menores de 1000 kg al año, han sido eliminadas de la lista por el momento.

Nombre de la sustancia ^{*)}	Comentarios	clase
Arsénico y sus compuestos, calculados como As	cancerígeno ¹⁾	sA.1
Cadmio y sus compuestos, calculados como Cd	probable cancerígeno ¹⁾	sA.1
Cristobalita		sA.1
Pentacarbonilo de hierro		sA.1
Fibras cerámicas		sA.1
Cuarzo, respirable (sílice cristalina)	probable cancerígeno ¹⁾	sA.1
Mercurio y compuestos inorgánicos de mercurio, calculados como Hg		sA.1
Compuestos de platino, calculados como Pt	³⁾	sA.1
Compuestos de rodio, calculados como Rh	³⁾	sA.1
Fibras de silicio, especialmente cristobalita y tridimita, y cuarzo respirable	probable cancerígeno ¹⁾	sA.1
Fibras de lana de escoria		sA.1
Talio y sus compuestos, calculados como Tl		sA.1
Tridimita		sA.1
Compuestos de vanadio, especialmente óxidos, haluros y sulfatos de vanadio, y vanadatos, calculados como V		sA.1
Plata y sus compuestos, calculados como Ag		sA.1
Cloruro de cromilo		sA.2
Fibras de lana de vidrio		sA.2
Cobalto (humos) y compuestos de cobalto, calculados como Co	⁴⁾	sA.2
Humo de cobre, calculado como Cu	⁴⁾	sA.2
Plomo y compuestos inorgánicos de plomo, calculados como Pb		sA.2
Molibdato de plomo	ver: plomo y sus compuestos	sA.2
Rodio y sus compuestos (insolubles en agua), calculados como Rh	³⁾	sA.2
Selenio y sus compuestos, calculados como Se		sA.2
Fibras de lana de roca		sA.2
Teluro y sus compuestos, calculados como Te		sA.2
Antimonio y sus compuestos, calculados como Sb		sA.3
Bario y sus compuestos, calculados como Ba		sA.3
Fluoruro cálcico	⁹⁾	sA.3
Oxido de calcio		sA.3
Cromo y sus compuestos, calculados como Cr (excluidos los compuestos de Cr(VI) mencionados en §2.3.1.)		sA.3
Cianuros, calculados como CN		sA.3
Fluoruros, calculados como F		sA.3
Espato flúor	⁹⁾ ver: fluoruro cálcico	sA.3
Ferricianuro potásico	ver: cianuros	sA.3
Hidróxido potásico		sA.3
Cobre y sus compuestos, calculados como Cu, con la excepción de humo de cobre		sA.3
Manganeso (humos) y compuestos de manganeso, calculados como Mn	⁴⁾	sA.3
Hidróxido sódico		sA.3
Paladio y sus compuestos, calculados como Pd		sA.3
Platino y compuestos de platino insolubles en agua, calculados como Pt		sA.3
Tantalio	⁹⁾	sA.3
Estaño y compuestos inorgánicos de estaño, calculados como Sn		sA.3

Vanadio, aleaciones de vanadio y carburo de vanadio, calculados como V	sA.3
Itrio ⁹⁾	sA.3
Oxido de itrio ⁹⁾	sA.3
Cloruro de zinc (humo)	sA.3

⁷⁾ Para los números CAS, ver Apéndice 4.5

¹⁾ Ver §3.2.2

³⁾ Los requisitos están basados en todas las sustancias pertenecientes a estas clases, a menos que sólo afecten a las emisiones de sustancias insolubles en agua, en cuyo caso es aplicable un requisito indicado en una clase de un número superior.

⁴⁾ En este contexto, humo significa vapores metálicos condensados.

⁹⁾ Clasificación provisional

Clasificación de las sustancias inorgánicas en forma de partículas

Las sustancias inorgánicas en forma de partículas han sido clasificadas, en base al valor MAC, en las 3 clases siguientes:

clase	Valor MAC mg/m ³
sA.1	<0.1
sA.2	≥ 0.1 y <0.5
sA.3	≥ 0.5

Si se aplica más de un valor MAC a un grupo de sustancias, el valor más bajo será la norma.

Aunque el sistema de clasificación no reconoce un límite superior, sustancias que pueden catalogarse como relativamente no peligrosas pueden ser consideradas como "partículas". Estas sustancias deben entonces cumplir los requisitos de la categoría "partículas, generales (S)".

Las siguientes sustancias inorgánicas no se considerarán como pertenecientes a la categoría aA.3, sino a la clase S:

Número CAS	Sustancia
(..)	Aluminio y sus compuestos
(..)	Boro y sus compuestos en forma de partículas
(..)	Compuestos de calcio
(1305-78-8)	con la excepción del óxido cálcico
(7782-42-5)	Grafito
(..)	Compuestos de magnesio
(..)	Molibdeno y sus compuestos
(..)	Cemento Portland
(..)	Arena y otros compuestos de silicio
(13463-67-7)	con la excepción de compuestos cristalinos y/o fibrosos
(..)	Dióxido de titanio
(13530-65-9)	Zinc y sus compuestos con la excepción de
(7646-85-7)	cromato de zinc
	cloruro de zinc (humo)

Clasificación de partículas fibrosas

Por fibra aquí se entiende: una partícula con una longitud de más de 5 µm, una anchura inferior a 3 µm y una relación longitud / anchura de más de 3:1. (Directrices del Consejo de la Comunidad Europea de fecha 19 de marzo de 1987; 87/217/CEE).

Las fibras cerámicas y de lana de escoria deben situarse al mismo nivel que las fibras de sílice por lo que respecta al peligro que representan; por consiguiente, pueden clasificarse como sustancias de clase sA.1.

En los círculos preocupados por las condiciones laborales, el riesgo que suponen las fibras de lana de vidrio y de roca se estima en un factor 5 inferior (Trabajo con lana de vidrio y de roca, Ministerios de Asuntos Sociales y Empleo 1991). Para emisiones de tales fibras es por lo tanto aceptable aplicar el reglamento para sustancias de la clase sA.2.

Sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas (Categoría gA)

La regla de acumulación no es aplicable a sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas.

Clase gA.1

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 10 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de $1,0 \text{ mg/m}_0^3$.

Clase gA.2

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 50 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de $5,0 \text{ mg/m}_0^3$.

Clase gA.3

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 300 gramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 30 mg/m_0^3 .

Clase gA.4

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 5,0 kilogramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 200 mg/m_0^3 .

Valor de referencia para disponibilidad de oxígeno

Para sustancias de la clase g4a, en caso de emisiones derivadas de incineración, los requisitos se aplican a circunstancias con una disponibilidad de oxígeno del 3 %, y en el caso de emisiones de proceso, se aplican a circunstancias de disponibilidad normal de oxígeno en las condiciones de proceso típicas, a menos que se haya dispuesto explícitamente lo contrario en una regla especial.

Sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas (gA1, gA2, gA3, gA4)

Nombre de la sustancia ^{*)}	Comentario	Clase
Trihidruro de arsénico (arsina)		gA.1
Cloruro de cianógeno		gA.1
Dióxido de cloro		gA.1
Trihidruro de fósforo (fosfina)		gA.1
Fosgeno		gA.1
Diborano (B_2H_6)		gA.1
Cianuro de hidrógeno (HCN)		gA.2
Trifluoruro de boro		gA.2
Bromo y sus compuestos, calculados como HBr		gA.2
Cloro gas (Cl_2)		gA.2
Acido cianhídrico (HCN)	ver: ácido prúsico	gA.2
Flúor y sus compuestos, calculados como HF		gA.2
Acido fosfórico		gA.2
Hidruro de germanio (GeH_4)		gA.2
Tetrafluoruro de silicio		gA.2
Tetrahidruro de silicio		gA.2
Yoduro de hidrógeno	clasificación provisional	gA.2
Sulfuro de hidrógeno		gA.2
Acido sulfúrico		gA.2
Tricloruro de boro		gA.2
Trifluoruro de nitrógeno		gA.2
Compuestos de cloro, calculados como HCl		gA.3
Acido nítrico (neblina)		gA.3
Tetracloruro de silicio		gA.3
Triclorosilano		gA.3
Hexafluoruro de azufre		gA.3
Dicloruro-dihidruro de silicio		gA.3
Amoníaco		gA.4

Oxidos nítricos, calculados como NO ₂	gA.4
Oxidos de azufre, calculados como SO ₂	gA.4
^y Para los números CAS, ver Apéndice 4.5	

Clasificación de sustancias inorgánicas gaseosas o vaporosas (categoría gA)

Las sustancias inorgánicas vaporosas o gaseosas han sido clasificadas, en base al valor MAC, en las 3 clases siguientes:

Clase	Valor MAC mg/m ³
gA.1	<0,5
gA.2	≥0,5 y <3
gA.3	≥3

Según este sistema de clasificación, el amoníaco debería clasificarse en la Clase gA.3. Sin embargo, por motivos prácticos, el amoníaco se ha clasificado como Clase gA.4. La Mejor Tecnología de Control Disponible, en muchas situaciones, permite alcanzar emisiones residuales mejores que el rango de 30 a 200 mg/m³. Cuando se sabe que en una situación específica es factible una concentración inferior a 200 mg/m³, se han establecido reglamentos especiales que reflejan esta situación. El amoníaco puede tal vez clasificarse en la clase gA.3 si así lo sugiere información adicional sobre la concentración residual alcanzable con la Mejor Tecnología de Control Disponible en el caso de fuentes que no son cubiertas por reglamentos especiales.

Los óxidos de azufre y nitrógeno han sido clasificados en la clase gA.4 en base a las opciones técnicas disponibles para la reducción de emisiones.

El sulfuro de hidrógeno ha sido clasificado en la clase gA.2 debido a que puede ser detectado a baja concentración por su olor.

Pendiente de clasificación formal, las emisiones de ácido sulfúrico (7664-93-9) y de ácido fosfórico (7664-38-2) (neblina) se regularán según la clase gA.2, y las de ácido nítrico (7697-37-2) (neblina) conforme a la clase gA.3.

3.2.5. Estándares de emisión para sustancias orgánicas

En el Apéndice 4.5 se han clasificado las sustancias orgánicas (categoría O) en distintas clases, O.1 a O.3. Esta lista de sustancias orgánicas no es exhaustiva, y si es necesario pueden agregarse sustancias de acuerdo con el sistema de clasificación indicado en los comentarios adjuntos.

Para las distintas sustancias orgánicas serán aplicables los siguientes estándares de emisión. En este caso se aplica la regla de acumulación.

