



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS  
EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO**

**Italo Fernando Castañeda Álvarez**

Asesorado por el Ing. Federico Guillermo Salazar Rodríguez

Guatemala, junio de 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS  
EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

**ITALO FERNANDO CASTAÑEDA ÁLVAREZ**

ASESORADO POR EL ING. FEDERICO GUILLERMO SALAZAR RODRÍGUEZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

GUATEMALA, JUNIO DE 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
VOCAL V	Br. Sergio Alejandro Donis Soto
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

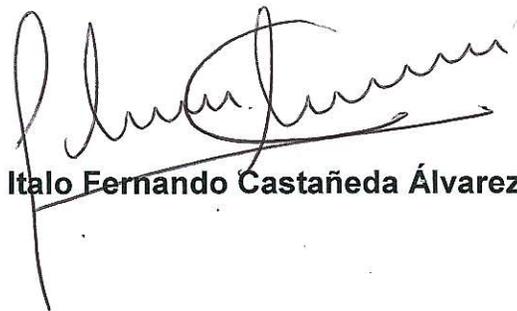
DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Rosa María Girón Ruiz
EXAMINADOR	Ing. José Manuel Tay Oroxom
EXAMINADOR	Ing. Jorge Rodolfo García Carrera
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas

## HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

### ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 21 de abril de 2010.



**Italo Fernando Castañeda Álvarez**

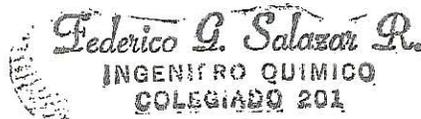
Guatemala, Marzo 2014.

Ingeniero:  
Víctor Manuel Monzón Valdez  
Director de Escuela de Ingeniería Química  
Presente.

Estimado Ingeniero.

Atentamente me dirijo a usted para informarle que he revisado el informe final del trabajo de graduación, desarrollado por el estudiante de Ingeniería Química Italo Fernando Castañeda Álvarez, con carne No. 2000-10945, titulado: "**Análisis de Riesgos Térmicos en la producción de un ácido graso**".

Por lo cual, después de haber realizado la revisión del respectivo informe final y haberle hecho las correcciones pertinentes, como asesor, considero que llena los requisitos para su aprobación.



Federico G. Salazar R.  
INGENIERO QUIMICO  
COLEGIADO 201

---

Ing. Federico Guillermo Salazar Rodriguez

Asesor



Guatemala, 22 de abril de 2014  
Ref. EI.Q.TG-IF.013.2014

Ingeniero  
**Víctor Manuel Monzón Valdez**  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EI.Q-PRO-REG-007 correlativo **140-2009** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

**INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN**

Solicitado por el estudiante universitario: **Italo Fernando Castañeda Álvarez**.  
Identificado con número de carné: **2000-10945**.

Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

**ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Federico Guillermo Salazar**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

**"ID Y ENSEÑAD A TODOS"**

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez  
COORDINADOR DE TERNA  
Tribunal de Revisión  
Trabajo de Graduación

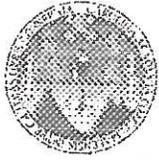


C.c.: archivo



ACAA





Ref.EIQ.TG.069.2014

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **ITALO FERNANDO CASTAÑEDA ÁLVAREZ** titulado: "**ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO**". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

  
Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, mayo 2014

Cc: Archivo  
VMMV/ale





El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **ANÁLISIS DE RIESGOS TÉRMICOS EN LA PRODUCCIÓN DE UN ÁCIDO GRASO**, presentado por el estudiante universitario **Italo Fernando Castañeda Álvarez** y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, se autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos  
DECANO



Guatemala, junio de 2014

/cc

## **ACTO QUE DEDICO A:**

<b>Dios</b>	Por brindarme vida, sabiduría y llenarme de fe para llegar hasta este momento.
<b>Mis padres</b>	Italo Castañeda y Marta Estela Álvarez. Su amor, consejos y dedicación serán siempre mi inspiración.
<b>Mis hermanos</b>	Alejandro y Rodrigo. Por todo su apoyo y solidaridad en mi carrera.
<b>Mis abuelos</b>	Salomón Álvarez y Macaria Enríquez. Por su amor y palabras.
<b>Mi esposa</b>	Ana Toro. Por ser parte de mi vida, confianza y amor.

## **AGRADECIMIENTOS A:**

**La Universidad de San  
Carlos de Guatemala**

Por formarme como profesional.

**Facultad de Ingeniería**

Por ser una importante influencia en mi carrera.

**Mis amigos de la  
Facultad**

Luis Sologaistoa, Luis Paniagua, Letty Castillo,  
Karen Legrand y Mariana Flores. Gracias por su  
amistad.

**Federico Salazar**

Por su apoyo y tiempo dedicado para la  
realización de este trabajo.

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	V
LISTA DE SÍMBOLOS .....	VII
GLOSARIO .....	IX
RESUMEN.....	XI
OBJETIVOS.....	XIII
INTRODUCCIÓN .....	XV
1. ANTECEDENTES .....	1
2. RIESGOS TÉRMICOS .....	3
2.1. Explosiones térmicas, reacciones peligrosas: .....	4
2.2. Análisis sistemático .....	7
2.2.1. Escenarios peligrosos.....	7
2.2.2. Severidad.....	9
2.2.3. Probabilidad.....	11
2.2.4. Comportamiento en el punto de ebullición.....	12
2.2.5. Seguridad de un proceso térmico .....	14
2.3. Aplicación de análisis de riesgos.....	14
2.3.1. Formatos para datos térmicos de análisis de riesgos .....	16
2.3.1.1. Reacción deseada (forma a).....	16
2.3.1.2. Reacciones paralelas y condiciones de acumulación de calor (forma b) .....	17
2.3.1.3. Estabilidad térmica (forma c) .....	19
2.3.1.4. Análisis de criticidad (forma d).....	21

2.4.	Reacciones de descomposición .....	25
2.4.1.	Cinética de descomposición, el concepto de TMVad.....	26
2.4.2.	Reacciones autoaceleradas .....	27
2.5.	Reacciones deseadas .....	29
2.5.1.	Reacciones <i>batch</i> / <i>semibatch</i> .....	29
2.5.1.1.	Reacciones <i>batch</i> .....	30
2.5.1.2.	Reacciones <i>semibatch</i> .....	30
2.5.2.	El potencial térmico de la reacción deseada, concepto de MTSR.....	31
2.5.3.	Estrategias para el control del curso de la reacción.....	32
2.5.3.1.	Reacciones <i>batch</i> catalíticamente iniciadas .....	32
2.5.3.2.	Reacciones <i>batch</i> térmicamente iniciadas .....	33
2.5.3.3.	Reacciones <i>semibatch</i> .....	35
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	37
3.1.	Localización .....	37
3.2.	Recursos humanos .....	37
3.3.	Diseño experimental.....	37
3.3.1.	Importancia de los crisoles .....	39
3.4.	Uso de escaneo calorimétrico diferencial (ECD) para la investigación: análisis de la severidad .....	40
3.5.	Equipo y reactivos .....	41
3.6.	Procedimiento de experimentación .....	42
3.7.	Tratamiento estadístico .....	44

4.	RESULTADOS .....	45
4.1.	Resultados en formas térmicas resumen .....	47
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	51
5.1.	Forma a, datos térmicos de la reacción.....	51
5.2.	Forma b, reacciones secundarias.....	52
5.3.	Forma c, estabilidad térmica.....	53
5.4.	Forma d, escenario de falla de enfriamiento.....	53
	CONCLUSIONES .....	55
	RECOMENDACIONES .....	57
	BIBLIOGRAFÍA.....	59



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1.	Diagrama de riesgos .....	3
2.	Diagrama de Semenov.....	6
3.	Escenario de reacción.....	8
4.	Curvas adiabáticas con diferentes $\Delta T_{ad}$ .....	10
5.	Escala de tiempo como medida de probabilidad.....	12
6.	Integración de consideraciones de seguridad en el desarrollo del proceso .....	15
7.	Clases de criticidad .....	22
8.	Reacción autoacelerada y orden n de reacción, curso de temperatura adiabática e isoterma ECD .....	28
9.	MTSR para reacciones <i>batch</i> , térmicamente iniciadas .....	34
10.	Velocidad de liberación de calor, acumulación y MTSR en <i>semibatch</i> .....	36
11.	Termograma ECD .....	40
12.	Esquema de reacción.....	42
13.	Termogramas de las 3 pruebas de reacción .....	45

### TABLAS

I.	Análisis de severidad potencial de una reacción.....	10
II.	Balance molar de la reacción .....	42

III.	Resumen de temperaturas, energía de reacción y análisis estadístico.....	46
IV.	Datos térmicos de la reacción.....	47

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
<b>A</b>	Área de intercambio de calor en metros cuadrados
<b><math>\Delta H_v</math></b>	Calor latente de evaporación
<b>H<sub>r</sub></b>	Calor molar de reacción
<b>U</b>	Coeficiente global de transferencia de calor, watts sobre metro cuadrado por Kelvin
<b>C<sub>AO</sub></b>	Concentración inicial
<b>R</b>	Constante de gases universal = 8,314 joules sobre mol por grados Kelvin
<b>X</b>	Conversión de fracción: 0 -1
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación
<b>q<sub>r</sub></b>	Energía de la reacción
<b>J/mol</b>	Joule por mol
<b>k<sub>φ</sub></b>	Factor de frecuencia, unidad dependiente de n
<b>°K</b>	Grados Kelvin
<b>Kg</b>	Kilogramo
<b>kJ/Kg</b>	Kilojoule por kilogramo
<b>M<sub>Rf</sub></b>	Masa en kilogramos de la mezcla de reacción al final de la alimentación
<b>M<sub>R,max</sub></b>	Masa en kilogramos de la mezcla de reacción el máximo de acumulación
<b>M<sub>vap</sub></b>	Masa de solvente evaporado, kilogramos de solvente por kilogramos de masa de reacción
<b>m<sup>2</sup></b>	metro cuadrado

<b>mol/m<sup>3</sup></b>	mol por metro cúbico
<b>n</b>	Orden de reacción, valor numérico
<b>T<sub>b</sub></b>	Punto de ebullición en grados centígrados
<b>ΔT<sub>ad</sub></b>	Temperatura adiabática alcanzada, en grados Kelvin
<b>T<sub>o</sub></b>	Temperatura inicial en grados centígrados
<b>T</b>	Temperatura de la mezcla de reacción, en grados centígrados o Kelvin
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura del sistema de enfriamiento, en grados centígrados o Kelvin
<b>m*<sub>vap</sub></b>	Velocidad de evaporación, kilogramos de solvente por hora
<b>q<sub>rx</sub></b>	Velocidad de liberación de calor, watts
<b>q<sub>o</sub></b>	Velocidad de liberación de calor a temperatura inicial, watts por kilogramo.
<b>r</b>	Velocidad de reacción, mol por metro cúbico por segundo
<b>q<sub>ex</sub></b>	Velocidad de remoción de calor
<b>V</b>	Volumen de la mezcla de reacción en metros cúbicos

## GLOSARIO

<b>Adiabaticidad</b>	Se observan condiciones adiabáticas cuando no ocurre ningún intercambio de calor entre la mezcla de reacción y los alrededores. Muchas de las reacciones industriales se realizan bajo condiciones adiabáticas.
<b>Cinética de la reacción</b>	La dinámica de una reacción química y las propiedades para cualquier análisis de riesgos.
<b>Diseño de proceso</b>	El modo de operación es particularmente importante en la determinación de factores de riesgo. Obviamente, un proceso <i>batch</i> , donde todos los reactantes son cargados inicialmente, es más difícil de controlar en comparación con uno <i>semibatch</i> , donde cada uno de los reactantes es cargado progresivamente mientras la reacción procede
<b>Fisicoquímica</b>	Propiedades termofísicas de la masa de reacción.



