

Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de productos orgánicos de gran volumen derivados del petróleo

Introducción

Las Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad son documentos de referencia técnica que contienen ejemplos generales y específicos de la práctica internacional recomendada para la industria en cuestión¹. Cuando uno o más miembros del Grupo del Banco Mundial participan en un proyecto, estas guías sobre medio ambiente, salud y seguridad se aplican de conformidad con los requisitos de sus respectivas políticas y normas. Las presentes guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para este sector de la industria deben usarse junto con el documento que contiene las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad, en el que se ofrece orientación a los usuarios respecto de cuestiones generales sobre la materia que pueden aplicarse potencialmente a todos los sectores industriales. En el caso de proyectos complejos, es probable que deban usarse las guías aplicables a varios sectores industriales, cuya lista completa se publica en el siguiente sitio web:

<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

¹ Definida como el ejercicio de la aptitud profesional, la diligencia, la prudencia y la previsión que podrían esperarse razonablemente de profesionales idóneos y con experiencia que realizan el mismo tipo de actividades en circunstancias iguales o semejantes en el ámbito mundial. Las circunstancias que los profesionales idóneos y con experiencia pueden encontrar al evaluar el amplio espectro de técnicas de prevención y control de la contaminación a disposición de un proyecto pueden incluir, sin que la mención sea limitativa, diversos grados de degradación ambiental y de capacidad de asimilación del medio ambiente así como diversos niveles de factibilidad financiera y técnica.

Las guías sobre medio ambiente, salud y seguridad contienen los niveles y los indicadores de desempeño que generalmente pueden lograrse en instalaciones nuevas, con la tecnología existente y a costos razonables. En lo que respecta a la posibilidad de aplicar estas guías a instalaciones ya existentes, podría ser necesario establecer metas específicas del lugar así como un calendario adecuado para alcanzarlas.

La aplicación de las guías debe adaptarse a los peligros y riesgos establecidos para cada proyecto sobre la base de los resultados de una evaluación ambiental en la que se tengan en cuenta las variables específicas del emplazamiento, tales como las circunstancias del país receptor, la capacidad de asimilación del medio ambiente y otros factores relativos al proyecto. La decisión de aplicar recomendaciones técnicas específicas debe basarse en la opinión profesional de personas idóneas y con experiencia.

En los casos en que el país receptor tenga reglamentaciones diferentes a los niveles e indicadores presentados en las guías, los proyectos deben alcanzar los que sean más rigurosos. Si corresponde utilizar niveles o indicadores menos rigurosos en vista de las circunstancias específicas del proyecto, debe incluirse como parte de la evaluación ambiental del emplazamiento en cuestión una justificación completa y detallada de cualquier alternativa propuesta, en la que se ha de demostrar que el nivel de desempeño alternativo protege la salud humana y el medio ambiente.

Aplicabilidad

Las guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de productos químicos orgánicos de gran volumen derivados del petróleo (LVOC, por su sigla en inglés) incluyen información relativa a los proyectos y las instalaciones para la fabricación de estos productos. Tienen como objeto la fabricación de los siguientes productos:

- Olefinas inferiores obtenidas a partir de gasolina en bruto, gas natural y gasóleo, con especial referencia al etileno y propileno e información general sobre los principales coproductos [corrientes de C4 y C5, gasolina pirolítica], como materia prima valiosa para la fabricación de otros productos químicos orgánicos.
- Compuestos aromáticos con especial referencia a los siguientes compuestos: benceno, tolueno y xilenos obtenidos mediante extracción o destilación extractiva de gasolina pirolítica; etilbenceno y estireno, mediante deshidrogenación u oxidación con coproducción de óxido de propileno; y cumeno y su oxidación a fenol y acetona.
- Compuestos oxigenados con especial referencia a los siguientes compuestos: formaldehído por oxidación de metanol; MTBE (metilterbutil éter) a partir de metanol e isobuteno; óxido de etileno mediante oxidación de etileno; etilenglicol mediante hidratación de óxido de etileno; ácido tereftálico mediante oxidación de p-xileno; esteres acrílicos mediante oxidación de propileno a acroleína y ácido acrílico y esterificación del ácido acrílico.
- Compuestos nitrogenados con especial referencia a los siguientes compuestos: acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno, con coproducción de cianuro de hidrógeno; caprolactama a partir de ciclohexanona; nitrobenceno mediante nitración directa de benceno; y toluendiisocianato (TDI) a partir de tolueno.

- Compuestos halogenados con especial referencia a los siguientes compuestos: dicloruro de etileno (EDC, por su sigla en inglés) mediante cloración de etileno y producción de cloruro de vinilo monómero (VCM, por su sigla en inglés) mediante deshidrocloración de EDC así como mediante oxiclación de etileno.

Este documento está dividido en las siguientes secciones:

Sección 1.0: Manejo e impactos específicos de la industria

Sección 2.0: Indicadores y seguimiento del desempeño

Sección 3.0: Referencias

Anexo A: Descripción general de las actividades de la industria

1.0 Manejo e impactos específicos de la industria

La siguiente sección contiene una síntesis de las cuestiones más significativas para el medio ambiente, la salud y la seguridad asociadas a la fabricación de LVOC que tienen lugar durante la fase operativa, así como recomendaciones para su manejo. Por otra parte, en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se ofrecen recomendaciones para el manejo de los impactos de este tipo que son comunes a la mayoría de las grandes actividades industriales durante las etapas de construcción y de desmantelamiento.

1.1 Medio ambiente

Entre las cuestiones ambientales que pueden estar asociadas a la fabricación de LVOC se incluyen las siguientes:

- Emisiones al aire
- Aguas residuales
- Materiales peligrosos
- Residuos
- Ruido

Emisiones al aire

Las fuentes de las emisiones producidas por los procesos químicos incluyen los gases residuales, los calentadores y las calderas; las válvulas, bridas, bombas y compresores; el almacenaje y la transferencia de productos y productos intermedios; la manipulación de aguas residuales y respiraderos y antorchas de emergencia.

Los principales contaminantes específicos de la industria que pueden ser emitidos desde fuentes localizadas o fugitivas durante las operaciones rutinarias, son una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, como óxidos de azufre (SO_x), amoníaco (NH₃), etileno, propileno, compuestos aromáticos, alcoholes, óxidos, ácidos, cloro, EDC, VCM, dioxinas y furanos, formaldehído, acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno, caprolactama y otros compuestos orgánicos volátiles (COV) y semivolátiles (COSV).

Los impactos en la calidad del aire deben determinarse mediante la utilización de evaluaciones de referencia de la calidad del aire y modelos de dispersión atmosférica para establecer las posibles concentraciones potenciales del aire ambiente a nivel del suelo durante el diseño de la planta y la planificación de operaciones, tal como se describe en las Guías

generales sobre medio ambiente, salud y seguridad. Estos estudios deben asegurar que no se produzcan impactos adversos para la salud humana y el medio ambiente.

Las fuentes de combustión para la generación de energía son comunes en este sector industrial. En las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad pueden encontrarse recomendaciones para el manejo de pequeñas emisiones de fuentes de combustión con una capacidad hasta de 50 megavatios térmicos (MWth), incluidas las normas de emisiones al aire para las emisiones de gases de escape. Por lo que respecta a las emisiones de fuentes de combustión con una capacidad superior a 50 megavatios térmicos, remítase a las Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para energía térmica.

Emisiones de los procesos de fabricación de olefinas inferiores

Normalmente, las plantas de olefinas forman parte de un complejo integrado de petroquímico o refinación y se utilizan con frecuencia para recuperar corrientes del respiradero y purga de otras unidades (por ejemplo, plantas de fabricación de polímeros). Las principales emisiones de procesos son las siguientes:

- La descoquización periódica de los hornos de craqueo para eliminar el carbono depositado en las bobinas de inducción. La descoquización produce emisiones significativas de partículas sólidas y de monóxido de carbono.
- Los sistemas de quema por antorcha para la eliminación segura de hidrocarburos o hidrógeno que no pueden ser recuperados en el proceso (es decir, durante paros no programados y durante la fase de puesta en marcha). Los

craqueadores suelen contar al menos con una antorcha elevada así como varias antorchas de suelo.

- Emisiones de COV procedentes de equipos de reducción de presión, del respiradero de materiales fuera de especificación o de la despresurización y purga de equipos por razones de mantenimiento. La interrupción en el funcionamiento de los compresores de gas de craqueo y los compresores de refrigeración son fuentes potenciales de emisiones de COV de corta duración y gran volumen. En condiciones normales de funcionamiento, las emisiones de COV del proceso de craqueo suelen ser reducidas ya que son recicladas, utilizadas como combustible o dirigidas a los procesos combinados de una planta integrada. Las emisiones elevadas de COV procedentes de las plantas de etileno son intermitentes y pueden producirse durante la fase de puesta en marcha o de paro, cuando hay problemas en los procesos y en situaciones de emergencia.

Las medidas recomendadas de prevención y control de emisiones incluyen las siguientes:

- Implementación de un control multi-variable avanzado y optimización en línea, con incorporación de analizadores en línea, controles de desempeño y controles de restricción.
- Reciclado y reutilización de los residuos de hidrocarburos para generación de calor y vapor.
- Reducción al mínimo de la formación de coque mediante la optimización de los procesos.
- Utilización de sistemas de recuperación por ciclón o de depuración para eliminar emisiones de partículas sólidas.
- Implementación de un control de procesos, inspección visual del punto de emisión y supervisión intensiva de los

parámetros del proceso (p. ej., temperaturas) durante la fase de descoquización.

- Reciclado de la corriente de efluentes producida por la descoquización a la cámara de combustión de los hornos en los casos en los que se disponga de tiempo de permanencia suficiente que permita la total combustión de las partículas de coque.
- Conviene evitar al máximo la quema en antorcha durante la fase de puesta en marcha (puesta en marcha sin quemado).
- Reducción al mínimo de la quema en antorcha durante el funcionamiento.²
- Recolección de emisiones producidas por los respiraderos del proceso y otras fuentes localizadas en un sistema cerrado, dirigiéndolas a un sistema adecuado de purga para recuperación de gas o a la antorcha.
- Adopción de sistemas de muestreo de ciclo cerrado.
- El sulfuro de hidrógeno generado en un tratamiento con gas ácido debe convertirse en dióxido de azufre mediante combustión, o bien en azufre mediante una unidad Claus.
- Instalación de monitores permanentes de gas, vigilancia por vídeo y supervisión de las máquinas (como monitorización de vibración en línea) para garantizar la detección temprana y advertencia de condiciones anormales.
- Implementación de inspecciones periódicas y monitorización de instrumentos para detectar fugas y emisiones fugitivas a la atmósfera (programas de Detección y Reparación de Fugas (LDAR, por su sigla en inglés).

² La pérdida de material aceptada normalmente en plantas con un buen desempeño es alrededor de 0,3 – 0,5 % de hidrocarburos (pérdida total de hidrocarburos: 5 a 15 kg/t de etileno).

Emisiones de los procesos de fabricación de compuestos aromáticos

Las emisiones procedentes de las plantas de compuestos aromáticos se deben en gran parte al uso de los servicios auxiliares (p. ej., calor, electricidad, vapor y agua de refrigeración) necesarios para los procesos de separación de los compuestos aromáticos. Las emisiones relacionadas con el proceso central y la eliminación de impurezas incluyen las siguientes:

- Los respiraderos procedentes de hidrogenaciones (hidroestabilización de gasolina pirolítica, reacción del ciclohexano) pueden contener sulfuro de hidrógeno (de la desulfuración de alimentación), metano e hidrógeno.
- Gases residuales de desalquilación.
- Emisiones de COV (p. ej., aromáticos (benceno, tolueno), alifáticos saturados (C1–C4) u otros alifáticos (C2–C10)) procedentes de sistemas al vacío, de fuentes fugitivas (p. ej., fugas de válvulas, bridas y bombas) y de operaciones no rutinarias (mantenimiento, inspección). Debido a unas temperaturas y presiones de funcionamiento más bajas, las emisiones fugitivas de procesos aromáticos son a menudo inferiores a las de otros procesos de fabricación de LVOC para los que se necesitan temperaturas y presiones más altas.
- Emisiones de COV originadas por fugas en la unidad de refrigeración cuando se utiliza etileno, propileno y/o propano como refrigerantes en la unidad de cristalización de p-xileno.
- Emisiones de COV originadas por pérdidas de respiración de los tanques de almacenamiento y desplazamiento de tanques para materias primas, productos intermedios y productos finales.

Las medidas recomendadas de prevención y control de emisiones son las siguientes:

- Las emisiones habituales de los respiraderos y las válvulas de seguridad de los procesos deben conducirse preferiblemente a sistemas de recuperación de gas para reducir al mínimo la quema en antorcha.
- Quemar los gases residuales de hidrogenación en un horno provisto de una unidad de recuperación térmica.
- Los gases residuales de desalquilación deben separarse en una unidad de purificación de hidrógeno para producir hidrógeno (para reciclado) y metano (para utilizarlo como gas combustible).
- Adopción de sistemas de muestreo de ciclo cerrado para reducir al mínimo la exposición de los operarios y las emisiones durante la purga previa a la toma de muestras.
- Emplear sistemas de control “sin calor” para detener la aportación de calor e interrumpir el funcionamiento de la planta de forma rápida y segura a fin de reducir al mínimo la purga de aire cuando halla problemas en las plantas.
- En los sistemas donde la corriente de proceso contenga más del 1% en peso de benceno o más del 25% en peso de compuestos aromáticos totales, emplear sistemas de tuberías cerrados para purgar y ventilar los equipos que contengan hidrocarburos antes de proceder a su mantenimiento; utilizar bombas encapsuladas o, cuando no sea posible, sellos individuales con purga de gas, o sellos mecánicos dobles, o bombas de accionamiento magnético.
- Reducir al mínimo con fuelles y prensaestopas las fugas procedentes de válvulas manuales de tornillo exterior o de los adaptadores de las válvulas de control, o bien utilizar prensaestopas de alta integridad (p. ej., fibra de carbono).