Directiva sobre Disolventes

Debido a la Directiva sobre Disolventes de la CE, para emisiones de sustancias orgánicas utilizadas en procesos industriales específicos son aplicables requisitos separados. Estos han sido incorporados el Decreto sobre sustancias y disolventes orgánicos volátiles. Estos requisitos tienen prioridad sobre los requisitos de la NeR. En §2.8.2 puede encontrarse una lista de las actividades afectadas.

Además, se aplican reglamentos especiales para una serie de actividades en las que pueden emitirse sustancias orgánicas. Estas se incluyen en §3.4. En §2.8.4.6 se indica cómo deben aplicarse.

Sustancias orgánicas gaseosas y vaporosas

Clase gO.1

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 0,10 kilogramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 20 mg/m_0^3 .

Clase gO.2

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 2,0 kilogramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 100 mg/m_0^3 .

Clase gO.3

En el caso de un flujo de masa sin tratar de cada sustancia de 3,0 kilogramos por hora o más, es aplicable un estándar de emisión de 150 mg/m_0^3 .

Sustancias orgánicas gaseosas y vaporosas (O1, O2, O3)

	Nombre de la sustancia ^{*)}	Comentarios	Clase
	Acetaldehído	ver: etanal	O.1
	Acenafteno		O.1
	Acenaftileno		O.1
	Acroleína	ver: propenal	O.1
	Ácido acrílico	ver: ácido propenóico	O.1
	Ester acrílico	ver: propeonato de etilo	O.1
	Ester metil acrílico	ver: propeonato de metilo	O.1
	Compuestos de alquil plomo		O.1
	Amonibenceno		O.1
	Aminoetano	ver: etilamina	O.1
	Aminometano	ver: metilamina	O.1
sec-	Amilacetato		O.1
	Anilina	ver: aminobenceno	O.1
	Anhidrido acético		O.1
	Aziridina	²⁾ ver: etilenimina	O.1
	Benzalcloruro	⁹⁾	O.1
	Benzo(g,h,i)perileno		O.1
	Benzotricloruro	⁹⁾	O.1
	Bencilbutilftalato	⁹⁾	O.1
	Cloruro de bencilo		O.1
2,2-	Bis (4-hidroxifenil)propano		O.1
	Bisfenol A	ver: 2,2 bis (4-hidroxifenil)propano	O.1
	Bromodiclorometano	⁹⁾	O.1
	Butilacrilato		O.1
	Caprolactama		O.1
	Cloruro de cetilpiridinio		O.1
	Cloroacetaldehído	ver: 2-cloroetanal	O.1
	Ácido cloroacético		O.1
2-	Cloroetanal		O.1
	Clorometano		O.1
a-	Clorotolueno	ver: cloruro de bencilo	O.1
	Cloroformo	ver: triclorometano	O.1
	Cresoles	ver: metilfenoles	O.1
	Di(2-metilpropil)ftalato		O.1
1,2-	Diaminometano	⁹⁾	O.1
2,4-	Dibromofenol	⁹⁾	O.1
1,2-	Diclorobenceno		O.1
1,1-	Dicloroetileno		O.1
	Diclorofenol(es)		O.1
	Dietilamina		O.1
	Diisobutilftalato	ver: di(2-metilpropil)ftalato	O.1
	Dimetilamina		O.1
N,N-	Dimetilanilina		O.1
	Dimetilisopropilamina	⁹⁾	O.1
	Dimetilmercaptano	⁹⁾	O.1
	Dinonilftalato		O.1

1,4-	Dioxano		O.1
	Bisulfato de distearildimetilamonio		O.1
	Metosulfato de Distearildimetilamonio		O.1
	Etanal		O.1
	Etilenimina	2)	O.1
	Etilacrilato	ver: etilpropenoato	O.1
	Etilamina		O.1
	Etilpropenoato		O.1
	Fenantreno		O.1
	Fenol		O.1
	Formaldehído	ver: metanal; posible cancerígeno	O.1
2-	Furaldehído		O.1
	Furfural; furfural	ver: 2-furaldehído	O.1
	Glioxal		O.1
1,6-	Hexanodiisocianato		O.1
	Hexafluoropropeno		O.1
	Hexametenodiisocianato		O.1
	Isopropil-3-clorofenil carbamato	9)	O.1
	Isopropilfenil carbamato	9)	O.1
	Mercaptanos	ver: tioalcoholes	O.1
	Metiléster metacrílico	ver: metil-(2-metil)-propenoato	O.1
	Metanal		O.1
2-	Metoxiacetato de etilo		O.1
	Metil-(2-metil)-propenoato		O.1
	Metilacrilato	ver: metilpropenoato	O.1
	Metilamina		O.1
2-	Metilnilina		O.1
	Bromuro de metilo		O.1
	Cloruro de metilo	ver: clorometano	O.1
	Peróxido de metiletilcetona		O.1
	Metilfenoles		O.1
	Metilmetacrilato	ver: metil-(2-metil)-propenoato	O.1
	Metilpropenoato		O.1
	Ácido fórmico		O.1
	Nitrobenceno		O.1
	Compuestos organoestánicos		O.1
	Perácido acético		O.1
	Piperacina	9)	O.1
	Acido propenoico		O.1
	Propenal		O.1
n-	Propilamina	9)	O.1
	Piridina		O.1
	Etilexilacrilato	9)	O.1
	Terfenil (hidrogenado)		O.1
	Hidroperóxido de Butilo (Terciario) (tbp)=(hidroperóxido de 1,1-dimetiletilo)		O.1
	Tetracloruro de carbono	ver: tetraclorometano	O.1
1,2,3,4-	Tetrabromometano		O.1
1,1,2,2-	Tetracloroetano		O.1
	Tetracloruro de carbono	ver: tetraclorometano	O.1
	Tetraclorometano	3)	O.1
	Tioalcoholes		O.1
	Tiobismetano	9); ver: dimetil-mercaptano	O.1
	Tioéteres		O.1
	Compuestos de estaño, orgánicos	ver: compuestos organoestánicos	O.1
o-	Toluidina	ver: 2-metilnilina	O.1
2,4,6-	Tribromofenol	9)	O.1
	Tribromometano	9)	O.1
1,1,2-	Tricloroetano		O.1
	Triclorofenoles		O.1
	Triclorometano		O.1
	Trietilamina		O.1
	Trifenilfosfato	9)	O.1
	Xilenoles	con la excepción de 2,4-xilenol	O.1

	Acetonitrilo		0.2
	Ester fosfato de alcohol etoxilado (una mezcla de monómeros, dímeros y trímeros de c_{12}/c_{14})		0.2
6-	Acido aminohexanoico (dímero)		0.2
6-	Acido aminohexanoico (monómero)		0.2
6-	Acido aminohexanoico (trímero)		0.2
i-	Amilacetato		0.2
n-	Amilacetato		0.2
	Anisol	⁹⁾ , ver: metoxibenceno	0.2
	Ácido acético		0.2
	Metiléster acético	ver: acetato de metilo	0.2
	Ester vinílico acético	ver: acetato de vinilo	0.2
	Benzaldehído	⁹⁾	0.2
	Alcohol bencílico		0.2
	Biciclo(4,4,0)decano	ver: decahidro-naftaleno	0.2
	Butanal		0.2
n-	Butanol		0.2
i-	Butanol		0.2
2-	Butanol		0.2
sec-	Butanol	ver: 2-butanol	0.2
3-	Butoxi-1-propanol		0.2
1-	Butoxi-2-acetato de etilo		0.2
1-	Butoxi-2-propanol		0.2
2-	Butoxietanol		0.2
2-(2-	Butoxi-etoxi)-etanol	⁹⁾	0.2
2-(2-	Butoxi-etoxi)-acetato de etilo		0.2
	Butilalcohol		0.2
n-	Butilaldehído	ver: butanal	0.2
	Butildiglicol	⁹⁾ , ver: 2-(2-butoxi-etoxi)-etanol	0.2
	Butilglicol	ver: butoxietanol	0.2
	Butilglicolato	⁹⁾	0.2
	Butilglicolacetato	ver: 1-butoxi-2-acetato de etilo	0.2
	Butil lactato		0.2
n-	Butil metacrilato		0.2
n-	Butiraldehído	ver: n-butilaldehído	0.2
2-	Cloro-1,3-butadieno		0.2
	Clorobenceno		0.2
	Clorobencenos	con la excepción de 1,2-diclorobenceno	0.2
2-	Cloropropano		0.2
2-	Cloropreno	ver: 2-cloro-1,3-butadieno	0.2
	Cumeno	ver: isopropil benceno	0.2
	Ciclohexanol		0.2
	Ciclohexanona		0.2
	Decahidronaftaleno		0.2
	Decalina	ver: decahidronaftaleno	0.2
	Di(2-etilhexil)ftalato		0.2
1,4-	Diclorobenceno		0.2
1,1-	Dicloroetano		0.2
1,2-	Dicloropropano		0.2
	Dietanolamina	ver: 2,2'-iminodietanol	0.2
	Dietilbenceno (isómeros: 1,2-; 1,3-; 1,4)		0.2
	Carbonato de dietilo		0.2
	Dietilenglicol butiléter	⁹⁾	0.2
	Dietilenglicol monoetiléter	⁹⁾	0.2
	Dietiloxalato		0.2
1,1-	Difluoroetano		0.2
1,3-	Dihidroxibenceno	⁹⁾	0.2
	Diisobutilcetona	ver: 2,6-dimetil-heptan-4-ona	0.2
	Diisopropilbenceno(s)		0.2
N,N-	Dimetilacetamida		0.2
	Dimetilaminoetanol		0.2
2,4-	Dimetilfenol		0.2
N,N-	Dimetilformamida		0.2
2,6-	Dimetil-heptan-4-ona		0.2
	Ftalato de dioctilo	ver: di(2-etilhexil)ftalato	0.2
	Dipropilenglicol monometileter		0.2
	DOP	ver: di(2-etilhexil)ftalato	0.2

