

RESUMEN

El BREF (documento de referencia sobre mejores técnicas disponibles) relativo a productos químicos orgánicos de gran volumen (LVOC) refleja un intercambio de información realizado con arreglo a lo dispuesto en el apartado 2 del artículo 16 de la Directiva 96/61/CE del Consejo. El presente resumen, que ha de leerse junto con la introducción común a los capítulos sobre MTD y las explicaciones del prefacio sobre objetivos, uso y condiciones legales, describe los principales resultados de investigación, las principales conclusiones en cuanto a mejores técnicas disponibles y los niveles asociados de emisión y consumo. Este documento también puede leerse y entenderse por sí solo pero, al tratarse de un resumen, no incluye todas las complejidades del texto BREF íntegro. Por este motivo, no pretende sustituir al texto BREF íntegro como herramienta para la toma de decisiones en cuanto a las mejores técnicas disponibles.

Ámbito de aplicación del documento y organización Para facilitar el intercambio de información sobre MTD, la industria de los productos químicos orgánicos se ha dividido en tres sectores: “Productos químicos orgánicos de gran volumen”, “Polímeros” y “Productos químicos orgánicos finos”. La Directiva PCIC no utiliza el término “Productos químicos orgánicos de gran volumen”, de modo que no proporciona ninguna base para su definición. No obstante, el TWG interpreta que este sector abarca las actividades comprendidas en los apartados 4.1(a) a 4.1(g) del Anexo 1 de dicha Directiva con una capacidad de producción de más de 100.000 t/año. En Europa, cerca de 90 productos químicos orgánicos cumplen estos criterios. El número de procesos LVOC es tan grande que no ha sido posible realizar un intercambio de información detallado sobre cada uno de ellos. Por consiguiente, el BREF contiene una mezcla de información genérica y específica sobre los procesos LVOC:

?? *Información genérica:* Los procesos aplicados LVOC se describen haciendo referencia a los procesos unitarios, operaciones unitarias e infraestructuras comúnmente utilizadas (capítulo 2) y también mediante descripciones breves de los principales procesos LVOC (capítulo 3). En el capítulo 4 se explican los orígenes genéricos y la posible composición de las emisiones de LVOC, y en el capítulo 5 se describen a grandes rasgos las técnicas disponibles para la prevención y el control de las emisiones. El capítulo 6 concluye identificando las técnicas que se consideran MTD genéricas para el sector LVOC en general.

?? *Información pormenorizada:* La industria LVOC se ha dividido en ocho subsectores (tomando como base la química funcional), entre los cuales se han escogido varios “procesos ilustrativos” para mostrar la aplicación de las MTD. Los siete procesos ilustrativos se caracterizan por su gran importancia industrial, por abordar problemas ambientales significativos y por utilizarse en muchas plantas europeas. No hay procesos ilustrativos para los subsectores LVOC relacionados con compuestos de azufre, compuestos fosfóricos y compuestos organometálicos, pero sí los hay para otros subsectores:

Subsector	Proceso ilustrativo
Olefinas inferiores	Olefinas inferiores (por el proceso de desintegración) – Capítulo 7
Compuestos aromáticos	Compuestos aromáticos de benceno/tolueno/xileno (BTX) – Capítulo 8
Compuestos oxigenados	Óxido de etileno y etilenglicol – Capítulo 9 Formaldehído – Capítulo 10
Compuestos nitrogenados	Acrilonitrilo – Capítulo 11 Diisocianato de tolueno – Capítulo 13
Compuestos halogenados	Dicloruro de etileno (EDC) y monómero de vinilcloruro (VCM) – Capítulo 12

Hay otros BREF que también contienen información útil sobre los procesos LVOC. De particular importancia son los “BREF horizontales” (en especial Sistemas habituales de tratamiento/gestión de aguas y gases residuales en la industria química, Sistemas de almacenamiento y sistemas industriales de refrigeración) y los BREF verticales para los procesos asociados (en especial plantas de combustión de gran tamaño).

Información general (Capítulo 1)

El sector LVOC abarca una amplia gama de productos químicos y procesos. De manera muy simplificada, consiste en tomar productos de refinería y transformarlos, mediante una combinación compleja de operación físicas y químicas, en una variedad de productos químicos básicos o a granel, normalmente en plantas de funcionamiento continuo. Los productos LVOC se suelen vender por sus especificaciones químicas y no por su nombre comercial, ya que raramente son productos de consumo por derecho propio. Estos productos se utilizan habitualmente en grandes cantidades como materia prima para la síntesis posterior de productos químicos de más valor (por ejemplo disolventes, plásticos, fármacos).

Por regla general, los procesos LVOC tienen lugar en instalaciones de producción de gran tamaño y altamente integradas que ofrecen las ventajas de flexibilidad del proceso, optimización de la energía, reutilización de subproductos y economías de escala. Las cifras de producción europeas están dominadas por un número relativamente pequeño de productos químicos fabricados por grandes compañías. Alemania es el principal productor europeo, aunque también hay industrias de LVOC bien establecidas en Países Bajos, Francia, Reino Unido, España y Bélgica.

La producción de LVOC posee una gran importancia económica en Europa. En 1995 la Unión Europea exportaba productos químicos de base, principalmente a EE.UU. y a los países de la AELC. El mercado de los productos químicos a granel es muy competitivo; el coste de producción es determinante y la cuota de mercado a menudo se considera a escala mundial. Desde siempre, la rentabilidad de la industria LVOC europea está sujeta a oscilaciones cíclicas. Esta circunstancia se ve agravada por las fuertes inversiones de capital y por los largos plazos de espera para la instalación de nuevas tecnologías. A raíz de ello, las reducciones de los costes de fabricación tienden a ser graduales y muchas instalaciones son relativamente antiguas. Además, la industria LVOC consume mucha energía y la rentabilidad suele estar ligada al precio del petróleo.

La década de 1990 fue testigo de una mayor demanda de productos y de una tendencia de las principales compañías químicas a la creación de alianzas estratégicas y empresas conjuntas. Esto ha racionalizado la investigación, la producción y el acceso a los mercados, al tiempo que ha aumentado la rentabilidad. El número de empleados del sector químico continúa bajando, tras caer un 23% entre 1985 y 1995. En 1998, el sector químico de la UE daba trabajo a un total de 1,6 millones de personas.

Procesos genéricos de producción de LVOC (Capítulo 2)

A pesar de que los procesos de producción de LVOC son extremadamente diversos y complejos, suelen consistir en una combinación de actividades y equipos más sencillos que se basan en principios científicos y técnicos similares. En el capítulo 2 se describe el modo en que los procesos unitarios, operaciones unitarias, infraestructuras y sistemas de control y gestión de la energía se combinan y modifican con el propósito de crear una secuencia de producción para el producto LVOC deseado. La mayoría de procesos LVOC se pueden describir mediante cinco pasos distintos, a saber: suministro/obtención de materia prima, síntesis, separación/refino de producto, manipulación/almacenamiento del producto y reducción de las emisiones.

Procesos y técnicas genéricas aplicadas (Capítulo 3)

Como la gran mayoría de los procesos de producción de LVOC no se han beneficiado de un intercambio de información pormenorizado, el capítulo 3 contiene descripciones muy breves (apenas esbozos) de 65 procesos LVOC importantes. Dichas descripciones se limitan a un breve resumen del proceso, con mención de las emisiones significativas y las técnicas específicas de prevención/control de la contaminación. Dado que las descripciones pretenden facilitar tan solo una visión general del proceso, no describen necesariamente todas las vías de producción, de modo que quizás se precise más información para llegar a una decisión en cuanto a la mejor técnica disponible.

Emisiones genéricas de procesos LVOC (Capítulo 4)

Los niveles de emisión y de consumo son muy específicos para cada proceso y difíciles de definir y cuantificar sin un estudio detallado. Se han llevado a cabo estudios de este tipo para los procesos ilustrativos, pero para otros procesos LVOC, el capítulo 4 ofrece unos indicadores genéricos de posibles contaminantes y sus orígenes. Las principales causas de las emisiones de proceso son [InfoMil, 2000 #83]:

- ?? los contaminantes contenidos en las materias primas pueden pasar por todo el proceso sin experimentar cambios y salir en forma de residuos
- ?? este proceso puede utilizar el aire como oxidante, con lo que se crea un gas residual que requiere ventilación
- ?? las reacciones del proceso pueden generar agua u otros subproductos que exijan una separación del producto
- ?? en algunos casos no se recuperan por completo los agentes auxiliares que puedan introducirse en el proceso
- ?? quizás haya materias primas sin reaccionar que no se puedan recuperar o reutilizar de manera económica

La naturaleza y la escala exactas de las emisiones dependerán de factores como: la antigüedad de la planta, la composición de las materias primas, la gama de productos, la naturaleza de los productos intermedios, las condiciones de proceso, el alcance de las medidas de prevención de las emisiones que se generan durante el proceso, la técnica de tratamiento para reducir dichas emisiones y la situación en que se trabaje (es decir, situación rutinaria, no rutinaria, de emergencia). También es importante comprender la verdadera importancia ambiental de factores como: la definición de los límites de la planta, el grado de integración del proceso, la definición de la base de emisión, las técnicas de medición, la definición de residuo y la ubicación de la planta.

Técnicas genéricas a tener en cuenta a la hora de determinar la mejor técnica disponible (Capítulo 5)

El capítulo 5 ofrece una visión general de técnicas genéricas para la prevención y el control de las emisiones resultantes de los procesos LVOC. Muchas de las técnicas también se describen en los BREF horizontales correspondientes. Los procesos LVOC suelen asegurar la protección del medio ambiente mediante una combinación de técnicas de desarrollo del proceso, diseño del proceso, diseño de la planta, técnicas integradas en el proceso y técnicas de reducción de las emisiones. En el capítulo 5 se describen dichas técnicas, relativas a los sistemas de gestión, la prevención y el control de la contaminación (aire, agua y residuos).

Sistemas de gestión. De los sistemas de gestión se afirma que revisten una importancia fundamental a la hora de minimizar el impacto ambiental de los procesos LVOC. La mejor actuación ambiental se suele conseguir instalando la mejor tecnología y utilizándola de la manera más eficaz y eficiente posible. No existe un Sistema de Gestión Medioambiental (SGM) definitivo, pero los mejores resultados se consiguen cuando éste es parte integrante de la estrategia de gestión y realización de un proceso LVOC. Un sistema SGM se ocupa normalmente de la estructura organizativa, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos para desarrollar, implantar, conseguir, revisar y supervisar la política de medio ambiente [InfoMil, 2000 #83].

Prevención de la contaminación. La prevención y la reducción integradas de la contaminación supone el uso de técnicas preventivas antes que considerar siquiera técnicas de control para reducción de las emisiones. Muchas técnicas de prevención de la contaminación que pueden aplicarse a los procesos LVOC se describen en la sección 5.2 haciendo referencia a la reducción en el origen (impedir la generación de residuos modificando los productos, los materiales de entrada, los equipos y los procedimientos), el reciclado y las iniciativas de minimización de los residuos.

Control de contaminantes atmosféricos. Los principales contaminantes atmosféricos procedentes de los procesos LVOC son los compuestos orgánicos volátiles (COV), aunque las emisiones de gases de combustión, gases ácidos y partículas también pueden alcanzar niveles significativos. Las unidades de tratamiento de gases residuales se diseñan específicamente para gases de una composición determinada y puede que no sirvan para todos los contaminantes. Se presta especial atención a la emisión de componentes tóxicos y peligrosos. En la sección 5.3 se describen técnicas para el control de grupos genéricos de contaminantes atmosféricos.

Compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV suelen originarse en las chimeneas de ventilación del proceso, en las operaciones de almacenamiento/transferencia de líquidos y gases, en puntos de emisión fugitivos y en respiraderos intermitentes. La eficacia y el coste de las medidas de prevención y control de COV dependerá del tipo, la concentración y el caudal de los COV, y de los niveles de emisión inicial y pretendido. Normalmente se destinan todos los recursos a las chimeneas de ventilación que tienen un caudal y una concentración elevados, pero es preciso tomar en consideración el impacto acumulativo de focos de emisión difusos y de baja concentración, sobre todo en vista del control cada vez mayor de las fuentes localizadas.

Los COV procedentes de chimeneas de ventilación se reutilizan en los procesos siempre que sea posible, aunque ello dependa de factores como la composición de los COV, las restricciones de uso que puedan existir y el valor de los COV. La siguiente alternativa es recuperar el contenido calorífico de los COV como combustible. De lo contrario, quizás sea necesario reducir las emisiones. En algunos casos hay que utilizar una combinación de técnicas, por ejemplo: tratamiento previo (para eliminar la humedad y las partículas), concentración de una corriente de gas diluido, eliminación primaria para reducir altas concentraciones y, por último, atenuación hasta alcanzar los niveles de emisión deseados. En términos generales, las técnicas de condensación, absorción y adsorción permiten la recuperación y captura de los COV, mientras que las técnicas de oxidación los destruyen.

Los COV procedentes de emisiones fugitivas se deben a fugas de vapor de los equipos, causadas a su vez por una pérdida gradual de la estanquidad prevista. Las fuentes genéricas pueden ser la empaquetadura de válvulas/válvulas de control, bridas/empalmes, extremos abiertos, válvulas de seguridad, juntas de bombas/compresores, bocas de acceso a los equipos y puntos de muestreo. Aunque cada equipo por separado suele presentar un caudal de fuga muy pequeño, en una planta LVOC hay tantos equipos que la pérdida total de COV puede ser muy significativa. En muchos casos, el uso de equipos de mejor calidad puede conllevar una reducción importante de las emisiones fugitivas. Por regla general, esto no incrementa los costes de inversión en una planta nueva pero supone un gasto considerable en una planta ya existente, de modo que la labor de control se apoya más en los programas de detección y reparación de fugas (LDAR). Existen una serie de factores generales aplicables a todos los equipos:

- ?? minimizar el número de válvulas, válvulas de control y bridas de forma consecuente con el funcionamiento seguro de la planta y las necesidades de mantenimiento
- ?? mejorar el acceso a los componentes que pueden tener fugas para así permitir un mantenimiento eficaz
- ?? las fugas son difíciles de detectar, por lo que un programa de seguimiento constituye un buen punto de partida para la supervisión de las emisiones y de sus causas; ésta puede ser la base de un plan de actuación.
- ?? el éxito en la reducción de las pérdidas por fugas depende en gran medida de las mejoras técnicas y de los aspectos de gestión, ya que la motivación del personal es un factor importante
- ?? los programas de atenuación pueden reducir las fugas en un 80-95% (cálculo según promedio de los factores de emisión US-EPA)
- ?? conviene prestar especial atención a los logros a largo plazo
- ?? los valores de la mayoría de las emisiones fugitivas que se nos han facilitado se han obtenido por vía de cálculo y no por medición directa, y no todos los formatos de cálculo son similares; el promedio de los factores de emisión suele ser más alto que los valores medidos.

Las *unidades de combustión* (hornos de proceso, calderas de vapor y turbinas de gas) son fuentes de emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas. Por regla general, las emisiones de óxido de nitrógeno se atenúan introduciendo modificaciones en la combustión para reducir las temperaturas y, por tanto, la formación de NOx térmico. Las técnicas empleadas para ello incluyen quemadores de baja producción de NOx, recirculación del gas de combustión y reducción del precalentamiento. También es posible eliminar los óxidos de nitrógeno después de haberse formado, para lo cual se reducen a nitrógeno mediante el procedimiento de reducción no catalítica selectiva (SNCR) o reducción catalítica selectiva (SCR).

Control de contaminantes del agua. Los principales contaminantes del agua procedentes de los procesos LVOC son las mezclas de aceite/materia orgánica, materia orgánica biodegradable, materia orgánica recalcitrante, materia orgánica volátil, metales pesados, efluentes ácidos/alcalinos, sólidos en suspensión y calor. En las plantas ya existentes, la selección de técnicas de control puede limitarse a medidas integradas en el proceso (dentro de la planta), tratamientos de distintos flujos por separado y tratamientos de final de proceso. Las plantas nuevas ofrecen más oportunidades de mejorar la actuación ambiental mediante el uso de tecnologías alternativas que impiden la generación de aguas residuales.

La mayoría de componentes del agua residual procedente de los procesos LVOC son biodegradables y muchas veces se someten a un tratamiento biológico en plantas centralizadas de tratamiento de aguas residuales. Para ello es necesario que los flujos de agua residual que contengan metales pesados o tóxicos o bien compuestos orgánicos no biodegradables se traten o se recuperen primero utilizando, por ejemplo, procedimientos de oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (de vapor), hidrólisis (para mejorar la biodegradabilidad) o tratamiento anaeróbico.

Control de residuos. Aunque los residuos son muy específicos de cada proceso, es posible deducir los principales contaminantes si se conoce: el proceso, los materiales de construcción, los mecanismos de corrosión/erosión y los materiales de mantenimiento. Las auditorías de residuos sirven para obtener información sobre la procedencia, composición, cantidad y variabilidad de todos los residuos. La prevención generalmente consiste en impedir la generación de residuos en su origen, minimizar los detritos y reciclar todos los desechos que se generen. La selección de la técnica de tratamiento depende mucho de cada proceso y del tipo de residuo que se genere, por lo que a menudo se encomienda a empresas especializadas. Los catalizadores a menudo se basan en metales caros y por eso se regeneran. Al término de su vida útil, los metales se recuperan y el soporte inerte se entierra en un vertedero controlado. Los medios de purificación (por ejemplo carbón activado, tamices moleculares, filtros, desecantes y resinas de intercambio iónico) se regeneran cuando es posible, aunque también se puede recurrir al vertido controlado y a la incineración (bajo condiciones adecuadas). Los residuos orgánicos pesados procedentes de las columnas de destilación, lodos, etc. pueden utilizarse como materia prima para otros procesos o como combustible (para capturar el valor calorífico), o también se pueden incinerar (bajo condiciones adecuadas). Los reactivos agotados (por ejemplo, disolventes orgánicos) que no se pueden recuperar ni utilizar como combustible normalmente se incineran (bajo condiciones adecuadas).

Emisiones de calor. Pueden reducirse mediante técnicas de “hardware” (por ejemplo, calor y energía combinados, adaptación de procesos, intercambio de calor, aislamiento térmico). Para determinar los ámbitos en que se hará un mejor uso de los equipos se utilizan sistemas de gestión (por ejemplo, atribución de costes energéticos a unidades de proceso, elaboración de informes internos sobre uso/rendimiento energético, establecimiento de referencias externas, auditorías energéticas). Las técnicas para reducir las *vibraciones* incluyen: selección de equipos con un bajo nivel de vibración, empleo de monturas antivibratorias, desconexión de fuentes y entornos vibratorios y consideración de la proximidad a receptores potenciales en la fase de diseño.

Ruido. Lo generan equipos como compresores, bombas, antorchas y respiraderos de vapor. Las técnicas incluyen: prevención del ruido mediante una construcción adecuada, amortiguadores de sonido, cabina de control de ruidos/encapsulamiento de las fuentes de ruido, diseño de los edificios para reducir el ruido y consideración de la proximidad a receptores potenciales en la fase de diseño.

Existen varias *herramientas de evaluación* con las que seleccionar las técnicas más adecuadas para la prevención y el control de las emisiones en los procesos LVOC. Dichas herramientas de evaluación incluyen modelos de análisis de riesgos y de dispersión, métodos de análisis en cadena, instrumentos de planificación, métodos de análisis económico y métodos de ponderación ambiental.

MTD genérica (Capítulo 6)

Los componentes de la MTD genérica se describen con respecto a sistemas de gestión, minimización/prevención de la contaminación, control de contaminantes atmosféricos, control de contaminantes del agua y control de desechos/residuos. La MTD genérica se aplica al sector LVOC en su totalidad, con independencia de procesos o productos en concreto. No obstante, la MTD para un proceso LVOC en particular viene determinada por los tres niveles de MTD en el siguiente orden de precedencia:

1. MTD de proceso ilustrativa (en su caso)
2. MTD genérica para LVOC, y por último
3. cualquier MTD horizontal pertinente (en especial si procede de los BREF sobre gestión y tratamiento de aguas residuales/gases residuales, almacenamiento y manipulación, refrigeración industrial y seguimiento).

Sistemas de gestión: Un sistema de gestión efectivo y eficiente es muy importante para obtener buenos resultados medioambientales. La MTD para los sistemas de gestión ambiental es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes, entre otras cosas:

- ?? una estrategia ambiental y el compromiso de aplicarla
- ?? estructuras organizativas para integrar las cuestiones medioambientales en la toma de decisiones
- ?? procedimientos escritos o prácticas para todos los aspectos importantes, desde un punto de vista ambiental, en las tareas de diseño, operación, mantenimiento, puesta en servicio y cierre de la planta
- ?? sistemas de auditoría interna para supervisar la implantación de políticas medioambientales y para verificar el cumplimiento de los procedimientos, normas y requisitos legales
- ?? prácticas contables que internalicen plenamente el coste de materias primas y residuos
- ?? planificación financiera y técnica a largo plazo de las inversiones medioambientales
- ?? sistemas de control (hardware/software) de los equipos de control del proceso básico y de la contaminación, a fin de garantizar un funcionamiento estable, un alto rendimiento y un buen resultado ambiental en todos los modos de funcionamiento
- ?? sistemas que garanticen la sensibilidad y la formación medioambientales de los operarios
- ?? estrategias de inspección y mantenimiento que optimicen el rendimiento del proceso
- ?? procedimientos de respuesta definidos ante circunstancias anormales
- ?? prácticas actuales de minimización de residuos

Prevención y minimización de la contaminación: Con independencia del medio, la selección de la MTD para cada proceso LVOC exige que se tengan en cuenta las técnicas siguientes de acuerdo con el orden jerárquico:

- a) evitar mediante el desarrollo y el diseño del proceso el surgimiento de cualquier flujo de residuos (gaseosos, líquidos y sólidos), principalmente mediante una fase de reacción de alta selectividad y un catalizador adecuado

- b) reducir los flujos de residuos en origen mediante modificaciones de materias primas, equipos y procedimientos operativos integradas en el proceso
- c) reciclar los flujos de residuos mediante reutilización directa o recuperación/reutilización
- d) recuperar las sustancias útiles que pueda haber en los flujos de residuos
- e) tratar y verter los flujos de residuos empleando técnicas adecuadas de final de proceso.