- Emplear compresores con cierres mecánicos dobles, o un líquido sellador compatible con el proceso, o un cierre de gas.
- Utilizar tanques de techo flotante con doble sello o tanques de techo fijo provistos de un techo flotante interior con sellos de alta integridad.
- La carga y descarga de compuestos aromáticos (o corrientes ricas en compuestos aromáticos) con camiones y vagones cisterna, buques o barcas, ha de realizarse utilizando sistemas de respiraderos cerrados conectados a una unidad de recuperación, un quemador o una antorcha.

Emisiones de los procesos de fabricación de compuestos oxigenados

Formaldehído

Las fuentes principales de las emisiones de proceso de formaldehído son las siguientes:

- Gases residuales procedentes de la columna de absorción secundaria y el separador de productos en el "proceso a la plata".
- Gases de respiraderos de la columna de absorción de productos en el "proceso al óxido".
- La corriente continua de gas residual tanto para el proceso a la plata como al óxido de la columna de absorción de formaldehído.
- Emisiones fugitivas y escapes en los tanques de almacenamiento.

Normalmente, los gases residuales del proceso a la plata deben tratarse térmicamente. Los gases residuales del proceso al óxido, así como de la transferencia de materiales y de la respiración de los tanques de almacenamiento deben tratarse

mediante procesos catalíticos.³ Las medidas recomendadas específicamente para la prevención y control de emisiones incluyen las siguientes:

- Conexión de las corrientes de ventilación de los dispositivos de absorción, almacenamiento y carga/descarga a un sistema de recuperación (p. ej., mediante condensación o depuración con agua) y/o al tratamiento de los gases de respiraderos (p. ej., una unidad de oxidación térmica/catalítica o una planta central de calderas);
- Eliminación de los gases residuales de los sistemas de absorción en el proceso a la plata con motores de gas y oxidación térmica especial con generación de vapor.
- Tratamiento de los gases residuales de reacción del proceso al óxido con un sistema especial de oxidación catalítica.
- Reducción al mínimo de las corrientes de los respiraderos procedentes de los tanques de almacenamiento mediante técnicas como la ventilación posterior durante la carga/descarga y tratamiento de las corrientes contaminadas mediante oxidación térmica o catalítica, adsorción sobre carbón activado (sólo para los respiraderos de los tanques de metanol), absorción en agua reciclada al proceso o conexión a la succión del soplador del proceso (sólo para los respiraderos de los tanques de formaldehído).

MTBE (metilterbutil éter)

El MTBE tiene una presión de vapor de 61 kPa a 40 °C, y un umbral de olor de 0,19 mg/m³. Deben controlarse y evitarse las emisiones fugitivas procedentes de los lugares de almacenamiento mediante la adopción de medidas de diseño adecuadas para los tanques de almacenamiento.

³ EIPPCB BREF (2003)

Óxido de etileno/etilenglicol

Las principales emisiones atmosféricas en las plantas de óxido de etileno (EO)/etilenglicol (EG) son las siguientes⁴:

- Dióxido de carbono, como producto derivado durante la fabricación de EO, que se extrae por absorción en una solución caliente de carbonato, y posteriormente se separa de la solución y se emite a la atmósfera con cantidades menores de etileno y metano.
- Gas de purga procedente del gas reciclado para disminuir la acumulación de gases inertes; se envía a una instalación de tratamiento y, luego, a la atmósfera. En el proceso basado en oxígeno, el gas de purga contiene principalmente hidrocarburos (p. ej., etileno, metano etc.) y gases inertes (principalmente nitrógeno e impurezas de argón presentes en la materia prima de etileno y oxígeno). Después del tratamiento, los gases restantes (principalmente nitrógeno y dióxido de carbono) se emiten a la atmósfera.
- COV y algunos compuestos menos volátiles (generados por arrastre mecánico) procedentes de torres de refrigeración abiertas donde se separa la solución de EO, se enfría y se lleva al sistema de absorción.
- EO que contiene gases no condensables como argón, etano, etileno, metano, dióxido de carbono, oxígeno y/u otros gases de nitrógeno de la ventilación en diferentes fases del proceso (p. ej., durante las etapas de vaporización en la sección de recuperación del EO, la sección de purificación del EO, analizadores de proceso, válvulas de seguridad, recipientes de almacenamiento o de seguridad y operaciones de carga/descarga de EO);

- Emisiones fugitivas con liberación de COV de EO, etileno y metano (en las que el metano se aplica como diluyente en el ciclo de reciclado de gas).

Las medidas recomendadas para la prevención y control de emisiones incluyen las siguientes:

- Favorecer la oxidación directa del etileno con oxígeno puro debido al menor consumo de etileno y la menor producción de gases emitidos.
- Optimización de la hidrólisis del EO bajo unas condiciones de reacción que maximicen la producción de glicoles y reduzcan el consumo de energía (vapor).
- Recuperación del etileno y el metano absorbidos de la solución de carbonato, antes de la eliminación del dióxido de carbono, reciclándolos en el proceso. Alternativamente, deben eliminarse del dióxido de carbono de los respiraderos por oxidación térmica o catalítica.
- El gas inerte evacuado debe utilizarse como gas combustible siempre que sea posible. Si su valor calorífico es bajo, debe canalizarse a un sistema común de antorcha para el tratamiento de emisiones de EO.
- Adopción de sistemas de sellado de alta integridad para bombas, compresores y válvulas y utilización de los tipos adecuados de aros tóricos y material de juntas.
- Adopción de un sistema de retorno de vapor para la carga de EO que reduzca al mínimo las corrientes gaseosas que requieran un tratamiento posterior. Los vapores desplazados por el llenado de tanques y depósitos deben reciclarse en el proceso o bien depurarse antes de su incineración o quema en antorcha. Cuando los vapores se depuran (p. ej., los vapores con bajo contenido en metano y etileno), el efluente líquido procedente del depurador debe dirigirse hacia el dispositivo de desabsorción para poder recuperar EO.

⁴ Ibid.

- Reducir al mínimo el número de conexiones con brida y colocar tiras metálicas en torno a las bridas con respiraderos sobresalgan del aislamiento para permitir monitorizar la liberación de EO.
- Instalación de sistemas de detección de EO y etileno para una vigilancia continua de la calidad del aire ambiente.

Ácido tereftálico (TPA) / Dimetil tereftalato (DMT)

Las emisiones gaseosas incluyen gases residuales procedentes de la etapa de oxidación y otros respiraderos del proceso. Dado que los volúmenes de las emisiones potenciales son normalmente elevados e incluyen productos químicos como p-xileno, ácido acético, TPA, metanol, metil p-toluato y DMT, los gases residuales deben ser recuperados eficazmente, tratados previamente (p. ej., mediante depuración o filtración) si es necesario en función de la corriente de gas, e incinerados.

Emisiones de los procesos de fabricación de compuestos nitrogenados

Acrilonitrilo⁵

Son fuentes de emisión las corrientes gaseosas de ventilación procedentes de la planta central de proceso, las corrientes de los dispositivos de absorción de los gases residuales del reactor (saturados con agua y con contenido principalmente de nitrógeno, propileno sin reaccionar, propano, CO, CO₂, argón y pequeñas cantidades de productos de reacción), los ciclos de producción de acrilonitrilo crudo y los tanques de almacenamiento de producto, y las emisiones fugitivas de las operaciones de carga y manejo.

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de emisiones incluyen las siguientes:

- Las corrientes de los respiraderos de gases procedentes de la planta central de proceso deben ser quemadas en antorcha, sometidas a oxidación (térmica o catalítica), depuradas o enviadas a calderas o plantas de generación de energía (siempre que se pueda asegurar la eficiencia de la combustión). Estas corrientes de los respiraderos a menudo se combinan con otras corrientes de gas.
- Las corrientes de los dispositivos de absorción de gases residuales de los reactores, una vez eliminado el amoníaco, deben tratarse mediante oxidación térmica o catalítica, ya sea en una unidad específica o en una central de las instalaciones.
- La emisión de acrilonitrilo procedente del almacenamiento, carga y manejo debe evitarse mediante el uso de pantallas internas flotantes, en lugar de tanques de techo fijo, así como de depuradores en húmedo.

Caprolactama

Las principales emisiones producidas en la fabricación de caprolactama incluyen las siguientes:

- Una corriente de los gases de respiraderos del proceso de extracción de caprolactama cruda que contienen trazas de disolventes orgánicos.
- Ciclohexanona, ciclohexanol y benceno procedentes de la planta de ciclohexanona.
- Ciclohexanona procedente de los respiraderos de tanques y sistemas al vacío en la planta de hidroxilamina fosfato-oxima (HPO).
- Ciclohexanona y benceno procedentes de los respiraderos de tanques y sistemas al vacío en la planta de hidroxilamina sulfato-oxima (HSO).
- Respiraderos de los tanques de almacenamiento de disolventes aromáticos, fenol, amoníaco y oleum (es decir,

⁵ EIPPCB BREF (2003)

ácido sulfúrico fumante - una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico).

- Óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre (estos últimos en plantas de HSO) de las unidades de tratamiento catalítico de NO_x.

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de emisiones incluyen las siguientes:

- Tratamiento de las corrientes cargadas de disolventes orgánicos mediante adsorción de carbón.
- Reciclado de gases residuales generados por las plantas de HPO y HSO reduciendo al mínimo el quemado en antorcha.
- Los gases residuales con óxido nítrico y amoníaco deben recibir tratamiento catalítico.
- Los tanques de almacenamiento de disolventes aromáticos deben estar conectados a una unidad de destrucción de vapor.
- Los respiraderos de los tanques de almacenamiento de ácido sulfúrico fumante, fenol y amoníaco deben estar equipados con depuradores húmedos.
- Utilizar líneas compensadoras para reducir pérdidas durante las operaciones de carga y descarga.

Nitrobenceno

Las principales emisiones al aire procedentes de la fabricación de nitrobenceno son los respiraderos de las columnas de destilación y las bombas al vacío, los respiraderos de los tanques de almacenamiento y los respiraderos de emergencia de los dispositivos de seguridad. Deben evitarse y controlarse todas las emisiones de procesos y emisiones fugitivas aplicando las medidas descritas en secciones anteriores.

Diisocianato de tolueno⁶

La naturaleza peligrosa del diisocianato de tolueno (TDI) y de otros productos intermedios, coproductos y subproductos asociados requiere un nivel muy alto de precaución y prevención.

Por lo general, las corrientes de gases residuales procedentes de todos los procesos (fabricación de dinitrotolueno (DNT), toluendiamina (TDA y TDI) se tratan para eliminar los compuestos ácidos u orgánicos. La mayoría de la carga orgánica se elimina mediante incineración. La depuración se utiliza para eliminar compuestos ácidos u orgánicos a baja concentración. Las medidas recomendadas para la prevención y el control de emisiones incluyen las siguientes:

- Las emisiones de los respiraderos de depósitos de ácido nítrico deben recuperarse mediante depuradores con agua y reciclarse.
- Las emisiones de los respiraderos de tanques de líquidos orgánicos deben ser recuperadas o incineradas.
- Las emisiones de gases de los respiraderos de reactores de nitración deben ser depuradas o destruidas en un incinerador catalítico o térmico.
- Deben reducirse las emisiones de óxido de nitrógeno y de compuestos orgánicos volátiles (COV) de una planta de DNT mediante reducción catalítica selectiva.
- La isopropilamina y/u otros componentes ligeros formados por una reacción secundaria cuando se utiliza isopropanol deben ser incinerados.
- Los gases residuales generados en la fosgenación, que contienen fosgeno, cloruro de hidrógeno, vapores disolventes de o-diclorobenceno y restos de TDI, deben ser reciclados en el proceso siempre que sea posible.

⁶ EIPPCB BREF (2003)

Cuando no resulte práctico, el o-diclorobenceno y el fosgeno deben recuperarse en condensadores refrigerados. El fosgeno debe reciclarse; los residuos se destruirán con sosa cáustica y los gases de efluentes deben incinerarse.

- El cloruro de hidrógeno generado por la fase "caliente" de la fosgenación debe ser recuperado mediante depuradores con una eficiencia superior al 99,9%.
- El fosgeno del producto crudo generado por la fase "caliente" de la fosgenación debe ser recuperado mediante destilación.
- El gas residual con bajas concentraciones de diisocianatos debe ser tratado mediante depuración con agua.
- El fosgeno no recuperado debe descomponerse con agentes depuradores alcalinos a través de torres de relleno o de torres de carbón activado. Los gases residuales deben quemarse para transformar el fosgeno en CO₂ y HCl. El gas de salida debe ser vigilado de manera continua para comprobar su contenido residual de fosgeno.
- Selección de materiales resistentes de alta calidad para equipos y conductos, comprobación exhaustiva de equipos y tuberías, comprobación de fugas, utilización de bombas selladas (bombas de motor hermético o bombas de accionamiento magnético) y realización periódica de inspecciones de equipos y conductos.
- Instalación de sistemas de alarma de funcionamiento continuo para la monitorización del aire, sistemas de lucha contra liberaciones accidentales de fosgeno por reacción química (p. ej., cortina de vapor/amoníaco en caso de emisiones gaseosas), tuberías aisladas y contención completa para las unidades de proceso de fosgeno.

Emisiones de los procesos de fabricación de compuestos halogenados

Las principales emisiones de la fabricación de compuestos halogenados son las siguientes:

- Gases de combustión generados por la oxidación térmica o catalítica de gases del proceso y la incineración de residuos clorados líquidos.
- Emisiones de COV de fuentes fugitivas como válvulas, bridas, bombas al vacío y sistemas de recolección y tratamiento de aguas residuales y durante actividades de mantenimiento del proceso.
- Gases residuales del proceso generados por reactores y columnas de destilación.
- Válvulas de seguridad y sistemas de muestreo.
- Almacenamiento de materias primas, productos intermedios y productos finales.