2-	Etoxi-etanol		0.2
2-	Etoxiacetato de etilo		0.2
	Etoxi-propilacetato(s)		0.2
	Etil-a-hidroxipropionato		0.2
	Etilbenceno		0.2
	Etildiglicol	9), ver: dietilenglicol monoetiléter	0.2
	Etilenglicol monoetiléter	ver: 2-etoxietanol	0.2
	Etilenglicol monometiléter	ver: 2-metoxietanol	0.2
	Lactato de etilo	ver: etil-a-hidroxipropionato	0.2
	Silicato de etilo	9)	0.2
	Fenoxietanol		0.2
	Fenoxipropanol		0.2
	Alcohol furfurílico	ver: 2-hidroximetilfurano	0.2
2-	Hidroximetilfurano		0.2
2,2'-	Iminodietanol		0.2
	Isocumol	ver: n-propilbenceno	0.2
	Isoforona	ver: 3,5,5-trimetil-2-ciclohexeno-1-ona	0.2
	Eter iso-octil/nonil-fenil-poliglicólico (con 5 unidades de óxido de etileno)		0.2
	Isopropenilbenceno		0.2
	Isopropilbenceno		0.2
	Disulfuro de carbono		0.2
	Mezcla de hidrocarburos aromáticos		0.2
	Limoneno		0.2
1-	Metoxi-2-propanol		0.2
1-	Metoxi-2-propilacetato	ver: metoxipropilacetato(s)	0.2
2-	Metoxietanol		0.2
3-	Metoxietoxietanol		0.2
2-	Metoxipropanol		0.2
	Metoxipropilacetato(s)		0.2
2-	Metoxipropilacetato	ver: metoxipropilacetato(s)	0.2
5-	Metil-2-hexanona	ver: metil-isoamilcetona	0.2
1-	Metil-3-etilbenceno		0.2
N-	Metilacetamida		0.2
	Acetato de metilo		0.2
	Metilbenceno		0.2
	Metilcloroformo	ver: 1,1,1-tricloroetano	0.2
	Metilciclohexanone		0.2
	Formato de metilo		0.2
	Metilglicol	ver: 2-metoxietanol	0.2
	Metilisoamilcetona	ver: 5-metil-2-hexanona	0.2
a-	Metilestireno	ver: isopropenilbenceno	0.2
	Éter metil terbutílico (MTBE)	9)	0.2
	Metiléster fórmico	ver: metilformato	0.2
	Acetato de monoetiléter		0.2
1,2-	Pentanodiol	9)	0.2
	Percloroetileno	ver: tetracloroetileno	0.2
	Percloroetileno	ver: tetracloroetileno	0.2
	Aceite vegetal, sulfatado		0.2
1,2-	Propanodiol	4)	0.2
	Ácido propanoico		0.2
	Propanal		0.2
	Propionaldehído	ver: propanal	0.2
	Ácido propiónico	ver: ácido propanoico	0.2
n-	Acetato de propilo		0.2
n-	Propilbenceno		0.2
	Propilenglicol	4) ver: 1,2-propanodiol	0.2
	Resorcinol	9); ver: 1,3 dihidroxibenceno	0.2
	Aceite de ricino etoxilado (con 15 unidades de 15 óxido de etileno)		0.2
	Hexaoleato de sorbitol, etoxilado	9)	0.2
	Estireno	9)	0.2
	Tetracloroetileno		0.2
	Ortosilicato de tetraetilo		0.2
	Tetrahidrofurano		0.2
1,2,3,4-	Tetrahidronaftaleno		0.2
	Tetralina	ver: 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	0.2
1,2,3,4-	Tetrametil benceno		0.2
1,2,3,5-	Tetrametil benceno		0.2

1,2,4,5-	Tetrametil benceno		0.2
	Tolueno	ver: metilbenceno	0.2
	Tricloroetileno	ver: tricloroetileno	0.2
1,1,1-	Tricloroetano	3)	0.2
	Tricloroetileno		0.2
	Trietanolamina		0.2
	Trietilentetramina		0.2
	Trimetilbenceno		0.2
	Acetato de vinilo		0.2
	Vinilbenceno		0.2
	Fluoruro de vinilideno	ver: 1.1-difluoroeteno	0.2
	Xilenos		0.2
2,4-	Xilenol	ver: 2,4-dimetilfenol	0.2
	Disulfuro de carbono	ver: disulfuro de carbono	0.2
	Petróleo		0.3
	Acetona	ver: propanona	0.3
	Acetileno	ver: etino	0.3
	Alcoholes alquílicos		0.3
	Butiléster acético	ver: n-butilacetato	0.3
	Ester acético		0.3
	Etiléster acético	ver: acetato de etilo	0.3
	Gasolina (benzina)		0.3
1-	Bromobutano		0.3
	Bromoclorometano	9)	0.3
1-	Bromopropano		0.3
ter-	Butanol	ver: 2-metil-2-propanol	0.3
2-	Butanona		0.3
iso-	Butilacetato		0.3
n-	Butilacetato		0.3
	Butilestearato	9)	0.3
	Cloroetano		0.3
	Ciclohexano	ver: hidrocarburos, parafínicos	0.3
	Decametilciclopentasiloxano(d5)	9)	0.3
	Diacetona alcohol	ver: 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	0.3
	Eter dibutílico		0.3
2,2-	Dicloro-1,1,1-trifluoroetano		0.3
1,2-	Dicloro-1,1,2-trifluoroetano		0.3
1,2-	Dicloroetileno		0.3
	Diclorometano		0.3
	Didodecimaleato		0.3
	Eter dietílico		0.3
	Eter diisopropílico	ver: 2,4,4-trimetil-1-penteno	0.3
	Eter diisopropílico	ver: 2-iso-propoxipropano	0.3
2,3-	Dimetil butano		0.3
	Eter dimetílico		0.3
1,2-	Etanodiol		0.3
	Etanol		0.3
	Etanolamina		0.3
	Etileno		0.3
	Éter	ver: Eter dietílico	0.3
	Acetato de etilo		0.3
	Cloruro de etilo	ver: cloroetano	0.3
	Etilenglicol	ver: 1.2-etanodiol	0.3
	Formato de etilo		0.3
	Etilmetilcetona	ver: 2-butanona	0.3
	Etino		0.3
	Glicerol	9)	0.3
	Glicol	ver: 1.2-etanodiol	0.3
	Hexafluoroetano	9)	0.3
	Hexametilciclotrisiloxano (d3)	9)	0.3
4-	Hidroxi-4-metil-2-pentanona		0.3
	Isobutanol-2-amina		0.3
	Isobuteno	ver: 2-metilpropeno	0.3
	Isobutileno	ver: 2-metilpropeno	0.3
	Isobutilmetilcetona	ver: 4-metil-2-pentanona	0.3
	Isobutilestearato	9)	0.3
	Isodecanol		0.3
	Isopropanol	9)	0.3
2-	Isopropoxipropano		0.3

	Acetato de isopropilo		O.3
	Oleato potásico		O.3
	Tetrafluoruro de carbono	9)	O.3
	Hidrocarburos, parafínicos		O.3
	Hidrocarburos, olefínicos		O.3
	Mezcla de hidrocarburos, alifáticos		O.3
	MEK	ver: 2-butanona	O.3
	Metanol		O.3
3-	Metil-2-butanona		O.3
4-	Metil-2-pentanona		O.3
2-	Metil-2-propanol	ver: alcoholes alquílicos	O.3
	Metilciclohexano	ver: hidrocarburos, parafínicos	O.3
	Cloruro de metileno	ver: diclorometano	O.3
	Metiletilcetona	ver: 2-butanona	O.3
	Metilisobutilcetona	ver: 4-metil-2-pentanona	O.3
	Metilisopropilcetona	ver: 3-metil-3-butanona	O.3
2-	Metilpropeno		O.3
	Metilpropilcetona	ver: 2-pentanona	O.3
n-	Metilpirrolidona		O.3
	MIBK	ver: 4-metil-2-pentanona	O.3
	Octafluoropropano	9)	O.3
	Octametilsiliclotetrasiloxano(d4)	9)	O.3
	Parafina líquida		O.3
	Pentano	ver: mezcla de hidrocarburos, alifáticos	O.3
	Ester de pentaeritritol y ácido graso de c9-c10		O.3
2-	Pentanona		O.3
3-	Pentanona		O.3
	Pinenos		O.3
2-	Propanol	9); ver: alcoholes alquílicos	O.3
	Propanona		O.3
n-	Propenol		O.3
i-	Propil acetato		O.3
	Aceite de silicona		O.3
a-	Terpinol		O.3
	Tetrafluorometano	9)	O.3
	Tridecanol (mezcla de isómeros)		O.3
	Alcohol tridecílico		O.3
	Trifluorometano	9)	O.3
2,4,4-	Trimetil-1-penteno		O.3
	Bromato de trimetilo	9)	O.3
	Alcohol blanco	ver: mezcla de hidrocarburos, alifáticos	O.3

⁹⁾ Para el número CAS, ver Apéndice 4.5.

²⁾ En la TA-luft, esta sustancia está clasificada como C.2, pero debido a la clasificación de la CE se ha clasificado como no cancerígena.

³⁾ Ver también: Decreto sobre sustancias dañinas para la capa de ozono (Libro de Leyes Parlamentarias 1992, 559), y enmienda (Libro de Leyes Parlamentarias 1994, 149)

⁴⁾ En la TA-luft, esta sustancia ha sido clasificada como O.3.

⁹⁾ Clasificación provisional

Clasificación de sustancias orgánicas

Esta lista ha sido compilada complementando la lista de la TA-luft con las sustancias para las que, según el Registro de Emisiones Atmosféricas (ER-L), las emisiones a la atmósfera superan los 1000 kg por año

Dado que estas sustancias no han sido (todavía) clasificadas para la NeR, por el momento sólo se han incluido las sustancias que ya han sido clasificadas en la TA-luft, con excepción de petróleo, gasolina (benzina) y mezclas de hidrocarburos alifáticos (todos ellos clasificados como O.3) y mezclas de hidrocarburos aromáticos (clasificados como O.2 en base a su contenido en benceno).

La clasificación de nuevas sustancias orgánicas se realizará en principio conforme al siguiente diagrama de flujo.

Figura 1 Diagrama de flujo para la clasificación de sustancias orgánicas

Comentarios de los términos usados en el diagrama de flujo

(Probable) cancerígeno:

ver §3.2.2

MAC:

Aunque el valor MAC se determina también en base a otros aspectos distintos de los efectos sobre la salud, el valor MAC es todavía un parámetro clave en el momento presente para evaluar el grado de nocividad para el medio ambiente.

Puede utilizarse la siguiente clasificación:

Clase	Toxicidad	Valor MAC (mg/m ³)
O.1	alta	<25
O.2	media	≥25 y <500
O.3	limitada	≥500

Para la clasificación de las sustancias orgánicas para las que no se ha establecido un valor MAC, ver InfoMil por el momento.

Muy tóxicas, persistentes y con tendencia a la acumulación:

Las sustancias orgánicas con un riesgo extremadamente elevado para el hombre y el medio ambiente se clasifican, en base a su toxicidad, persistencia y tendencia a la acumulación, en el grupo de "Sustancias Extremadamente Peligrosas". Ejemplos de estas sustancias son dioxinas y PCB.