La MTD para el diseño de nuevos procesos LVOC y para una modificación importante de procesos ya existentes es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes:

- ?? producir reacciones químicas y realizar procesos de separación de manera continua en equipos cerrados
- ?? someter los flujos continuos de descarga de los recipientes de proceso a las operaciones siguientes, por este orden: reutilización, recuperación, combustión en equipos de control de la contaminación atmosférica, y combustión en equipos no especializados
- ?? minimizar el consumo de energía y maximizar la recuperación de energía
- ?? emplear compuestos con una presión de vapor baja o más baja
- ?? aplicar los principios de la “química verde”

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

- ?? implantar un programa formal de detección y reparación de fugas (LDAR) que se centre en las fugas de tuberías y equipos que permitan la máxima reducción de las emisiones por gasto unitario
- ?? reparar las fugas de tuberías y equipos por etapas, realizar reparaciones menores inmediatas (a menos que ello resulte imposible) en los puntos donde el caudal de fuga supere el límite inferior establecido y, si la fuga supera el límite superior, realizar oportunamente reparaciones a fondo; el límite exacto del caudal de fuga a partir del cual deba realizarse una reparación dependerá de la situación de la planta y del tipo de reparación necesaria.
- ?? sustituir los equipos existentes por otros de mayor capacidad para fugas grandes que no puedan controlarse de otro modo
- ?? instalar nuevos equipos fabricados de conformidad con especificaciones estrictas en cuanto a emisiones fugitivas
- ?? emplear los siguientes equipos de alto rendimiento, u otros igualmente eficientes:
 - **válvulas**: válvulas de bajo caudal de fuga con doble junta de estanquedad; juntas tubulares corrugadas para aplicaciones de alto riesgo
 - **bombas**: juntas dobles con barrera de líquido o de gas, o bombas sin juntas
 - **compresores y bombas de vacío**: juntas dobles con barrera de líquido o de gas, o bombas sin juntas, o tecnología de junta única con niveles de emisión equivalentes
 - **bridas**: minimizar su número, utilizar empaquetaduras eficaces
 - **extremos abiertos**: colocar bridas ciegas, sombreretes o tapones en los accesorios poco utilizados; utilizar un circuito cerrado en los puntos de muestreo de líquido; y, para los sistemas de toma de muestras, optimizar el volumen/la frecuencia de muestreo, minimizar la longitud de las líneas de muestreo o instalar cerramientos
 - **válvulas de seguridad**: instalar un disco de ruptura previo (dentro de los límites de seguridad establecidos).

La MTD para el **almacenamiento, manipulación y transferencia** es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes, entre otras cosas, además de las que se mencionan en el BREF sobre almacenamiento:

- ?? instalar un techo flotante exterior con juntas secundarias (no apto para sustancias muy peligrosas), depósitos de techo fijo con cubiertas flotantes interiores y juntas de estanquedad (para líquidos más volátiles), depósitos de techo fijo con camisa de gas inerte, almacenamiento presurizado (para sustancias muy peligrosas o que desprendan malos olores)

- ?? interconectar recipientes de almacenamiento y contenedores móviles mediante tuberías compensadoras
- ?? reducir al mínimo la temperatura de almacenamiento
- ?? emplear instrumentos y procedimientos que impidan el sobrellenado de los recipientes y depósitos
- ?? instalar una contención secundaria impermeable con una capacidad del 110% del depósito más grande
- ?? recuperar los COV procedentes de las chimeneas (mediante condensación, absorción o adsorción) para luego reciclarlos o destruirlos por combustión en una unidad generadora de energía, un incinerador o una antorcha.
- ?? realizar un seguimiento continuo del nivel de líquido y de los cambios de dicho nivel
- ?? emplear tubos de llenado que lleguen hasta por debajo de la superficie del líquido
- ?? efectuar la carga por el fondo para evitar salpicaduras
- ?? montar sensores en los brazos de carga para detectar movimientos indebidos
- ?? emplear empalmes de manguera autocerrables/acoplamientos que no goteen al separarlos
- ?? instalar barreras y sistemas de enclavamiento para impedir el movimiento accidental de vehículos

La MTD para prevenir y minimizar la emisión de **contaminantes del agua** es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes:

- A. identificar todos los focos de aguas residuales y caracterizar su calidad, cantidad y variabilidad
- B. reducir al mínimo el agua consumida por el proceso
- C. reducir al mínimo la contaminación del agua de proceso con materias primas, producto o residuos
- D. aumentar al máximo la reutilización del agua residual
- E. aumentar al máximo la recuperación/retención de sustancias procedentes de licores madre no aptos para ser reutilizados

La MTD para la **eficiencia energética** es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes: optimizar la conservación de la energía, implantar sistemas de contabilidad, revisar a menudo el consumo energético, optimizar la integración térmica, reducir al mínimo la necesidad de sistemas de refrigeración e implantar sistemas de calor y energía combinados, siempre que ello sea viable desde el punto de vista económico y técnico.

La MTD para prevenir y minimizar los **ruidos y vibraciones** es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes:

- ?? adoptar diseños que aíslen de los receptores las fuentes de ruido/vibración
- ?? seleccionar equipos con un bajo nivel de ruido/vibración; emplear monturas antivibratorias, amortiguadores de ruido o encapsulamiento
- ?? análisis periódicos de ruidos y vibraciones.

Control de contaminantes atmosféricos: Para elegir la MTD es preciso tener en cuenta varios parámetros: tipos de contaminantes y concentraciones de entrada, caudal de gas, presencia de impurezas, concentración de escape admisible, seguridad, inversiones y gastos de explotación, distribución de la planta y disponibilidad de servicios auxiliares. Puede que sea necesario combinar varias técnicas si la concentración de entrada es elevada o si dichas técnicas son menos eficientes. La MTD genérica para los contaminantes atmosféricos es una combinación o selección apropiada de las técnicas expuestas en la Tabla A (para COV) y en la Tabla B (para otros contaminantes atmosféricos relacionados con el proceso).

Técnica	Valores asociados a la MTD ⁽¹⁾	Observaciones
Separación por membrana selectiva	90 - ? 99,9 % recuperación COV < 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo 1 - ? 10 g COV/m ³ La eficiencia puede verse afectada negativamente por productos corrosivos, gas polvoriento o gas próximo a su punto de rocío, por ejemplo
Condensación	Condensación: 50 - 98 % recuperación + reducción adicional. Criocondensación: ⁽²⁾ Recuperación del 95 - 99,95 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 100 - ? 1.000.00 m ³ /h, 50 - ? 100 g COV/m ³ . Para la criocondensación: caudal 10 - 1.000 m ³ /h, 200 - 1.000 g COV/m ³ , 20 mbar-6 bar
Adsorción ⁽²⁾	Recuperación del 95 - 99,99%	Rango de aplicación indicativo para adsorción regenerativa: caudal 100 - ? 100.000 m ³ /h, 0,01 - 10.g COV/m ³ , 1 - 20 atm. Adsorción no regenerativa: caudal 10 - ? 1.000 m ³ /h, 0,01 - 1,2.g COV/m ³
Depurador ⁽²⁾	Reducción del 95 - 99,9 %	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 50.000 m ³ /h, 0,3 - ? 5g COV/m ³
Incineración térmica	Reducción del 95 - 99,9 % COV ⁽²⁾ < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 1.000 - 100.000 m ³ /h, 0,2 - ? 10g COV/m ³ . El rango de 1 - 20 mg/m ³ se basa en los límites de emisión y en los valores medidos. La eficacia de reducción de los incineradores térmicos regenerativos o recuperadores puede ser inferior al 95 - 99 % pero llegar a < 20 mg/Nm ³ .
Oxidación catalítica	Reducción del 95 - 99% COV < 1 - 20 mg/m ³	Rango de aplicación indicativo: caudal 10 - 100.000 m ³ /h, 0,05 - 3 g COV/m ³
Quemado por antorcha	Antorchas elevadas > 99 % Antorchas de suelo > 99,5 %	

1. A menos que se especifique otra cosa, las concentraciones se refieren al promedio diario/cada treinta minutos para las siguientes condiciones de referencia: gas de escape seco a 0 °C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno del 3% en volumen (11% en volumen en el caso de la oxidación catalítica/térmica).
2. Esta técnica conlleva una serie de problemas entre distintos medios que es preciso tener en cuenta.

Tabla A: Valores asociados a la MTD para la recuperación/reducción de COV

Contaminante	Técnica	Valores asociados a la MTD ⁽¹⁾	Observaciones
Partículas	Ciclón	Reducción de hasta el 95%	Depende mucho del tamaño de las partículas. Normalmente sólo la MTD en combinación con otra técnica (por ejemplo, precipitador electrostático, filtro textil)
	Precipitador electrostático	5 – 15 mg/Nm ³ Reducción del 99 -99,9%	Se basa en utilizar la técnica en diferentes sectores industriales (que no sean LVOC). El rendimiento depende mucho de las propiedades de las partículas.
	Filtro textil	< 5 mg/Nm ³	
	Filtro antipolvo 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 el 99% de gotículas y aerosoles	
Olores	Filtro nebulizador	Reducción de hasta el 99% de polvo y aerosoles	
	Biofiltro de adsorción	Reducción del 95 - 99 % de los olores y algunos COV	Rango de aplicación indicativo: 10.000 – 200.000 ou/Nm ³
Dióxido de azufre y gases ácidos	Depuración por cal	Reducción del 90 - 97 % SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Rango de aplicación indicativo para SO ₂ < 1.000 mg/m ³ en el gas crudo.
	Depuradores	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Concentraciones basadas en los límites del permiso que se concede en Austria
	Inyección de sorbente 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 < 1.000 mg/m ³ en el gas crudo.
Óxidos de	SNCR	Reducción del 50 – 80 % de NO _x	

Contaminante	Técnica	Valores asociados a la MTD ⁽¹⁾	Observaciones
nitrógeno	SCR	Reducción de entre el 85 y el 95% NO _x <50 mg/m ³ . Amoníaco <5 mg/m ³	Este valor puede ser más alto si el gas residual contiene una elevada concentración de hidrógeno
Dioxinas	Medidas primarias + adsorción Catalizador de tres lechos	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	Conviene evitar en lo posible la generación de dioxinas en los procesos
Mercurio	Adsorción	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ medidos en Austria en una planta incineradora de residuos con filtro de carbón activado.
Amoníaco y aminas	Depurador	? 1 – 10 mgNm ³	Depurador ácido
Sulfuro de hidrógeno	Absorción (depurador alcalino)	1 - 5 mg/Nm ³	La absorción de H ₂ S es del 99 %. Otra posibilidad es la absorción en un depurador de etanolamina seguida de la recuperación del azufre.

1. A menos que se especifique otra cosa, las concentraciones se refieren al promedio diario/cada treinta minutos para las siguientes condiciones de referencia: gas de escape seco a 0 °C, 101,3 kPa y un contenido de oxígeno del 3% en volumen.
 2. Valor medio diario en condiciones normales. Los valores cada treinta minutos son HCl <30 mg/m³ y HBr <10 mg/m³.

Tabla B: Valores asociados a la MTD para la reducción de otros contaminantes atmosféricos del proceso LVOC

Los contaminantes atmosféricos emitidos en los procesos LVOC presentan unas características muy diversas (en cuanto a toxicidad, calentamiento planetario, generación fotoquímica de ozono, agotamiento de ozono estratosférico, etc.) y se clasifican utilizando varios sistemas. En ausencia de un sistema de clasificación paneuropeo, la Tabla C muestra los niveles asociados a la MTD utilizando el sistema NeR neerlandés. El NeR supone un alto nivel de protección ambiental, pero no es más que un ejemplo de buena práctica. Existen otros sistemas de clasificación igualmente válidos que pueden utilizarse para establecer unos niveles asociados a la MTD. Algunos de dichos sistemas se relacionan en el Anexo VIII del BREF.