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de emisiones incluyen las siguientes:^{7,8}

- Estudiar la posibilidad de utilizar la cloración directa a alta temperatura para limitar la producción de emisiones y residuos.
- Estudiar la posibilidad de utilizar reactores de lecho fluidizado para oxiclорación para reducir la formación de subproductos.

⁷ La Comisión de Oslo y París (OSPAR, por sus siglas en inglés) publicó la Decisión 98/4 sobre niveles alcanzables de emisión de la fabricación de 1,2 dicloroetano (EDC)/cloruro de vinilo monómero (VCM). La decisión se basa en un documento técnico BAT (PARCOM, 1996) y una Recomendación BAT (PARCOM, 1996).

⁸ El Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM, por su sigla en inglés) publicó en 1994 un estatuto del sector para mejorar el desempeño ambiental e introducir niveles de emisión que pudieran ser considerados alcanzables en las unidades EDC/VCM. El estatuto del ECVM identifica técnicas que representan buenas prácticas en el procesamiento, manejo, almacenamiento y transporte de materia prima y productos finales en la fabricación de VCM.

- Utilizar la hidrogenación selectiva por oxígeno de acetileno en la carga de alimentación, mejores catalizadores y optimización de la reacción.
- Implementar programas de detección y reparación de fugas (LDAR).
- Prevenir fugas de los respiraderos de escape utilizando discos de ruptura en válvulas de seguridad de combinación con monitorización de presión entre el disco de ruptura y las válvulas de seguridad para detectar cualquier fuga.
- Instalación de sistemas de retorno de vapor (circuito cerrado) para reducir las emisiones de dicloruro de etileno (1,2 dicloroetano; EDC)/cloruro de vinilo monómero (VCM) en el momento de la carga y cuando se evacuan y purgan totalmente las tuberías de conexión para la carga/descarga antes de la desconexión. El sistema debe permitir que el gas sea recuperado o canalizado a una sección de oxidación térmica/catalítica con un sistema de absorción de ácido hidroclórico (HCl). Siempre que resulte práctico, deben reutilizarse los residuos orgánicos como materia prima en los procesos con disolventes clorados (unidades de tri-per o tetra-per).
- Los tanques de almacenamiento atmosféricos para EDC, VCM y subproductos clorados deben estar equipados con condensadores refrigerados de reflujo o respiraderos conectados a un sistema de recuperación y reutilización de gas y/o a una sección de oxidación térmica o catalítica con sistema de absorción de HCl.
- Instalación de condensadores/dispositivos de absorción de respiraderos, con reciclado de los productos intermedios y finales.

Respiraderos y quema en antorcha

El respiradero y la quema en antorcha son importantes medidas operativas y de seguridad utilizadas en las instalaciones de

fabricación de LVOC para garantizar que los vapores y los gases de vapores se eliminen de manera segura. Como principio general, el gas sobrante no debe eliminarse por los respiraderos, sino que se debe enviar a un sistema eficiente de gases de quema en antorcha para su eliminación. Se podría aceptar los respiraderos de emergencia en circunstancias específicas en las que no es posible quemar la corriente de gas, sobre la base de un estudio preciso de riesgos y será necesario proteger la integridad del sistema. Se deberá documentar exhaustivamente la justificación para no utilizar un sistema de quema de gases antes de considerar la función de respiradero gases de emergencia.

Antes de adoptar la operación de quemado, se deberán evaluar las alternativas viables para el uso del gas e incorporarlas al diseño de producción en la mayor medida posible. Durante la etapa inicial de puesta en servicio, se deberán calcular los volúmenes de quemado para las nuevas instalaciones de forma que se puedan establecer unos objetivos fijos del volumen de gas que se va a quemar. Se deberán registrar e incluir en un informe los volúmenes de gas quemado, resultantes de cualquier operación de quema. Se deberá probar la mejora continua del proceso de quema a través de la implementación de las mejores prácticas y de las nuevas tecnologías.

En el proceso de quema de gas se deberán tener en cuenta las siguientes medidas de prevención y control de la contaminación:

- Implementar medidas para disminuir las fuentes de emisiones de gas, en la mayor medida posible.
- Utilización de puntas de antorcha eficientes y optimización del tamaño y cantidad de las boquillas de combustión.
- Maximización de la eficiencia de la combustión de la antorcha mediante el control y optimización del flujo de

combustible / aire / vapor, para asegurar una proporción correcta entre las corrientes principales y auxiliares de alimentación a la antorcha.

- Reducción al mínimo, sin poner en peligro la seguridad, del gas destinado a la antorcha, procedente de purgas y quemadores piloto, mediante medidas que incluyan la instalación de dispositivos de reducción de los gases de purga, unidades de recuperación de gases para la quema, gases de purga inertes, tecnología de válvulas de asiento blando, cuando proceda, e instalación de pilotos de conservación.
- Reducción al mínimo del riesgo de que se apague el piloto garantizando la suficiente velocidad de salida y facilitando dispositivos de protección contra el viento.
- Utilización de un sistema fiable de encendido del piloto.
- Instalación de sistemas de protección de la presión de instrumentos de alta integridad, cuando resulte apropiado, para disminuir las situaciones de presión excesiva y evitar o reducir situaciones de quema en antorcha.
- Instalación, cuando proceda, de cilindros removibles para evitar las emisiones de condensación.
- Reducción al mínimo del transporte o el arrastre de líquidos en la corriente de gas de alimentación de la antorcha con un sistema apropiado de separación de líquidos.
- Reducción al mínimo de los desprendimientos de llama y/o avances de llamas.
- Hacer funcionar la antorcha de modo que permita controlar los olores y las emisiones visibles de humo (sin humo negro).
- Colocar la antorcha a una distancia segura de las comunidades locales y de los trabajadores, incluidas las dependencias destinadas a alojamiento de los trabajadores.

- Implantación de programas de mantenimiento y de sustitución de los quemadores para garantizar la máxima eficiencia continua de la antorcha.
- Medición del gas de la antorcha.

Para reducir los episodios de quema en antorcha ocasionados por averías de los equipos y problemas en las plantas, la fiabilidad de la planta debe ser elevada (>95 por ciento), y se deben prever repuestos para los equipos y protocolos de parada de las plantas.

Dioxinas y furanos

Entre las instalaciones auxiliares de la planta de fabricación de LVOC es habitual encontrar una planta de incineración de residuos. La incineración de compuestos orgánicos clorados (p. ej., clorofenoles) puede generar dioxinas y furanos. Algunos catalizadores en forma de compuestos metálicos de transición (p. ej., cobre), facilitan también la formación de dioxinas y furanos. Las estrategias recomendadas de prevención y control incluyen:

- Hacer funcionar las instalaciones de incineración de acuerdo con normas técnicas reconocidas internacionalmente.⁹
- Mantener las instalaciones en buenas condiciones de funcionamiento, utilizando, por ejemplo, unas temperaturas de incineración y del gas suficientemente altas para impedir la formación de dioxinas y furanos.
- Vigilar que los niveles de las emisiones cumplan los valores de las guías que se indican en la Tabla 1.

⁹ Por ejemplo, la Directiva 2000/76/CE

Aguas residuales

Aguas residuales de procesos industriales

Los efluentes líquidos incluyen normalmente agua de proceso y refrigeración, aguas pluviales y otros vertidos específicos (por ejemplo, los procedentes de pruebas hidrostáticas, lavado y limpieza, sobre todo en la puesta en marcha y en los cambios de ciclo de producción). Las aguas residuales del proceso incluyen:

Efluentes de la fabricación de olefinas inferiores

Los efluentes procedentes de los craqueadores de vapor y las medidas recomendadas de prevención y control correspondientes incluyen las siguientes:

- Las purgas de flujos de vapor (normalmente el 10% del flujo de vapor total de dilución utilizado para prevenir la acumulación de contaminantes) deben neutralizarse mediante ajuste del pH y deben ser tratadas por medio de un separador de aceite/agua y flotación por aire disuelto a presión antes de su descarga al sistema de tratamiento de aguas residuales de la instalación.
- Las soluciones cáusticas agotadas, cuando no se reutilizan para recuperar el sulfuro de hidrógeno contenido o el cresol, deben tratarse mediante una combinación de los pasos siguientes:
 - Lavado con disolventes o extracción líquido-líquido para eliminar los polímeros y los precursores de polímeros;
 - Sedimentación y/o coalescencia líquido-líquido para la eliminación y reciclado en el proceso de la fase libre de gasolina líquida;
 - Separación con vapor o metano para eliminar los hidrocarburos;
 - Neutralización con un ácido fuerte, cuyo resultado es una corriente gaseosa de H₂S / CO₂ que se quema en una antorcha o incinerador para gases ácidos;
 - Neutralización con un gas ácido o un gas combustible que separará los fenoles, para su posterior tratamiento, en una fase aceitosa flotante;
 - Oxidación (con aire húmedo, u oxidación catalítica con aire húmedo, u ozono) para oxidar el carbono y los sulfuros/mercaptanos antes de neutralizarlos (para disminuir o eliminar la generación de H₂S).
- Las soluciones agotadas de aminas utilizadas para eliminar el sulfuro de hidrógeno de las materias primas pesada, con el fin de disminuir el volumen de solución cáustica necesario para el tratamiento final de los gases del proceso. Para eliminar el sulfuro de hidrógeno, las soluciones agotadas de aminas deben regenerarse mediante separación con vapor. Una parte del líquido de lavado de aminas se purga para controlar la concentración de sales acumuladas;
- Una corriente de productos resultantes de la polimerización de C₂, denominada “aceite antracénico”, que se produce en la hidrogenación catalítica del acetileno para obtener etileno y etano y que contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos, como antraceno, criseno y carbazol. Esta corriente debe reciclarse en el proceso (en el separador principal, por ejemplo, para su recuperación como componentes del gasóleo), o quemarse para recuperar el calor.

Efluentes de la fabricación de compuestos aromáticos

El agua de los procesos de las plantas de aromáticos se trata generalmente en circuitos cerrados. Las principales fuentes de aguas residuales son las aguas de proceso recuperadas de los condensados en las bombas al vacío con chorro de vapor y en

los acumuladores superiores de algunas torres de destilación. Estas corrientes contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos disueltos. Aguas residuales con contenido en sulfuros y demanda química de oxígeno (DQO) pueden generarse asimismo en los lavadores cáusticos. Otras fuentes potenciales son derrames involuntarios, purgas de agua de refrigeración, agua de lluvia y agua utilizada en la limpieza de equipos, que pueden contener disolventes de extracción y aromáticos y agua generados por el drenaje de los tanques y problemas en los procesos.

Las aguas residuales que contienen hidrocarburos deben recogerse separadamente, dejar que sedimenten y someterlas a separación con vapor antes del tratamiento biológico en los sistemas de tratamiento de aguas residuales de la instalación.

Efluentes de la fabricación de compuestos oxigenados

Formaldehído

En las condiciones habituales de funcionamiento, los procesos de oxidación, ya sea el “proceso a la plata” o el “proceso al óxido”, no producen corrientes significativas continuas de residuos líquidos. Los efluentes pueden proceder de derrames, el agua de lavado de recipientes y condensados contaminados (como, por ejemplo, purgas de calderas y purgas de agua de refrigeración contaminadas en condiciones problemáticas como averías de los equipos). Estas corrientes pueden reciclarse en el propio proceso para diluir el formaldehído producido.

Óxido de etileno/Etilenglicol

La corriente de purga del proceso es rica en compuestos orgánicos, principalmente mono-etilenglicol (MEG), di-etilenglicol (DEG) y etilenglicoles superiores, aunque contiene igualmente cantidades menores de sales orgánicas. La corriente del efluente debe dirigirse a una planta de glicol (si

está disponible), o a una unidad dedicada a la recuperación de glicol y al reciclado parcial del agua devuelta al proceso. La corriente debe tratarse en una unidad de tratamiento biológico, ya que el óxido de etileno se degrada con facilidad.

Ácido tereftálico/Dimetil tereftalato

Los efluentes del proceso de fabricación del ácido tereftálico incluyen el agua generada durante la oxidación y el agua utilizada como disolvente para la purificación. Estos efluentes se envían, normalmente, a un tratamiento aeróbico de aguas residuales donde los productos disueltos, en su mayor parte ácido tereftálico, ácido acético e impurezas como el ácido p-toluico, se oxidan a dióxido de carbono y agua. Puede considerarse, alternativamente, un tratamiento anaeróbico con recuperación de metano. Las corrientes residuales procedentes de destilación en el proceso de fabricación del dimetil tereftalato pueden quemarse para recuperación de la energía.

Ésteres acrílicos

Los residuos líquidos proceden de diferentes etapas de la fabricación. En la destilación que se realiza, tras la etapa de extracción, en la purificación del ácido acrílico, se purga una pequeña fase acuosa. Este material acuoso debe separarse antes de eliminarlo, tanto para recuperar el disolvente utilizado en la extracción como para minimizar la cantidad de residuos orgánicos eliminados.

Los fondos obtenidos en la columna de fabricación del ácido acrílico deben separarse para recuperar el ácido acrílico, mientras que los compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición se queman.

El reactor de esterificación genera residuos orgánicos y sulfúricos. La separación del alcohol en la recuperación de alcohol diluido genera residuos acuosos. En la destilación final

de ésteres se generan residuos orgánicos pesados. Los fondos acuosos de la columna deben incinerarse o enviarse al tratamiento biológico, y los residuos orgánicos pesados deben incinerarse.

Efluentes de la fabricación de compuestos nitrogenados

Acrilonitrilo¹⁰

Esta unidad genera varias corrientes acuosas que se envían normalmente al sistema de tratamiento biológico de la instalación que elimina un mínimo del 90% de los residuos. Entre estas corrientes se incluyen las siguientes:

- Una corriente de purga de los efluentes de la sección de refrigeración que contiene una combinación de sulfato amónico y una mezcla de compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición en una solución acuosa. El sulfato amónico puede recuperarse como coproducto cristalizado, o tratarse para fabricar ácido sulfúrico. El resto de la corriente que contiene los componentes pesados debe tratarse para eliminar el azufre y, a continuación, incinerarla o aplicarle el tratamiento biológico. La corriente que contiene los componentes livianos debe tratarse biológicamente o reciclarla en la propia planta;
- Fondos de la columna de separación que contienen componentes pesados y el exceso de agua producido en los reactores. La corriente acuosa debe tratarse mediante concentración por evaporación; el destilado debe tratarse biológicamente y la corriente concentrada de productos pesados se quema (con recuperación de la energía) o se recicla.