Acumulación:

Si el logaritmo del coeficiente de distribución entre n-octanol y agua, $\log(P_{o,w})$, es 2,7 o más, la posibilidad de acumulación biológica se considera "alta".

Persistencia:

Con el fin de evaluar la persistencia de una sustancia, es necesario conocer primero la distribución de la sustancia que se está emitiendo, y posiblemente de sus productos de reacción, en los tres compartimentos, atmósfera, agua y suelo. Esta distribución puede estimarse mediante el denominado modelo de Mackay (ref.: Mackay, P., and S. Paterson: Calculating fugacity. Environ.Sci.Technol. 15 (1981) S. 1006/1014).

Si la sustancia en cuestión ocurre en cantidades significativas en un cierto compartimento ambiental, esto es > 10 % del total, entonces se tienen en consideración las posibilidades de descomposición de sustancias en dicho compartimento. La descomposición de una sustancia en la atmósfera ocurrirá principalmente mediante procesos químicos / físicos (abióticos), y en el agua y el suelo principalmente por actividad biológica.

Para el compartimento atmosférico, una sustancia se considera persistente si su media vida supera los 10 días ($t_{1/2} > 10$ días).

Para los compartimentos de agua y suelo, una sustancia se considera de degradabilidad limitada si así se ha determinado mediante un "Grundstufentest" apropiado conforme al Anexo V de la Directiva CE 79/831/CEE.

Sustancias orgánicas en forma de partículas

Clase sO.1

En el caso de un flujo de masa de 0,10 kilogramos por hora o más de sustancias de la Clase sO.1, la posibilidad de alcanzar una emisión residual inferior a 10 mg/m_0^3 (por ejemplo, mediante separadores filtrantes) debe estudiarse seriamente. Si esto no es posible, se aplicará un estándar de emisión de 25 mg/m_0^3 máximo.

En situaciones caracterizadas por un flujo de masa sin tratar por debajo del flujo de masa límite, se aplica un estándar de emisión de 50 mg/m_0^3 máximo, y en caso de que se utilicen separadores filtrantes, de 10 mg_0^3 .

Clases sO.2 y sO.3

Los estándares de emisión de la Clase S son aplicables a las emisiones de sustancias orgánicas en forma de partículas pertenecientes a las Clases O.2 u O.3 (ver también §3.2.3.)

	Nombre de la sustancia	Comentarios	Clase
	Antraceno		sO.1
	Bifenilo		sO.1
	Difenilo	ver: bifenilo	sO.1
	Eter difenílico		sO.1
	Difenilmetano-2,4-diisocianato		sO.1
	Anhídrido ftálico		sO.1
	MAA	ver: anhídrido maléico	sO.1
	Anhídrido maléico		sO.1
	MDI	ver: difenilmetano-2,4-diisocianato	sO.1
1-	Metil-2,4-fenilen-diisocianato		sO.1
1-	Metil-2,6-fenilen-diisocianato		sO.1
	Nitrocresoles		sO.1
	Nitrofenoles		sO.1
	Nitrotolueno(s)		sO.1
	TDI	ver: 2-metil-1,4-fenilen-diisocianato	sO.1
	Toluen-2,4-diisocianato	ver: 1-metil-2,4-fenilen-diisocianato	sO.1
	Toluen-2,6-diisocianato	ver: 1-metil-2,6-fenilen-diisocianato	sO.1
	Naftaleno		sO.2
	Naftalina	ver: naftaleno	sO.2
	Polietilenglicol	⁹⁾	sO.2
	Ester metílico del ácido benzoico	ver: benzoato de metilo	sO.3
	Benzoato de metilo		sO.3

^{*)} Para los números CAS, ver Apéndice 4.5.

⁹⁾ Clasificación provisional."

B. Clasificación de Compuestos Orgánicos Volátiles del Reino Unido

Introducción: Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son causa de grave preocupación medioambiental debido a las propiedades dañinas, nocivas o molestas que presentan en distintos grados. Entre ellas se incluyen:

- Toxicidad directa para la salud humana u otros ecosistemas;
- Contribución a la creación de ozono fotoquímico a nivel de suelo con los consiguientes efectos nocivos;
- Destrucción del ozono estratosférico;
- Contribución al cambio climático global;
- Efectos sensoriales, como mal olor.

La nocividad de los COV varía ampliamente, no sólo porque la significatividad individual y combinada de estas propiedades muestra una gran variación entre sustancias, sino también porque depende de la presencia de la sustancia en el medio ambiente. Esto está relacionado con la cantidad emitida por unidad de tiempo y la dispersión subsiguiente, así como la persistencia ambiental y el destino de la sustancia en las condiciones dominantes.

Clasificación: Con el fin de evaluar las aplicaciones para procesos que emiten COV, es necesario clasificar los COV según su nocividad.

Sustancias como benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano plantean graves riesgos para la salud humana y se consideran como muy nocivas. Para ellas se dan niveles de emisión alcanzables individuales de referencia muy bajos.

Otros COV suponen un riesgo menor pero todavía considerable para la salud, o pueden contribuir sustancialmente a la creación de ozono fotoquímico, la destrucción del ozono estratosférico o el calentamiento global. Estas sustancias se consideran de nocividad media y se asignan a la Clase A. Incluyen las sustancias listadas en el Protocolo de Montreal⁽¹⁾, cuya eliminación gradual es cubierta por los Reglamentos de la CE 594/91, 3952/92, 2047/93 y 3093/94.

La mayoría de los COV restantes son de baja nocividad, pero son también sustancias prescritas cuya emisión debe ser evitada o minimizada. Estas sustancias se asignan a la Clase B.

Los COV olorosos pueden ser molestos a concentraciones extremadamente bajas, y esta propiedad puede indicar la necesidad de un control muy estricto de una sustancia que de otro modo sería clasificada como de baja nocividad.

El informe de investigación "Clasificación de los Compuestos Orgánicos Volátiles" (DOE/HMIP/RR/95/009)⁽²⁾ ofrece un método de clasificación, información sobre las propiedades de unos 500 COV y una tabla de resumen de las clasificaciones resultantes (Tabla F1).

A la hora de clasificar un COV, los inspectores deben primero buscar en la tabla resumen de clasificación. Si el COV no está incluido, debe usarse el método y árbol de decisión (Figura 1) indicado en el informe de investigación para llegar a una conclusión corroborada en todo lo posible por fuentes establecidas. Entre ellas se incluyen el Registro de Efectos Tóxicos de Compuestos Químicos⁽³⁾, la lista "CHIP"⁽⁴⁾, el Protocolo de Montreal⁽¹⁾ y el manual Sax de Propiedades Peligrosas de Materiales Industriales⁽⁵⁾.

El conocimiento de los efectos nocivos de los COV se sigue desarrollando, y puede haber diferencias ocasionales en las opiniones de los expertos sobre la interpretación precisa de la información. En estos pocos casos, es prudente adoptar la visión más cauta.

Niveles de referencia alcanzables: Los niveles de emisión que pueden alcanzarse dependen de factores que incluyen el proceso prescrito en sí, el COV afectado y el método de eliminación utilizado. Antes de considerar el equipo de eliminación, los operadores deben estudiar el proceso para determinar si la emisión puede reducirse mediante cambios en el equipo o las condiciones operativas. También puede ser posible su sustitución por un compuesto menos dañino o menos volátil.

Cuando es posible, se indican niveles de emisión alcanzables específicos para procesos y sustancias en la guía de proceso.

A ser posible, debe realizarse una evaluación ambiental para determinar un nivel de emisión aceptable. No obstante, en ausencia de información suficiente, o cuando el Inspector acepte que no es posible realizar una evaluación, puede usarse las siguientes directrices para proporcionar un enfoque práctico para establecer límites. Los inspectores también deben considerar toda la información relevante contenida en aplicaciones y otras fuentes apropiadas a la hora de establecer concentraciones o límites de emisión de COV en permisos.

- 1) Deben intentar alcanzarse las concentraciones de emisión de referencia indicadas a continuación cuando se rebasen los siguientes límites de emisión

Total Clase A	100 g/h
Total Clase B (expresado como tolueno)	2 kg/h

Las emisiones por debajo de estos niveles de emisión pueden no ser triviales, por lo que todavía pueden requerir controles y el establecimiento de límites de emisión apropiados.

- 2) Los COV altamente nocivos suponen importantes riesgos para la salud humana y disponen de niveles de referencia individuales en la guía de proceso.
- 3) Para los compuestos de la Clase A, las técnicas de eliminación más avanzadas pueden conseguir niveles de emisión de referencia de 20 mg/m³ para emisiones continuas. La Oficina de Inspección de la Contaminación (HMIP) publicó dos Guías Técnicas y un informe de investigación sobre tecnología de eliminación de contaminación^(6,7,8) que dan información relevante sobre tales técnicas.
- 4) Algunos COV causan considerables problemas de mal olor incluso a concentraciones muy bajas tras su dispersión, y pueden requerir límites inferiores a los compuestos de la Clase A.
- 5) Los compuestos de la Clase B son los de baja nocividad medioambiental, como acetona y tolueno. El tolueno ha sido utilizado como material de referencia, ya que es un disolvente común de la Clase B. Si los niveles se expresan como carbono orgánico total (TOC), el límite de concentración, particularmente para compuestos halogenados, sería demasiado laxo, ya que el compuesto puede tener un elevado peso molecular en relación con su número de átomos de carbono.

El nivel de referencia de la Clase B se ha establecido en 80 mg/m³ de tolueno sobre la base de técnicas de eliminación que comportan la adsorción con carbono activado.

El nivel de emisión de referencia de una sustancia de la Clase B puede determinarse multiplicando el peso molecular del contaminante por un factor de 0,87 para obtener el nivel de emisión en mg/m³. Para corrientes mixtas, el nivel de emisión puede calcularse sumando los límites de las clases multiplicados por sus correspondientes fracciones de masa.

- 6) Lo anterior sirve como guía sólo para establecer niveles de emisión, y no para monitorizar dichas emisiones. La monitorización se espera que sea para sustancias individuales o para TOC. La Guía Técnica de la HMIP M2⁽⁹⁾ ofrece más información sobre técnicas de monitorización.
- 7) El uso de un límite de concentración de emisión no es normalmente apropiado en el caso de una emisión desde un espacio con una cantidad deficiente de aire y saturado con vapores, como tanques de almacenaje de disolventes y recipientes de proceso. En enfoque basado en limitar la masa total emitida o la masa por unidad de producción suele ser más eficaz.
- 8) En algunos procesos, los COV emitidos a la atmósfera pueden consistir en productos de oxidación parcial en lugar de compuestos definidos que pueden clasificarse según lo anterior. En tales casos, un enfoque basado en la concentración de emisión de TOC suele ser más eficaz. Puede hacerse referencia a la correspondiente Guía para Desecho y Reciclaje de Residuos, y las concentraciones de emisión deben tener en cuenta la nocividad de los productos emitidos.