Categorías **	Posibles soluciones MTD (no se trata de una lista exhaustiva)	Nivel de emisiones asociado a la MTD (mg/Nm ³) ***	Umbrales (kg/h)
Sustancias extremadamente peligrosas			
Dioxinas y furanos	Integrados en el proceso: buenas condiciones de operación y bajo contenido de cloro en la materia prima/combustible.	0,1 (ng I-TEQ/Nm ³)	no hay umbral
PCB	Tratamiento posterior: carbón activado, filtro textil catalítico, incinerador.	0,1**** (ng PCB -TEQ/Nm ³)	no hay umbral
Partículas			
Materia particulada	Si la filtración no es posible, hasta 25 Si la filtración no es posible, hasta 50	10 – 25 10 – 50	? 0,5 < 0,5
Sustancias cancerígenas*			
? C1	Incinerador, depurador, filtro absoluto, carbón activado	0,1	0,0005
? C1 + C2		1,0	0,005
? C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Sustancias orgánicas (gas/vapor)*			
? gO1	Incinerador, carbón activado (regenerativo), unidad de recuperación de vapor	20	0,1
? gO1 + gO2		100	2,0
? gO1+ gO2 + gO3		100 - 150	3,0
Sustancias orgánicas (sólidos)*			
? sO1	Si la filtración no es posible, hasta 25 Si la filtración no es posible, hasta 50	10 – 25 10 – 50	? 0,1 < 0,1
? sO1 + sO2	Si la filtración no es posible, hasta 25 Si la filtración no es posible, hasta 50	10 – 25 10 – 50	? 0,5 < 0,5
? sO1 + sO2 +	Si la filtración no es posible, hasta 25	10 – 25	? 0,5

sO3	Si la filtración no es posible, hasta 50	10 – 50	< 0,5
Sustancias inorgánicas (gas/vapor)			
gI1	Muchas soluciones distintas (por ejemplo, depurador químico, depurador alcalino, carbón activado)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Depurador ácido/alcalino, S(N)CR, inyección de cal	200	5
Sustancias inorgánicas (sólidos)*			
? sI1	Filtro textil, depurador, precipitador electrostático	0,2	0,001
? sI1 + sI2		1,0	0,005
? sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025

* Se aplica la regla de la suma (es decir, el nivel de emisión indicado se refiere a la suma de las sustancias incluidas en la categoría que corresponda más las de la categoría inferior).

** En el Anexo VIII hallará una clasificación de sustancias pormenorizada: Sistemas de clasificación de contaminantes atmosféricos en los Estados miembros.

*** El nivel de emisión se aplica exclusivamente cuando se sobrepasa el umbral de masa (de emisiones sin tratar). Los niveles de emisión se refieren a promedios calculados cada media hora en condiciones normales (gas de escape seco, 0 °C y 101,3 kPa). La concentración de oxígeno no se define en el NeR, pero por regla general es la concentración real (en el caso de los incineradores se puede aceptar un 11% de oxígeno en volumen).

**** Los niveles de PCB se expresan como equivalencia tóxica. Los factores necesarios para calcular dichos niveles figuran en el artículo “Factores de equivalencia tóxica (FET) para PCB, PCDD, PCDF para seres humanos y animales”. “Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, tomo 106, nº 12, diciembre 1998”

Tabla C: Niveles de emisión a la atmósfera asociados a la MTD para chimeneas de ventilación en la industria LVOC

La MTD para el **quemado por antorcha** es una combinación o selección apropiada de las técnicas siguientes, entre otras: diseñar/operar la planta de manera que se reduzca al mínimo la necesidad de eliminar hidrocarburos con el sistema de quemado por antorcha. La elección entre antorchas de suelo y antorchas elevadas se basa en la seguridad. Cuando se utilizan antorchas elevadas, la MTD incluye la detección permanente de pilotos/llama auxiliar, una mezcla eficiente y el control a distancia mediante circuito cerrado de televisión. Los valores de reducción de COV asociados a la MTD son > 99% para antorchas elevadas y > 99,5% para antorchas de suelo.

La MTD para los **hornos de proceso** es la alimentación por gas y el uso de quemadores de baja producción de NOx para conseguir unas emisiones asociadas de 50 - 100 mg NOx /Nm³ (en promedio horario) para situaciones nuevas y existentes. La MTD para **otras unidades de combustión** (por ejemplo, calderas de vapor, turbinas de gas) figura en el BREF sobre plantas de combustión de gran tamaño.

La MTD para las **emisiones de dióxido de carbono** consiste en mejorar el rendimiento energético, aunque también puede considerarse MTD el cambio a combustibles de bajo contenido de carbono (ricos en hidrógeno) o combustibles sostenibles no fósiles.

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

?? tratamiento o recuperación separados de flujos de agua residual que contengan metales pesados o compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables, empleando para ello los métodos de oxidación (química), adsorción, filtración, extracción, separación (de vapor), hidrólisis o tratamiento previo anaeróbico y tratamiento biológico posterior. Los valores de emisión asociados a la MTD en flujos individuales de residuos tratados son (en 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.

?? los flujos de aguas residuales orgánicas que no contengan metales pesados ni compuestos orgánicos tóxicos o no biodegradables son potencialmente aptos para el tratamiento biológico combinado en una planta sometida a una carga baja (previamente es necesario evaluar la biodegradabilidad, los efectos inhibidores, los efectos de deterioro de los lodos, la volatilidad y los niveles de contaminantes residuales); el nivel DBO asociado a la MTD en el efluente es menor que 20 mg/l (en promedio diario).

Las aguas residuales del proceso LVOC están muy influidas por los procesos aplicados, la variabilidad del proceso operativo, el consumo de agua, las medidas de control de fuentes y el alcance del tratamiento previo, entre otros factores. No obstante, tomando como base el juicio

experto del TWG, los niveles de emisión asociados a la MTD (en promedios diarios) son: DQO 30 – 125 mg/l; AOX < 1 mg/l; y nitrógeno total 10 – 25 mg/l.

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

- ?? catalizadores – regeneración/reutilización y, si están agotados, recuperación del contenido de metales preciosos
- ?? medios de purificación agotados – regeneración si es posible; si no, vertido controlado o incineración
- ?? residuos orgánicos del proceso – potenciación del empleo como materia prima o como combustible; y si no, incineración
- ?? reactivos agotados – potenciación de la recuperación o empleo como combustible; y si no, incineración.

Proceso ilustrativo: Olefinas inferiores (Capítulo 7)

Información general: Las olefinas inferiores constituyen el mayor grupo de productos químicos básicos dentro del sector 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 llegó a 13,6 millones de toneladas. Más del 98% del etileno y el 75% del propileno se producen mediante escisión del hidrocarburo por vapor. En este momento hay cerca de 50 craqueadores de vapor en Europa. En promedio, cada planta europea produce 400.000 t/año, y las más grandes se acercan a un millón de toneladas al año. Como material prima para la producción de olefinas se utilizan desde gases ligeros (por ejemplo, etano y GLP) hasta productos líquidos de refinería (nafta, gasóleo). Cuanto más pesada es la materia prima, mayor es la proporción de coproductos (propileno, butadieno, benceno) y se precisan plantas más grandes y complejas. Todas las olefinas inferiores se venden por especificación del producto y no por su rendimiento. Con esta medida se fomentan los mercados internacionales donde el precio de venta es el factor dominante. Las plantas de craqueo por vapor utilizan una tecnología específica con licencia de un pequeño número de contratistas de ingeniería internacionales. Los diseños genéricos son similares, pero los pormenores de cada proceso, sobre todo en la zona del horno, vienen determinados por la elección/propiedades de la materia prima. La competencia mundial garantiza que ninguna tecnología proporcione un mayor rendimiento, y la selección de una u otra tecnología depende por regla general de la experiencia previa, las circunstancias locales y el coste total de la inversión en bienes de equipo.

Proceso aplicado: El proceso de craqueo por vapor es muy endotérmico (de 15 a 50 GJ/t etileno), y las reacciones de escisión tienen lugar en hornos pirolíticos a temperaturas superiores a 800 °C. En contraste, la posterior recuperación y purificación de los productos de olefina se lleva a cabo mediante separación criogénica a una temperatura de -150 °C y una presión de 35 bar. Las plantas tienen un diseño altamente integrado para la recuperación de la energía. La naturaleza extremadamente volátil e inflamable de las materias primas/productos exige una elevada integridad en los medios generales de contención de que dispone la planta, incluido el uso generalizado de sistemas de descarga cerrados, con lo que la pérdida total de hidrocarburos en el desintegrador es de tan solo 5 a 15 kg/t de etileno en las plantas de mayor rendimiento.

Consumo/emisiones: La gran escala de las operaciones de craqueo por vapor hace que las emisiones potenciales sean significativas.

Aire. Los hornos pirolíticos queman gases de bajo contenido en azufre (a menudo contienen hidrógeno), y la mayoría de emisiones del proceso a la atmósfera son emisiones de combustión (CO_2 , CO, NOx). Las emisiones de dióxido de azufre y partículas se deben al uso, como combustible, de productos desintegradores menos valiosos (por ejemplo, en calderas auxiliares u otros calentadores de proceso) y a la combustión del coque depositado en los serpentines de los hornos. Las emisiones de COV proceden de procesos de combustión, pérdidas fugitivas y fugas puntuales de chimeneas atmosféricas.

Agua. Además de los efluentes generales (por ejemplo, el agua de alimentación de las calderas), hay tres flujos específicos de vertido, que son: el agua de proceso (purga del vapor de dilución), el agua cáustica agotada y el agua de pulverización del tambor de descoquización (en su caso). Los flujos que han estado en contacto con fluidos de hidrocarburos pueden contener contaminantes como: hidrocarburos, partículas y sólidos inorgánicos disueltos, materiales con demanda química o biológica de oxígeno, y cantidades residuales de cationes metálicos.

Residuos sólidos. El proceso de escisión por vapor genera una cantidad relativamente pequeña de residuos sólidos cuando se utiliza gas o nafta como materia prima, pero si el proceso se alimenta con gas se producen lodos aceitosos. La mayoría de residuos sólidos son lodos orgánicos y coque, pero cada cierto tiempo puede que sea necesario eliminar los catalizadores agotados, los adsorbentes y los distintos disolventes empleados.

Mejores técnicas disponibles:

Selección del proceso: El proceso de escisión por vapor es el único proceso a gran escala actualmente disponible para producir toda la gama de olefinas inferiores, por lo que generalmente es la MTD. Aunque no existe una materia prima preferida, las plantas alimentadas con gas tienden a generar menos emisiones que las que se alimentan con nafta o gasóleo.

Emisiones a la atmósfera. La selección, mantenimiento y operación de hornos pirolíticos eficientes constituye la MTD más importante para minimizar las emisiones a la atmósfera. Los hornos modernos consiguen un rendimiento térmico del 92 – 95 % y utilizan gas natural o, más frecuentemente, gas residual (una mezcla de metano e hidrógeno). Los hornos incorporan sistemas de control avanzados para la gestión eficiente de la combustión y están equipados con quemadores de bajísima producción de NOx (emisiones asociadas a la MTD: 75 – 100 mg NOx/Nm³ – promedio horario) o con unidades desnitrificadoras catalíticas selectivas (emisiones asociadas a la MTD: 60 – 80 mg NOx/Nm³ – promedio horario). Las emisiones de amoníaco procedentes de las modernas unidades SCR y asociadas a la MTD están por debajo de 5 mg/m³ (promedio horario) cuando la tasa de reducción de NOx es elevada, aunque este valor puede aumentar a medida que el catalizador se va agotando.