Caprolactama

Los efluentes líquidos procedentes de esta planta de producción incluyen los siguientes:

- Fondos pesados de la extracción de caprolactama en bruto, en todos los procesos que utilizan la transposición de Beckmann, que contienen sulfato amónico y otros compuestos de azufre que deben transformarse en ácido sulfúrico;
- Residuo de destilación de la caprolactama acabada, que debe incinerarse.

Nitrobenceno¹⁷

El proceso de nitración está relacionado con la eliminación de agua residual procedente de las etapas de neutralización y lavado, y del proceso de reconcentración del ácido sulfúrico. Esta agua puede contener nitrobenceno, derivados fenólicos mono y polinitrados, ácidos carboxílicos, otros subproductos orgánicos, base de residuo y sales inorgánicas del ácido neutralizado agotado presente en el producto.

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de la contaminación incluyen las siguientes:

- Neutralización con álcalis de la fase orgánica;
- Extracción de los contaminantes ácidos de la fase orgánica mediante sales fundidas (por ejemplo, una mezcla de nitrato de zinc y nitrato de magnesio). Las sales se regeneran a continuación quemando el ácido nítrico. Si es necesario, se puede someter la fase a una neutralización de refinado;
- Los contaminantes ácidos pueden eliminarse, alternativamente, mediante un sistema que utiliza extracción con disolventes (benceno, por ejemplo), precipitación, destilación y otros tratamientos. El ácido

¹⁰ EIPPCB BREF (2003)

nitrico residual puede eliminarse mediante un sistema multi-etapas de extracción líquido-líquido a contracorriente, concentrándolo luego por destilación para su uso posterior;

- La extracción multi-etapas a contracorriente con un disolvente se combina habitualmente con la separación con vapor. Estos métodos pueden extraer hasta el 99,5% del nitrobenzono contenido en el agua residual, dejando, en cambio, los nitrofenoles o el ácido pícrico. Los extractos concentrados deben tratarse con fines de recuperación, o incinerarse;
- Descomposición mediante presión térmica para eliminar los nitrofenoles y el ácido pícrico en la corriente de agua residual procedente del lavado alcalino. Una vez separados el nitrobenzono y el benzono residuales, el agua residual debe calentarse a 300 °C a una presión de 100 bar.

Toluendiisocianato ¹²

El agua residual se produce en la nitración del tolueno con componentes inorgánicos (sulfato y nitrito / nitrato) y productos orgánicos y subproductos, concretamente di y trinitrocresol.

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de la contaminación incluyen las siguientes:

- La optimización del proceso puede producir emisiones inferiores a 10 kg de nitrato/ t DNT y un contenido muy inferior de nitrito, antes de posteriores eliminaciones mediante el tratamiento biológico. Otras técnicas alternativas para disminuir el contenido de materia orgánica en los efluentes del proceso de nitración son la adsorción, la extracción o separación, la termólisis/hidrólisis o la oxidación. La extracción, (por

ejemplo, con tolueno), que es la técnica utilizada con mayor frecuencia, permite la eliminación casi total del DNT y disminuir la presencia de nitrocresoles hasta menos de 0,5 kg/t;

- En la preparación de la toluendiamina, el amoníaco puede separarse por separación. Los componentes de bajo punto de ebullición pueden separarse por destilación/separación con vapor y destruirse por incineración. El agua del proceso, previamente tratada, puede reutilizarse en el proceso de producción. Si se utiliza isopropanol, puede recuperarse para reutilizarlo. El isopropanol presente en los depuradores puede tratarse biológicamente;
- En la fosgenación de las toluendiaminas, los efluentes ligeramente ácidos procedentes del gas de las torres de descomposición, que contienen trazas del disolvente o-diclorobenceno, pueden tratarse biológicamente o enviarlos a una cámara de combustión con recuperación del calor y neutralización de los efluentes halogenados;
- El proceso de fabricación del TDI produce agua en las etapas de nitración e hidrogenación. En general, las etapas clave del tratamiento implican la concentración de los contaminantes de la corriente acuosa mediante evaporación (de efecto simple o múltiple), reciclado o quemado. Antes de su vertido, la corriente de agua tratada recuperada en estos procesos de concentración debe tratarse de nuevo en los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales de la instalación.

Efluentes de la fabricación de compuestos halogenados ¹³

Las plantas de EDC/VCM tienen corrientes específicas de efluentes, procedentes del agua de lavado y del condensado de la purificación del EDC (que contiene VCM, EDC y otros

¹¹ Kirk-Othmer (2006)

¹² EIPPCB BREF (2003)

¹³ EIPPCB BREF (2003)

hidrocarburos clorados volátiles y materiales clorados no volátiles como cloral o cloroetano), agua de la reacción de oxícloración, descargas de las juntas hidráulicas de las bombas, bombas al vacío y contenedores de gases, agua de limpieza de las operaciones de mantenimiento y una fase acuosa intermitente procedente del almacenaje del EDC crudo (húmedo) y fracciones volátiles. Los principales compuestos presentes en estos efluentes son los siguientes:

- 1,2 dicloro etano (EDC) y otros compuestos orgánicos clorados volátiles;
- Compuestos orgánicos clorados no volátiles;
- Otros compuestos orgánicos, formiato sódico de glicol;
- Catalizador de cobre (cuando la oxícloración utiliza tecnología de lecho fluidizado);
- Componentes relacionados con la dioxina (con una gran afinidad hacia las partículas del catalizador).

Las medidas recomendadas para la prevención y el control de la contaminación incluyen las siguientes:

- Utilizar reactores de ebullición para cloración directa hacia la producción de EDC en forma de vapor, con el fin de disminuir la necesidad de eliminar catalizador del efluente y del EDC producido;
- Separar con vapor o aire los compuestos orgánicos clorados volátiles como EDC, VCM, cloroformo y tetracloruro de carbono. Los compuestos separados pueden reciclarse en el proceso. La separación puede realizarse a presión atmosférica, a presión o al vacío;
- Tratamiento alcalino para convertir los subproductos no volátiles de la oxícloración (por ejemplo, cloral o 2-cloroetano) en compuestos que pueden separarse (cloroformo, por ejemplo) o que sean degradables (por ejemplo, etilenglicol y formiato sódico);

- Eliminar el catalizador de cobre arrastrado en el proceso de oxícloración mediante precipitación alcalina y separación por sedimentación/floculación y recuperación de los lodos;
- Las dioxinas y compuestos relacionados, (PCDD/F), generados en la oxícloración con tecnología de lecho fluidizado se eliminan parcialmente en la precipitación del cobre, junto con los residuos de catalizador (lodos metálicos). Puede conseguirse una eliminación adicional de compuestos relacionados con las PCDD/F por floculación y sedimentación o filtración seguidas de un tratamiento biológico. Como tratamiento adicional puede también utilizarse la adsorción con carbono activo.

Agua de pruebas hidrostáticas

Las pruebas hidrostáticas (hydro-test) de los equipos y las líneas de conducción conllevan pruebas de presión llevadas a cabo con agua (generalmente agua bruta filtrada), para comprobar la integridad del sistema y detectar las posibles fugas. Con frecuencia se añaden al agua aditivos químicos (por ejemplo, un inhibidor de corrosión, un barredor de oxígeno y un colorante) para prevenir la corrosión interna. Al manejar las aguas de las pruebas hidrostáticas, se aplicarán las siguientes medidas de prevención y control:

- Utilización de la misma agua para múltiples pruebas;
- Reducción de la necesidad de utilizar inhibidores de corrosión y otros compuestos químicos reduciendo al mínimo el tiempo de permanencia del agua de la prueba en el equipo o línea de conducción;
- En caso de que sea necesaria la utilización de compuestos químicos, se llevará a cabo una selección de la alternativa menos peligrosa con respecto al potencial de toxicidad, biodegradabilidad, biodisponibilidad y bioacumulación.

Si el vertido al mar o a las aguas superficiales de las aguas procedentes del hydro-test es la única alternativa posible para su eliminación, se elaborará un plan para la eliminación de las aguas del hydro-test que tendrá en cuenta los puntos de vertido, la velocidad del vertido, la utilización y dispersión de productos químicos, el riesgo medioambiental y las labores de seguimiento necesarias. Se deberá evitar el vertido de las aguas del hydro-test en aguas costeras poco profundas.

Tratamiento de aguas residuales de procesos industriales

Las técnicas de tratamiento de aguas residuales de procesos industriales en este sector incluyen la segregación de las fuentes y el tratamiento previo de corrientes concentradas de aguas residuales. Los pasos típicos para el tratamiento de aguas residuales incluyen: filtros de grasas, colectores de flotación, flotación por aire disuelto a presión o separadores de aceite-agua para la separación de aceites y sólidos flotantes; filtración para la separación de sólidos filtrables; la compensación de flujo y carga; la sedimentación para disminuir los sólidos en suspensión utilizando clarificadores; el tratamiento biológico, generalmente tratamiento aeróbico, para la reducción de materia orgánica soluble (demanda biológica de oxígeno, DBO); la cloración del efluente cuando se necesita desinfectar; la desecación y la eliminación de residuos en vertederos destinados a residuos peligrosos. Se pueden requerir controles técnicos adicionales para (i) el almacenamiento y tratamiento de compuestos orgánicos volátiles separados de distintas unidades del sistema de tratamiento de aguas residuales, (ii) eliminación avanzada de metales utilizando la tecnología de filtración por membrana u otras tecnologías de tratamiento físico/químico, (iii) eliminación de los compuestos orgánicos recalcitrantes y la demanda química de oxígeno (DQO) no biodegradable utilizando carbono activado u oxidación química avanzada, (iv) reducción

de la toxicidad de los efluentes utilizando la tecnología apropiada (tales como osmosis inversa, intercambio iónico, carbono activado, etc.), y (v) confinamiento y neutralización de los olores molestos.

El manejo de aguas residuales industriales y los ejemplos de los métodos de tratamiento se analizan en las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad. Mediante el uso de estas tecnologías y de las técnicas recomendadas para el manejo de aguas residuales, las instalaciones deberán cumplir los valores de las guías para el vertido de aguas residuales tal y como se indica en la tabla correspondiente de la Sección 2 de este documento sectorial.

Consumo de agua y otras corrientes de aguas residuales

En las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se proporciona orientación sobre el manejo de aguas residuales no contaminadas procedentes de operaciones de servicios públicos, aguas pluviales no contaminadas y aguas de alcantarillado. Las corrientes contaminadas deberán desviarse hacia el sistema de tratamiento de aguas residuales de procesos industriales. En las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se incluyen recomendaciones para reducir el consumo de agua, especialmente cuando los recursos naturales son limitados.

Materiales peligrosos

Las instalaciones para la fabricación de LVOC utilizan y fabrican cantidades considerables de materiales peligrosos, incluidas las materias primas y los productos intermedios/finales. La manipulación, almacenamiento y transporte de estos materiales debe manejarse de forma adecuada para evitar o reducir al mínimo los impactos medioambientales. En las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se

abordan las técnicas recomendadas para el manejo de materiales peligrosos, incluida su manipulación, almacenamiento y transporte, así como cuestiones relacionadas con las sustancias que agotan la capa de ozono (ODS).

Residuos y coproductos

Los procesos de fabricación de LVOC bien manejados no generan grandes cantidades de residuos sólidos durante su funcionamiento normal. El residuo sólido más importante es el catalizador agotado, debido a su sustitución en los cambios programados del ciclo productivo de plantas y subproductos.

Entre las estrategias de manejo recomendadas para los catalizadores agotados se incluyen las siguientes:

- Un manejo adecuado en la propia instalación, incluyendo la inmersión en agua de los catalizadores agotados pirofóricos durante su almacenamiento temporal y transporte, con el fin de evitar reacciones exotérmicas incontroladas;
- El manejo en el exterior de la planta por empresas especializadas que pueden recuperar los metales pesados (o metales preciosos), mediante procesos de recuperación y reciclado siempre que sea posible, o manejar los catalizadores agotados de acuerdo con las recomendaciones para el manejo de residuos industriales incluidas en las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad.

Las estrategias recomendadas para el manejo de productos fuera de especificaciones incluyen su reciclado en unidades de producción concretas para reutilizarlos o eliminarlos. En las guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se abordan orientaciones sobre el almacenamiento, transporte y eliminación de residuos peligrosos y no peligrosos.

Fabricación de olefinas inferiores

El proceso de craqueo con vapor genera unas cantidades limitadas de residuos sólidos, formados principalmente por lodos orgánicos, catalizadores agotados desecantes agotados y coque. Cada residuo debe tratarse según sus propias características y, después del tratamiento, puede reciclarse, recuperarse o reutilizarse. De modo alternativo, se pueden incinerar o eliminar en un vertedero. Los desecantes de tamiz molecular y los catalizadores de hidrogenación del acetileno pueden regenerarse y reutilizarse.

Fabricación de compuestos aromáticos

En el funcionamiento normal no se generan residuos peligrosos, y prácticamente toda las materias primas se recupera en forma de productos valiosos o de gas combustible. Los residuos sólidos más importantes y los métodos de tratamiento y eliminación incluyen los siguientes:

- El catalizador agotado de la hidrogenación en fase líquida o gaseosa de olefinas/diolefinas y azufre se procesa habitualmente para separar el metal valioso para su reutilización;
- La arcilla procedente de las olefinas se elimina en vertederos o se incinera;
- Los adsorbentes procedentes de la separación del xileno, formados por alúmina o tamices moleculares, se eliminan en vertederos;
- Los lodos y el material sólido de polimerizaciones recuperados en los equipos del proceso durante las operaciones de mantenimiento se incineran o se utilizan en la propia instalación como combustible;
- Los materiales contaminados con aceite y los lodos aceitosos (procedentes de disolventes, tratamientos biológicos y filtración de aguas) se incineran con recuperación del calor.