REFERENCIAS

1. *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer* - CM 283. (HMSO) ISBN 0-10-102832-6
2. *The Categorisation of Volatile Organic Compounds*. DOE/HMIP/RR/95/009
3. *Registry of Tóxico Effects of Chemical Substances*. Canadian Centre for Occupational Health and Safety
4. *CHIP - The Chemicals (Hazard Information and Packaging) Regulations Approved Supply List*. (HMSO) ISBN 0-11-882156-3
5. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. Van Nostrand Reinhold
6. *Pollution Abatement Technology for the Reduction of Solvent Vapour Emissions*. HMIP Technical Guidance Note (Abatement) A2. (HMSO) March 1994 ISBN 0-11-752925-7
7. *Pollution Abatement Technology for Particulate and Trace Gas Removal*. HMIP Technical Guidance Note (Abatement) A3. (HMSO) April 1994, ISBN 0-11-752983-4
8. *Techniques for the Control of Volatile Organic Compounds*. DOE Research Report No. DOE/HMIP/RR/95/034
9. *Monitoring Emissions of Pollutants at Source*. HMIP Technical Guidance Note (Monitoring) M2. (HMSO) January 1994 ISBN 0-11-752922-2

FIGURA 1: Árbol de decisión para la clasificación de COV.

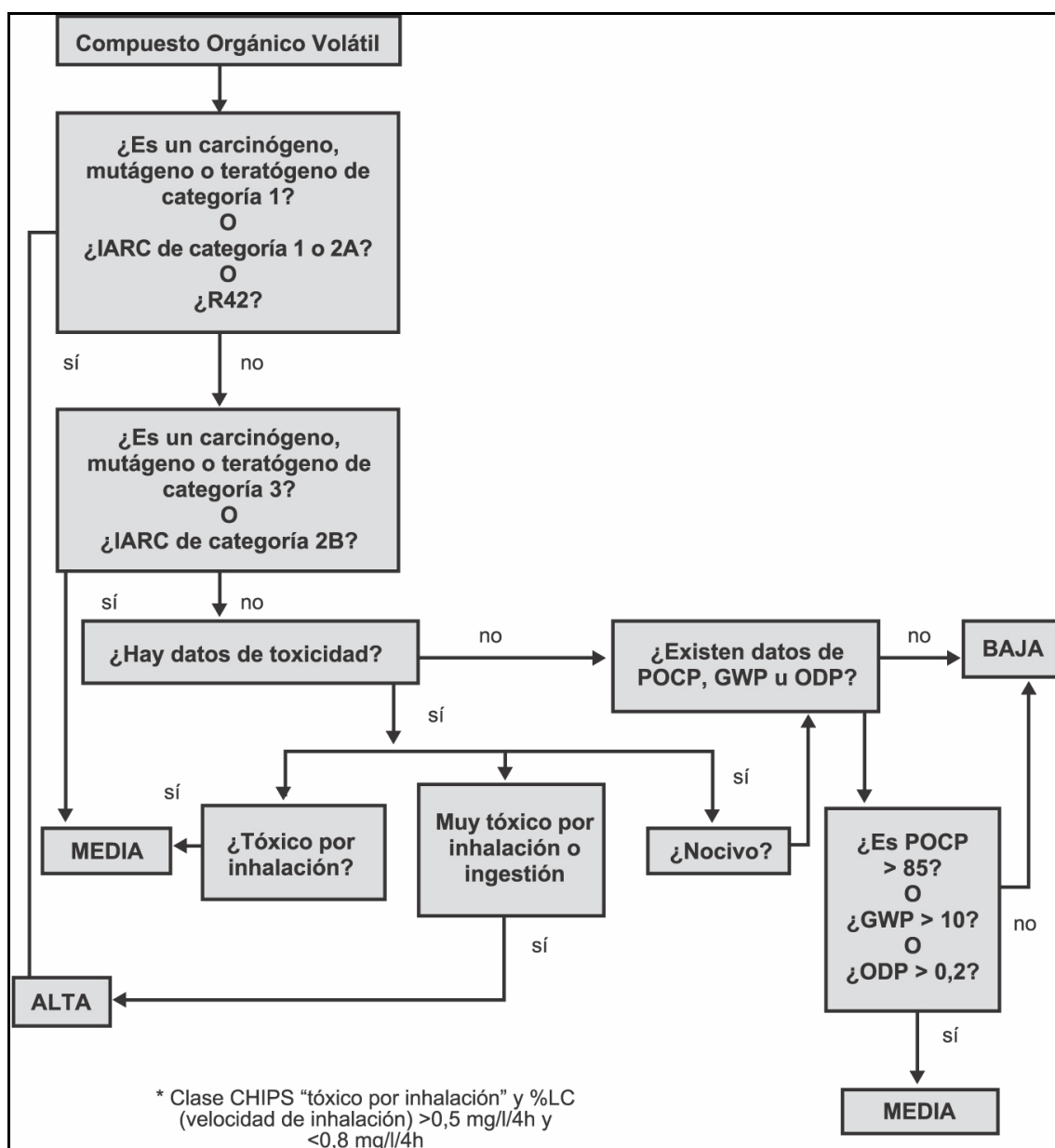


Tabla F1 Lista de clasificación de COV

Las notas se encuentran al final de la tabla

Nombre compuesto	Nº CAS	Toxicidad	POCP ¹	ODP ²	GWP ³	Olor ⁴	Categoría
acetaldehído (etanal)	75-07-0	Cancerígeno Cat. 3	65			0,066	media
ésteres de acetato		-					baja
ácido acético (ácido etanoico)	64-19-7	Nocivo	16			0,016	baja
anhídrido acético	108-24-7	Nocivo				0,00029	baja
acetona (propanona)	67-64-1	Sin clasificar	18			4,58	baja
acetonitrilo	75-05-8	Tóxico				1,96	media
acetilacetona	123-54-6	Tóxico					baja
cloruro de acetilo	75-36-5	Nocivo					baja
acetileno (etino)	74-86-2	Sin clasificar	28			620	baja
acrilamida	79-06-1	Cancerígeno y Mutágeno Cat. 2					alta
acrilatos – total no especificado de otro modo		-					baja
ácido acrílico	79-10-7	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación				0,0004	baja
acrilonitrilo	107-13-1	Cancerígeno Cat. 2				1,96	alta
ácido adípico	124-04-9	Irritante					baja
alcoholes		-					baja
aldehídos		-					baja
aldrina	309-00-2	Cancerígeno Cat. 3 ⁵					media
aminas		-					baja
2-aminoetanol (monoetanolamina)	141-43-5	Nocivo				2,6	baja
2-(2-aminoetilamino) etanol		-					baja
2-amino-2-metil propanol	124-68-5	Irritante					baja
amitrol (aminotriazol)	61-82-5	Cancerígeno Cat. 3 ⁵					media
pentadecafluorooctanoato amónico	3825-26-1	Tóxico (Inhalación)					baja
alcohol amílico	71-41-0	Sin clasificar				0,0051	baja
anilina	62-53-3	Cancerígeno Cat. 3				0,2	media
antraceno	120-12-7	Sin clasificar					baja
antraquinona	84-65-1	Tóxico (Inhalación) ⁵					baja
ácido l-aspartico (incluido z-bloqueado)	86-84-4	-					baja
atrazina	1912-24-9	Cancerígeno y Mutágeno Cat. 3 ⁵					media
azinfos-metil	86-50-0	Muy Tóxico ⁵					alta
benzaldehído	100-52-7	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación	-6			2×10^{-6} - 3×10^{-5}	media
benzamida	55-21-0	Sin clasificar					baja
benceno	71-43-2	Cancerígeno Cat. 1	33			8,65	alta
Ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico 1,2-anhídrido	552-30-7	R42					alta
benzo (a) antraceno	56-55-3	Cancerígeno Cat. 2					alta
benzo (a) fluoreno	238-84-6	Sin clasificar					baja
benzo (b) fluoreno	30777-19-6	-					baja
benzo (b) fluoranteno	205-99-2	Cancerígeno Cat. 2					alta
benzo (k) fluoranteno	207-08-9	Cancerígeno Cat. 2					alta
benzo (j) fluoranteno	205-82-3	Cancerígeno Cat. 2					alta
benzo (g,h,i) perileno	191-24-2	Sin clasificar					baja

benzo (a) pireno	50-32-8	Cancerígeno, Mutágeno y Teratógeno Cat. 2					alta
benzo (e) pireno	192-97-2	Sin clasificar					baja
p-benzoquinona (quinona, benzoquinona)	106-51-4	Tóxico (Ingestión); sin datos de inhalación					baja
1,2-benzo iso tiazol-3(2h)-ona	2634-33-5	-					baja
alcohol bencílico	100-51-6	Nocivo					baja
cloruro de bencilo	100-44-7	Cancerígeno Cat. 3				0,045-1,5	media
cloruro de bencilo	ver clorotolueno						
bencil-dimetilamina	103-83-3	Nocivo					baja
biocidas - total no especificados de otro modo		- ⁵					baja
bis(2-hidroxietil)éter (1,1-oxidietanol)	111-46-6	Sin clasificar					baja
bisol k		-					baja
bromoetano	74-96-4	Tóxico					media
4-bromofenil acetato		-					baja
1-bromopropano	106-94-5	Nocivo					baja
2-bromopropano	75-26-3	Sin clasificar					baja
3-bromopropeno	106-95-6	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación					baja
butadieno	106-99-0	Cancerígeno Cat. 2				0,45	alta
butano	106-97-8	Sin clasificar	60			2100	baja
i-butano	75-28-5	-	43				baja
butanotioles	109-79-5	Nocivo				0,000348	baja
n-butanol	71-36-3	Nocivo	63			0,04	baja
2-butanol	ver alcohol sec-butilíco						
2-butanona (metil etil cetona)	78-93-3	Irritante	51			0,27	baja
2-butanona oxima (metil etil cetoxima)	96-29-7	Nocivo					baja
1-buteno	106-98-9	Sin clasificar	113				media
(e)-2-buteno	624-64-6	-	99			810	media
(z)-2-buteno	590-18-1	-	99			810	media
butenos	107-01-7	Sin clasificar					medium ⁶
acetato de 2-(2-butoxi)etilo	124-17-4	Sin clasificar				0,016	baja
acetato de 2-butoxi etilo	112-07-2	Nocivo				0,0063	baja
acetato de butilo	123-86-4	Sin clasificar	51			0,0066	baja
acetato de i-butilo	540-88-5	-				0,0066	baja
acetato de n-butilo	ver acetato de butilo						
n-butilacrilato	141-32-2	Nocivo				0,18	baja
alcohol sec-butilíco	78-92-2	Nocivo				7,8	baja
butilamina	109-73-9	Nocivo				0,24-219	baja
ter-butilamina		Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación				0,08	baja
butilciclohexanos	1678-93-9/3178-22-1	-					baja
1,3-butilenglicol	107-88-0	Sin clasificar					baja
1,3-butilenglicol diacrilato	19485-03-1	Nocivo					baja
glicol butílico	11-76-2	Nocivo	63				baja
acetato de butilglicol	112-07-2	Nocivo					baja
glicolato de butilo		-					baja
lactato de butilo	138-22-7	Sin clasificar				7	baja