## RESUMEN

El punto de partida es el concepto de que la empresa (pública o privada, grande o pequeña) constituye un organismo social integrado por componentes estructurales o funcionales que deben actuar en condiciones de armonía, equilibrio y profundo conocimiento de sus actividades, para que logre la empresa su óptima productividad y evitar cualquier daño a su sociedad, ambiente y equipo.

Es por esto que cualquier factor externo o interno que distorsione este equilibrio, creará signos o síntomas indicadores de pérdida de productividad, como en el caso del organismo humano: la enfermedad refleja pérdida de salud. El análisis de riesgos térmicos principia con la búsqueda de datos térmicos, continuando con la creación de posibles escenarios con su criticidad y la descripción de posibles “curas” a sus desviaciones. El concepto tan esgrimido de que el accidente es ocasionado por condiciones o actos inseguros es simplista, porque dichos actos y condiciones no surgen espontáneamente, sino que son culminación de decisiones equivocadas u omitidas.

La metodología del presente trabajo de graduación entraña un diagnóstico o análisis que tiene como contexto el conjunto de citados factores térmicos y de operación que ayudarán a reducir el peligro y a tomar las medidas necesarias en cuanto a seguridad de síntesis de reacciones en la industria química, que en forma sencilla forman una herramienta poderosa de gran cobertura que no solo tiene una intención defensiva, sino, además, una acción generadora de alta productividad, ya que pretende controlar y reducir los peligros de producción como se hace en la actualidad.



## **OBJETIVOS**

### **General**

Determinar experimentalmente a través de datos cinéticos y térmicos obtenidos a través del escaneo calorimétrico diferencial (ECD), los riesgos en la producción de un ácido graso.

### **Específicos**

1. Determinar la severidad de subida adiabática de temperatura y la probabilidad de tiempo de pérdida de control de reacción de condensación entre dietilentriamina y ácido esteárico, teniendo de esta forma el completo conocimiento sobre los principales peligros asociados con la misma y sus actividades, para tomar medidas preventivas apropiadas.
2. Asegurar operaciones en la producción de un ácido graso, previniendo incidentes y diseñando un procedimiento que reduzca el riesgo para no provocar daños a las personas, comunidades, propiedad privada o el medio ambiente.



## INTRODUCCIÓN

Un proceso de seguridad es mantenido y asegurado por un sistemático identificador predictivo de peligros: análisis de riesgos. En un análisis de riesgos, las consideraciones son dadas de acuerdo con la probabilidad de ocurrencia de un incidente y a la severidad de las posibles consecuencias. Reducir la medida de estos riesgos muchas veces implica el cambio de químicos o procesos, así como técnicas de seguridad y buenas prácticas de manufactura.

La evaluación de riesgo térmico inherente a las reacciones químicas es difícil, porque este involucra varias habilidades y disciplinas como: diseño, procesos, ingeniería química, fisicoquímica y cinética de la reacción.

La comprensión y la interpretación de datos térmicos no son siempre fáciles; por lo que el presente trabajo de graduación pretende ser una guía práctica en la interpretación de estos datos, para obtener una aproximación sistemática y estructurada de un análisis de riesgos térmicos.

Es por esto que se debe utilizar una selectiva aproximación que garantice que todos los datos necesarios sean medidos y correctamente interpretados. Esta metodología es una poderosa herramienta, que no es más que el diseño y la creación de cualquier escenario peligroso en la producción. Estos son de mucha ayuda para buscar las preguntas adecuadas y determinar de esa manera los datos necesarios para un análisis de riesgos.

Como parte esencial del propósito de esta investigación se presenta una sistemática clasificación de criticidad de un proceso químico y los escenarios creados por la falla del sistema de enfriamiento.

## 1. ANTECEDENTES

La orientación moderna de la administración de seguridad empezó hace muchos años con el advenimiento de la revolución industrial. En Inglaterra, las primeras leyes de seguridad tuvieron que ver con el mejoramiento de condiciones peligrosas e inseguras de trabajo en las fábricas, o en particular, para proteger la fuerza de trabajo infantil. Más tarde, la ley inglesa legalizó la indemnización en caso de heridas que se hubieran podido prevenir, causadas por maquinaria minera peligrosa. Como en Inglaterra, las leyes de Estados Unidos en la materia fueron expedidas con miras a corregir las condiciones de peligro y, en particular, para proteger a los trabajadores de los accidentes originados por las máquinas.

Al mismo tiempo que surgían las primeras leyes que hacían hincapié en la vigilancia de condiciones peligrosas, se dejó sentir la influencia de Frederick Taylor. Los estudios de Taylor en su época tuvieron un fuerte efecto sobre la industria. Su contribución más importante a la administración fue el empleo de la investigación científica y la preocupación por un manejo eficaz del material, a fin de establecer condiciones de trabajo lógicas y racionales.

Durante este periodo, la utilización de los estudios sobre el movimiento, de Frank y William Gilbreth (1900) y su esfuerzo para mejorar el diseño de equipos y procedimientos de manipulación influyeron en la producción y la seguridad, dándoles medios lógicos para la realización del trabajo. Era una tendencia natural de seguridad industrial, con raíces en la administración científica, para progresar en el diseño de maquinaria y en las condiciones físicas del trabajo.

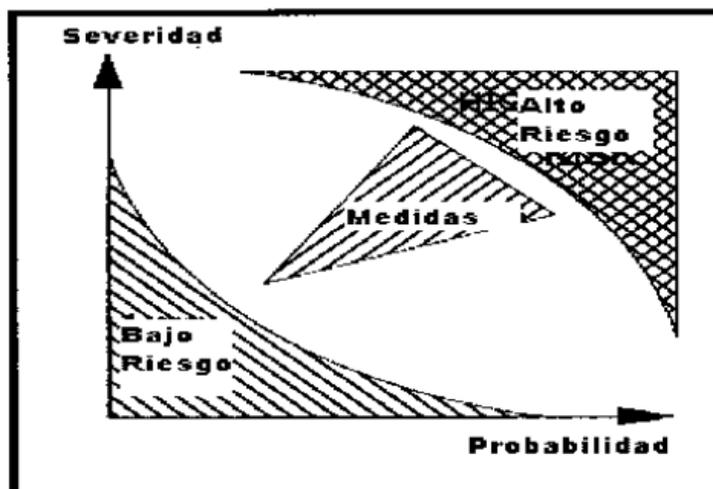
Otra razón por la cual el enfoque centrado en el trabajo da tanta importancia a los programas de seguridad, fue la aprobación de una ley que ha tenido influencia significativa sobre el profesional en seguridad: la ley de seguridad e higiene ocupacional (*Occupational Safety and Health Act*).

La administración de seguridad e higiene ocupacional (*Occupational Safety and Health Administration*, OSHA) fue creada en 1970 para garantizar al trabajador estadounidense un sitio de trabajo seguro y saludable. Se observa fácilmente el valor que se concede al control de las condiciones del sitio de trabajo por medio de normas específicas. Con pocas excepciones, los estándares de la OSHA versan sobre el mejoramiento y corrección de las condiciones físicas de trabajo.

## 2. RIESGOS TÉRMICOS

Tradicionalmente, "riesgo" es definido como el producto de la severidad de un incidente en potencia y la probabilidad de que este ocurra. Es por esto, que el análisis de riesgos requiere la evaluación de ambos; severidad y probabilidad. La pregunta que surge es: ¿Qué significa severidad y probabilidad en el caso de un riesgo térmico inherente a una reacción química particular?

Figura 1. Diagrama de riesgos



Fuente: EIGENMANN, Klaus. *Chimia* 30. p.12.

Cualquier riesgo térmico ligado a una reacción química está asociado a la pérdida del control de la reacción y las consecuencias asociadas a la misma (obtención de una reacción peligrosa). Por lo que es necesario entender cómo una reacción puede cambiar su curso normal hacia condiciones peligrosas.

En orden de esta evaluación, la teoría de una posible explosión térmica debe ser entendida junto con los conceptos de un análisis de riesgos. El análisis de riesgos implica el conocimiento de la severidad y la probabilidad de la ocurrencia de una reacción peligrosa.

## 2.1. Explosiones térmicas, reacciones peligrosas

Las reacciones peligrosas generalmente se deben a una insuficiente remoción de calor respecto de la producción del mismo. Es por esto que se hace necesario realizar un balance de energía del reactor.

Para una aproximación simplificada, se consideran dos términos de balance de calor: la producción de calor debido a la reacción y la remoción de calor realizada por el sistema de enfriamiento.

La velocidad de producción de calor o la velocidad de liberación de calor de la reacción ( $q_{rx}$ ) es proporcional a la velocidad de reacción ( $r$ ), al volumen de la reacción ( $V$ ) y al calor molar de reacción ( $-\Delta H_r$ ).

La velocidad de reacción es una función exponencial entre el factor de frecuencia ( $k_f$ ), la relación de la energía de activación ( $E$ ) y la constante de gases ideales ( $R$ ), la concentración inicial de la masa de reacción ( $C_{A0}$ ) y el grado de reacción ( $n$ ) de la temperatura ( $T$ ) basado en la ley de Arrhenius:

$$q_{rx} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_r) \quad (1)$$

$$r = k_f \cdot \exp(-E / RT) \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \quad (2)$$

En contraste, la velocidad de remoción de calor de un reactor a través del intercambio de calor producido por el sistema de enfriamiento ( $q_{ex}$ ) es proporcional a la diferencia de temperatura entre la masa de reacción y el sistema de enfriamiento, al área de transferencia de calor ( $A$ ) y al coeficiente de transferencia ( $U$ ). Consecuentemente es una función lineal de la temperatura.

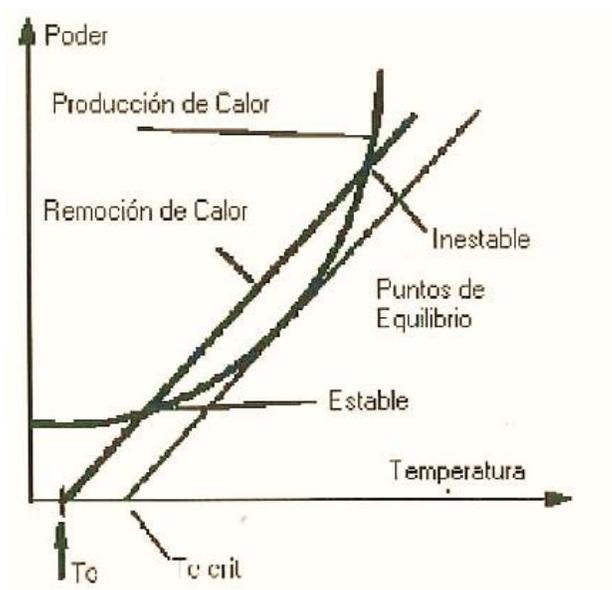
$$q_{ex} = U \cdot A \cdot (T - T_c) \quad (3)$$

Si el poder del sistema de enfriamiento es menor que el de producción de calor de una reacción, la temperatura aumenta. Una temperatura mayor da lugar a una velocidad más alta de reacción que alternamente causa un aumento posterior de producción de calor.