Los hornos desintegradores se tienen que descoquizar periódicamente con una mezcla de aire/vapor. El gas procedente de la descoquización se puede conducir a las cámaras de combustión de los hornos o a un tambor de descoquización aparte, donde las emisiones de partículas se pueden reducir a menos de 50 mg/Nm³ (promedio horario) mediante el uso de agua pulverizada o sistemas de recuperación por ciclón.

Las antorchas elevadas de gran capacidad son características de las plantas de etileno, pues constituyen un método seguro para la eliminación de hidrocarburos en caso de producirse un contratiempo grave en la planta. El quemado por antorcha no sólo tiene una repercusión ambiental (visibilidad, ruido), sino que además representa una importante pérdida de valor para la empresa. Por consiguiente, la MTD es reducir al mínimo el quemado por antorcha mediante el uso de plantas y equipos probados y altamente fiables, la instalación de equipos de reciclado para el material que se envíe a la antorcha y la previsión de vías de eliminación alternativas (por ejemplo, en otras partes del flujo de proceso para material fuera de especificaciones). El desarrollo y aplicación de una buena práctica de gestión para la utilización y el mantenimiento del equipo también desempeña un papel fundamental a la hora de aumentar al máximo el rendimiento y de este modo minimizar las emisiones. El seguimiento continuo mediante un

circuito cerrado de televisión, la inyección automática de vapor con control de caudal y la detección de llama auxiliar constituyen la MTD para minimizar la duración y la magnitud de los casos de quemado por antorcha. En condiciones óptimas, la eficiencia de combustión de una antorcha es del 99%.

Los gases ácidos, incluidos el dióxido de carbono y el dióxido de azufre, se eliminan del gas de craqueo haciéndolos reaccionar con hidróxido sódico (en algunos casos se reduce primero la carga de gas ácido mediante la depuración de aminas regenerables). Si la planta no es capaz de recuperar su propio caudal de lejía usada o de utilizar técnicas de oxidación en aire húmedo para tratar dicho caudal antes de verterlo a un efluente acuoso, puede producirse una emisión de gas corrosivo. Cuando la lejía usada se trata mediante acidificación, se crea sulfuro de hidrógeno gaseoso que se envía a un incinerador adecuado (donde se convierte en dióxido de azufre mediante combustión) o bien, más raramente, a una unidad Claus próxima para proceder a la recuperación del azufre.

La MTD es evitar el uso de chimeneas atmosféricas para el almacenamiento y la manipulación de hidrocarburos volátiles. La MTD para reducir al mínimo las emisiones fugitivas es el uso generalizado de tuberías soldadas, bombas/compresores con sistemas de juntas de alta integridad, y válvulas de aislamiento/control con materiales de empaquetadura adecuados, todo ello respaldado por sistemas de gestión eficaces con los que supervisar y reducir las emisiones mediante un plan de mantenimiento.

Emisiones al agua. La MTD para los efluentes acuosos es la aplicación de técnicas integradas en el proceso y el reciclado/procesamiento ulterior para aumentar al máximo la recuperación antes del tratamiento final.

- ?? La MTD para el caudal de agua de proceso (efluente procedente de la condensación del vapor de dilución empleado en los hornos desintegradores) es una planta generadora de vapor de dilución capaz de depurar dicho caudal, eliminando los hidrocarburos pesados, para luego proceder a su aislamiento y revaporización antes de reintroducirlo en los hornos.
- ?? La MTD para el caudal de lejía usada puede ser la recuperación, la oxidación en húmedo, la acidificación (seguida de la recuperación de azufre o la incineración) o el quemado de gas corrosivo por antorcha.
- ?? La MTD para el tratamiento final del efluente incluye la separación física (por ejemplo, separador API, separador de placas corrugadas), seguida de una fase de depuración (por ejemplo, oxidación con peróxido de hidrógeno o biotratamiento). Los niveles MTD para las emisiones finales al agua (en promedios diarios) son, entre otros: DQO 30 – 45 mg/l y COT 10 – 15 mg/l (2 – 10 g/t etileno).

Subproductos/residuos. La MTD incluye lo siguiente: extracción periódica de restos orgánicos, como por ejemplo los lodos procedentes de los separadores API, para su posterior eliminación mediante incineración a cargo de un contratista especializado; vertido controlado de catalizadores y desecantes agotados una vez recuperado el metal precioso que contienen; e inmovilización de los finos de coque para proceder a su vertido controlado o incineración.

Proceso ilustrativo: Compuestos aromáticos (Capítulo 8)

Información general: El término “compuestos aromáticos” describe al benceno, tolueno, xilenos mixtos, ortoxileno, paraxileno y metaxileno (generalmente conocido como BTX). El benceno se utiliza para producir estireno, cumeno y ciclohexano. La mayor parte del tolueno se utiliza para producir benceno, fenol y diisocianato de tolueno. El paraxileno se transforma en tereftalato de polietileno (PET), los xilenos mixtos se utilizan principalmente como disolventes y el ortoxileno sirve para hacer anhídrido ftálico.

En 1998, la industria de los compuestos aromáticos en Europa Occidental produjo más de 10 millones de toneladas, con un valor de 2,3 billones de dólares. El mercado de los compuestos

aromáticos es complejo y volátil, ya que abarca seis productos principales que se producen a partir de procesos y materias primas muy diversos. Los precios de mercado de los productos aromáticos están ligados entre sí y además dependen del coste del petróleo, del precio de la nafta y de los tipos de cambio. Además, desde el 1 de enero de 2000 la Directiva Auto-Oil de la Unión Europea limita el contenido de benceno de la gasolina a menos de un 1%, y la consiguiente necesidad de recuperar benceno de las materias primas ha provocado un aumento de la producción de este compuesto en la UE.

Proceso aplicado: Los compuestos aromáticos BTX se producen principalmente a partir de tres materias primas: productos reformados de refinería, gasolina pirolítica obtenida en el desintegrador de vapor, y benceno procedente del proceso de alquitrán de hulla. Las materias primas son una mezcla de compuestos aromáticos que se tienen que separar y depurar para entrar en el mercado químico.

?? **Benceno:** En Europa, el 55% del benceno se obtiene a partir de gasolina pirolítica, el 20% a partir de reformados, y un pequeño porcentaje a partir de alquitrán de hulla y del equilibrio del tratamiento químico de otros compuestos aromáticos. Europa cuenta con 57 unidades de producción con una capacidad combinada de 8.100.000 toneladas al año.

?? **Tolueno:** Eltolueno que se produce en Europa proviene a partes iguales de dos materias primas: la gasolina pirolítica y los reformados. Las 28 unidades de producción existentes poseen una capacidad combinada de 2.760.000 toneladas al año.

?? **Xileno:** La principal fuente de xilenos son los reformados. La producción de xilenos suele centrarse en el paraxileno, aunque muchas empresas productoras también extraen ortoxileno y metaxileno. Europa cuenta con 11 unidades de producción con una capacidad combinada de 1.850.000 toneladas al año.

La elección del proceso de producción es una decisión estratégica que depende de la disponibilidad y el coste de las materias primas, y de la demanda de productos aromáticos. Existe tal variación en cuanto a las materias primas y los productos solicitados, que cada planta posee una configuración casi única. No obstante, para la producción de compuestos aromáticos a partir de una materia prima petroquímica se emplean varios procesos unitarios estrechamente relacionados e integrados.

?? Separación de los compuestos aromáticos (respecto de los no aromáticos) y aislamiento de productos puros empleando avanzados procesos de separación física (por ejemplo, destilación azeotrópica, destilación extractiva, extracción líquido-líquido, cristalización por congelación, adsorción, complejación con BF_3/HF). El método más utilizado es la extracción con disolventes, seguido de la destilación.

?? Conversión química a productos más beneficiosos empleando técnicas como: -

- conversión de tolueno a benceno mediante hidrodesalquilación (THD o HDA)
- conversión de tolueno a benceno y xileno mediante desproporcionamiento de tolueno (TDP)
- conversión de xileno o m-xileno a p-xileno mediante isomerización.

Las unidades de producción de compuestos aromáticos pueden estar situadas físicamente en una refinería o en un complejo petroquímico. La integración de procesos permite el uso común de los servicios generales, la manipulación de subproductos y el empleo compartido de instalaciones como las antorchas y los equipos de tratamiento de aguas residuales. La construcción y el diseño de la mayoría de los procesos de producción de productos aromáticos son obra de suministradores de tecnología internacionales. Hay más de 70 licencias de proceso y más de 20 cedentes de licencias, cada uno con diferentes materias primas y características de proceso adaptadas a las condiciones locales.

Consumo/emisiones: El consumo de energía depende del contenido de la materia prima en compuestos aromáticos, el nivel de integración térmica y la tecnología empleada. Los procesos de producción de compuestos aromáticos pueden ser exotérmicos (por ejemplo,

hidrotratamiento) o consumir mucha energía (por ejemplo, destilación), y existen muchas oportunidades para optimizar la recuperación y reutilización del calor.

Las emisiones procedentes de las plantas de producción de compuestos aromáticos se deben principalmente al uso de los servicios generales (por ejemplo, calor, electricidad, vapor, agua de refrigeración) necesarios para el proceso de separación. Por regla general, el diseño de estos procesos no prevé las emisiones a la atmósfera. Las pocas emisiones del proceso principal se deben a la eliminación de impurezas, flujos de residuos generados durante el proceso y emisiones de los equipos.

Mejores técnicas disponibles: No es posible identificar una MTD, ya que la elección del proceso depende sobremanera de la materia prima disponible y de los productos deseados.