propionato de butilo	590-01-2	Sin clasificar					baja
2-butiltiofeno		-					baja
i-butilaldehído (2-metilpropanal)	78-84-2	Nocivo	86				media
butirolactona(gamma)	96-48-0	Nocivo					baja
alcanos C ₉ +		-					baja
alquenos C ₆		-					baja
alquenos C ₇		-					baja
alquenos C ₈		-					baja
alquenos C ₉		-					baja
alquilbencenos C ₃		-					baja
alquilbencenos C ₃ , C ₄ y C ₅		-					baja
aromáticos C ₁₀		-					baja
aromáticos C ₈ H ₁₀		-					baja
aromáticos C ₉ H ₁₂		-					baja
aromáticos C ₁₀ H ₁₄		-					baja
cicloparafinas C ₇		-					baja
cicloparafinas C ₈		-					baja
hidrocarburo ramificado C ₁₂ H ₂₆		-					baja
hidrocarburos C ₁₃		-					baja
benceno sustituido C ₂ y superior		-					baja
alcanfor / fenchona	464-49-3/76-22-2	-				0,27	baja
disulfuro de carbono	75-15-0	Teratógeno Cat. 2				0,11	alta
tetracloruro de carbono	56-23-5	Cancerígeno Cat. 3		1,20	1400	40,73	media
sulfuro de carbonilo	463-58-1	-				0,012	baja
ácidos carboxílicos	68937-68-8/68603-84-9	-					baja
clorobenceno (monoclorobenceno)	108-90-7	Nocivo				0,042	baja
clorobromopropano	109-70-6	Nocivo					baja
clorodifluorometano (HCFC 22)	75-45-6	-		0,04	1700		media
1-cloro-2,3-epoxipropano (epiclorohidrina)	106-89-8	Cancerígeno Cat. 2				0,93	alta
cloroetano (cloruro de etilo)	75-00-3	Sin clasificar				4,2	baja
cloroetano (cloroetileno, cloruro de vinilo)	75-01-4	Cancerígeno Cat. 1	27			190	alta
clorofluorocarbonos		-			6000		media
clorofluorometano	593-70-4	-					baja
cloroformo (triclorometano)	67-66-3	Cancerígeno Cat. 3			5	85	media
clorometano	74-87-3	Cancerígeno Cat. 3		0,02			media
N-(3-cloro-4-metoxifenil)-N, N-dimetilurea	96-31-1	-					baja
(clorometil) etilbenceno	30030-25-2	-					baja
1-cloro-2-nitrobenceno (o-cloronitrobenceno)	88-73-3	Nocivo					baja
1-cloro-3-nitrobenceno (m-cloronitrobenceno)	121-73-3	Nocivo					baja
1-cloro-4-nitrobenceno (p-cloronitrobenceno)	100-00-5	Tóxico					baja
clorofenoles	95-57-8/108-43-0/106-48-9	Nocivo				0,3	baja
cloropropanos	26446-76-4	Sin clasificar					baja
m-clorotolueno	108-41-8	Nocivo					baja
o-clorotolueno	95-49-8	Nocivo					baja

p-clorotolueno	106-43-4	Nocivo					baja
criseno	218-01-9	Sin clasificar					baja
cresol – todos los isómeros	108-39-4/95-48-7/106-44-5	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación				0,00047	baja
cumeno	98-82-8	Nocivo				0,008	baja
cianamida	156-62-7	Muy Tóxico (Inhalación) ⁵					alta
cianamida (ACGIH, OSHA)	420-04-2	Muy Tóxico ⁵					alta
ciclohexano	110-82-7	Sin clasificar	60			83,8	baja
ciclohexanol	108-93-0	Nocivo	62			0,15	baja
ciclohexanona	108-94-1	Nocivo	53			3,53	baja
1,3 ciclohexanona	504-02-9	Sin clasificar				0,083	baja
ciclopentano	287-92-3	-					baja
ciclopenteno	142-29-0	Nocivo					baja
ddt – todos isómeros (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil) etano)	50-29-3	Cancerígeno Cat. 3 ⁵					media
decano	124-18-5	-	68				baja
decano isómeros		-					baja
2-decanona	693-54-9	-					baja
1-deceno	872-05-9	-					baja
decenos	-	-				7	baja
dialato	2303-16-4	Cancerígeno Cat. 3 ⁵					media
maleato de dialilo	999-21-3	Nocivo					baja
1,2-diaminoetano (etilendiamina)	107-15-3	Nocivo				1	baja
dibenzo (a,h) antraceno	53-70-3	Cancerígeno Cat. 2					alta
dibenzo (a,e) pireno	192-65-4	IARC Gp 2B					media
dibenzo (a, h) pireno	189-64-0	IARC Gp 2B					media
dibenzo (a, i) pireno	189-55-9	IARC Gp 2B					media
1,1-dibromoetano	74-95-3	-					baja
2,4-dibromofenil acetato		-					baja
maleato de dibutilo	015-76-0	Sin clasificar					baja
ftalato de dibutilo	84-74-2	Nocivo ⁵					baja
1,2-diclorobenceno	95-50-1	Nocivo				0,64	baja
1,3-diclorobenceno	541-73-1	Nocivo					baja
1,4-diclorobenceno	106-46-7	IARC Gp 2B					media
diclorobutenos		Sin clasificar					baja
diclorodifluorometano (CFC-12)	75-71-8	-		0,82	8500		media
1,1-dicloroetano (dicloruro de etilideno)	75-34-3	Nocivo					baja
1,1-dicloroetano (cloruro de vinilideno)	75-35-4	Tóxico				0,003	baja
1,2-dicloroetano (dicloruro de etileno)	107-06-2	Cancerígeno Cat. 2				0,0033	alta
1,2-dicloroetenos	540-59-0/156-60-5	Nocivo				0,0033	baja
diclorofluorometano	75-43-4	-					baja
1,6-diclorohexano (diclorohexano)	2163-00-0	-					baja
diclorometano (cloruro o dicloruro de metileno)	75-09-2	Cancerígeno Cat. 3	3		9	0,912	media
1,1-diclorotetrafluoroetano (CFC 114a)	374-07-2	-		~0.85			media
1,2-diclorotetrafluoroetano (CFC 114)	76-14-2	-		0.85	9300		media

diclorvos	62-73-7	Muy Tóxico ⁵					alta
diciandiamida	461-58-5	Sin clasificar					baja
1,6-dicianohexano (dicianohexano)	629-40-3	Nocivo					baja
dieldrina	60-57-1	Muy Tóxico ⁵					alta
dietanolamina	ver 2,2'-iminodietanol						
dietilamino	109-89-7	Nocivo				5,16	baja
N,N-dietilanilino	91-66-7	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación					baja
2,6-dietilanilina	579-66-8	Nocivo					baja
3,4-dietilanilina	54675-14-8	Sin clasificar					baja
disulfuro de dietilo	110-81-6	-					baja
dietilentriamina	ver 2,2'-iminodi(etilamina)						
éter dietílico	60-29-7	Nocivo					baja
oxalato de dietilo	95-92-1	Nocivo					baja
sulfato de dietilo	64-67-5	Cancerígeno y Mutágeno Cat. 2					alta
difluorometano	75-10-5	-			580		media
di-iso-amileno		Sin clasificar					baja
di-iso-butileno	107-40-4	Sin clasificar					baja
éter diisopropílico	108-20-3	Sin clasificar				0,07	baja
dimetilamina	124-40-3	Nocivo				0,047	baja
1,1'-dimetil-4,4'- bipiridinio (paraquat)	4685-14-7	Tóxico (ingestión); sin datos de inhalación ⁵					baja
2,2-dimetilbutano	79-29-8	-	32				baja
disulfuro de dimetilo	624-92-0	Muy Tóxico					alta
ésteres dimetílicos		-					baja
éter dimetílico	115-10-6	Sin clasificar	26			2	baja
dimetilformamida	68-12-2	IARC Gp 2B				2,2	media
2,5-dimetilhexano		-					baja
dimetil isobutil cetona		Sin clasificar					baja
2,2-dimetil-3- metilbutano		-					baja
3,3-dimetilpentano		-					baja
2,2-dimetilpropano	463-82-1	Sin clasificar					baja
N,N-dimetilpiridin-4- amina	1558-17-4	-					baja
sulfato de dimetilo	77-78-1	Cancerígeno Cat. 2					alta
sulfuro de dimetilo	75-18-3	Sin clasificar				0,00033	baja
dimetil-o-toluidina	609-72-3	Sin clasificar					baja
dimetil-p-toluidina	99-97-8	Sin clasificar					baja
trisulfuro de dimetilo	3658-80-8	-					baja
dinoseb	88-85-7	Teratógeno Cat. 2 ⁵					alta
4,8-dioxa-1-dodecanol	112-59-4	Nocivo					baja
1,4 dioxano	123-91-1	Cancerígeno Cat. 3				3,0	media
1,3-dioxolano	646-06-0	Sin clasificar					baja
dipenteno	ver 1,8-p-mentadieno						
dipropilenglicol	110-98-5	Sin clasificar					baja
éteres dipropílicos		-					baja
diquat dibromuro (diquat)	2764-72-9	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación ⁵					baja
ditiocarbamatos - total no especificado de otro modo		- ⁵					baja
dodecano	112-40-3	-	58				baja