Fabricación de compuestos oxigenados

Formaldehído

En condiciones normales de funcionamiento se produce una cantidad insignificante de residuos sólidos en los procesos "a la plata" o "al óxido". Casi todo el catalizador agotado procedente de los reactores y de la oxidación de los gases residuales puede regenerarse. Se puede formar una cantidad limitada de para-formaldehído sólido (sobre todo en algún punto frío de los equipos y tuberías) que se elimina en las operaciones de mantenimiento. Los filtros agotados pueden regenerarse asimismo a partir de la purificación del formaldehído obtenido. En el proceso al óxido el fluido de la transferencia de calor agotado se envía a un recuperador (para su reciclado) o se incinera.

Óxido de etileno/Etilenglicol

El catalizador agotado procedente de la fabricación de EO, constituido por plata metálica finamente distribuida sobre un soporte sólido (alúmina, por ejemplo) se envía a una instalación exterior de recuperación con el fin de recuperar la plata. Una vez recuperada la plata, es necesario eliminar el soporte inerte.

Con el fin de minimizar el volumen de residuos que tiene que eliminarse, los residuos pesados de glicol líquido pueden reutilizarse tal cual, o fraccionarse para obtener glicoles comercializables.

El residuo líquido procedente de la sección de recuperación de EO puede destilarse para obtener glicoles valiosos y un residuo pesado que contiene sales (que pueden destinarse a la venta o ser incineradas). La corriente también puede reutilizarse sin destilación.

Ácido tereftálico/Dimetil tereftalato

En el arranque o interrupción de la planta, o durante las operaciones de mantenimiento, se generan cantidades limitadas de ácido tereftálico (TPA) y dimetil tereftalato (DMT) impuros. Además, como fondos de las operaciones de destilación, pueden formarse productos semi-sólidos. Estos residuos que pueden incinerarse.

Ésteres acrílicos

Los residuos sólidos del proceso de fabricación de ésteres acrílicos son los catalizadores de oxidación, procedentes de su sustitución en los cambios programados de ciclo de producción, que contienen bismuto, molibdeno, vanadio y, posiblemente, cantidades inferiores de tungsteno, cobre, telurio y arsénico, sobre un soporte formado por capas de sílice y un polímero. Se recogen durante las operaciones de mantenimiento en columnas, separadores, recipientes y tuberías.

Fabricación de compuestos nitrogenados

Acrilonitrilo¹⁴

El cianuro de hidrógeno se obtiene como coproducto en los reactores de acrilonitrilo y puede recuperarse en la zona superior del tren de purificación. El cianuro de hidrógeno se reutiliza o se transforma en otros productos, en ambos casos en la propia instalación.

El acetonitrilo se obtiene como coproducto en los reactores de acrilonitrilo, y se separa en la zona superior de la columna de separación. Esta corriente contiene asimismo cianuro de hidrógeno. El sulfato amónico se obtiene como coproducto en la zona de refrigeración del proceso. La reacción de amoxidación se produce en reactores de lecho fluido; para retener el catalizador en los reactores se utiliza una combinación de

¹⁴ EIPPCB BREF (2003)

ciclones, aunque parte del catalizador se pierde a través del sistema de refrigeración del proceso.

Las estrategias de manejo recomendadas incluyen las siguientes:

- Maximizar la reutilización de los subproductos, como el cianuro de hidrógeno, el acetonitrilo y el sulfato amónico;
- Incinerar el cianuro de hidrógeno, si no se puede recuperar, en una antorcha o un incinerador;
- Recuperar el acetonitrilo crudo de la unidad central para su posterior purificación. Si en la práctica no se puede recuperar, hay que quemar la corriente de acetonitrilo líquido crudo, o mezclar el acetonitrilo crudo con la corriente del respiradero del dispositivo de absorción para quemarlo (con recuperación de la energía);
- Recuperar en forma cristalina el sulfato amónico o, si no es posible recuperarlo, transformarlo en ácido sulfúrico;
- Separar las partículas finas del catalizador por sedimentación o filtración y tratamiento mediante combustión, o eliminarlas en un vertedero;
- Reducir al mínimo la producción de residuos pesados, al disminuir, mediante la aplicación de condiciones moderadas de funcionamiento y la adición de estabilizadores que evitan la degradación de los productos, la formación de partículas finas de catalizador y las pérdidas del propio catalizador;
- Recoger los residuos pesados de los fondos de la columna de separación, y/o del sistema de refrigeración (refrigeración básica) junto con las partículas finas de catalizador y, a continuación, incinerarlos en la propia instalación o en una instalación exterior.

Caprolactama

El sulfato amónico se obtiene como subproducto tanto en el proceso de oxidación como de neutralización. Se reutiliza habitualmente como fertilizante.

Toluendiisocianato

El catalizador de hidrogenación recuperado se recicla una vez centrifugado. En el proceso se purga una parte del catalizador que se puede regenerar a través de empresas especializadas, incinerar, o aplicarle un tratamiento previo antes de su eliminación final. Los residuos orgánicos procedentes de la fabricación de DNT, TDA y TDI se suelen incinerar.

Fabricación de compuestos halogenados¹⁵

El proceso de fabricación de EDC/VCM genera residuos líquidos (subproductos) extraídos del tren de destilación del EDC. Estos residuos son una mezcla de hidrocarburos clorados, formada por compuestos más pesados que el EDC (como compuestos cíclicos o aromáticos clorados) y compuestos livianos (hidrocarburos clorados C1 y C2, con puntos de ebullición inferiores al del EDC).

Los residuos con un contenido en cloro superior al 60% en peso pueden recuperarse en las aplicaciones siguientes:

- Materias primas para disolventes clorados como el tetracloruro de carbono/tetracloroetileno;
- Cloruro de hidrógeno gaseoso para reutilizarlo en el proceso de oxiclорación;
- Solución comercializable de ácido clorhídrico.

Los principales residuos sólidos de las plantas de EDC/VCM son el catalizador de oxiclорación agotado, residuos de la cloración directa y coque. Se generan también residuos genéricos de los lodos procedentes del tratamiento de aguas

¹⁵ EIPPCB BREF (2003)

residuales, lodos de depósitos/recipientes y de las actividades de mantenimiento.

Las medidas recomendadas para su manejo incluyen las siguientes:

- El catalizador de oxiclорación agotado se elimina bien de manera continua (mediante el arrastre de las partículas finas en reactores de lecho fluidizado), o periódicamente (cuando se sustituye el catalizador agotado en los reactores de lecho fijo). El catalizador se recupera en seco o en mojado, en función del proceso, tras la sedimentación y/o filtración del agua residual. En el catalizador agotado se adsorben cantidades limitadas, o trazas, de pesados productos orgánicos clorados (p. ej. dioxinas); la concentración de estos contaminantes debe determinar el método de eliminación (normalmente incineración o vertido controlado).
- Los residuos de la cloración directa son generalmente sales de hierro inorgánicas puras o mezcladas. En la cloración a alta temperatura los residuos se recuperan con los compuestos orgánicos pesados como sólido en suspensión. En la cloración a baja temperatura los residuos se recuperan con agua residual y se necesita una precipitación alcalina antes de su separación mediante sedimentación o filtración, posiblemente con el catalizador de oxiclорación agotado.
- El coque se forma mediante craqueo térmico del EDC y contiene hidrocarburos clorados residuales, aunque no contiene PCDD/F. El coque es eliminado del VCM por filtración. También se genera a partir de la descoquización de la sección de craqueo;
- La purificación final del VCM puede implicar la neutralización de la acidez utilizando cal, lo que genera un residuo de cal agotada que hay que eliminar.

Ruido

Las fuentes usuales de ruido incluyen máquinas de grandes dimensiones como compresores y turbinas, bombas, motores eléctricos, enfriadores de aire, calentadores a fuego directo, antorchas y sistemas de despresurización de emergencia.

Pueden consultarse las recomendaciones para el control y la reducción del ruido en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad.

1.2 Higiene y seguridad ocupacional

Los peligros en materia de higiene y seguridad ocupacional que pueden surgir durante la construcción y desmantelamiento de las instalaciones de LVOC son similares a los de otras instalaciones industriales, y su manejo se discute en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad.

Las cuestiones relativas a la higiene y seguridad ocupacional que pueden relacionarse específicamente con las instalaciones se deberán identificar en función del análisis de seguridad en el trabajo o de la evaluación exhaustiva de riesgos o peligros, utilizando las metodologías establecidas, tales como un estudio de identificación de riesgos [HAZID], un análisis de riesgos y operatividad [HAZOP], o una evaluación cuantitativa de los riesgos [QRA]. En términos generales, la planificación del manejo de la higiene y seguridad deberá incluir la adopción de un método sistemático y estructurado para prevenir y controlar los peligros físicos, químicos, biológicos y radiológicos asociados a la higiene y seguridad que se describen en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad.

Los peligros más significativos relativos a la higiene y seguridad se producen durante la fase operativa de la instalación destinada a la fabricación de LVOC, y entre ellos se incluyen principalmente los siguientes:

- Seguridad del proceso
- Riesgos químicos

Los riesgos más importantes deben ser manejados de acuerdo con la normativa y las mejores prácticas internacionales (p. ej., Recomendaciones de la OCDE¹⁶, Directiva UE Seveso II¹⁷ y USA EPA Risk Management Program Rule¹⁸).

Seguridad del proceso

Se deberán implementar programas de seguridad de los procesos debido a las características específicas de este sector, que incluyen reacciones químicas complejas, utilización de materiales peligrosos (por ejemplo, compuestos tóxicos, reactivos, inflamables o explosivos), y reacciones de síntesis orgánica que se realizan en varias etapas. El manejo de la seguridad de los procesos incluye las siguientes medidas:

- Comprobación de los peligros físicos de los materiales y las reacciones.
- Estudios de análisis de peligros para revisar las prácticas de química e ingeniería de los procesos, incluidas la termodinámica y la cinética.
- Análisis de la integridad mecánica y el mantenimiento preventivo de los servicios auxiliares y maquinaria de los procesos.
- Formación de los trabajadores.
- Elaboración de instrucciones operativas y procedimientos de respuesta a emergencias.

Incendios y explosiones

Los peligros más significativos para la seguridad están relacionados con el manejo y el almacenamiento en grandes

cantidades de LVOC inflamables y muy inflamables (p. ej., olefinas inferiores, compuestos aromáticos, MTBE, óxido de etileno, ácido acrílico y ésteres acrílicos) a alta temperatura y presión, gases combustibles y productos químicos de los procesos. Las explosiones e incendios causados por la liberación accidental de productos son los accidentes más importantes registrados en las instalaciones de fabricación de LVOC. Estos accidentes pueden causar daños de consideración a los trabajadores y, potencialmente, a las comunidades vecinas, en función de las cantidades y tipos de productos químicos volátiles, inflamables y peligrosos liberados accidentalmente.

El riesgo de explosión de las nubes de gas debe reducirse al mínimo mediante la adopción de las siguientes medidas:

- Detección temprana del escape mediante la instalación de unidades de detección de fugas y otros dispositivos.
- Separación de las áreas de proceso, áreas de almacenamiento, áreas de servicios generales y áreas de ventas, y adopción de distancias de seguridad.¹⁹
- Eliminación de fuentes potenciales de encendido.
- Control de las operaciones y procedimientos y evitar la formación de mezclas peligrosas de gases.
- Eliminación o dilución del escape y limitación del área afectada por la pérdida de contención.
- Desarrollo, implementación y mantenimiento de un Plan Específico de Emergencia que establezca las medidas de emergencia que deben implementarse para la protección de los trabajadores y comunidades locales de los posibles escapes de productos tóxicos.

¹⁶ OECD, Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response, Second Edition (2003)

¹⁷ Directiva del Consejo Europeo 96/82/CE, llamada también Directiva Seveso II, ampliada por la Directiva 2003/105/CE.

¹⁸ EPA, 40 CFR Part 68, 1996 — Chemical accident prevention provisions

¹⁹ Estas distancias pueden obtenerse a partir de análisis de seguridad específicos de la planta teniendo en cuenta la frecuencia de los riesgos o pueden basarse en normas o guías ya existentes (p. ej., API, NFPA).

Los riesgos de incendios y explosiones están relacionados también con las reacciones por oxidación (p. ej., la reacción por oxidación del propileno) y el manejo de productos. Los reactores deben instalarse siguiendo criterios adecuados de diseño,²⁰ en el caso, por ejemplo, del manejo de mezclas explosivas de polvos de productos (p. ej., ácido tereftálico o dimetil tereftalato) con aire.

Óxido de etileno

El óxido de etileno es tóxico y cancerígeno para las personas. El gas de EO es inflamable, aunque no se mezcle con el aire, y puede descomponerse espontáneamente de forma explosiva. Las propiedades químicas del EO requieren la utilización de diversas técnicas para evitar cualquier tipo de pérdidas. En particular, el diseño del almacenamiento y la carga de EO/EG debe evitar la entrada de aire o impurezas que es probable que reaccionen peligrosamente con el EO, impedir fugas e incluir un sistema de retorno de vapor para la carga de EO a fin de reducir las emisiones gaseosas.