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

- ?? optimizar la integración energética dentro de la planta de producción de compuestos aromáticos y en las unidades circundantes
- ?? para los hornos nuevos, instalar quemadores de bajísima producción de NOx (ULNB); o bien, en el caso de los hornos más grandes, unidades desnitrificadoras catalíticas (SCR). La instalación en los hornos ya existentes depende del diseño, el tamaño y la configuración de la planta
- ?? encauzar las emisiones de las chimeneas de ventilación del proceso y las descargas de las válvulas de seguridad a sistemas de recuperación de gas o a antorchas
- ?? emplear sistemas de muestreo en circuito cerrado para reducir al mínimo la exposición de los operarios y las emisiones durante la fase de depuración previa a la toma de muestras
- ?? emplear sistemas de control “sin calor” para detener la entrada de calor e interrumpir el funcionamiento de la planta de forma rápida y segura a fin de reducir al mínimo las emisiones en situaciones de pérdida de control
- ?? emplear sistemas de entubación cerrados para purgar y ventilar los equipos que contengan hidrocarburos antes de proceder a su mantenimiento, sobre todo si contienen > 1% en peso de benceno ó > 25% en peso de compuestos aromáticos
- ?? en los sistemas donde el caudal de proceso contenga > 1% en peso de benceno o > 25% en peso de compuestos aromáticos totales, emplear bombas de motor hermético, o juntas individuales con purga de gas, o juntas mecánicas dobles, o bombas de accionamiento magnético
- ?? para válvulas manuales o de control con tornillo exterior, colocar un tubo flexible ondulado y una caja de empaquetadura o bien utilizar materiales de empaquetadura de alta integridad (por ejemplo fibra de carbono) cuando las emisiones fugitivas afecten a la exposición ocupacional
- ?? emplear compresores con juntas mecánicos dobles, o un líquido obturador compatible con el proceso, o una barrera de gas, o modelos sin juntas
- ?? quemar los gases residuales de hidrogenación en un horno provisto de una unidad de recuperación térmica
- ?? almacenar los compuestos aromáticos a granel en [EC DGXI, 1990 #16] depósitos de techo flotante con doble aislamiento (no aptos para compuestos aromáticos peligrosos como el benceno), o en depósitos de techo fijo provistos de un techo flotante interior con juntas de alta integridad, o en depósitos de techo fijo con espacios de vapor interconectados y recuperación o absorción de vapor en una única chimenea
- ?? para la carga y descarga de compuestos aromáticos, emplear sistemas de ventilación cerrados, realizar la carga por el fondo y dirigir los vapores generados a una unidad recuperadora, un quemador o una antorcha

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

- ?? minimizar la generación y maximizar la reutilización del agua residual

- ?? recuperar los hidrocarburos (por ejemplo, mediante separación de vapor) y reciclarlos para obtener combustible o conducirlos a otros sistemas de recuperación, y tratar biológicamente la fase acuosa (después de la separación del aceite)

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

- ?? recuperar y reutilizar los metales preciosos contenidos en los catalizadores agotados y enterrar los portacatalizadores en un vertedero controlado
- ?? incinerar los lodos aceitosos y recuperar el calor
- ?? enterrar en un vertedero controlado o incinerar los adsorbentes de arcilla agotados

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

Información general: El óxido de etileno (OE) es un producto químico intermedio fundamental para la fabricación de muchos productos importantes. El principal de estos productos es el etilenglicol (EG), aunque también se producen etoxilatos, éteres glicólicos y etanolaminas.

La Unión Europea tiene una capacidad total de producción de OE (fuera del reactor) del orden de 2.500.000 t/año y cuenta con 14 centros de producción. Alrededor del 40% de este OE se convierte en glicoles (globalmente, esta cifra es casi un 70%). Las instalaciones europeas suelen integrar la producción de OE y de EG. El OE y el MEG se venden por su especificación química y no por su rendimiento, de modo que la competencia se basa mucho en los precios.

El óxido de etileno es tóxico y cancerígeno para el hombre. El gas de OE es inflamable, aunque no se mezcle con el aire, y puede descomponerse de forma explosiva. Los glicoles etilénicos son líquidos estables no corrosivos que pueden causar irritación ocular leve o, en caso de contacto reiterado, irritación cutánea.

Proceso aplicado: El óxido de etileno se produce a partir de etileno y oxígeno (o aire) en una reacción de fase gaseosa con catalizador de plata. El catalizador no es selectivo al 100%, de manera que parte del etileno se convierte en CO₂ y agua. El calor de reacción desprendido en los reactores OE se utiliza para generar vapor, que luego se utiliza con fines de calentamiento en la planta. El OE se recupera del efluente gaseoso del reactor mediante absorción en agua, seguida de concentración en un separador. En el proceso de oxígeno, parte del gas reciclado procedente del absorbador de OE se hace pasar por una columna en la que se extrae dióxido de carbono por absorción (en una solución caliente de carbonato potásico) y posteriormente se separa de la solución de carbonato en un separador.

Los glicoles etilénicos se producen haciendo reaccionar OE con agua a una temperatura elevada (normalmente a 150 – 250 °C). El principal producto es el monoetilenglicol (MEG), aunque hay otros coproductos valiosos como el dietilenglicol (DEG) y el trietilenglicol (TEG). El MEG se utiliza sobre todo para la fabricación de fibras de poliéster y tereftalato de polietileno (PET).

Consumo/emisiones: La selectividad del catalizador de OE puede repercutir de forma significativa en el consumo de materia prima y energía, y en la producción de efluentes, subproductos y residuos gaseosos y líquidos. Los principales efluentes del proceso OE/EG son:

- ?? La **salida de CO₂** canaliza hacia fuera el CO₂ (y restos de etileno y metano) formado en el interior del reactor OE. Este CO₂ se recupera para la venta o para su oxidación térmica/catalítica.
- ?? La **salida de material inerte** canaliza hacia fuera el material inerte presente en el etileno y el oxígeno utilizados como materia prima. Este caudal de salida contiene sobre todo hidrocarburos y se suele utilizar como gas combustible.
- ?? El caudal de **glicoles pesados**, generados como subproducto, a menudo se vende a los clientes.
- ?? El **agua de purga**, que consiste en el efluente acuoso combinado de la unidad total OE/EG, se envía a una instalación de tratamiento biológico donde se degradan las pequeñas cantidades de hidrocarburos hidrosolubles (en su mayoría glicoles).
- ?? La principal fuente de **residuos sólidos** es el catalizador OE agotado (que se sustituye periódicamente a medida que declinan su actividad y selectividad). El catalizador OE

agotado se envía a una empresa externa que se encarga de recuperar la plata y eliminar el portador inerte.

Mejores técnicas disponibles:

Vía de proceso: La MTD en cuanto a la vía de proceso del **óxido de etileno** es la oxidación directa del etileno con oxígeno puro (debido al menor consumo de etileno y la menor producción de gases residuales). En el caso del **etilenglicol**, la mejor vía de proceso se basa en la hidrólisis del OE (bajo unas condiciones de reacción que aumenten al máximo la producción del glicol o glicoles deseados y minimicen el consumo de energía).

Emisiones a la atmósfera: Las técnicas que impiden la pérdida de contención del OE y, por tanto, la exposición ocupacional a esta sustancia, son también la MTD en cuanto a protección ambiental.

La MTD para el caudal de salida de CO₂ es la recuperación de este gas para su venta como producto. Cuando ello no es posible, la MTD consiste en reducir al mínimo las emisiones de CO₂, metano y etileno utilizando un catalizador de oxidación más eficiente, reduciendo los niveles de metano y etileno antes de la separación del CO₂ o conduciendo la salida de CO₂ a una unidad de oxidación térmica/catalítica.

La MTD para el caudal de material inerte es la transferencia a un sistema de gas combustible para recuperar la energía, o bien el quemado con antorcha (generalmente, los niveles de emisión de OE se reducen hasta < 1 mg EO/Nm³ – promedio horario). Si la reacción OE se lleva a cabo utilizando aire en lugar de oxígeno puro, la MTD es transferir el exceso de material inerte a un segundo reactor de oxidación donde la mayor parte del etileno residual se convierta en OE.

La MTD para el OE que contiene gases evacuados es:

- ?? depuración con agua hasta alcanzar una concentración < 5 mg OE/Nm³ (promedio horario) y emisión a la atmósfera (para caudales de salida con un bajo contenido de metano y etileno)
- ?? depuración con agua y reintroducción en el proceso (para caudales de salida con un contenido notable de metano y etileno)
- ?? técnicas de minimización (por ejemplo, equilibrio de presión y retorno de vapor en las operaciones de almacenamiento/carga)

Emisiones al agua: La MTD para reducir las emisiones al agua es concentrar los caudales parciales contribuyentes con recuperación de un flujo orgánico pesado (para venta o incineración) y conducir el caudal de efluente restante a una unidad de tratamiento biológico. La aplicación de la MTD permite conseguir un nivel de emisiones de 10 – 15 g de carbono orgánico total por tonelada de OE fuera del reactor.

Subproductos y residuos:

- ?? La MTD para los glicoles pesados es minimizar su formación en el proceso y maximizar las ventas posibles, para de este modo reducir al mínimo la necesidad de eliminación (por ejemplo mediante incineración).
- ?? La MTD para el catalizador OE agotado es optimizar la vida del catalizador y recuperar el contenido de plata antes de proceder a la eliminación (por ejemplo mediante vertido controlado).

Proceso ilustrativo: Formaldehído (Capítulo 10)

Información general: El formaldehído se utiliza habitualmente para la fabricación de numerosos productos (por ejemplo resinas, pinturas), ya sea como polímeros puros de formaldehído o como producto de reacción junto con otras sustancias químicas. Europa tiene una capacidad total de producción de 3.100.000 t/año y cuenta con 68 centros de producción en 13 Estados miembros. El formaldehído es tóxico y se sospecha que también es cancerígeno en concentraciones

elevadas, aunque su fuerte acción irritante hace que las propias personas autolimiten su exposición. Además, se han desarrollado prácticas operativas estrictas que limitan la exposición ocupacional de los trabajadores.

Proceso aplicado: El formaldehído se obtiene del metanol mediante oxidación catalítica, ya sea con deficiencia de aire (“proceso a la plata”) o con exceso de aire (“proceso al óxido”). Existen otras opciones de diseño del proceso a la plata, según se deseé una conversión total o parcial del metanol. Todas las vías de proceso tienen sus ventajas y sus inconvenientes, y la capacidad de producción de formaldehído en Europa está dividida aproximadamente a partes iguales entre el método de proceso a la plata y el método de proceso al óxido.

Consumo/emisiones: Los dos servicios generales más importantes son la electricidad y el vapor, cuyo consumo está directamente ligado a la selectividad del proceso. Por otro lado, la selectividad del proceso depende a su vez de la pérdida de carbono (en forma de CO y de CO₂) en los reactores. Cuanto menor sea la pérdida de carbono, mayor será la selectividad. No obstante, la oxidación completa del carbono es muy exotérmica (en comparación con las reacciones que producen formaldehído), de modo que una elevada pérdida de carbono produce más vapor. Por consiguiente, un catalizador pobre produce grandes cantidades de vapor pero perjudica el consumo de metanol.

Emisiones a la atmósfera: Tanto para el proceso a la plata como para el proceso al óxido, el gas residual procedente de la columna de absorción de formaldehído es el único caudal continuo de gas residual. Los principales contaminantes son formaldehído, metanol, CO y dimetiléter. También pueden producirse emisiones fugitivas y escapes en los depósitos de almacenamiento.

Emisiones al agua: En condiciones de funcionamiento normales, los procesos a la plata y al óxido no producen un caudal continuo significativo de residuos líquidos. La mayoría de las fugas ocasionales se pueden reintroducir en el proceso para diluir el producto de formaldehído.

Residuos: En condiciones de funcionamiento normales, la formación de residuos sólidos es mínima, aunque sí se agota el catalizador, se acumula paraformaldehído sólido y hay que cambiar los filtros.

Mejores técnicas disponibles: En cuanto a la vía de producción, la MTD es indistintamente el proceso al óxido o el proceso a la plata. La selección del proceso dependerá de factores como: el consumo y el precio de metanol, la capacidad de producción y el tamaño físico de la planta, el consumo de electricidad, la producción de vapor y el precio/vida útil del catalizador. La MTD consiste en optimizar el equilibrio energético teniendo en cuenta el entorno de la planta.

Emisiones a la atmósfera:

?? La MTD para las emisiones de los sistemas de absorción, almacenamiento y carga/descarga es la recuperación (por ejemplo, mediante condensación o depuración con agua) o el tratamiento en una unidad central de combustión para conseguir una emisión de formaldehído por debajo de 5 mg/Nm³ (promedio diario).