El balance de energía está en equilibrio cuando la producción de calor es igual al retiro de calor. Esto sucede en las dos intersecciones de las curvas en el diagrama de Semenov (figura 2). La intersección en una temperatura más baja corresponde a un punto estable del equilibrio: cuando la temperatura se desvía a un valor más alto, el retiro del calor domina y la temperatura disminuye; hasta que la producción y el retiro llegan a ser iguales, el sistema recupera su equilibrio estable.

Inversamente, para una desviación a temperaturas más bajas, la producción del calor domina dando por resultado un aumento de la temperatura hasta que el equilibrio se alcanza otra vez. Por lo tanto la intersección en una temperatura más baja corresponde a un estado estable. La misma consideración para la intersección en una temperatura más alta demuestra que el sistema llega a ser inestable; un aumento a una temperatura más alta da lugar a exceso de la producción de calor, convirtiéndose en una situación peligrosa.

Figura 2. Diagrama de Semenov



Fuente: GYGAX, Ralf. *Seguridad en producción química*. p. 30.

Si la temperatura del sistema de enfriamiento aumenta, la línea recta que corresponde al poder de dicho sistema se traslada paralelamente a la derecha: ambos puntos de la intercepción se acercan uno al otro hasta que solamente existe una tangente. Esta temperatura se llama la temperatura crítica del sistema de enfriamiento. Sobre este límite ninguna intercepción existe; lo que significa que el escenario peligroso es inevitable.

El análisis de riesgos térmicos ligado a una reacción química requiere el conocimiento del balance de energía y materia de un reactor. El control de la temperatura de un reactor asume un sistema de intercambio de calor con un apropiado funcionamiento. Por lo tanto, en términos de efectos térmicos, el peor de los casos sería la falta del sistema de enfriamiento y/o de agitación.

## **2.2. Análisis sistemático**

Es necesario conocer todos los aspectos y elementos que intervienen en una reacción química, por lo tanto se dan a conocer las siguientes definiciones básicas sobre el análisis sistemático de la misma.

### **2.2.1. Escenarios peligrosos**

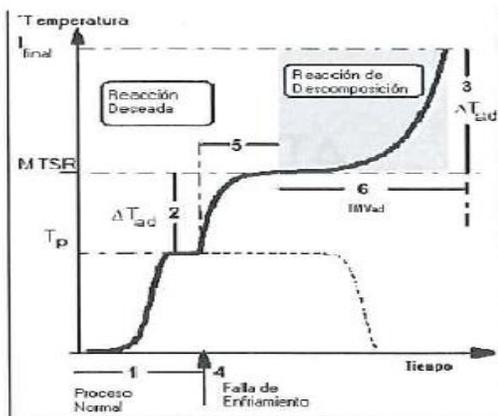
El comportamiento de un sistema químico durante un escenario peligroso será demostrado a través del ejemplo de un proceso *batch* de una reacción exotérmica.

Un procedimiento clásico es como sigue: los reactivos se cargan en el reactor a la temperatura ambiente, se calientan bajo agitación a la temperatura de la reacción y se sostiene donde se optimiza la duración y la producción del ciclo. Después que haya terminado la reacción, el reactor se enfría y se descarga (línea discontinua en figura 3).

Ahora se asume que, mientras el reactor está en la temperatura de reacción, ocurre una falla de enfriamiento (punto 4 en figura 3). Si en este instante todavía está presente en el reactor una acumulación de reactivos, la temperatura aumentará debido a la terminación de la reacción. Este aumento de la temperatura será proporcional a la cantidad de material sin reaccionar.

La temperatura alcanzada en el final de este período, iniciará una reacción secundaria de descomposición. El calor producido por esta reacción guiará un incremento aún mayor de temperatura (período 6 en figura 3.)

Figura 3. Escenario de reacción



Fuente: GYGAX, Ralf. *Seguridad en producción química*. p. 45.

El escenario de la figura 3 demuestra que los resultados de experimentos calorimétricos se pueden utilizar directamente en la determinación de los niveles de temperatura característicos en los acontecimientos posibles de una reacción peligrosa.

Después de una falla de enfriamiento estos proporcionarán primero la máxima temperatura que la reacción deseada puede alcanzar y luego la temperatura alcanzada al final de la reacción de descomposición ( $T_{final}$ ). Del mismo modo, los cambios de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ).

En caso de un aumento grande de temperatura, algunos componentes de la mezcla de reacción pueden ser vaporizados y la presión del sistema aumentará. Esto puede dar lugar a la ruptura y daño del recipiente.

### 2.2.2. Severidad

La mayoría de las reacciones en la industria de productos químicos son exotérmicas. La energía de reacción o de descomposición es una medida directa de la severidad, es decir el potencial de destrucción de una reacción peligrosa. La subida adiabática de la temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) puede ser calculada fácilmente dividiendo la energía de reacción por la capacidad de calor específica:

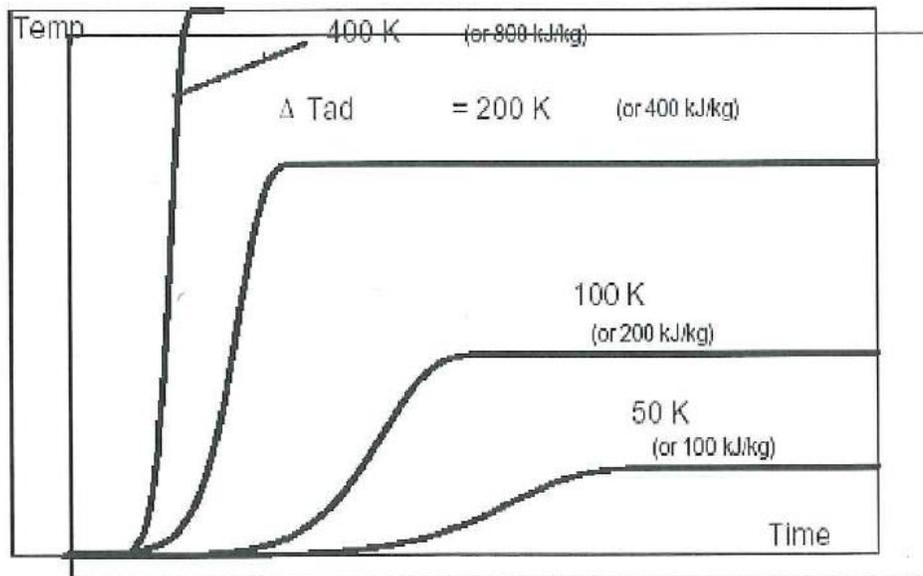
$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_R}{C_p} \quad (4)$$

Algunos calores específicos que se pueden utilizar como primera aproximación son:

- Agua 4,2 kJ/(Kg.K)
- Líquidos orgánicos 1,8 kJ/(Kg.K)
- Ácido sulfúrico 1,3 kJ/(Kg.K)
- Bueno y fácil de recordar 2,0 kJ/(Kg.K)

La subida adiabática de temperatura es no solamente importante en la determinación de los niveles de temperatura, sino también para analizar las dinámicas de una reacción peligrosa. Como regla general, las altas energías dan lugar a una reacción más rápida o a explosión térmica, mientras que las energías más bajas (por debajo de 100 K) dan como resultado un aumento más lento de la temperatura (figura 4), dada la misma energía de activación y la misma liberación de energía inicial.

Figura 4. **Curvas adiabáticas con diferentes  $\Delta T_{ad}$**



Fuente: REGENASS, Werner. *VI Conferencia internacional en análisis térmico*. p. 563.

Como ejemplo, para el análisis de la severidad potencial de una reacción, la tabla siguiente demuestra el efecto de energías típicas de una síntesis de una reacción deseada y de una descomposición.

Tabla I. **Análisis de severidad potencial de una reacción**

Reacción	Reacción deseada	Descomposición
Energía	100 kJ/kg	2000 kJ/kg
Alcance de temperatura adiabática	50 °K	1000 °K
Evaporación de metanol por kilogramo de mezcla de reacción	0, 1 kg	1,8 kg

Fuente: elaboración propia. Datos tomados de VI Conferencia internacional en análisis térmico. p. 565.

Llega a ser obvio que mientras las reacciones deseadas, en muchos casos no son por sí mismas intrínsecamente peligrosas, las reacciones de descomposición pueden conducir a efectos dramáticos. Por ejemplo, si el punto de ebullición se alcanza durante una reacción, la cantidad de solvente evaporada puede ser calculada.

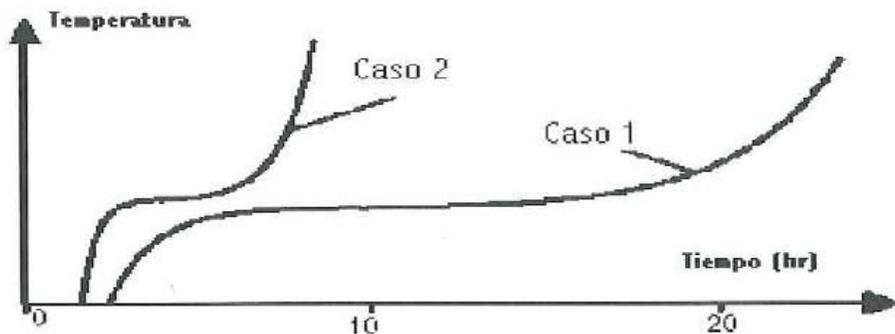
En el ejemplo anterior, es inverosímil que la energía de la reacción deseada causaría algún tipo de efecto en un reactor industrial correctamente diseñado. Sin embargo, un efecto secundario posible es la evaporación de solventes formando nubes explosivas de vapor, que alternadamente pueden conducir a una explosión del sitio si se prenden. La probabilidad de este tipo de ocurrencia debe ser determinada.

### **2.2.3. Probabilidad**

No hay actualmente medida cuantitativa directa de la probabilidad de la ocurrencia de un incidente, o en el caso de la seguridad de un proceso térmico, de la ocurrencia de una reacción peligrosa. Pero si se consideran las curvas de reacción presentadas en la figura 5, está claro que en el caso 1 existe suficiente tiempo para tomar medidas para recuperar el control de la reacción, mientras que en el caso 2 la reacción peligrosa toma un curso muy rápido y hay poco tiempo para corregir.

Si se compara la probabilidad de que ocurra un escenario peligroso en ambos casos, llega a estar claro que la probabilidad es más alta en caso de 2 que en caso de 1. Así, mientras que no se pueden cuantificar fácilmente las probabilidades, por lo menos queda comparar en una escala semicuantitativa.