Ésteres acrílicos

El proceso de oxidación del propileno es una etapa peligrosa, debido principalmente a su inflamabilidad, que debe ser manejada con cuidado²¹. El almacenamiento y transporte del ácido acrílico y sus ésteres deben también ser objeto de un diseño y un manejo adecuados, dados los riesgos de explosión asociados a una polimerización incontrolada.^{22,23}

²⁰ NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids

²¹ J. R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther, Editors, National Academy of Engineering. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence (2004)

²² Acrylic acid - A summary of safety and handling, 3rd Edition (2002); Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM

²³ Acrylate esters - A summary of safety and handling, 3rd Edition, 2002; Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM

El ácido acrílico se inhibe con el éter monometílico de hidroquinona, que es activo en presencia de aire. Es fácilmente inflamable cuando se expone a una temperatura excesiva. Debe almacenarse en depósitos de acero inoxidable en contacto con una atmósfera de entre el 5 y el 21% de oxígeno, a una temperatura de 15 - 25 °C, evitando el sobrecalentamiento o la congelación. La descongelación del ácido acrílico congelado puede provocar una polimerización descontrolada; por consiguiente, la descongelación debe realizarse en condiciones controladas utilizando sistemas de calefacción moderada.

Acrilonitrilo y cianuro de hidrógeno²⁴

Debido a las propiedades peligrosas de estos dos compuestos, las consideraciones de seguridad son fundamentales para su fabricación, almacenamiento y manejo. A causa de su naturaleza reactiva y tóxica, el cianuro de hidrógeno no puede permanecer almacenado durante más de unos pocos días. Si el material no se puede vender o utilizar, debe quemarse. Debe por ello asegurarse la capacidad para destruir tanto cianuro de hidrógeno como se fabrique. El acrilonitrilo puede polimerizar espontáneamente en presencia de iniciadores, y es inflamable. Por consiguiente, se debe añadir al producto agentes estabilizadores, así como tomar medidas para evitar la entrada accidental de impurezas que pudieran reaccionar con violencia o catalizar una reacción descontrolada.

Nitrobenceno²⁵

El nitrobenceno es una sustancia muy tóxica y en su proceso se generan subproductos también muy tóxicos (p. ej., nitrofenoles y ácido pícrico). En áreas de altas concentraciones de vapor (>1 ppm), deben utilizarse máscaras que cubran toda la cara,

²⁴ EIPPCB BREF (2003)

²⁵ IPCS (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 230, Nitrobenzene. Disponible en <http://www.inchem.org/>

con recipientes para vapores orgánicos o sistemas de respiración con suministro de aire.

Los peligros de incendio y explosión en la fabricación de nitrobenzeno son graves y están relacionados con la posibilidad de una reacción de nitración descontrolada²⁶ y la explosividad de los subproductos nitrogenados, como el dinitrobenzeno y el trinitrobenzeno, los nitrofenoles y el ácido pícrico. Es fundamental por tanto, que el diseño y el control del reactor de nitración sean adecuados. Durante la destilación y purificación deben evitarse altas temperaturas, una alta concentración de subproductos y la contaminación con ácidos y bases fuertes y con productos generados por corrosión, con el objeto de reducir al mínimo los riesgos de explosión.²⁷

*Toluendiisocianato (TDI)*²⁸

En la fabricación de TDI interviene un gran número de sustancias peligrosas, algunas de ellas en grandes cantidades, como cloro, TDA, monóxido de carbono, fosgeno, hidrógeno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno, DNT, tolueno, etc.

Debe evitarse el contacto con agua y con bases como sosa cáustica, aminas u otros materiales similares, ya que al reaccionar con TDI generan calor y CO₂. La liberación de CO₂ en contenedores herméticamente cerrados o restringidos o en líneas de suministro puede provocar un estallido violento. Las medidas para reducir al mínimo los riesgos incluyen las siguientes:

- Almacenar el TDI en un ambiente seco utilizando nitrógeno o una capa de aire seco.

- Colocar sombreretes y tapones en todas las líneas que entren o salgan de los depósitos de almacenamiento.
- Mantener y almacenar todos los accesorios y conexiones de línea en un ambiente seco.
- Evitar cerrar herméticamente cualquier contenedor de TDI que haya estado o se sospeche que haya estado contaminado con agua.
- No calentar DNT puro y lavado por encima de 200 °C para evitar riesgos de descomposición.
- Manipulación muy cuidadosa del fosgeno, de acuerdo con lo siguiente:
 - Realizar todas las operaciones con fosgeno en edificios cerrados.
 - Instalar sensores para el seguimiento de las concentraciones interiores de fosgeno.
 - Si se detectan trazas de fosgeno, recoger y tratar todo el aire interior contaminado con fosgeno (p. ej., mediante un depurador alcalino).
 - Instalar una cortina de vapor de amoníaco en torno a la unidad de fosgeno. El amoníaco se añade al vapor para que reaccione con el fosgeno en caso de fuga. Una alternativa a esta medida es la contención de los edificios.

Peligros químicos

Si se producen escapes de LVOC, el personal puede verse expuesto a concentraciones peligrosas para la salud y la vida. Están presentes en el proceso, y se almacenan en las instalaciones, compuestos tóxicos y cancerígenos (p. ej., compuestos aromáticos, formaldehído, óxido de etileno, acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno, nitrobenzeno, toluendiisocianato, cloruro de vinilo monómero, 1,2 dicloruro de etileno, tetracloruro de carbono y compuestos relacionados con

²⁶ R.V.C. Carr, Thermal hazards evaluation of aromatic nitration with nitric acid, Nitration Conference (1983)

²⁷ Japan Science and Technology Agency (JST), Failure knowledge database, Explosión en una columna de destilación de nitrobenzeno debido a la disminución de la presión reducida por corte de electricidad. Puede consultarse en <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

²⁸ EIPPCB BREF (2003)

las dioxinas, en especial el octoclorodibenzofurano generado en la reacción de la oxícloración).

Deben implementarse las siguientes medidas:

- Deben instalarse detectores de gas en todas las zonas de riesgo que sea posible.
- Deben evitarse los derrames, por lo que se tomarán medidas de precaución para su minimización y control.
- Se proporcionará una ventilación adecuada en todas las áreas en que se manipulen productos tóxicos y peligrosos.
- Se instalarán equipos de extracción y filtración de aire en todas las zonas de interior en las que puedan generarse emisiones y polvo.

Deben minimizarse los escapes tóxicos potenciales en la manipulación y el almacenamiento de productos peligrosos presurizados, refrigerados y líquidos, para lo cual deberán adoptarse las siguientes medidas:

- Los tanques de almacenamiento no deben colocarse cerca de instalaciones donde haya riesgo de incendio o explosión.
- Para almacenar grandes cantidades de producto es preferible el almacenamiento refrigerado, ya que la fuga inicial en caso de rotura de una tubería o un depósito es más lenta que en los sistemas de almacenamiento presurizado.
- Otras medidas específicas aplicables al VCM líquido es el almacenamiento refrigerado o el almacenamiento subterráneo. Para el almacenamiento subterráneo se requiere un diseño especial de los tanques y tener en cuenta el control ambiental para el manejo de la contaminación de suelos y aguas subterráneas.

La exposición potencial a sustancias y productos químicos durante el funcionamiento normal de la planta y las operaciones de mantenimiento se deberán manejar, por consiguiente en función del resultado de un estudio de seguridad en el trabajo y de un estudio sobre higiene industrial, y de conformidad con las orientaciones en materia de higiene y seguridad ocupacional incluidas en las Guías generales sobre medio ambiente, salud e higiene.

1.3 Higiene y seguridad en la comunidad

Los peligros más significativos para la higiene y la seguridad de la comunidad relacionados con las plantas de fabricación de LVOC se presentan durante la fase de funcionamiento e incluyen la amenaza de accidentes graves relacionados con incendios y explosiones potenciales en los procesos de fabricación o durante la manipulación y el transporte de los productos al exterior de la planta de procesamiento. Las orientaciones para la prevención de estos riesgos se presentan a continuación y en las secciones correspondientes de las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad, incluidas: Seguridad en el Tráfico, Transporte de Materiales Peligrosos y Medidas de Prevención y Respuesta en caso de Emergencia.

El diseño de las instalaciones debe incluir protecciones para reducir al mínimo y controlar los peligros para la comunidad de acuerdo con lo siguiente:

- Identificar casos de accidentes atribuibles razonablemente al diseño.
- Evaluar los efectos de los accidentes potenciales en las áreas próximas.

- Seleccionar adecuadamente el emplazamiento de la planta con respecto a los receptores locales, las condiciones meteorológicas (p. ej. la dirección normal de los vientos) y los recursos hidrológicos (p. ej., la vulnerabilidad de las aguas subterráneas) y establecer las distancias de seguridad entre la planta y las zonas residenciales o comerciales u otras zonas industriales.
- Identificar las medidas de prevención y mitigación requeridas para evitar o reducir al mínimo los peligros.
- Proporcionar información a las comunidades y hacerlas participar en los planes de prevención y respuesta en caso de emergencia y en los simulacros de accidentes importantes.

Los impactos en la higiene y seguridad de la comunidad durante el desmantelamiento de las fábricas de LVOC son comunes a los de la mayoría de grandes instalaciones industriales, y se analizan en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad. Estos impactos incluyen, entre otros, la seguridad en el transporte, la eliminación de escombros que puedan contener materiales peligrosos y otros impactos relacionados con las condiciones físicas y la presencia de materiales peligrosos, una vez abandonado el emplazamiento.

2.0 Indicadores y seguimiento del desempeño

2.1 Medio ambiente

Guías sobre emisiones y efluentes

En las Tablas 1 y 2 figuran las guías sobre emisiones y efluentes para este sector. Los valores de las guías para las emisiones y efluentes del proceso industrial en este sector son

indicativos de la práctica internacional recomendada para la industria reflejada en las normas correspondientes de los países con marcos normativos reconocidos. Se da por supuesto que las actuaciones contempladas en las guías son factibles en circunstancias normales de funcionamiento en instalaciones debidamente diseñadas y explotadas a través de la aplicación de las técnicas de control y prevención de la contaminación tratadas en las secciones previas del presente documento.

Las guías de emisiones son aplicables a las emisiones de procesos. Las emisiones procedentes de la combustión de centrales de generación de vapor y energía con una capacidad igual o inferior a 50 (MWth), se analizan en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad y las guías sobre emisiones procedentes de centrales de mayor capacidad se analizan en las Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para centrales térmicas. En las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad se proporciona orientación sobre consideraciones ambientales basadas en la carga total de emisiones.

Las guías sobre efluentes son aplicables a los vertidos directos o de efluentes tratados a aguas superficiales para uso general. Los niveles de vertido específicos del emplazamiento pueden establecerse basándose en la disponibilidad y condiciones de los sistemas públicos de tratamiento y recolección de aguas de alcantarillado o, si se vierten directamente a aguas superficiales, basándose en la clasificación del uso del agua receptora que se describe en las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad. Estos niveles deben alcanzarse, sin dilución, al menos el 95% del tiempo en que la planta o la instalación estén en funcionamiento, calculado en proporción a las horas de funcionamiento anuales. La desviación de estos niveles debido a las condiciones

específicas del proyecto local deberá justificarse en la evaluación ambiental.

exclusivamente a efectos comparativos y cada proyecto individual debería fijarse como objetivo la mejora continua en estas áreas.

Tabla 1. Guías sobre emisiones atmosféricas^a

Contaminante	Unidad	Valor de las Guías
Materia Particulada (MP)	mg/Nm ³	20
Óxidos de nitrógeno	mg/Nm ³	300
Cloruro de hidrógeno	mg/Nm ³	10
Óxidos de azufre	mg/Nm ³	100
Benceno	mg/Nm ³	5
1,2-Dicloruro de etileno	mg/Nm ³	5
Cloruro de vinilo monómero (VCM)	mg/Nm ³	5
Acronitrilo	mg/Nm ³	0.5 (incineración) 2 (depuración)
Amoniaco	mg/Nm ³	15
COV	mg/Nm ³	20
Metales pesados (total)	mg/Nm ³	1.5
Mercurio y compuestos	mg/Nm ³	0.2
Formaldehído	mg/m ³	0,15
Etileno	mg/Nm ³	150
Óxido de etileno	mg/m ³	2
Cianuro de hidrógeno	mg/m ³	2
Sulfuro de hidrógeno	mg/m ³	5
Nitrobenceno	mg/m ³	5
Sulfuros orgánicos y mercaptanos	mg/m ³	2
Fenoles, Cresoles y Xiloles (como Fenol)	mg/m ³	10
Caprolactama	mg/m ³	0,1
Dioxinas/Furanos	ng TEQ/Nm ³	0,1

a. Gas seco, 273K (0°C), 101.3 kPa (1 atmósfera), al 6% de O₂ para combustibles sólidos; 3% de O₂ para combustibles líquidos y gaseosos.

Uso de recursos, consumo de energía, generación de emisiones y residuos

En la Tabla 3 se dan ejemplos de indicadores de consumo de recursos y energía para los principales productos, y en la Tabla 4 se dan ejemplos de indicadores de generación de emisiones y residuos. Se proporcionan valores de referencia de la industria

Tabla 2. Guías sobre efluentes

Contaminante	Unidad	Valor de las Guías
pH	S.U.	6 - 9
Aumento de temperatura	°C	≤3
BOD ₅	mg/l	25
COD	mg/l	150
Nitrógeno total	mg/l	10
Fósforo total	mg/l	2
Sulfuros	mg/l	1
Aceite y grasas	mg/l	10
TSS	mg/l	30
Cadmio	mg/l	0,1
Cromo (total)	mg/l	0,5
Cromo (hexavalente)	mg/l	0,1
Cobre	mg/l	0,5
Zinc	mg/l	2
Plomo	mg/l	0,5
Níquel	mg/l	0,5
Mercurio	mg/l	0,01
Fenol	mg/l	0,5
Benceno	mg/l	0,05
Cloruro de vinilo monómero (VCM)	mg/l	0,05
1,2 Dicloruro de etileno (EDC)	mg/l	1
Halógenos Orgánicos Adsorbibles (AOX)	mg/l	1
Toxicidad	Determinado para cada caso concreto	

Seguimiento ambiental

En los programas de seguimiento ambiental implementados para este sector deben abordarse todas las actividades identificadas que tienen potencialmente un impacto considerable en el medio ambiente durante las operaciones normales y en condiciones irregulares. Las actividades de seguimiento ambiental deben basarse en indicadores directos o indirectos de emisiones, efluentes y uso de recursos aplicables al proyecto concreto.