?? La MTD para los gases residuales absorbentes que se generan en el **proceso a la plata** es la recuperación de energía en un motor o en una unidad de oxidación térmica, para conseguir un nivel de emisiones de:

- monóxido de carbono de 50 mg/Nm³ en promedio diario (0,1 kg/t de formaldehído al 100 %)
- óxidos de nitrógeno (como NO₂) de 150 mg/Nm³ en promedio diario (0,3 kg/t de formaldehído al 100 %)

?? La MTD para los gases residuales de reacción procedentes del **proceso al óxido** es la oxidación catalítica, para conseguir un nivel de emisiones de: monóxido de carbono por debajo de 20 mg/Nm³ en promedio diario (0,05 kg/t de formaldehído al 100 %) y de óxidos de nitrógeno (como NO₂) por debajo de 10 mg/Nm³ en promedio diario

- ?? La MTD para el diseño de los depósitos de almacenamiento de metanol consiste en reducir los caudales de ventilación mediante técnicas como la ventilación posterior durante la carga/descarga.
- ?? La MTD para las emisiones procedentes del almacenamiento de metanol y formaldehído incluye las técnicas siguientes: oxidación térmica/catalítica, adsorción sobre carbón activado, absorción en agua, reintroducción en el proceso y conexión al lado de aspiración del ventilador del proceso.

La MTD para el **agua residual** consiste en maximizar la reutilización como agua de dilución para la solución de formaldehído o bien, cuando la reutilización es imposible, el tratamiento biológico.

La MTD para los **desechos de catalizador** consiste en maximizar la vida del catalizador optimizando las condiciones de reacción y recuperar el contenido metálico de los catalizadores agotados.

La MTD para la acumulación de **paraformaldehído** sólido consiste en impedir su formación en los equipos de proceso optimizando la calefacción, el aislamiento y la circulación de flujo, y reutilizar las cantidades cuya formación sea inevitable.

Proceso ilustrativo: Acrilonitrilo (Capítulo 11)

Información general: El acrilonitrilo es un monómero intermedio empleado en todo el mundo para diversas aplicaciones. La mayor parte del acrilonitrilo europeo se utiliza en la producción de fibra acrílica, y en menor medida de ABS. LA UE cuenta con siete centros operativos con una capacidad de producción de 1.165.000 t/año.

Proceso aplicado: El 95% de la producción de acrilonitrilo en todo el mundo se obtiene mediante el proceso BP/SOHIO, utilizado en todas las plantas de la UE. Este proceso consiste en una amoxidación exotérmica de propileno en fase de vapor utilizando en exceso de amoníaco en presencia de un lecho catalizador fluidizado por aire. En este proceso tienen lugar varias reacciones secundarias y existen tres coproductos principales, que son:

- ?? el cianuro de hidrógeno, que se transforma en otros productos en la propia planta, o se vende como producto (si existe un uso disponible), o se elimina mediante incineración, o una combinación de los tres anteriores
- ?? el acetonitrilo, que se depura y se vende como producto o se elimina mediante incineración
- ?? el sulfato amónico, que se recupera como producto (por ejemplo como fertilizante) o se destruye en la propia planta.

El consumo de materias primas y energía en el proceso de acrilonitrilo se encuentra bajo la influencia de factores como la elección de catalizador, la velocidad de producción y la configuración de la planta de recuperación. El propileno y el amoníaco son las principales materias primas, aunque también se consumen grandes cantidades de catalizador “de reposición”.

La amoxidación de propileno es una reacción muy exotérmica. Generalmente las plantas de acrilonitrilo son exportadoras netas de energía, pues el calor de reacción sirve para generar vapor a alta presión que a menudo se utiliza para accionar compresores neumáticos y abastecer de energía a las unidades de separación/purificación posteriores. El rango de exportación de energía es de 340 – 5700 MJ/t de acrilonitrilo, de modo que la gestión de energía en toda la planta tiene una importancia fundamental.

En la etapa de reacción se produce agua, y precisamente la evacuación de agua del proceso es una parte crítica del diseño de la planta. Existen diversas técnicas y, en una de las más utilizadas, la etapa clave consiste en concentrar el contaminante en el caudal de agua por medio

de la evaporación. El caudal contaminado y concentrado se puede quemar o reintroducir en otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles (antes de quemar el caudal contaminado). El caudal de agua “limpia” recuperado de los procesos de concentración se somete a un tratamiento ulterior, normalmente en una planta de tratamiento biológico de aguas residuales.

Los gases residuales de reacción del absorbedor del proceso contienen sustancias no condensables (por ejemplo nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propileno, propano), además de agua vaporizada y restos de contaminantes orgánicos. Para tratar este caudal se puede utilizar la oxidación térmica o catalítica.

Una planta de acrilonitrilo también puede incluir instalaciones para incinerar los residuos del proceso y quemar cianuro de hidrógeno. La magnitud y composición de los gases de combustión dependerán del uso de instalaciones exteriores y de la disponibilidad de consumidores de cianuro de hidrógeno. Por regla general no hay un tratamiento específico del gas de combustión (excepto para la recuperación del calor).

Debido a las propiedades peligrosas del acrilonitrilo y del cianuro de hidrógeno, las consideraciones de seguridad son fundamentales para las tareas de almacenamiento y manipulación.

Mejores técnicas disponibles: La MTD en cuanto al proceso se basa en la amoxidación de propileno en un reactor de lecho fluidizado, con recuperación posterior de acrilonitrilo. Si bien la recuperación de los principales coproductos (cianuro de hidrógeno, acetonitrilo y sulfato amónico) para la venta puede ser la MTD en función de las circunstancias locales, la recuperación de reserva/destrucción es necesaria en todos los casos.

La MTD para el gas residual absorbente consiste en reducir el volumen desarrollando un catalizador más eficiente y optimizando las condiciones de reacción/operación. Seguidamente, la MTD es la destrucción de la materia orgánica (hasta llegar a una concentración de acrilonitrilo < 0,5 mg/Nm³ – promedio horario) en una unidad de oxidación térmica/catalítica dedicada en exclusiva a tal operación, en un incinerador de finalidad común o en una planta de calderas. En todos los casos, la MTD incluye la recuperación de calor (normalmente con producción de vapor).

La MTD para los diversos caudales de salida es el tratamiento en el sistema de tratamiento de gases residuales absorbentes o en un sistema común de quemado por antorcha para la destrucción total de la materia orgánica. Otros caudales de salida pueden depurarse (hasta llegar a una concentración de acrilonitrilo < 5 mg/Nm³ – promedio horario) para poder reciclar los componentes recuperados.

Los efluentes acuosos contaminados incluyen el efluente de la sección de enfriamiento (que contiene sulfato amónico), el caudal de residuos de extracción y varios caudales discontinuos. La MTD incluye la cristalización del sulfato amónico para su venta como fertilizante.

La MTD para los caudales de agua es el tratamiento previo mediante destilación para reducir el contenido de hidrocarburos ligeros y para concentrar o separar los hidrocarburos pesados, con el propósito de reducir la carga de materia orgánica antes del tratamiento final. La MTD para los caudales de hidrocarburos ligeros y pesados recuperados es el tratamiento posterior para recuperar los componentes útiles (por ejemplo, acetonitrilo) antes de la combustión con recuperación de energía.

La MTD para los caudales de residuos acuosos es tratar el efluente contaminado en una planta de tratamiento central o externa dedicada exclusivamente a tal operación, incluido el biotratamiento, para aprovechar la alta biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos. El nivel de emisión asociado a la MTD es de 0,4 kg de carbono orgánico total por tonelada de acrilonitrilo.

Proceso ilustrativo: EDC/VCM (Capítulo 12)

Información general: El EDC (1,2 dicloruro de etileno) se utiliza principalmente para la producción de VCM (monómero de vinilcloruro), y el propio VCM se utiliza casi exclusivamente en la fabricación de PVC (cloruro de polivinilo). Por regla general el proceso EDC/VCM está integrado en los centros de producción de cloro, debido a los problemas que conlleva el transporte de cloro y porque la cadena EDC/VCM/PVC es el mayor consumidor individual de cloro que existe. La Unión Europea cuenta con 30 centros de producción EDC/VCM con una capacidad total de 5.610.000 toneladas de VCM al año.

Proceso aplicado: En el proceso basado en el etileno, el EDC se sintetiza mediante la cloración de etileno (por cloración directa a alta o baja temperatura) o mediante la cloración de etileno con HCl y oxígeno (oxicloración). El producto EDC crudo se lava, se seca y se depura, y los gases residuales pasan por un proceso de oxidación catalítica o térmica. El EDC seco y depurado se desintegra térmicamente en hornos de craqueo para producir VCM y HCl, y el VCM se depura mediante destilación (eliminación de HCl y EDC no convertido).

Cuando todo el HCl generado en el craqueo de EDC se reutiliza en una sección de oxicloración, y además no se importa ni se exporta EDC ni HCl, se dice que la unidad VCM se encuentra “en equilibrio”. Empleando a la vez la cloración directa y la oxicloración para la producción de EDC, las unidades en equilibrio consiguen un alto nivel de utilización de los subproductos. Gracias a la combinación de reacciones muy exotérmicas (cloración directa y oxicloración) y consumidores de energía (desintegración de EDC, separación de EDC y VCM), existen oportunidades para la recuperación y reaprovechamiento de la energía.

Consumo/emisiones: Las principales materias primas son etileno, cloro, oxígeno (aire) y, en función de la configuración del proceso, energía.

El VCM, como cancerígeno, es el contaminante **atmosférico** que más preocupa, aunque hay otros contaminantes potenciales como el EDC y los hidrocarburos clorados (por ejemplo, el tetracloruro de carbono).

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

El tren de destilación de EDC genera **residuos líquidos** que contienen una mezcla de hidrocarburos pesados (por ejemplo compuestos cíclicos o aromáticos clorados, incluidos componentes relacionados con las dioxinas –sobre todo el congénere octoclorodibenzofurano, procedente de la oxicloración– con sales de hierro suspendidas procedentes de los catalizadores) e hidrocarburos ligeros (hidrocarburos clorados C₁ y C₂).

Los principales **residuos sólidos** son el catalizador de oxicloración agotado, residuos de la cloración directa, coque procedente de la desintegración térmica y cal agotada (empleada en algunas plantas para neutralizar el VCM).

Mejores técnicas disponibles: En lo que respecta a la **selección del proceso**, las MTD son:

- ?? para la producción global de EDC/VCM, la cloración de etileno.
- ?? para la cloración de etileno, la cloración directa o la oxicloración.
- ?? para la cloración directa, las variantes de alta o baja temperatura.
- ?? para la oxicloración de etileno, se puede elegir el oxidante (el oxígeno es la MTD para plantas nuevas y puede serlo también para plantas ya existentes basadas en aire) y el tipo de reactor (son MTD los de lecho fijo y los de lecho fluidizado).
- ?? optimizar el equilibrio del proceso (fuentes y receptores de EDC/HCl) para maximizar el reciclado de caudales de proceso.

Contaminantes atmosféricos: La MTD para los principales caudales de salida del proceso consiste en:

- ?? recuperar el etileno, EDC, VCM y otros compuestos orgánicos clorados mediante reciclado directo, refrigeración/condensación, absorción en disolventes o adsorción en sólidos.
- ?? utilizar la oxidación térmica o catalítica para conseguir las siguientes concentraciones de gases residuales (en promedios diarios): EDC + VCM <1 mg/Nm³, dioxinas < 0,1 ng iTEQ/Nm³, HCl<10 mg/Nm³
- ?? recuperar energía y HCl de la combustión de compuestos orgánicos clorados
- ?? efectuar un seguimiento en línea de las emisiones de O₂ y CO por las chimeneas y tomar muestras periódicas de C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl y dioxinas.