Figura 5. **Escala de tiempo como medida de probabilidad**



Fuente: EIGENNANN, Klaus. *Simposio internacional sobre prevención de riesgos ocupacionales en la industria química*. p. 135.

Se pueden tomar tres niveles de probabilidad: punto bajo, medio y alto, que son suficientes para el análisis de riesgos térmicos. Para las reacciones químicas en una escala industrial (no para el almacenaje o el transporte), considerando una probabilidad baja si el TMVad de una reacción es más largo de 1 día, la probabilidad llega a ser alta si el tiempo se convierte en menos de 8 horas (1 turno de trabajo). Esta escala de tiempo es solamente un orden de la magnitud y son dependientes de muchos factores, entre ellos el grado de automatización, el entrenamiento de operadores, la frecuencia de la falta de corriente eléctrica, tamaño del reactor, etc.

#### **2.2.4. Comportamiento en el punto de ebullición**

El enfriamiento por evaporación se puede utilizar posiblemente como barrera de seguridad, si el punto de ebullición de uno de los componentes ( $T_b$ ) de la mezcla de reacción puede alcanzarse en caso de una falla de enfriamiento.

La energía restante después que se haya alcanzado el punto de ebullición, permite el cálculo de la cantidad de solvente que será evaporado ( $M_{\text{vap}}$ ):

$$M_{\text{vap}} = \left( 1 - \frac{(T_b - T_0)}{\Delta T_{\text{ad}}} \right) \cdot \frac{Q_r}{\Delta H_v} \quad (5)$$

La cantidad de solvente potencial liberado y la velocidad de evaporación permiten decidir si la evaporación de compuestos volátiles es un peligro o una barrera de seguridad. Si la velocidad de evaporación es demasiado alta cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición, es decir cuando la velocidad de liberación de calor es demasiado alta, entonces la posibilidad de una evaporación repentina de la masa de la reacción debe ser considerada. Un aumento repentino en la presión del vapor en el reactor puede en algunos casos conducir a la ruptura del mismo, dando por resultado la liberación de una nube explosiva de vapor. La siguiente ecuación se puede utilizar para calcular la velocidad de ebullición ( $m^*_{\text{vap}}$ ).

$$m^*_{\text{vap}} = \frac{q_{\text{rx}}}{\Delta H_v} \times 3600 \quad (6)$$

Si la velocidad de evaporación es razonablemente baja, el vapor generado puede ser transferido al condensador sin caída de presión y condensado; entonces el enfriamiento evaporativo es una barrera de seguridad de gran alcance. En este caso, el calor latente de evaporación ( $\Delta H_v$ ) se puede utilizar para mantener una temperatura constante sin intercambio térmico a través de la pared del reactor.

El efecto de ebullición puede ser determinado considerando las características geométricas del reactor y de su sistema de destilación, en comparación con la velocidad de liberación de calor en el punto de ebullición.

### **2.2.5. Seguridad de un proceso térmico**

La creación de un escenario peligroso demuestra cómo la pérdida de control de la síntesis de reacción deseada conduce a un nivel de temperatura sobre la temperatura de proceso normal, la cual puede accionar una reacción secundaria de descomposición.

Esta observación tiene un impacto significativo en el análisis térmico de seguridad de un proceso químico: tanto la reacción deseada como la descomposición secundaria o indeseada tienen que ser estudiadas. El concepto de máxima temperatura de reacción de síntesis (MTSR) permite el acoplamiento entre las reacciones deseadas y la de descomposición.

El estudio de los peligros térmicos de un proceso químico implica el conocimiento de los datos térmicos de las reacciones (las energías o potenciales térmicos) y de los datos cinéticos en diversos niveles de temperatura que se podrían alcanzar durante una situación peligrosa.

### **2.3. Aplicación de análisis de riesgos**

La sistemática del análisis de riesgos usada para las reacciones químicas discontinuas se basa en una lista de chequeo que considere la experiencia recogida en el pasado o la misma teoría.

La sistemática de análisis de riesgos abarca 4 pasos:

- Definición de condiciones de seguridad
- Búsqueda de desviaciones
- Evaluación de riesgos
- Diseño de medidas

Generalmente, durante el desarrollo del proceso se asumen las condiciones de funcionamiento normales. Pero para resolver un proceso seguro, las desviaciones de las condiciones de funcionamiento normales deben también ser consideradas haciendo preguntas como: ¿Qué sucede si...? La integración del análisis de riesgos en el diseño de un proceso en los primeros pasos del desarrollo proporciona la oportunidad de diseñar un proceso intrínsecamente seguro (figura 6). Utilizado correctamente, el análisis de riesgos se convierte en un procedimiento iterativo que acompaña el desarrollo del proceso.

Figura 6. **Integración de consideraciones de seguridad en el desarrollo del proceso**



Fuente: GREWER, Thomas. *Ingeniería química técnica*. p. 930.

Los métodos calorimétricos acompañados con los escenarios peligrosos constituyen una herramienta de gran alcance en la evaluación de riesgos; por ejemplo: estos proporcionan una simple descripción de las consecuencias de desviaciones. Los métodos calorimétricos dan a conocer los datos, y la sistemática de escenarios peligrosos ayuda en el diseño de los experimentos y en la interpretación de los datos obtenidos. Además, los escenarios pueden también ser una gran ayuda en el diseño de medidas para reducir riesgos.

### **2.3.1. Formatos para datos térmicos de análisis de riesgos**

Para simplificar la parte del análisis de riesgos que se refiere a seguridad de procesos térmicos, se diseñarán unas formas para analizar más detenidamente cada valor de los resultados calorimétricos. Estas formas se presentan utilizando las reacciones que a continuación se explican.

#### **2.3.1.1. Reacción deseada (forma a)**

Esta forma es utilizada para determinar la reacción deseada y consta de tres partes:

- **Potencial:** esta parte permite un análisis simple de la energía potencial de una reacción química. Dos tipos de potenciales pueden ser: el potencial térmico y el potencial, debido a la liberación de gas. Ambos pueden conducir a una situación crítica. El primero por aumento de la temperatura según lo explicado arriba; el segundo por el aumento de la presión que podría dar lugar a la ruptura del reactor. Si se encuentra inofensivo el proceso en esta etapa, las siguientes secciones no tienen que ser completadas.

- Aspectos y controles dinámicos de la reacción: el conocimiento de la máxima evolución de gas o de la velocidad de liberación de calor permite comprobar si las especificaciones del diseño del reactor son suficientes para asegurar un control apropiado de la reacción. Las preguntas posteriores permiten la determinación del MTSR.
- Consecuencias: en esta parte las consecuencias de un escenario peligroso de la reacción deseada pueden ser descritas. La descripción debe conducir al diseño de las medidas de seguridad.

#### **2.3.1.2. Reacciones paralelas y condiciones de acumulación de calor (forma b)**

Esta forma está diseñada para resumir el conocimiento químico y fisicoquímico sobre los pasos de la reacción. Los hechos que son importantes para la seguridad se deben documentar en esta manera.

Son importantes las observaciones o las medidas hechas durante el desarrollo de un proceso. Los siguientes factores deben ser documentados:

- Reacciones laterales sabidas y reacciones secundarias de descomposición: las reacciones laterales y los subproductos que se han identificado durante el desarrollo de un proceso, condiciones que favorecían o que evitaban su formación, la identidad de los compuestos críticos para la higiene (toxicología), ambiente (ecotoxicidad), seguridad (estabilidad térmica, inflamabilidad, acumulación de la presión) deben ser documentados.

- Los puntos de ebullición y de solidificación en el curso del proceso; generalmente los cambios de fases pueden tener consecuencias críticas:
  - Ebullición: la subida de presión como resultado de la evaporación puede dar lugar a la emisión de una nube inflamable de vapor y causar incidentes secundarios.
  - Sublimación: la deposición de material sublimado en líneas de ventilación puede causar obstrucciones y consecuentes aumentos de presión.
  - Solidificación: la formación de una capa sólida en superficies frías disminuye el coeficiente de transferencia de calor, reduce el poder de enfriamiento y causa un aumento involuntario de la temperatura. La solidificación puede también causar obstrucción en tuberías y conducir a condiciones de acumulación de calor.
  
- Separación de fases: para mezclas de reacción heterogéneas, el grado de agitación desempeña a menudo un papel importante del control del curso de la reacción. En gas-líquido, líquido-líquido, gas-líquido-sólido, etc.; la velocidad de la reacción depende de la calidad del calor, más la transferencia total entre las fases. En caso de que haya pérdida de agitación, la separación de la fase parará la reacción. Sin embargo, dos riesgos adicionales deben ser considerados:
  - La estabilidad térmica de las fases separadas puede ser cambiada. Por ejemplo, una suspensión se puede colocar, conduciendo a una concentración más alta de compuestos

inestables en el fondo del reactor. Así la estabilidad térmica de las fases separadas tiene que estudiarse.

- Al reiniciar la agitación después de una falla puede también ser peligrosa si se ha permitido acumular reactivos sin reaccionar. Esto puede ser evitado bloqueando el agitador con la alimentación de reactivos.
- Acumulación de calor: las condiciones de acumulación de calor son el resultado de una pobre transferencia de calor. Bajo tales condiciones, el efecto exotérmico más leve puede causar una subida de temperatura que podría accionar eventualmente una reacción de descomposición. Estas son las situaciones típicas que pueden dar lugar a condiciones de acumulación de calor:
  - Sostener grandes volúmenes a una temperatura sobre la del ambiente (o aun en ambiente) sin agitación, con interrupciones nocturnas o de fin de semana, incluso durante el almacenaje.
  - Por bloqueo en tuberías (líneas de transferencia de calor).
  - En operaciones de fundición o de descargas en caliente de contenedores o barriles.

### **2.3.1.3. Estabilidad térmica (forma c)**

La severidad se determina en términos de los aumentos adiabáticos de la temperatura. Como pauta, existen valores que pueden utilizar para determinar la severidad.

Los valores que deben tomarse en cuenta para la determinación de la severidad son:

- Alta severidad:  $\Delta T_{ad} > 200 \text{ K}$
- Mediana severidad:  $50\text{K} < \Delta T_{ad} < 200\text{K}$
- Baja severidad:  $\Delta T_{ad} < 50 \text{ K}$ , no sobrepasa el punto de ebullición

Otros factores como grandes volúmenes de gases inflamables o tóxicos, solidificación, espuma, quema de la masa de reacción o de otros peligros que pueden llegar a ser importantes (corrosión, pérdida del *batch* o del negocio, etc.) deben ser considerados en el análisis de la severidad de un incidente.

La probabilidad se determina solamente si la severidad es alta o media. El análisis utiliza el tiempo a la máxima velocidad de liberación de calor en condiciones adiabáticas (TMVad) y los siguientes valores se pueden utilizar como guías:

- Alta probabilidad: Si  $TMVad < 8 \text{ hr}$
- Mediana probabilidad: Si  $8 \text{ hr} < TMVad < 24 \text{ hr}$
- Baja probabilidad: Si  $TMVad > 24 \text{ hr}$

Estos valores se dan como indicaciones estrictas. El análisis tiene que considerar la tecnología utilizada, el equipo de la planta, el grado de automatización, grado de instrucción de los operadores, etc.