endosulfán	115-29-7	Muy Tóxico ⁵					alta
endrina	72-20-8	Muy Tóxico ⁵					alta
1,2-epoxipropano (metiloxirano)	ver óxido de propileno						
ésteres		-					baja
etano	74-84-0	-	14			120000	baja
etano-1,2-diol (etilenglicol)	107-21-1	Nocivo					baja
1,2-etanodiol diacetato	111-55-7	-					baja
etanotiol	75-08-1	Nocivo				0,000238	baja
ácido etanoico	ver ácido acético						
etanol	64-17-5	Sin clasificar	45			0,136	baja
etofumesato	26225-79-6	Nocivo ⁵					baja
2-etoxietanol	110-80-5	Cat. 2 Teratógeno				2,7	alta
2-(2-etoxietoxi)etanol	111-90-0	Sin clasificar					baja
2-(2-etoxietoxi)etilacetato	112-15-2	Sin clasificar					baja
etoxietilacetato	111-15-9	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación				0,3	baja
2-etoxietilacetato	115-15-9	Cat. 2 Teratogen				0,056	alta
1-etoxi-2-propanol	1569-02-4	Sin clasificar				0,035	baja
etoxi propil acetato	54839-24-6	Sin clasificar					baja
1-etoxi-2-propil acetato		-				0,0008	baja
acetato de etilo	141-78-6	Sin clasificar	33			0,61	baja
acrilato de etilo	140-88-5	IARC Gp 2B				0,0002	media
etilamina	75-04-7	Irritante				0,27	baja
etilbenceno	100-41-4	Nocivo	81			2,3	baja
cloruro de etilo	ver cloroetano						
etileno	74-85-1	Sin clasificar	100			260	media
etilenediamina	ver 1,2-diaminoetano						
dicloruro de etileno	ver 1,2-dicloroetano						
etilenglicol	ver etano-1,2-diol						
óxido de etileno	75-21-8	Cancerígeno Cat. 2 y Mutágeno				260	alta
formato de etilo	109-94-4	Nocivo				31	baja
2-etil hexano-1,3-diol	94-96-2	Nocivo ⁵					baja
2-etil hexanol	104-76-7	Nocivo					baja
2-etil hexil acrilato	103-11-7	Irritante				0,6	baja
etil mercaptano	ver etanotiol						
éter etilmetílico	ver éter metilético						
3-etil tolueno o m-etil tolueno	620-14-4	Sin clasificar	99				media
2-etil tolueno u o-etil tolueno	611-14-3	Sin clasificar	85				baja
4-etil tolueno o p-etil tolueno	622-96-8	Sin clasificar	94				media
fenitroton	122-14-5	- ⁵					baja
hidróxido de fentina (óxido de trifetil estaño)	76-87-9	- ⁵					baja
finasteride ('proscar') – (fármaco con prescripción)		-					baja
fluorantreno	206-44-0	Sin clasificar					baja
formaldehído	50-00-0	Cancerígeno Cat. 3 ⁵	55			0,2	media
formanilida	103-70-8	-					baja
ácido fórmico	64-18-6	Nocivo				49	baja
freón r502	39432-81-0	-					baja
ácido fumárico	110-17-8	Irritante					baja

galaxolide		-					baja
glicerol	56-81-5	Sin clasificar					baja
glicidil acrilato	106-90-1	Tóxico					baja
glicol	ver etano-1,2-diol						
glioxal	107-22-2	Nocivo					baja
halones - total no especificado de otro modo		-		~5 - ~12			media
heptadienos		-				9	baja
heptanal	111-71-7	Sin clasificar				0,003	baja
heptano	142-82-5	-	77			150	baja
heptano (otros isómeros)		-					baja
1-hepteno	592-76-7	-					baja
3-hepteno	14686-14-7	-					baja
heptenos		-					baja
hexaclorobenceno	118-74-1	Cancerígeno Cat. 2					alta
hexaclorobuta-1,3-dieno (hexaclorobutadieno)	87-68-3	Tóxico (Ingestión); sin datos de inhalación					baja
hexaclorociclohexano	608-73-1	Cancerígeno Cat. 3 ⁵					media
hexaclorociclohexano – isómero gamma	58-89-9	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación ⁵					baja
hexafluoropropeno	116-15-4	Nocivo					baja
hexametildisilano	999-97-3	Nocivo					baja
hexametilenediamina	124-09-4	Nocivo					baja
hexanal	66-25-1	Sin clasificar				0,0045	baja
hexano (n-hexano)	110-54-3	Nocivo	65			130	baja
hexano (otros isómeros)		-				130	baja
n-hexanol	111-27-3	Nocivo				0,00004	baja
2-hexanol	626-93-7	Sin clasificar					baja
1-hexeno	592-41-6	-					baja
(e)-2-hexeno	4050-45-7	-					baja
(z)-2-hexeno	7688-21-3	-					baja
hexenos		-					baja
2-(1-hexoxi)etanol		-					baja
hexilbenceno	1077-16-3	-					baja
2-hexiltiofeno		-					baja
hidrobromo fluorocarbonos							baja
vapor de hidrocarburos sin especificar		-					baja
hidrocloro fluorocarbonos							baja
hidroquinona	123-31-9	Nocivo					baja
2-hidroxietilacrilato	818-61-1	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación					media
hidroxipropilacrilato	999-61-1	Tóxico					baja
hidroxilpropilmetacrilato	27813-02-1	Irritante					baja
2-hidroxi propilmetacrilato	923-26-2	Irritante					baja
2,2'-iminodietanol (dietanolamina)	111-42-2	Nocivo				0,27	baja
2,2'-iminodi(etilamina) (dietilentriamina)	111-40-0	Nocivo					baja
indano	496-11-7	-					baja
indeno (1,2,3-cd) pireno	193-39-5	IARC Gp 2B					media
alcoholes metilados industriales							baja

yodometano	74-88-4	Cancerígeno Cat. 3				0,005	media
alcohol isoamílico	ver 3-metilbutan-1-ol						
alcohol isobutílico	ver 2-metil-1-propanol						
isobutileno	ver 2-metil-1-propeno						
ácido isobutírico	79-31-2	Nocivo					baja
isopentano	ver 2-metilbutano						
isoforona	78-59-1	Nocivo				1,3-23	baja
isoforona diisocianato	4098-71-9	Muy Tóxico					alta
ácido isoftálico	121-91-5	Sin clasificar					baja
alcohol isopropílico	ver 2-propanol						
éter isopropílico	ver éter diisopropílico						
iso-valeraldehído (3-metilbutanal)	ver 3-metilbutanal						
lauril metacrilato	142-90-5	Sin clasificar					baja
malathion	121-75-5	Nocivo ⁵					baja
anhídrido maléico	108-31-6	R42				0,32	alta
compuestos de manganeso - total		-					baja
1,8-p-menthadiene	138-86-3	Irritante					baja
menteno	1124-27-2	-					baja
mercaptanos - total no especificado de otro modo		-					baja
mesitileno (1,3,5-trimetil benceno)	108-67-8	Irritante	130				media
ácido metacrílico (metacrilato de metilo)	79-41-4	Nocivo				0,083	baja
metano	74-82-8	Sin clasificar	3		24.5 ± 7.5		media
metanotiol	ver metilmercaptano						
metanol	67-56-1	Tóxico (Ingestión); Clasificado por datos de inhalación	21			4	baja
1-metoxi-2-propanol	107-98-2	Sin clasificar				0,003	baja
2-metoxi-1-propanol	1589-47-5	Sin clasificar					baja
metoxi-1-propanol	28677-93-2	Sin clasificar					baja
1-metoxi-2-propil acetato	70657-70-4	-				0,0014	baja
acetato de metilo	79-20-9	-	5			0,21	baja
metilacrilamida	79-39-0	Nocivo					baja
acrilato de metilo	96-33-3	Nocivo				0,0048	baja
metilamina	74-89-5	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación				0,0012-0,065	media
bromuro de metilo	74-83-9	Nocivo		0,64			media
2-metilbutanal (2-metilbutiraldehído)	96-17-3	Sin clasificar				0,0004	baja
3-metilbutanal	590-86-3	Sin clasificar				0,0004	baja
2-metilbutano (isopentano)	78-78-4	-	60				baja
butanoato de metilo	623-42-7	Sin clasificar					baja
3-metilbutan-1-ol (alcohol isoamílico)	123-51-3	Nocivo				0,041	baja
2-metil-1-buteno	563-46-2	-	83				baja
2-metil-2-buteno (amileno)	513-35-9	-	77				baja
3-metil-1-buteno	563-45-1	-	118				media
metil cloroformo	ver 1,1,1-tricloroetano						
metilciclohexano	108-87-2	-	73			630	baja
metilciclopentano	90-37-7	-					baja
4-metil-1,3-dioxol-2-ona	108-32-7	Sin clasificar					baja

metil difenil di-isocianato		Sin clasificar					baja
4,4'-metilenebis(2-cloroanilina)	101-14-4	Cancerígeno Cat. 2					alta
cloruro de metileno	ver diclorometano						
4,4'-metilendianilina (metilendianilina)	101-77-9	IARC Gp 2B					media
4-4'-metilenedifenil diisocyanate	101-68-8	Muy Tóxico (Inhalación)					alta
éter metilético	540-67-0	-					baja
metil etil cetona	ver 2-butanona						
formato de metilo	107-31-3	Sin clasificar				840-4916	baja
metilfuranos	920-27-8/534-22-5	-					baja
3-metilheptano	589-81-1	-					baja
anhídrido metilhexahidroftálico	25550-51-0	Sin clasificar					baja
2-metilhexano	591-76-4	-	72				baja
3-metilhexano	589-34-4	-	73				baja
5-metil-2-hexanona	110-12-3	Sin clasificar					baja
4-metil-4-hidroxi-2-pentanona	123-42-2	Sin clasificar					baja
metil isobutil cetona	108-10-1	Nocivo	84			0,24-0,81	baja
isocianato de metilo	624-83-9	Muy Tóxico				0,0069-0,0127-	alta
metilmercaptano	74-93-1	Tóxico				0,004	baja
metacrilato de metilo	80-62-6	Irritante				21,03	baja
8-metil-1-nonanol		-					baja
2-metilpentano	107-83-5	-	78				baja
3-metilpentano	96-14-0	-	66				baja
2-metil-2,4-pentanodiol	107-41-5	Irritante					baja
metil pentanoato	624-24-8	-					baja
4-metil-2-pentanol	108-11-2	Irritante					baja
4-metil-2-pentanona	ver metil isobutil cetona						
2-metil-1-penteno	763-29-1	Sin clasificar					baja
2-metil-2-penteno	625-27-4	Sin clasificar					baja
(e)-3-metil-2-penteno	922-62-3	-					baja
2-metil-1-propanol (alcohol isobutílico)	78-83-1	Sin clasificar	59			0,041	baja
2 metil-1-propeno (isobutileno)	9003-27-4	-	70				baja
metilpirrolidina	120-94-5	Sin clasificar					baja
2-metilpirrolidina	765-38-8	Sin clasificar					baja
n-metilpirrolidona	872-50-4	Irritante					baja
metilestireno	98-83-9/611-15-4	Irritante				0,003	baja
éter metil-tert-butílico	1634-04-4	Sin clasificar	27				baja
morfolina	110-91-8	Nocivo				0,01	baja
naftaleno	91-17-8	Nocivo				0,03	baja
nitrobenceno	98-95-3	Muy Tóxico				0,018	alta
nitrometano	75-52-5	Nocivo					baja
nitrofenoles	100-02-7	Nocivo					baja
1-nitropropano	108-03-2	Nocivo				11	baja
2-nitropropano	79-46-9	Cancerígeno Cat. 2					alta
nonadienos		-				11,5	baja
nonano	111-84-2	-	69			65	baja
1-noneno	124-11-8	-				5	baja
nonenos		-				9	baja