Las actividades de seguimiento deben llevarse a cabo con la frecuencia que sea suficiente para proporcionar datos representativos sobre el parámetro en cuestión. Estas actividades deben ser realizadas por personas idóneas, que han de seguir los procedimientos indicados de seguimiento y mantenimiento de registros y han de utilizar equipos calibrados y mantenidos adecuadamente. La información obtenida debe ser analizada y examinada a intervalos periódicos y comparada con las normas de funcionamiento con el fin de adoptar las medidas correctoras que sean necesarias. Las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad contienen orientaciones adicionales sobre los métodos analíticos y de muestreo que pueden aplicarse en el caso de las emisiones y efluentes.

Tabla 3. Consumo de recursos y energía

Producto	Parámetro	Unidad	Referencia de la industria
Olefinas inferiores	Consumo energía	GJ/t etileno	15-25
	Materia prima: etano		
	Consumo energía	GJ/t etileno	25-40
Materia prima: nafta			
Aromáticos	Consumo energía	GJ/t etileno	40-50
	Materia prima: gasóleo		
Formaldehído	Vapor	Kg/t materia prima	0.5-1
Proceso a la plata/óxido	Electricidad	Kwh/t formaldehído	100/200-225
VCM	Potencia	MWh/t VCM	1.2-1.3

Fuente: EIPPCB BREF (2003)

2.2 Desempeño de la higiene y seguridad ocupacional

Guías sobre higiene y seguridad ocupacional

Para evaluar el desempeño en materia de higiene y seguridad ocupacional deben utilizarse las guías sobre exposición que se publican en el ámbito internacional, entre ellas: las guías sobre el valor umbral límite de exposición profesional (TLV®) y los índices biológicos de exposición (BEIs®) publicados por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)²⁹, la Pocket Guide to Chemical Hazards publicada por el Instituto Nacional de Higiene y Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos (NIOSH)³⁰, los límites permisibles de exposición publicados por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA),³¹ los valores límite indicativos de exposición ocupacional publicados por los Estados miembros de la Unión Europea³², u otras fuentes similares.

Tasas de accidentes y mortalidad

Deben adoptarse medidas para reducir a cero el número de accidentes entre los trabajadores del proyecto (sean empleados directos o personal subcontratado), especialmente los accidentes que pueden causar una pérdida de horas de trabajo, diversos niveles de discapacidad o, inclusive, muerte. Como punto de referencia para evaluar las tasas del proyecto puede utilizarse el desempeño de instalaciones en este sector en países desarrollados, que se obtiene consultando las fuentes publicadas (por ejemplo, a través de la Oficina de Estadísticas

Laborales de los Estados Unidos y el Comité Ejecutivo de Salud y Seguridad del Reino Unido)³³.

Tabla 4. Generación de emisiones, efluentes residuos/coproducidos

Producto	Parámetro	Unidad	Referencia de la industria
Olefinas inferiores	Alquenos	t/y	2500
	CO, NOx	"	200
	SOx	"	600
	COV	kg/t etileno	0.6-10
	Flujo aguas residuales	m ³ /h	15
	Pérdidas totales hidrocarburos	% alimentación/ kg/t etileno	0,3-0.5/5-15
Aromáticos	NOx	kg/t materia prima	0-0,123
	SO ₂	kg/t materia prima	0-0,146
Acrilonitrilo	Cianuro de hidrógeno	kg/t acrilonitrilo	90-120
	Acetonitrilo	kg/t acrilonitrilo	5-32
	Sulfato amónico	kg/t acrilonitrilo	115-200
Caprolactama Proceso Basf/Rashig	Sulfato amónico	t/t caprolactama	2,5-4,5
	COD/TOC	Kg/t TDI	6/2
TDI	Nitrato, nitrito / sulfato	Kg/t TDI	15,10/24
VCM	Residuos líquidos	kg/t VCM	25-40
	Catalizador de oxidación	kg/t VCM	10-20
	Sales de hierro	kg/t VCM	10-50
	Coque	kg/t VCM	0,1-0,2

Fuente: EIPPCB BREF (2003)

²⁹ <http://www.acgih.org/TLV/>

³⁰ <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>

³¹ Puede consultarse en http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARD&p_id=9992

³² http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/

³³ <http://www.bls.gov/iif/> and <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>

Seguimiento de la higiene y seguridad ocupacional

Es preciso realizar un seguimiento de los riesgos a que están expuestos los trabajadores en el entorno laboral del proyecto concreto. Las actividades de seguimiento deben ser diseñadas y aplicadas por profesionales acreditados³⁴ como parte de un programa de seguimiento de la higiene y la seguridad ocupacional. En las instalaciones, además, debe llevarse un registro de los accidentes y enfermedades laborales así como de los sucesos y accidentes peligrosos. Las Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad contienen orientaciones adicionales sobre los programas de seguimiento de la higiene y seguridad ocupacional.

³⁴ Los profesionales acreditados incluyen: higienistas industriales certificados, higienistas ocupacionales diplomados o profesionales de la seguridad certificados o su equivalente.

3.0 Referencias y fuentes adicionales

Carr, R.V.C. 1983. Thermal Hazards Evaluation of Aromatic Nitration with Nitric Acid. Nitration Conference, Menlo Park, California, 27-29 de julio de 1983.

European Commission. 2003. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for Large Volume Organic Chemicals. Febrero de 2003. Sevilla: EIPPCB. Disponible en <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>

European Commission. 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste. Disponible en <http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28072.htm>

European Commission. 1996. Directive 96/82/EC on the control of chemical accidents (Seveso II) – Prevention, Preparedness and Response. Extended by Directive 2003/105/EC. Disponible en <http://ec.europa.eu/environment/seveso/index.htm>

European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Bruselas: ECVM. Disponible en <http://www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf>

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2004. Waste Water Ordinance – AbwV. (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters). Promulgation of the New Version of the Waste Water Ordinance of 17 June 2004. Berlin: BMU. Disponible en http://www.bmu.de/english/water_management/downloads/doc/3381.php

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin: BMU. Disponible en http://www.bmu.de/english/air_pollution_control/ta_luft/doc/36958.php

Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers (ICSHAM). 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Ginebra: IPCC. Disponible en <http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm>

International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 230. Nitrobenzene. Preparado por L. Davies. Joint Publication of United Nations Environment Programme (UNEP), International Labour Organization (ILO) and World Health Organization (WHO). Ginebra: OMS. Disponible en <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>

Japan Science and Technology Agency (JST). Failure knowledge database. Disponible en <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd.

National Academy of Engineering. 2004. Eds. J.R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence. Washington, DC: National Academies Press.

Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). 2003. Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response, Second Edition. París: OCDE. Disponible en <http://www2.oecd.org/guidingprinciples/>

Oslo and Paris Commission (OSPAR) for the Protection of the Marine Environment of the North Atlantic. OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC). Londres: OSPAR. Disponible en http://www.ospar.org/eng/html/dra/list_of_decrecs.htm#decisions

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. 6th edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd. Disponible en <http://www.wiley-vch.de/vch/software/ullmann>

United Kingdom (UK) Environmental Agency. 2003. Sector Guidance Note IPPC S4.01- Guidance for the Large Volume Organic Chemical Sector. Bristol: Environmental Agency. Disponible en <http://www.environment-agency.gov.uk/business/444304/1290036/1290086/1290209/1308462/1245952/?lang=e#>

United Nations (UN). 2003. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition. New York, NY: United Nations Publications. Disponible en <https://unp.un.org/>

United States (US) Environment Protection Agency (EPA). 40 CFR Part 63 – National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart F—National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington, DC: US EPA. Disponible en <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-l.info/>

US EPA. 40 CFR Part 63 – National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart FFFF—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Organic Chemical Manufacturing. Washington, DC: US EPA. Disponible en <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-l.info/>

US EPA. 40 CFR Part 68— Chemical accident prevention and provisions. Washington, DC: US EPA. Disponible en <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-l.info/>

US National Fire Protection Association (NFPA). 2006. NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids. Quincy, MA: NFPA. Disponible en <http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes>

Anexo A: Descripción general de las actividades de la industria

La fabricación de productos químicos orgánicos de gran volumen derivados del petróleo (LVOC) representa el primer paso de la industria petroquímica. La fabricación de LVOC transforma productos de refinería, mediante una combinación compleja de operaciones físicas y químicas, en una variedad de productos químicos básicos o a granel, normalmente en plantas integradas de funcionamiento continuo. 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). La mayoría de procesos LVOC consta normalmente de las siguientes fases: suministro de materia prima, síntesis, separación/refinación y manipulación/almacenamiento.

Olefinas inferiores³⁵

Las olefinas inferiores forman el mayor grupo de productos químicos básicos del sector de fabricación de LVOC y se utilizan para una amplia gama de derivados. Como materia prima para la producción de olefinas se utilizan desde gases livianos (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. El craqueo por vapor es el proceso más habitual para la obtención de etileno y propileno. El craqueo por vapor es muy endotérmico, y las reacciones de este proceso tienen lugar en hornos pirolíticos a temperaturas superiores a 800 °C. La eliminación de gas ácido y dióxido de carbono se lleva a cabo mediante la compresión del gas y la limpieza con sosa cáustica y aminas. La recuperación y purificación de las olefinas

se lleva a cabo mediante separación criogénica. El etileno es purificado de nuevo para eliminar el etano mediante destilación extractiva y el acetileno mediante hidrogenación catalítica. Las plantas integradas permiten la recuperación de la energía. Entre las operaciones directamente relacionadas con la fabricación de olefinas inferiores pueden citarse el tratamiento previo de la alimentación, la recuperación o hidrogenación del butadieno, el hidrotreatmento o inmersión en calor de la gasolina, la concentración o extracción de benceno y la manipulación de alquitrán. Las plantas de fabricación de olefinas deben tener capacidad para quemar los gases residuales cuando se producen problemas y en determinadas operaciones intermitentes. La naturaleza extremadamente volátil e inflamable de la alimentación y de los productos exige la implementación de un sistema de alta seguridad para que la pérdida total de hidrocarburos en el craqueador sea lo más baja posible.

Compuestos aromáticos³⁶

El benceno, tolueno y xilenos (BTX) se producen principalmente a partir de tres materias primas: productos reformados de refinería, gasolina pirolítica obtenida en por craqueo con vapor y benceno procedente del proceso de alquitrán de hulla. La separación de los compuestos aromáticos de los no aromáticos y el aislamiento de productos puros requiere la utilización de procesos de separación física (por ejemplo, destilación azeotrópica, destilación extractiva, extracción líquido-líquido, cristalización por congelación, adsorción, formación de complejos con BF₃/HF) y de conversión química (por ejemplo, conversión de tolueno a benceno mediante hidrodesalquilación,

³⁵ EIPPCB BREF (2003)

³⁶ Ibid.

de tolueno a benceno y xileno mediante desproporcionamiento de tolueno, y de xileno o m-xileno a p-xileno mediante isomerización). El etilbenceno puede separarse por súper-fraccionamiento antes de procesar el xileno. Se produce etilbenceno mediante la alquilación de benceno con etileno sobre un catalizador de cloruro de aluminio o de zeolita). Las impurezas como metano, hidrógeno y etano suelen quemarse. El catalizador de zeolita se regenera utilizando nitrógeno recirculado que contiene oxígeno, produciéndose dióxido de carbono. El estireno se fabrica generalmente en un proceso de dos etapas consistente en la alquilación catalítica de benceno y etileno para producir etilbenceno, seguida de la deshidrogenación catalítica del etilbenceno para producir estireno. Los catalizadores son normalmente una base de óxido ferroso con cromo y potasio. Otro proceso comercial es la oxidación de etilbenceno para producir hidroperóxido de etilbenceno, seguida por la reacción con propileno para dar alfa fenil etanol y óxido de propileno. A continuación se deshidrata el alcohol para obtener estireno. El estireno líquido crudo, formado principalmente por estireno y etilbenceno, se purifica mediante un proceso de destilación al vacío a baja temperatura con inhibidores de azufre o nitrógeno para reducir la polimerización de compuestos vinil-aromáticos.

En un proceso también de dos etapas, el cumeno se forma primero mediante la alquilación de benceno y propileno sobre un lecho fijo de zeolitas. Seguidamente se oxida el cumeno para producir hidroperóxido de cumeno que se descompone a continuación con un catalizador ácido (normalmente ácido sulfúrico) para producir fenol, acetona y otros coproductos (p. ej., acetofenona). El fenol y la acetona se purifican después mediante destilación. Otros dos procesos para producir fenol son el proceso del tolueno (Tolox) (que da como coproducto benzoato de sodio) y el proceso del monoclorobenceno. Otras técnicas recientes para la producción de fenol son la pirólisis al

vacío de residuos de madera, la destilación reactiva en la producción de cumeno y la oxidación directa del benceno.

Compuestos oxigenados

Los compuestos producidos por oxigenación incluyen diferentes LVOC con características diversas. Los siguientes se consideran representativos de esta categoría: formaldehído, que se obtiene del metanol mediante oxidación catalítica; MTBE (metilterbutil éter), a partir de metanol e isobuteno; óxido de etileno mediante oxidación de etileno; etilenglicol mediante hidratación de óxido de etileno; ácido tereftálico mediante oxidación de p-xileno; esterres acrílicos mediante oxidación de propileno para producir acroleína y ácido acrílico y esterificación del ácido acrílico.

*Formaldehído*³⁷

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). El proceso a la plata es una deshidrogenación oxidativa de metanol con aire sobre un catalizador de plata cristalina. En el proceso al óxido ('Formox') la formación de formaldehído se obtiene mediante la oxidación directa de metanol con exceso de aire sobre un catalizador de oxidación metálica. La oxidación del metanol es una reacción exotérmica.

MTBE (metilterbutil éter)

El MTBE se produce mediante la reacción de metanol con isobuteno procedente de distintas fuentes. Los procesos comerciales más utilizados son equiparables y consisten en una reacción y una fase de refinación.