La MTD para las emisiones fugitivas consiste en utilizar técnicas que consigan una liberación de hidrocarburos clorados volátiles < 5 kg/h, una concentración de EDC en el lugar de trabajo < 2 ppm, y una concentración de VCM en el lugar de trabajo < 1 ppm.

Contaminantes del agua: La MTD para el tratamiento previo de efluentes es:

- ?? separación de compuestos orgánicos clorados por vapor o por aire caliente, hasta conseguir una concentración por debajo de 1 mg/l, y condensación y recuperación, o bien incineración, de los gases residuales
- ?? floculación, sedimentación y filtración de compuestos orgánicos clorados semivolátiles o no volátiles que son adsorbidos por partículas
- ?? precipitación alcalina y sedimentación (o electrólisis) hasta conseguir una concentración de cobre < 1 mg/l.

La MTD para el tratamiento final del efluente es el tratamiento biológico, para conseguir los valores siguientes: hidrocarburos clorados totales 1 mg/l, cobre total 1 mg/l, DQO 125 mg/l (50 – 100 con doble nitrificación-desnitrificación), dioxinas 0,1 ng iTEQ/l, hexaclorobenceno + pentaclorobenceno 1 ?g/l, hexaclorobutadieno 1 ?g/l.

La MTD para los subproductos (residuos) consiste en minimizar su formación eligiendo los catalizadores y las condiciones de operación adecuadas, y maximizar la reutilización como materias primas.

La MTD para los residuos es la minimización y reintroducción en el proceso. La MTD para los lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales y para el coque precedente del proceso de desintegración del EDC es la incineración en un incinerador de residuos peligrosos dedicado o no en exclusiva a tal operación.

Proceso ilustrativo: Diisocianato de tolueno (Capítulo 13)

Información general: Los isocianatos, en especial el diisocianato de tolueno (TDI), poseen importancia comercial en la producción de poliuretanos (por ejemplo, para espumas flexibles, plásticos y pinturas para muebles, automóviles y productos de consumo). En 1991 se estimó que la capacidad mundial de producción de TDI era de 940.000 toneladas. La capacidad de producción europea en 2001 es de 540.000 toneladas al año, con plantas en Bélgica, Alemania, Francia e Italia.

Proceso aplicado: Las etapas de proceso en la fabricación de TDI son la nitración del tolueno, la hidrogenación del dinitrotolueno (DNT) y la fosgenación de la amina de tolueno (TDA) resultante en un disolvente. La elección de las condiciones de reacción durante la fosgenación es importante por la reactividad de los grupos isocianato y por la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias.

Consumo/emisiones: Las entradas son básicamente tolueno y ácido sulfonítrico (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 se reutilizan en su mayor parte. Los principales contaminantes atmosféricos son compuestos orgánicos (por

ejemplo, tolueno, TDA, disolventes), NOx y HCl. Los principales contaminantes del agua son compuestos orgánicos (por ejemplo nitroderivados aromáticos) y sulfatos. El proceso de hidrogenación produce residuos de destilación y catalizadores agotados. La unidad de fosgenación produce residuos de destilación, disolventes contaminados y carbón activado que se eliminan mediante incineración.

Mejores técnicas disponibles: La MTD en cuanto a diseño del proceso se basa en la fosgenación de tolueno.

La MTD para consumo y reutilización consiste en:

- ?? optimizar la reutilización del cloruro de hidrógeno y del ácido sulfúrico (fabricación de DNT)
- ?? optimizar la reutilización de energía de la reacción exotérmica (sin comprometer la optimización del rendimiento) y de la incineración del gas residual (por ejemplo, incinerador recuperador).

La MTD para los gases residuales es el tratamiento con depuradores (en particular para la eliminación de fosgено, cloruro de hidrógeno y COV) o la incineración térmica de compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno. La materia orgánica en concentraciones bajas se puede tratar con otras técnicas, como por ejemplo el carbón activado. Los óxidos de nitrógeno también se pueden minimizar mediante oxidación parcial. También es MTD toda combinación equivalente de métodos de tratamiento. Las concentraciones de emisión (en promedios horarios) asociadas a estas técnicas son: < 0,5 mg de fosgeno por m³, < 10 mg de cloruro de hidrógeno por m³ y, para incineración, < 20 mg de carbono total por m³.

La MTD para el agua residual procedente de la nitración es:

- ?? reducir la emisión de agua residual y de nitrato/nitrito optimizando el proceso DNT (volumen de agua residual < 1 m³/t)
- ?? maximizar la reutilización del agua de proceso
- ?? eliminar los compuestos nitroaromáticos (DNT, dinitrocresoles, trinitrocresoles) para reducir la carga orgánica (< 1 kg COT por tonelada de DNT) y garantizar la biodegradabilidad (> 80% eliminación según la prueba de Zahn-Wellens). Tratamiento biológico final para eliminar DQO/COT y nitrato
- ?? incineración (en lugar del tratamiento previo y el tratamiento biológico del agua residual)

La MTD para el agua residual procedente de la hidrogenación es:

- ?? eliminar los compuestos nitroaromáticos mediante separación, destilación o extracción de efluentes
- ?? reutilizar el agua de proceso pretratada. Volumen de agua residual < 1 m³/t TDA
- ?? incineración (en lugar del tratamiento previo y el tratamiento biológico del agua residual)

La MTD para el agua residual procedente de la fosgenación es:

- ?? optimizar el proceso para obtener una carga COT menor que 0,5 kg/t TDI antes del tratamiento biológico.

La MTD para la seguridad de la planta es la contención parcial de los elementos más peligrosos del proceso de fosgenación, o bien medidas encaminadas a atenuar los riesgos (por ejemplo, cortina de vapor/amoníaco) en caso de producirse un escape accidental de fosgено.

En las **Observaciones finales (Capítulo 14)** del BREF se afirma que, en general, el intercambio de información sobre LVOC fue muy positivo. Se alcanzó un alto nivel de consenso y no hubo disparidad de opiniones en este documento. Se facilitó gran cantidad de información y tanto la industria como los Estados miembros participaron muy activamente. Debido a la diversidad de procesos LVOC, el BREF no realiza un análisis detallado de todo el sector, pero sí ofrece una primera definición excelente de las mejores técnicas disponibles, tanto de forma genérica como para los procesos ilustrativos elegidos.

Las fechas clave en el intercambio de información fueron el “Seminario de París” de 1977, la reunión inicial del TWG en abril de 1999 y la segunda reunión del TWG en mayo de 2001. La redacción del borrador del BREF tardó más de lo previsto porque los miembros del TWG se retrasaron en la recopilación de datos y la elaboración de informes contribuyentes. El primer borrador se publicó en julio de 2000 y recibió casi 800 comentarios del TWG, todos ellos por vía electrónica. Este cauce permitió una gestión mucho más ágil de los comentarios y, cuando posteriormente se anotaron las decisiones de la Oficina Europea para la prevención y el control integrados de la contaminación (EIPPCB), proporcionó además un registro transparente de cómo y por qué se habían realizado dichos comentarios. En diciembre de 2000 se publicó un segundo borrador que recibió 700 comentarios.

Los temas de discusión más significativos han sido el acuerdo de una MTD genérica para los contaminantes atmosféricos y del agua que sea suficientemente flexible para abarcar todos los procesos LVOC y a la vez suficientemente específica para la redacción de permisos. Este esfuerzo se vio entorpecido por la falta de datos sobre emisiones/costes y por la redacción simultánea de borradores de otros BREF horizontales (principalmente el BREF sobre “Gestión/Tratamiento de aguas/gases residuales en la industria química”).

Se enviaron más de 150 elementos de material técnico al intercambio de información y en general la información se diseminó correctamente por todos los sectores industriales LVOC. Los capítulos del BREF sobre procesos ilustrativos deben mucho a los informes facilitados por el CEFIC y a sus esfuerzos por coordinar las revisiones de procesos en Europa (a menudo por primera vez). También se recibieron contribuciones significativas de, sin establecer un orden de importancia, Austria, Finlandia, Alemania, Italia, Países Bajos, Suecia y Reino Unido.

En el espacio de trabajo de que disponen los miembros en el sitio web de la EIPPCB se colocaron más de 140 documentos de trabajo que, cuando se celebró la segunda reunión del TWG (mayo de 2001), habían recibido más de 1.000 consultas en total. Esto demuestra que el TWG estuvo muy activo e hizo buen uso del foro de intercambio electrónico que proporciona el espacio de trabajo de los miembros.

El sector LVOC utiliza procesos bien establecidos y el capítulo sobre **Nuevas técnicas (Capítulo 15)** no especifica ningún cambio tecnológico inminente. De momento no parece que exista una necesidad imperiosa de revisar el BREF, aunque ello se verá con su uso (en especial el capítulo sobre la MTD genérica). Hay varias recomendaciones para futuros intercambios de información:

- ?? Procesos ilustrativos – habría que prestar atención prioritaria a los procesos de producción de 2-etil hexanol, fenol, ácido adípico y los principales productos LVOC como etilbenceno, estireno y óxido de propileno. También se recomienda revisar el espacio dedicado al proceso TDI y seleccionar una metodología para los procesos ilustrativos.
- ?? Relación con otros BREF – una vez se disponga de una serie completa de BREF horizontales y BREF de la industria química, habrá que comprobar si el BREF sobre LVOC tiene alguna laguna o aporta información repetida.
- ?? Evaluación completa de efluentes – puede tener más valor para las aguas residuales del proceso LVOC.
- ?? Datos sobre emisiones/consumo – hay que recopilar más datos cuantitativos y establecer metodologías de referencia sobre medio ambiente.
- ?? Datos sobre costes – hay que recopilar más datos sobre costes y contribuir al desarrollo de un método normalizado de conversión de costes.
- ?? Otros contaminantes/problemas – es necesario proporcionar más información sobre vibraciones, ruido, retirada del servicio y prevención de accidentes.
- ?? Estrategia química – hay que analizar cómo se relaciona el BREF con la estrategia de la UE para la reducción del riesgo químico.

- ?? Separación de los documentos sobre procesos ilustrativos – hay que decidir si es mejor dividir el BREF en un documento “genérico” fundamental y varios documentos pormenorizados sobre “procesos ilustrativos”.
- ?? Sistema de clasificación para contaminantes atmosféricos – se recomienda a las DG de Medio Ambiente que tengan en cuenta la necesidad de introducir un sistema europeo de clasificación normalizado para los contaminantes atmosféricos.
- ?? Más valor de los procesos ilustrativos – hay que decidir si las descripciones de proceso breves y la MTD genérica tienen que ampliarse para incluir más información sobre procesos no ilustrativos.
- ?? Biotecnología – se recomienda como un campo que garantiza la futura labor de investigación y desarrollo.
- ?? Umbrales de caudal de fuga para la reparación de emisiones fugitivas – hay que tener en cuenta los distintos puntos de vista del CEFIC y de los Países Bajos con miras a establecer un planteamiento común.

La CE lanza y apoya, mediante sus programa de IDT, una serie de proyectos sobre tecnologías limpias, tratamiento de efluentes, y tecnologías y estrategias de gestión del reciclado, que podría aportar una contribución útil a futuras revisiones del BREF. Por ello, se ruega a los lectores que informen a la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) de los resultados de investigaciones que puedan ser de interés para el tema objeto del presente documento (véase también al respecto el prefacio del documento).