La reacción de descomposición puede ser crítica en la temperatura en la cual TMVad llega a darse en menos de 24 horas. Se considera que si TMVad es mayor a 24 horas la reacción peligrosa no será accionada durante una falla.

Así, cuando el TMVad es igual a 24 horas, la temperatura clave importante, ya que permite decidir si una descomposición es accionada. Esta temperatura ( $T$  (TMVad 24hr)) será utilizada en el análisis de la criticidad de un proceso.

#### **2.3.1.4. Análisis de criticidad (forma d)**

El análisis de la seguridad de un proceso térmico se puede resumir en una forma gráfica. La parte superior representa el escenario peligroso con espacios vacíos para las temperaturas y los tiempos característicos.

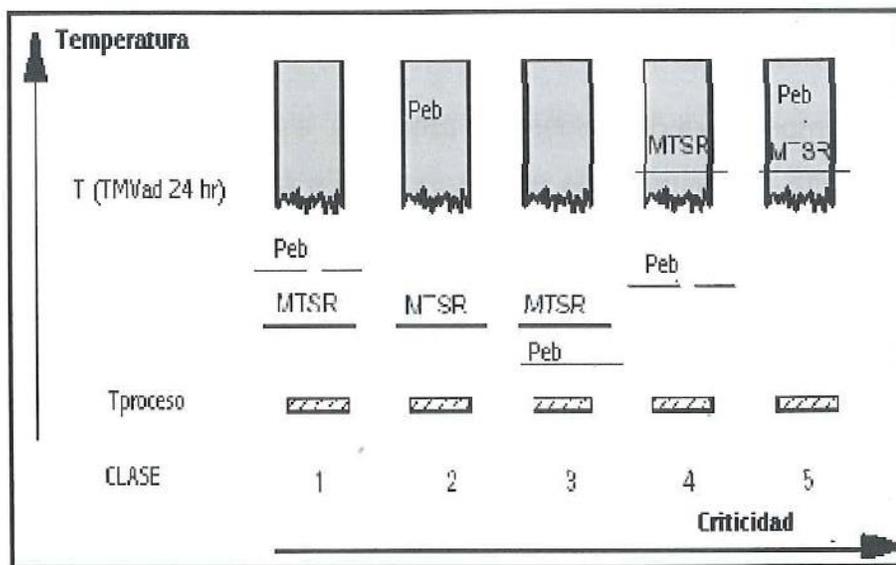
Para las reacciones que presentan un potencial térmico se puede considerar la posición relativa de cuatro niveles de temperatura:

- La temperatura de proceso ( $T$  proceso): es la temperatura inicial a la hora de falla del sistema de enfriamiento. En caso que el proceso sea no isotérmico, la temperatura inicial será tomada en el instante en que la falta de enfriamiento tenga las mayores consecuencias (el peor caso).
- La temperatura máxima de reacción de síntesis (MTSR) depende esencialmente del grado de acumulación de reactivos no convertidos y por lo tanto es fuertemente dependiente del diseño del proceso.
- Temperatura en la cual TMVad es 24 horas  $T$  (TMVad 24 h): es definida por la estabilidad térmica de la masa de reacción. Es la temperatura más alta en la cual la estabilidad térmica de la masa de reacción es segura.

- Temperatura máxima por razones técnicas: en un sistema abierto es el punto de ebullición. Para un sistema cerrado, es la temperatura en la cual la presión alcanza el máximo permitido, es decir la presión soportada por una válvula de seguridad o de un disco de ruptura.

Estas cuatro temperaturas permiten la clasificación de los escenarios en 5 diversas clases que van del menos crítico (1) al más crítico (5).

Figura 7. Clases de criticidad



Fuente: HOPPE, Tom. *Progreso en la ingeniería química*. p 70.

- Descripción de las clases de criticidad:
  - Después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, el punto de ebullición no puede ser alcanzado y la reacción de descomposición no puede ser accionada. Solamente si la masa de reacción se mantiene durante mucho tiempo bajo condiciones de

acumulación de calor, podría ser alcanzado el punto de ebullición. Entonces el enfriamiento por evaporación sirve como barrera de seguridad adicional. El proceso es térmicamente seguro.

- Después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, el punto de ebullición no puede ser alcanzado y la reacción de descomposición no puede ser accionada. La situación es muy similar a la clase 1, pero si la masa de reacción se mantiene por un tiempo más largo bajo condiciones de acumulación de calor, la reacción de descomposición podría ser accionada y alcanzar el punto de ebullición. En este caso, al alcanzar el punto de ebullición podría ser un peligro si la velocidad de evaporación es demasiado alta. Si la masa de reacción no se mantiene por un tiempo más largo bajo condiciones de acumulación de calor, el proceso es seguro.
- Después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, el punto de ebullición será alcanzado, pero la reacción de descomposición no puede ser accionada. En esta situación, la seguridad del proceso depende de la velocidad de liberación de calor de la reacción en el punto de ebullición.
- Después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, el punto de ebullición será alcanzado y la reacción de descomposición podría ser accionada teóricamente. En esta situación, la seguridad del proceso depende de la velocidad de liberación de calor de la reacción y de la reacción de descomposición en el punto de ebullición. El enfriamiento por

evaporación puede servir como barrera de seguridad en sistemas abiertos.

- Después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, la reacción de descomposición será accionada y el punto de ebullición será alcanzado junto a la reacción de descomposición. Es muy inverosímil que el enfriamiento por evaporación puede servir como barrera de seguridad en este caso. La velocidad de liberación de calor de la descomposición en el punto de ebullición determina la seguridad térmica del proceso. Es el más crítico de todos los escenarios.
- Medidas: dependiendo de la clase de criticidad del escenario, diversas medidas pueden aplicar para evitar, controlar o para parar la emergencia:
  - Ninguna medida especial se requiere para esta clase de escenario, pero la masa de la reacción no se debe mantener por un tiempo prolongado bajo condiciones de acumulación del calor. El enfriamiento por evaporación podría servir como barrera.
  - No se requiere ninguna medida especial. La masa de reacción no se debe mantener por un tiempo prolongado bajo condiciones de acumulación del calor. El enfriamiento por evaporación podría ser eventualmente como barrera.
  - La primera medida es utilizar el enfriamiento por evaporación para tener la masa de reacción bajo control. El sistema de destilación se debe diseñar para ese propósito y tiene que funcionar, incluso en el caso de falla de las utilidades. Un sistema de enfriamiento de

reserva, podría también ser utilizado para ayudar a enfriar o descargar la masa de reacción. Por supuesto estas medidas se deben diseñar para ese propósito y deben estar listas para funcionar inmediatamente después que ocurre la falla.

- Similar a la clase 3. Las mismas medidas se aplican aquí, pero la razón de liberación adicional de calor debido a la reacción secundaria tiene también que ser considerada.
- En esta clase el punto de ebullición es muy poco probable que sirva como barrera de seguridad. Por lo tanto solamente el enfriar o descargar puede ser utilizado. Puesto que en la mayoría de los casos, las reacciones de descomposición liberan energías muy altas, la atención particular tiene que ser prestada al diseño de las medidas de seguridad. Es adecuado considerar un diseño alternativo del proceso para reducir la severidad o por lo menos la probabilidad. Como diseño alternativo, las posibilidades siguientes pueden ser consideradas: reducir la concentración, cambiar de *batch* a *semibatch*, optimizar las condiciones de operación *semibatch* en relación con minimizar la acumulación, cambiar a proceso continuo, etc.

#### **2.4. Reacciones de descomposición**

Es conveniente conocer en qué consiste la cinética de descomposición, tomando en cuenta el concepto de TMVad y las reacciones autoaceleradas, las cuales se definen a continuación.

### 2.4.1. Cinética de descomposición, concepto de TMVad

La tentación puede ser grande al pretender realizar un acoplamiento directo entre las temperaturas de pico-ECD y una "temperatura segura". Esto se ha llevado a cabo, por ejemplo, asumiendo una regla de margen de seguridad, es decir se asume que por debajo de 50°C debajo de la temperatura de inicio del pico, ninguna reacción ocurrirá. Esta suposición puede conducir a resultados dramáticamente falsos por dos razones:

- Las temperaturas determinadas en experimentos de ECD (en el modo de exploración) son fuertemente dependientes de las condiciones experimentales, particularmente en la velocidad de exploración, en la sensibilidad del instrumento usado y en la cantidad de muestra empleada.
- No existe un punto claro de "temperatura inicial" de una reacción: una reacción llega a ser solamente lenta a bajas temperaturas, y rápida en temperaturas altas, según la ley de Arrhenius.

Para determinar la probabilidad de la ocurrencia de una reacción de descomposición es necesario sustituir estas reglas simples por métodos conocidos basados en la cinética de reacción. el concepto de tiempo a la explosión o a TMVad (tiempo a la máxima velocidad bajo condiciones adiabáticas) es de gran uso para este propósito. Así el TMVad se puede estimar por la siguiente fórmula:

$$TMVad = \frac{C_p \cdot R \cdot T_0^2}{q_0 \cdot E_a} [s] \quad (7)$$

La ecuación 7 fue establecida para reacciones de orden cero, pero se puede también utilizar como aproximación para reacciones de un orden mayor. En el caso de reacciones autocatalíticas, si se utiliza “q” máximo, entonces la expresión proporciona un valor conservativo de  $TM_{vad}$ , en el lado seguro. Esta aproximación es particularmente válida para las reacciones rápidas y muy exotérmicas.

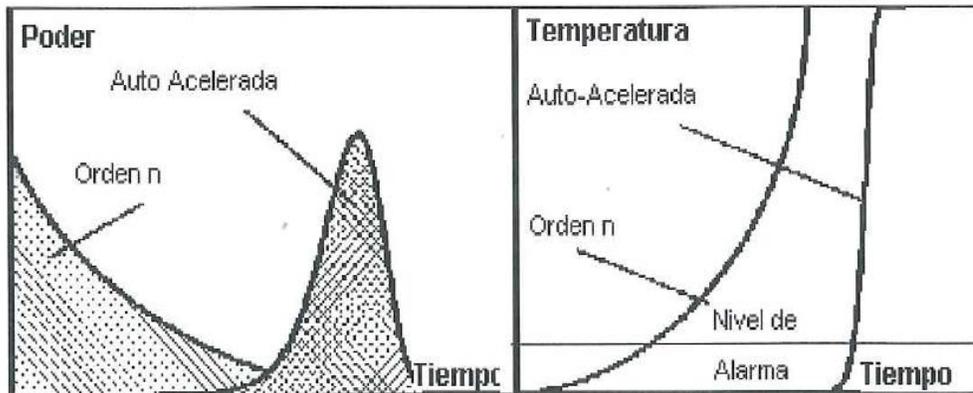
#### **2.4.2. Reacciones autoaceleradas**

Otro punto importante para el análisis de riesgos térmicos es la identificación de reacciones autoaceleradas. Las reacciones regularmente siguen un orden cinético: bajo condiciones isotérmicas, la velocidad de liberación de calor disminuye uniformemente con el tiempo.