octanal	124-13-0	Sin clasificar				0,00136	baja
octano	111-65-9	Sin clasificar	68			0,1	baja
octano (otros isómeros)		-				0,1	baja
organobromados		-					baja
organoclorados		-					baja
organofluorados		-					baja
sulfuros orgánicos y mercaptano (como metilmercaptano)		-					baja
compuestos organoestánicos		-					baja
paraquat	ver 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio						
pentaclorofenol	87-86-5	IARC Gp 2B					media
compuestos de pentaclorofenol		Tóxico ; Clasificado por datos de inhalación					baja
pentadienos		-					baja
pentanal (valeraldehído)	110-62-3	Sin clasificar	89			0,0054	media
pentano	109-66-0	Sin clasificar	62			400	baja
pentano (otros isómeros)		-					baja
pentanotioles	110-66-7	-					baja
pentan-1-ol	ver alcohol amílico						
2-pentanona	107-87-9	Nocivo					baja
1-penteno	109-67-1	-	104				media
(e)-2-penteno	646-04-8	-	95				media
(z)-2-penteno	627-20-3	-	95				media
pentenos		-					baja
acetato de i-pentilo (acetato de isoamilo)	123-92-2	Sin clasificar				0,025	baja
pentilbenceno	538-68-1/29316-05-1/2049-95-8	-					baja
2-pentilpiridina	2294-76-0	-					baja
2-pentiltiofeno	4861-58-9	-					baja
percloroetileno	ver tetracloroetano						
gasolina	8002-05-9	Sin clasificar				L=800-33000 H-30ppm	baja
éter de petróleo - 'ligroline'	8032-32-4	Nocivo					baja
fenantreno	85-01-8	Sin clasificar					baja
fenol	108-95-2	Muy Tóxico (inhalación)				0,01	alta
fenoles, monohídricos		-					baja
fenoles - no especificados de otro modo		-					baja
ácido fenoxiacético (fenoxiácido)	122-59-8	Nocivo					baja
ácido fenilacético	103-82-2	Sin clasificar					baja
2-fenilpropeno (metilestireno)	98-83-9	Irritante				0,003	baja
forato	295-02-2	Muy Tóxico ⁵					alta
fosgeno	75-44-5	Muy Tóxico				0,9	alta
anhídrido ftálico	85-44-9	Irritante				0,053	baja
ácido picrico	88-89-1	Tóxico; Clasificado por datos de inhalación					baja
aceite de pino	8002-09-3	Sin clasificar					baja
bifenilos polibromados		-					baja

naftalenos polibromados		-					baja
terfenilos polibromados		-					baja
bifenilos policlorados		IARC Gp 2A					alta
dibenzo-p-dioxina policlorada - todos los congéneres		-					alta
dibenzofurano policlorado - todos los congéneres		-					alta
naftalenos policlorados		-					baja
terfenilos policlorados	61788-33-8/17760-93-9	-					baja
polieter alcohol acetatos		-					baja
polieter alcoholes		-					baja
propanal	123-38-6	Irritante	76			0,009	baja
propano	74-98-6	Sin clasificar	41			16000	baja
1,3-propanodiol	504-63-2	-					baja
1-propanol	71-23-8	Nocivo				36,6	baja
2-propanol (propan-2-ol, alcohol isopropílico)	67-63-0	Sin clasificar	22			0,442	baja
propanona	ver acetona						
propeno	115-07-1	Sin clasificar	108			22,5	media
2-propen-1-ol (alcohol alílico)	107-18-6	Muy Tóxico (Inhalación)				0,000066	alta
ácido propiónico	75-98-9	Nocivo	4			0,000015	baja
i-propilamina	75-31-0	Irritante				1,2	baja
propilbenceno	103-65-1	Irritante	71			0,009	baja
propilciclohexanos		-					baja
propileno	ver propeno						
óxido de propileno	75-56-9	Cancerígeno Cat. 2				23,53	alta
formato de propilo	110-74-7	Sin clasificar					baja
2-propiltiofeno		-					baja
pireno	129-00-0	Muy Tóxico					alta
piridina	110-86-1	Nocivo				0,001	baja
ácido salicílico	69-72-7	Nocivo					baja
simazina	122-34-9	Cancerígeno Cat. 3 ^b					media
acetato sódico	127-09-3	Sin clasificar					baja
acrilato sódico		-					baja
benzoato sódico	532-32-1	Sin clasificar					baja
2-etilhexanoato sódico	19766-89-3	-					baja
metacrilato sódico	5536-61-8	-					baja
fenóxido sódico	139-02-6	-					baja
tolueno-4-sulfonato sódico	824-79-3	-					baja
estireno	100-42-5	IARC Gp 2B	8			0,0344	media
sulfanilamida	63-74-1	Sin clasificar					baja
surfactantes - total no especificado de otro modo		-					baja
ácido tereftálico	100-21-0	Sin clasificar					baja
1,1,2,2-tetracloroetano (tetracloretoano)	79-34-6	Muy Tóxico				0,21	alta
tetracloroetano (tetracloroetileno, percloroetileno)	127-18-4	IARC Gp 2B	4			4,68	media
tetradecano	629-59-4	-					baja
tetrafluoroetileno	116-14-3	Sin clasificar					baja
tetrahidrofurano	109-99-9	Irritante					baja

alcohol tetrahydrofurfurílico	97-99-4	Nocivo					baja
3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoindeno	77-73-6	Nocivo					baja
anhídrido tetrahydroftálico	85-43-8	Irritante					baja
tetrametilendiamina	110-60-1	Sin clasificar					baja
tiocianatos - total no especificado de otro modo		-					baja
tolueno	108-88-3	Nocivo	77			0,16	baja
p-toluendiamina	95-70-5	Tóxico					alta
toluen-3,4-diamina	496-72-0	Sin clasificar ⁸					alta
toluen-2,6-diamina	823-40-5	Sin clasificar ⁸					alta
toluen-1,3-diisocianato	26471-62-5	IARC Gp 2B; R42					alta
toluen-2,4-diisocianato	584-84-9	IARC Gp 2B; R42					alta
toluen-2,6-diisocianato	91-08-7	IARC Gp 2B; R42					alta
triclorobenceno – todos los isómeros	87-61-6/120-82-1/108-70-3/1002-48-1	Nocivo				1,4	baja
tricloroetano	ver 1,1,1- o 1,1,2- tricloroetano						
1,1,1-tricloroetano (metil cloroformo)	71-55-6	Nocivo	0,2	0,12	110	400	media
1,1,2-tricloroetano	79-00-5	Nocivo				16	baja
tricloroetileno	79-01-6	Cancerígeno Cat. 3	8			1,36	media
triclorofluorometano (CFC-11)	75-69-4	-		1,0	4000		media
triclometano	ver cloroformo						
triclorotolueno	98-07-7	IARC Gp 2B					media
2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico)	108-77-0	Nocivo					baja
1,1,1-triclorotrifluoroetano (CFC 113a)	359-28-4	-			5000	45	media
tridecano	629-50-5	-					baja
a trideceno	2437-56-1	-					baja
trietanolamina	102-71-6	Sin clasificar				0,37	baja
trietilamina	121-44-8	Nocivo					baja
hidrocloruro de trietilamina	554-68-7	-					baja
trietilenglicol	112-27-6	Sin clasificar					baja
trifluorometano (freón 23)	75-46-7	-			12100		media
trifluralina	1582-09-8	Nocivo ⁵					baja
anhídrido trimelítico	5520-30-7	R42				2,70	alta
trimetilamina	75-50-3	Sin clasificar					baja
1,2,3-trimetilbenceno	526-73-8	-	125			0,55	media
1,2,4-trimetilbenceno	95-63-6	Nocivo	132			0,55	media
1,3,5-trimetilbenceno	ver mesitileno						
trimetilbenceno (mezcla de isómeros)	25551-13-7	Sin clasificar					media ⁶
trimetilciclohexanos		-					baja
3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona	ver isoforona						
trimetilfluorosilano	420-56-4	-					baja
2,2,4-trimetilhexano	16747-26-5	-					baja
2,2,5-trimetilhexano	3522-94-9	-					baja
2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol mono(2-metil)propanoato	540-84-1	-					baja
undecano	1120-21-4	-	62				baja
undeceno		-					baja

urea	57-13-6	Sin clasificar					baja
valeraldehído	ver pentanal						
acetato de vinilo	108-05-4	Sin clasificar				0,09	baja
cloruro de vinilo	ver cloroeteno						
vinilciclohexano	695-12-5	Sin clasificar					baja
cloruro de vinilideno	ver 1,1-dicloroeteno						
viniltolueno	25013-15-4	Sin clasificar				48	baja
alcohol blanco	64742-88-7	-					baja
xileno (mezcla de isómeros)	1330-20-7	Nocivo				0,16	media ⁶
m-xileno (1,3 dimetil benceno)	108-38-3	Nocivo	109			0,016	media
o-xileno (1,2 dimetil benceno)	95-47-6	Nocivo	83			0,77-23,6	baja
p-xileno (1.4 dimetil benceno)	106-42-3	Nocivo	95			0,016	media

¹POCP = Potencial de creación de ozono fotoquímico; ver Sección 6.3.

²ODP = Potencial destructivo del ozono; ver Sección 6.4

³GWP = Potencial de calentamiento global; ver Sección 6.5

⁴ Valor umbral de olor, ver Sección 6.6

⁵ Estas sustancias son agroquímicas y pueden tener efectos adversos sobre organismos no humanos.

⁶ En base al POCP.

⁷ Considerados contaminantes extremadamente tóxicos y persistentes.

⁸ Sensibilizantes a concentraciones extremadamente bajas.



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE
Y MEDIO RURAL Y MARINO