³⁷ EIPPCB BREF (2003)

*Óxido de etileno / Etilenglicoles*³⁸

El óxido de etileno (EO) es un producto químico intermedio fundamental para la fabricación de muchos productos importantes (p. ej., etilenglicol, aunque también se producen etoxilatos, éteres glicólicos y etanolaminas).

El óxido de etileno se produce a partir de etileno y oxígeno en una reacción en fase gaseosa, realizada en un reactor de lecho fijo multi-tubular, con catalizador de plata en los tubos y un refrigerante en la parte exterior. Parte del etileno se convierte en CO₂ y agua. Los productos de la reacción (EO, dióxido de carbono y agua) se separan del gas circulante mientras que el oxígeno y el etileno no transformados vuelven al reactor. El gas reciclado contiene un diluyente (p. ej., metano) que permite la operación con exceso de oxígeno sin que se produzca una mezcla inflamable. El EO se recupera del efluente gaseoso del reactor mediante absorción en agua, seguida de concentración en un separador.

Los glicoles etilénicos se producen haciendo reaccionar EO 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 óxido de etileno es tóxico y cancerígeno para las personas. El gas de EO es inflamable, aunque no se mezcle con el aire o un gas inerte, y puede descomponerse de forma explosiva. En fase líquida polimeriza con facilidad en presencia de álcalis, ácidos minerales, cloruros metálicos, óxidos metálicos, hierro, aluminio o latón. Debido a estas propiedades es necesario tomar medidas especiales para el almacenamiento y manipulación.

Ácido tereftálico (TPA)

El ácido tereftálico se obtiene normalmente mediante la oxidación catalítica en fase líquida de p-xileno utilizando aire como agente oxidante en presencia de catalizadores de manganeso soluble y acetato de cobalto y un promotor de bromuro de sodio para formar ácido tereftálico crudo. Como disolvente se utiliza el ácido acético y el oxidante es el oxígeno del aire comprimido. Debido al medio altamente corrosivo creado por la combinación bromuro-ácido acético, se requiere por lo general el empleo de equipos recubiertos de titanio. El ácido tereftálico crudo cristalino se recoge en forma de una pasta mojada y se seca. A continuación, se recupera el ácido tereftálico sólido por centrifugación o filtración, y la pasta se seca y almacena antes de purificarla ("ácido tereftálico crudo", de pureza superior al 99%). La etapa de purificación implica la disolución en agua caliente y a presión, y la selección catalítica de los contaminantes hidrogenantes. La reacción es muy exotérmica, con liberación de agua. El ácido tereftálico crudo se mezcla con agua y se calienta hasta su total disolución. El TPA se hidrogena a continuación, en fase líquida, con un catalizador de Pd sobre soporte de carbón. Una vez finalizada la reacción, el TPA se cristaliza, se centrifuga o filtra y se seca hasta convertirlo en un polvo suelto.

Dimetil tereftalato (DMT)

Casi todo el dimetil tereftalato (DMT) se obtiene en una especie de proceso por etapas de oxidación y esterificación. Se hace pasar a través de un reactor de oxidación una mezcla de p-xileno y p-toluato de metilo reciclado y el catalizador, y se obtiene el monometil tereftalato que, a continuación, se lleva a un reactor de esterificación en el que el ácido p-toluico y el monometil tereftalato se convierten, mediante un proceso no catalítico, en p-toluato de metilo, que se devuelve al reactor de

³⁸ Ibid.

oxidación, y DMT. Un proceso alternativo utilizado para fabricar DMT es la esterificación directa del TPA.

Ésteres acrílicos

Los ésteres acrílicos son una clase amplia de sustancias que comprenden desde el metilacrilato al hexadecilacrilato. Los ésteres acrílicos se obtienen mediante la esterificación del ácido acrílico que, a su vez, se produce mediante oxidación catalítica en fase vapor del propileno con aire u oxígeno. Las plantas de esterificación se especializan en la fabricación de ésteres inferiores o superiores, de acuerdo con su punto de ebullición (ésteres metílicos a butílicos frente a ésteres etilhexílicos a hexadecílicos).

Compuestos nitrogenados

Los compuestos nitrogenados incluyen un gran número de productos químicos, de los que se pueden destacar el acrilonitrilo; la caprolactama; el nitrobenzono y el toluendiisocianato (TDI).

*Acrilonitrilo*³⁹

El acrilonitrilo es un monómero intermedio empleado a escala mundial para diversas aplicaciones. El 95% de la producción mundial de acrilonitrilo se obtiene mediante el proceso BP/SOHIO. Este proceso consiste en una amoxidación exotérmica de propileno en fase vapor en reactores de lecho fluidizado, utilizando un exceso de amoníaco en presencia de un lecho de catalizador fluidizado por aire. En este proceso tienen lugar varias reacciones secundarias y existen tres coproductos principales: el cianuro de hidrógeno, el acetonitrilo y el sulfato amónico. El catalizador se retiene en los reactores utilizando combinaciones de ciclones, aunque parte se pierde y sale del proceso a través del sistema de refrigeración.

En la etapa de reacción se produce agua, y la evacuación de agua del proceso es una parte crítica del diseño de la planta. La corriente contaminada y concentrada se puede quemar o reciclar en otras partes del proceso para maximizar la recuperación de productos vendibles (antes de quemar la corriente contaminada). Los gases residuales de reacción procedentes del dispositivo de absorción del proceso contienen sustancias no condensables (por ejemplo nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, propileno, propano), además de agua vaporizada y trazas de contaminantes orgánicos. Una planta de acrilonitrilo también puede disponer de instalaciones para incinerar los residuos del proceso y quemar cianuro de hidrógeno.

*Caprolactama*⁴⁰

La caprolactama (hexametileno-imina) es la principal materia prima para la fabricación de poliamida-6 (nylon). La caprolactama se obtiene principalmente a través del producto intermedio ciclohexanona. La unidad típica de fabricación de caprolactama consta de cuatro etapas: (1) la planta de ciclohexanona (ANON), donde se obtiene la ciclohexanona mediante un proceso catalítico de fenol e hidrógeno; los productos intermedios que se obtienen son ciclohexanol y residuos (alquitrán); (2) la planta de hidroxilamina fosfato-oxima (HPO, por su sigla en inglés), donde la oxima se obtiene por la vía del fosfato; (3) la planta de hidroxilamina sulfato-oxima (HSO) y de purificación de la caprolactama, donde la oxima de la vía HSO más la oxima de la vía del fosfato se convierten en caprolactama por la vía del sulfato; (4) planta de acabado de la caprolactama, con extracción de la caprolactama y eliminación con agua de lavado del sulfato amónico y las impurezas orgánicas.

³⁹ EIPPCB BREF (2003)

*Nitrobenceno*⁴¹

Los mono, di, y trinitrobencenos simétricos se obtienen con facilidad mediante nitración secuencial de benceno.

Recientemente un proceso continuo, que funciona en condiciones similares, ha sustituido el proceso tradicional de nitración por lotes en el que una mezcla de ácidos (ácidos nítricos y sulfúricos) se añade a un ligero exceso de benceno. Las actuales plantas de fabricación son unidades compactas, inertizadas con nitrógeno para mayor seguridad. Todas las corrientes de salida pasan por purgas. El ácido agotado se extrae del benceno entrante para eliminar los residuos de nitrobenceno y ácido nítrico, mientras que los gases residuales se depuran mediante un bucle con mezcla de ácidos. Un proceso alternativo es la nitración por bomba, en el que la nitración tiene lugar realmente en la propia bomba.

*Toluendiisocianato (TDI)*⁴²

Los isocianatos aromáticos se obtienen en plantas de producción altamente integradas que incluyen habitualmente la fabricación integrada de fosgeno. Todo el TDI se fabrica a partir de tolueno por la vía del fosgeno. Este proceso continuo se desarrolla en tres etapas: (1) La nitración del tolueno, en la que se forma ácido sulfonítrico. El ácido utilizado es purificado y concentrado para su reutilización y la mezcla de dinitrotoluenos se procesa en un depurador alcalino utilizando agua o una solución de carbonato de sodio y más agua limpia y posterior purificación por cristalización. (2) La hidrogenación del dinitrotolueno a amina de tolueno es una reacción catalítica exotérmica en fase gaseosa/líquida/sólida. El dinitrotolueno se reduce a toluendiamina (TDA) mediante un proceso continuo de hidrogenación, de una o varias etapas, con un catalizador metálico. El producto de reacción se separa en una corriente

rica en TDA, se elimina el catalizador residual por filtración o centrifugación, seguida de destilación para la reutilización del disolvente (si se ha utilizado); y (3) la fosgenación de la toluendiamina (TDA) a toluendiisocianato por una vía integrada que incluye la fabricación de fosgeno. El toluendiisocianato (TDI) se obtiene siempre mediante la reacción de fosgeno con TDA en unos reactores en cascada. El TDI puede producirse directamente a partir de dinitrotolueno mediante carbonilación en fase líquida con *o*-diclorobenceno.

*Compuestos halogenados*⁴³

Dicloruro de etileno (EDC) /Cloruro de vinilo monómero (VCM)

El proceso EDC/VCM está a menudo integrado en el propio emplazamiento de producción de cloro y etileno, debido a los problemas que conlleva el transporte de cloro y etileno y porque esta cadena de producción es el mayor consumidor individual de cloro. El EDC (o 1,2 dicloro etano) se sintetiza mediante la cloración de etileno (por cloración directa) o mediante la cloración de etileno con HCl y oxígeno (oxiclación). El EDC seco y depurado se trata por craqueo térmico para producir VCM y HCl. Empleando a la vez la cloración directa y la oxiclación para la producción de EDC en una unidad en equilibrio, se consigue un alto nivel de integración y de utilización de los productos intermedios. En la cloración directa, el EDC se sintetiza mediante la reacción exotérmica de etileno y cloro, catalizado por cloruros metálicos.

En la oxiclación, se forman EDC y agua por la reacción en fase gaseosa de HCl, etileno y oxígeno sobre un catalizador de sal de cobre en un lecho que puede ser fijo o fluidizado. La reacción es altamente exotérmica y por ello es importante el control de la temperatura para reducir la formación de productos

⁴⁰ Ibid.

⁴¹ Kirk-Othmer (2006) y Ullman (2002)

⁴² EIPPCB BREF (2003)

⁴³ Ibid.

intermedios no deseados. Normalmente, el HCl procedente de la unidad de craqueo del EDC y de la purificación del VCM se recicla. El uso de aire incrementa la formación de subproductos clorados y produce mayores corrientes de gases residuales, mientras que el oxígeno reduce significativamente la formación de productos intermedios y el volumen de gases evacuados por respiradero. La oxiclорación genera una serie de corrientes de residuos que incluyen impurezas (p. ej., monocloroetano y 1,1,2 tricloroetano) como productos intermedios de la sección de destilación del EDC que requieren tratamiento antes de su emisión a la atmósfera; los efluentes acuosos procedentes de la sección de refrigeración, condensación y separación de fases que contienen pequeñas cantidades de compuestos orgánicos clorados disueltos (cloral o cloro-etanol) y posiblemente cobre (disuelto, o como materia en suspensión) procedente de las partículas finas del catalizador (sólo en reactores de lecho fluidizado); y, de forma periódica, catalizador agotado (sólo en reactores de lecho fijo). La purificación del EDC para eliminar impurezas que pueden inhibir el craqueo del EDC, puede implicar varios pasos, incluido el lavado con agua y sosa cáustica para eliminar restos de HCl, cloro, catalizador arrastrado y algunos compuestos orgánicos hidrosolubles, el secado azeotrópico/destilación de productos ligeros de los finales de destilación ("light-ends"), la destilación de productos pesados de los finales de destilación ("heavy-ends"); nuevo procesado de "light-ends" y "heavy-ends", y reacción de cloración. El craqueo del EDC se consigue en hornos calentados a temperaturas de aproximadamente 500°C, donde el EDC se separa en VCM y HCl, seguido de refrigeración, normalmente con EDC condensado frío reciclado, para reducir la formación de alquitranes y productos intermedios pesados. El EDC debe tener una pureza de más del 99,5 por ciento para reducir la formación de coque y la suciedad del reactor pirolítico, y debe estar seco para evitar la corrosión del equipo

por el cloruro de hidrógeno. El coque formado se retira periódicamente para su eliminación.

La purificación del VCM se realiza mediante destilación en dos etapas. El VCM líquido se almacena tras una etapa opcional en la que se eliminan los últimos restos de HCl. En esta sección no se generan emisiones gaseosas y sí sólo pequeñas cantidades de residuos (p. ej., el catalizador de hidrogenación agotado y el agente alcalino agotado para la neutralización del VCM) Las operaciones de fabricación de EDC/VCM incluyen normalmente grandes depósitos de almacenamiento. El EDC y los productos intermedios se almacenan en tanques a presión atmosférica y a temperatura ambiente inertizados con nitrógeno. El almacenamiento del VCM se realiza en esferas o en depósitos que pueden estar presurizados y a temperatura ambiente, o refrigerados y a una presión cercana a la atmosférica. El HCl seco y licuado se almacena generalmente en un sistema cerrado de recipientes a presión y a baja temperatura. Los recipientes de almacenamiento a presión atmosférica y la manipulación de productos son la fuente principal de venteo de gases, en forma de respiraderos, desplazamiento de vapor durante el llenado y la inertización con nitrógeno.⁴⁴

⁴⁴ El octoclorodibenzofurano y otros compuestos relacionados con dioxinas se forman en las reacciones por oxiclорación por la presencia de oxígeno, cloro y un precursor orgánico a altas temperaturas ante un catalizador. Según datos de OSPAR en dos plantas diferentes, la formación total de dioxinas en el proceso interno fue de 6 g/año para un reactor de lecho fluidizado y de 40 g/año para un reactor de lecho fijo. Sin embargo, estas cantidades no se emiten al medio ambiente desde la implementación de nuevas medidas de control.