Muchos tipos especiales de reacciones, varias polimerizaciones o descomposiciones, muestran un comportamiento diferente: una aceleración de la reacción aun bajo condiciones isotérmicas. Consecuentemente, un incremento en la velocidad de liberación de calor con el tiempo, que alcanza y pasa por un punto máximo y luego decrece, puede ser observado.

Por tanto una prueba ECD isotérmica inmediatamente muestra a qué tipo de reacción pertenece (figura 10).

Figura 8. **Reacción autoacelerada y orden n de reacción, curso de temperatura adiabática e isoterma ECD**



Fuente: BROGLI, Folker. *VI Conferencia internacional de análisis térmicos*. p. 551.

En caso de una descomposición adiabática estos dos tipos de reacción conducen a gráficos totalmente diferentes respecto del incremento de temperatura: con un orden  $n$  de reacción la temperatura empieza a incrementarse inmediatamente después de la falla en el sistema de enfriamiento, mientras que con reacciones autoaceleradas se mantiene estable durante el período de inducción y repentinamente aumenta rápidamente.

La identificación del comportamiento autocatalítico es muy importante en el análisis de la seguridad térmica del proceso por dos razones:

- El efecto catalítico frecuentemente puede ser alcanzado por impurezas o por materiales de construcción del equipo. Como resultado un escaneo con ECD es esencial antes de calcular el tiempo para la máxima velocidad de descomposición. Afortunadamente un orden cero como aproximación inicial es bastante conservativa en este caso y agrega un apreciable margen de seguridad.

- Para el diseño de medidas de peligro es muy importante conocer a cuál de los dos tipos una reacción de descomposición pertenece. Por ejemplo, las alarmas de temperatura solamente funcionarán con reacciones de descomposición siguiendo un orden cinético  $n$ . En el caso autocatalítico, el incremento de temperatura solo será detectado muy tarde, donde el aumento es bastante alto y repentino y ninguna medida pueda ser tomada para reducirla.

## 2.5. Reacciones deseadas

En la industria química la mayoría de las reacciones son llevadas a cabo en operaciones discontinuas. Esto debido principalmente a que en reactores discontinuos se tiene una gran flexibilidad y se pueden adaptar a la producción de pequeñas cantidades de productos. Un proceso discontinuo es aquel en el que no existe estado estacionario.

Las condiciones del proceso, composiciones, velocidades de reacción etc. están cambiando con el tiempo. Esto implica un exhaustivo control de las dinámicas del proceso.

Como ejemplo, la velocidad instantánea de liberación de calor o la estabilidad térmica de la mezcla de reacción puede cambiar significativamente con el tiempo. Por esta razón diferentes estrategias de análisis se han establecido para los dos tipos de operaciones discontinuas: *batch* y *semibatch*.

### 2.5.1. Reacciones *batch* / *semibatch*

A continuación se definirán los diferentes modos de carga de un reactor; se describen los diversos procesos utilizados.

### **2.5.1.1. Reacciones *batch***

Por definición, un reactor *batch* ideal es cerrado, no hay adición o remoción de ninguno de los componentes durante el tiempo de reacción. El prototipo de este reactor es la autoclave donde los reactantes son cargados al principio de la operación, luego el reactor es calentado hasta la temperatura de reacción. Después que la reacción es completada, el reactor es enfriado y descargado y está listo para un nuevo ciclo.

Para el propósito de este trabajo se extenderá la definición de *batch* hasta reacciones donde sea permitido que un producto salga del reactor durante la reacción como un producto gaseoso o vapor por medio de destilación. En términos de seguridad de procesos térmicos, la temperatura es el único punto importante y forma de controlar la velocidad de reacción. Como resultado, el sistema de intercambio de calor se convierte en factor importante y su falla puede tener serias consecuencias. Dos estrategias de control pueden ser distinguidas para reacciones *batch*: las reacciones catalizadas y las térmicamente iniciadas.

### **2.5.1.2. Reacciones *semibatch***

Para reacciones muy exotérmicas o por razones de control químico, los reactantes son adicionados (dosificados) por una alimentación controlada durante el proceso, a manera de proveer un control adicional al curso de la reacción. En el caso de una falla en el sistema de enfriamiento o de un incremento de temperatura, la adición puede ser interrumpida, parando la reacción y consecuentemente la producción de calor. Esto es solamente efectivo si la reacción es lo suficientemente rápida comparada con la velocidad de adición de reactante.

Si la reacción es lenta en comparación con la velocidad de dosificación de reactantes, algo de reactante sin reaccionar se acumulará en el reactor. El grado de acumulación es un relevante factor de seguridad de reacciones *semibatch*. En el caso de fallas e incluso si la alimentación es inmediatamente parada, los reactantes acumulados reaccionarán hasta completar el curso de la reacción, provocando un incontrolable aumento de temperatura.

### 2.5.2. El potencial térmico de la reacción deseada, concepto de MTSR

Para predecir si la pérdida de control de una reacción deseada puede accionar una reacción indeseada de descomposición, es necesario saber la temperatura máxima que se puede alcanzar por la síntesis de reacción (MTSR) bajo condiciones adiabáticas. Aquí solamente el calor de la reacción deseada (síntesis) se considera.

Por supuesto, el nivel de temperatura ( $T_{cf}$ ) que se puede alcanzar en caso de fallas de enfriamiento es una función de la temperatura de proceso ( $T_p$ ) del grado de acumulación ( $X_{acc}$ ) y de la subida adiabática total de temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ):

$$T_{cf} = T_p + X_{acc} \cdot \Delta T_{ad} \quad (8)$$

El grado de acumulación es la fracción del calor total de la reacción que todavía no se ha liberado:

$$X_{acc} = \frac{1 - \int_0^t q(t) \cdot dt}{\int_0^\infty q(t) \cdot dt} \quad (9)$$

Puesto que la temperatura de proceso y el grado de acumulación pueden variar durante la reacción, el  $T_{cf}$  depende fuertemente de la estrategia de control de la reacción. La  $T_{cf}$  varía con el tiempo; así, para la predicción del comportamiento de un reactor en caso de que falle el enfriamiento, el conocimiento del instante en el cual es máxima es un dato importante. La evaluación de seguridad del proceso y el diseño de las medidas de seguridad serán basados en el MTSR que corresponde al máximo de  $T_{cf}$ :

$$MTSR = [T_{cf}]_{\max} \quad (10)$$

### 2.5.3. Estrategias para el control del curso de la reacción

Durante el curso de la reacción es necesario aplicar estrategias que permitan su control adecuado.

#### 2.5.3.1. Reacciones *batch* catalíticamente iniciadas

En este tipo de reacción la mezcla se lleva a la temperatura inicial ( $T_{init}$ ) sin el catalizador. La reacción entonces se inicia con la adición del catalizador. En la mayoría de los casos, la temperatura es mantenida constante durante la reacción, pero puede también aumentar con el calor de la reacción. Este tipo de proceso se encuentra a menudo en reacciones de polimerización.

El potencial térmico está en su máximo al principio de la reacción cuando todavía no ha ocurrido conversión, y disminuye mientras que los reactivos se transforman. El MTSR es dado por:

$$MTSR = T_{init} + \Delta T_{ad} \quad (11)$$

Por lo considerado anteriormente, se concluye que el conocimiento de la subida adiabática de temperatura es suficiente para calcular el MTSR.

### 2.5.3.2. Reacciones *batch* térmicamente iniciadas

En este tipo de reacción los reactivos se mezclan a una baja temperatura donde generalmente la velocidad de reacción también es baja y la reacción se inicia calentando la mezcla a una temperatura donde la reacción será completada a un tiempo razonable o por autocalentamiento a una temperatura más alta. Aquí el sistema de control de temperatura puede pasar a través de diversas etapas: calentamiento, adiabático y enfriamiento.

El control de la reacción bajo condiciones de funcionamiento normales puede ser difícil; tales procesos son paraméricamente sensibles; es decir, las variaciones pequeñas en las condiciones de proceso pueden afectar grandemente la temperatura máxima alcanzada por la masa de reacción.

En reacciones *batch* no isotérmicas, el grado de acumulación es una función de la conversión térmica (X):

$$X_{acc} = 1-X \quad (12)$$

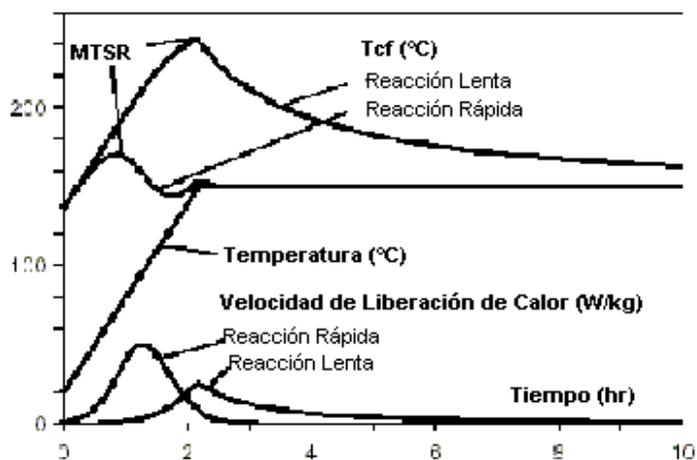
Por lo tanto  $T_{cf}$  es una función del tiempo:

$$T_{cf} = T_p(t) + [1- X(t)] \cdot \Delta T_{ad} \quad (13)$$

Con  $X(t)$  = conversión térmica

Dependiendo de la velocidad de calentamiento y de reacción, la curva de  $T_{cf}$  puede o no pasar por un máximo (figura 11). Para las reacciones lentas, la temperatura puede alcanzar un valor alto antes que se lleve a cabo una apreciable conversión; es decir, la MTSR es más alta que la temperatura de proceso final. Para las reacciones rápidas, la conversión puede ser terminada sobre todo cuando se alcanza la temperatura máxima de proceso: en este caso la MTSR corresponde a un valor cercano a la temperatura máxima de proceso.

Figura 9. MTSR para reacciones *batch* térmicamente iniciadas



Fuente: BROGLI, Folker. *VI Conferencia internacional de análisis térmicos*. p. 553.

La MTSR puede ser determinada experimentalmente midiendo la conversión térmica en función del tiempo, mientras que se corre la reacción bajo condiciones normales. Estos experimentos se pueden realizar con ECD. Las curvas de  $T_{cf}$  se pueden obtener en la evaluación del termograma, usando la ecuación 13.

### 2.5.3.3. Reacciones *semibatch*

En operaciones *semibatch* el grado de acumulación de reactivo es determinado por el reactivo con la concentración más baja. Así el conocimiento de la conversión térmica no es suficiente por sí mismo.

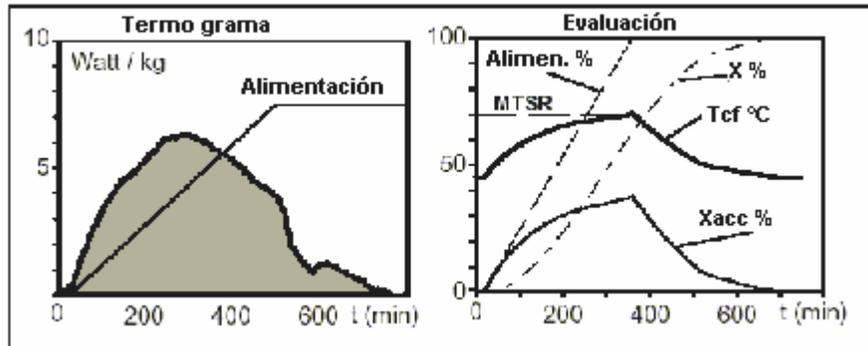
La velocidad de alimentación del reactivo dosificado que afecta el grado de acumulación debe también ser conocido. Sin embargo para las reacciones simples es fácil determinar directamente el grado de acumulación por un balance de material del reactivo agregado.

Para las reacciones elementales bimoleculares, el máximo de acumulación se alcanza en el instante en que la cantidad estequiométrica del reactivo se ha agregado. La cantidad alimentada de reactivo en el reactor, menos la fracción convertida obtenida de la curva experimental de conversión, da el grado de acumulación en función de tiempo. Luego, es fácil determinar el máximo de acumulación  $X_{acc,max}$  y el MTSR se obtiene con la siguiente fórmula:

$$MTSR = T_p + X_{acc,max} \cdot \Delta T_{ad} \frac{M_{Rf}}{M_{R,max}} \quad (14)$$

La corrección  $M_{Rf} / M_{R,max}$  considera la variación de la masa de reacción debido a la adición. La figura 12 muestra un ejemplo de reacción *semibatch* donde el 150 % de la estequiometría de un reactivo fue agregado durante 9 horas (540 minutos). Así el máximo de acumulación (35 %) fue alcanzado después de 6 horas. La curva de  $T_{cf}$  se obtiene de la ecuación (13).

Figura 10. **Velocidad de liberación de calor, acumulación y MTSR en semibatch**



Fuente: REGENASS, Werner. *VI Conferencia internacional de análisis térmicos*. p. 562.

Puesto que la acumulación es determinada por un balance entre la velocidad de alimentación y la velocidad de reacción (agotamiento el reactivo), puede ser influenciada usando diversas velocidades de alimentación o diversas temperaturas. Esto permite la posibilidad de optimizar las condiciones del proceso.

### **3. DISEÑO METODOLÓGICO**

#### **3.1. Localización**

La parte experimental se llevó a cabo en Guadalajara, México, en la siguiente dependencia: Laboratorio de Innovación y Tecnología de Huntsman Textile Effects S.A. de C.V. En este lugar se llevó a cabo la reacción a escala del producto y el análisis térmico del mismo a través del escaneo calorimétrico diferencial (ECD), para su posterior interpretación y discusión de resultados.

#### **3.2. Recursos humanos**

- Investigador: Br. Italo Fernando Castañeda Álvarez
- Colaboración: *staff* del laboratorio

#### **3.3. Diseño experimental**

La calorimetría de exploración diferenciada es un método de análisis térmico usando muestras pequeñas de algunos miligramos (análisis microtérmico). El aparato consiste en un horno con temperatura controlada, en el cual se colocan dos crisoles: el que contiene la muestra y un segundo crisol de referencia o blanco (vacío o conteniendo una sustancia inerte). La diferencia en temperatura entre los dos crisoles se mide en función del tiempo (método diferenciado) y se puede calibrar en unidades de velocidad de liberación de calor. Lo que se mide al final es la diferencia de temperatura entre el crisol blanco y el que contiene la muestra.

Esta técnica es particularmente útil para determinar la velocidad de liberación de calor del proceso bajo condiciones normales, es decir sin fallas de enfriamiento. El grado de acumulación de reactantes como función del tiempo puede también ser determinado de esta manera.

Para procesos *semibatch*, muestras de la mezcla de reacción tomadas a diferentes momentos pueden ser analizadas por ECD.

Puesto que un experimento de ECD utiliza solamente miligramos de una sustancia, es posible investigar procesos muy exotérmicos bajo condiciones extremas sin ningún riesgo. Además, la duración de un experimento en modo de exploración es normalmente de pocas horas. Esto hace de la técnica de ECD un método de gran alcance y de mucho fundamento. Comparando el termograma obtenido con mezclas que representan la desviación con la de una muestra "normal", demuestra la influencia de la desviación en la estabilidad térmica de la mezcla. Dos puntos tienen que ser examinados:

- La energía de descomposición, que puede ser afectada dramáticamente por desviaciones en el proceso.
- La posición del pico de descomposición es un indicador de la estabilidad térmica: un cambio hacia bajas temperaturas indica una estabilidad térmica reducida de la mezcla de reacción, resultado de la desviación.

La técnica ECD es de gran utilidad para analizar los efectos de desviaciones en las condiciones del proceso, por ejemplo:

- Efectos catalíticos de impurezas: cantidades pequeñas de impurezas como peróxidos, moho, materiales de construcción de equipo, etc. pueden

catalizar reacciones de descomposición. Una manera fácil de estudiar este tipo de pregunta es contaminar una muestra de la mezcla de reacción con las impurezas, antes de realizar un experimento de ECD.

- Efecto de solventes: como con la reacción deseada, la velocidad de descomposición puede ser influenciada por solventes.
- Efecto de errores de carga: en el análisis de riesgos de reacciones *batch* una pregunta importante es la influencia de errores de carga; es decir, cantidades equivocadas, inversión de la secuencia de adición, materiales equivocados, etc.

Las razones de esta opción son las siguientes: es un método microcalorimétrico que es más seguro al manejar sistemas de alta energía, es cuantitativo y a excepción de otros, ninguna corrección de las curvas medidas es necesaria como en métodos casi adiabáticos.

### **3.3.1. Importancia de los crisoles**

Cuando una muestra contiene sustancias volátiles como un solvente, se evaporará por lo menos parcialmente cuando está calentado sobre su punto de ebullición. Esto tiene dos consecuencias en los resultados de lo medido:

- Debido al cambio en la composición, la identidad de la muestra se pierde durante el experimento.
- Puesto que la evaporación es un proceso endotérmico, un proceso exotérmico como una reacción o una descomposición que ocurre en el

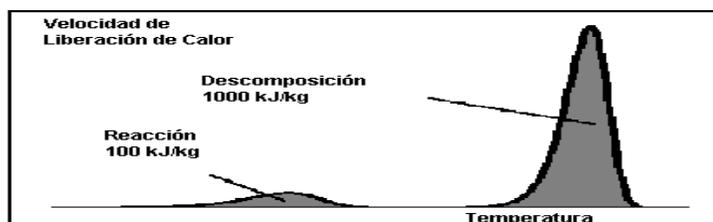
mismo rango de temperaturas, puede ser ocultado. El termograma que resulta no demuestra ninguna señal exotérmica.

Estos problemas pueden ser evitados usando crisoles cerrados resistentes a la presión. La experiencia ha demostrado que los crisoles de acero con recubrimiento de oro de un volumen interno de cerca de 40 microlitros y resistentes a una presión de 200 bar, son los recomendados para estudios de este tipo.

### 3.4. Uso de escaneo calorimétrico diferencial (ECD) para la investigación: análisis de la severidad

Las energías de reacción y de descomposición pueden ser medidas mezclando los reactivos en el crisol a una baja temperatura y analizando la muestra en el modo de exploración. El termograma es como una huella digital de las energías potenciales de la mezcla de reacción. De las energías de reacción y de descomposición es posible calcular las subidas adiabáticas correspondientes de la temperatura usada para determinar la severidad de un posible incidente. Este tipo de experimento se utilizará para la investigación y servirá de ayuda para identificar muestras potencialmente críticas.

Figura 11. Termograma ECD



Fuente: REGENASS, Werner. *VI Conferencia internacional de análisis térmicos*. p. 564.

En el caso donde la energía es baja, es decir cuando la subida adiabática de temperatura está por debajo de 50 K y el punto de ebullición no pueden ser sobrepasado, la severidad se puede considerar baja y no hay necesidad de determinar la probabilidad. La muestra se puede considerar térmicamente estable.

En los casos donde  $\Delta T_{ad}$  es mayor de 50 K o si el punto de ebullición puede ser alcanzado, la severidad es media o alta y la probabilidad, es decir la dinámica de una emergencia, debe también ser determinada.

### **3.5. Equipo y reactivos**

- Calorímetro diferencial Mettler Toledo, modelo DSC822, con una resolución de señal más pequeña que 0,04  $\mu W$ . Con un convertidor análogo/digital de transferencia de información de 24 bits que permite medir más de 16 millones de puntos.
- Crisoles de acero-oro de 40 microlitros
- Balanza analítica de 0,001 mg de precisión Mettler Toledo
- Dietilentriamina
- Ácido esteárico
- Software STAR del calorímetro mencionado
- Cristalería de laboratorio

### 3.6. Procedimiento de experimentación

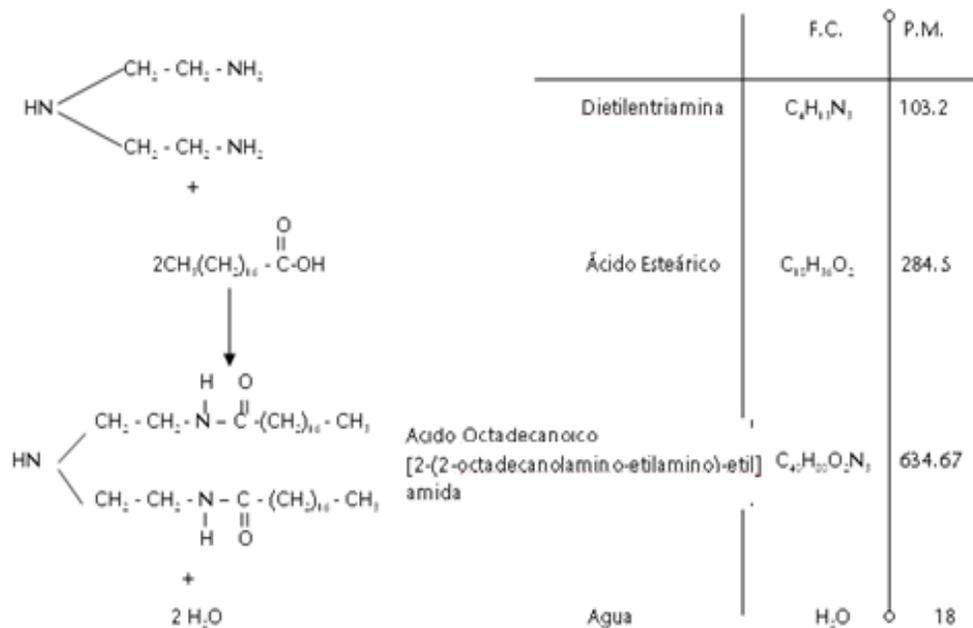
Este se basará en el siguiente balance molar de reacción:

Tabla II. Balance molar de la reacción

Compuesto	Peso molecular	Moles en reacción	mg a pesar
Dietilentriamina	103,2	1,21	1,25
Acido esteárico	284,5	2,39	6,80

Fuente: elaboración propia.

Figura 12. Esquema de reacción



Fuente: elaboración propia.

El procedimiento se basa en los pasos siguientes:

- Verificar la posición del sensor del calorímetro que se encuentra exactamente en el centro del área de medición.
- Desarrollar un experimento sin crisoles para precondicionar el calorímetro.
- Revisar que las entradas de aire del aparato se encuentren libres de tierra y que permitan el correcto enfriamiento.
- Pesar en el crisol de muestra las cantidades de dietilentriamina y ácido esteárico, ya identificadas.
- Iniciar el software STAR del calorímetro DSC822; el módulo solicita el programa que se va a utilizar; escoger “Dinámico”.
- Colocar el crisol de referencia al lado derecho del que contiene la muestra dentro de la cámara de análisis.
- Cerrar el calorímetro y seleccionar el inicio del programa de análisis en el módulo de control.
- Iniciar la medición dinámica de la muestra en un rango de temperatura de 0 °C a 400 °C a un ritmo de calentamiento de 4 °C/min. El análisis tomará alrededor de una hora y media.
- Sacar los crisoles y repetir 2 veces más el procedimiento.

- El software STAR tomará las mediciones en este rango de tiempo y lo transformará en un termograma gráfico para su futuro tratamiento estadístico.

### **3.7. Tratamiento estadístico**

Se desarrollarán 3 pruebas de escaneo calorimétrico diferencial a la reacción arriba descrita, de acuerdo con el procedimiento establecido para la parte experimental.

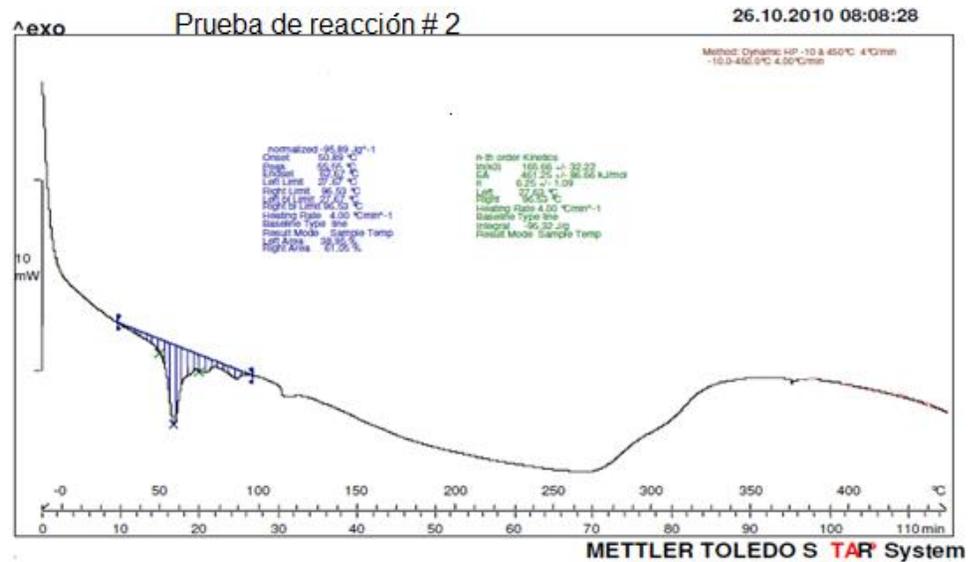
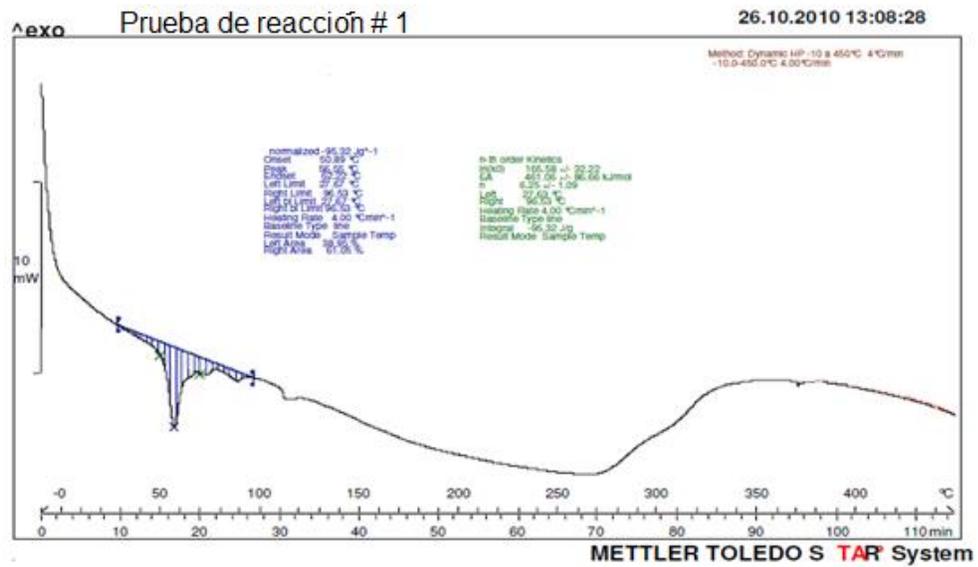
Debido a que el método experimental consiste en comparar cambios de temperatura contra el tiempo de dos crisoles de igual constitución química y física, en donde uno sirve de referencia o “blanco” y el otro contiene la masa de reacción para dar confiabilidad a los datos obtenidos; se realizará un estudio de varianzas de los valores de tiempo y temperatura a obtener.

De esta forma el análisis de varianza servirá para comparar si los valores de los de datos de las 3 muestras son significativamente distintos o no, y confirmar que los valores obtenidos son los correctos y seguros para el análisis de riesgos que se pretende realizar posteriormente.

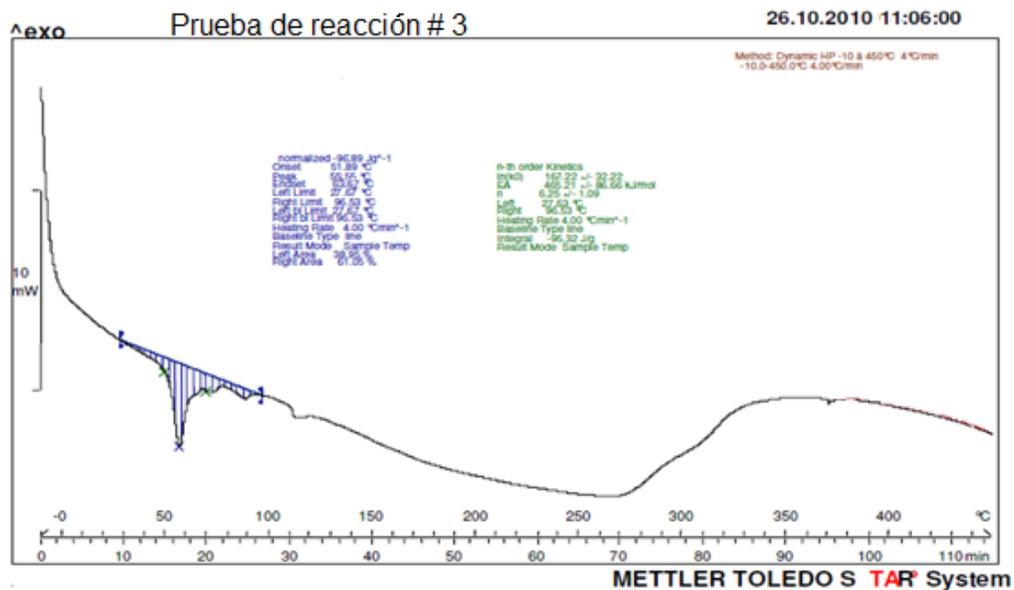
El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos que se van a comparar. Típicamente, el análisis de varianza se utiliza para asociar una probabilidad a la conclusión de que los valores de un grupo de puntuaciones son diferentes o idénticos a los de otro grupo de puntuaciones.

## 4. RESULTADOS

Figura 13. Termogramas de las 3 pruebas de reacción



Continuación de la figura 13.



Fuente: elaboración propia.

Tabla III. Resumen de temperaturas, energía de reacción y análisis estadístico

Prueba	Energía normalizada ( KJ/Kmol )	Onset ( °C )	Pico ( °C )	Temperatura final ( °C )
1	95,32	50,89	56,55	62,22
2	95,89	50,89	55,55	62,67
3	96,89	51,89	55,65	63,67
<b>Media</b>	<b>96,03</b>	<b>51,22</b>	<b>55,92</b>	<b>62,85</b>
<b>DSTD</b>	<b>0,649</b>	<b>0,471</b>	<b>0,450</b>	<b>0,606</b>
<b>VAR</b>	<b>0,632</b>	<b>0,333</b>	<b>0,303</b>	<b>0,551</b>

Fuente: elaboración propia.

#### 4.1. Resultados en formas térmicas

En la siguiente tabla se encuentra procesada toda la información respecto de las reacciones.

Tabla IV. Datos térmicos de la reacción

Datos térmicos de la reacción Datos básicos para análisis de riesgos		Forma a Rev.: 00
Descripción de la reacción: Condensación		
Potencial (Calor de reacción y formación de gases)		
Calor de reacción $Q_R =$ 96.03 kJ/kg	Capacidad calorífica $C_p =$ 2 kJ/kg/K	Incremento adiabático de T (relación $Q_R / C_p$ ) $\Delta T_{ad} =$ 48 °C
Máxima temperatura teórica en caso de ocurrir condiciones adiabáticas:		°C
Origen de los datos: promedios de termogramas		
Consecuencias de la reacción adiabática permisible: (Marcar los cuadros apropiados)		
<input checked="" type="checkbox"/> Incremento de temperatura sin daño	<input type="checkbox"/> Ebullición ( $T_e =$ °C)	<input type="checkbox"/> Liberación de gas
<input type="checkbox"/> Incremento de temperatura crítico	<input type="checkbox"/> Descomposición	<input type="checkbox"/> Aumento de presión
<input type="checkbox"/> Otra:		
Control de la reacción:		
<input type="checkbox"/> Reacción por cargas iniciadas catalíticamente (sin adición durante la reacción)		
<input checked="" type="checkbox"/> Reacción por cargas iniciadas térmicamente (sin adición durante la reacción)		
<input type="checkbox"/> Reacción por semi-cargas (con adición de por lo menos un reactante)		
Adición controlada por (válvula, bomba, orificio, diafragma, etc...):		
<b>Acumulación de reactantes:</b> para reacción por semi-cargas, en caso de falla de entriamiento, el reactante acumulado causará un incremento de temperatura controlable. Los datos corresponden a la velocidad de adición definida en el proceso.		
La acumulación máxima ocurre en el tiempo de adición		h
Acumulación en % de reactante dosificado		%
La acumulación corresponde a una energía de		kJ/kg*
Incremento adiabático de temperatura debido a la acumulación		°C
Origen de los datos		
(*) Por kg de masa de Reacción en el punto de acumulación máximo		
Temperatura máxima de la reacción de síntesis (Temperatura máxima que puede alcanzarse en caso de que las condiciones adiabáticas ocurran si sólo la reacción principal es considerada)		<b>TMRS=</b> 55.92 °C Comenzando a 51.22 °C
Consecuencias (Marcar los cuadros apropiados tomando en cuenta el control mediante adición)		
<input checked="" type="checkbox"/> Consecuencia no crítica	<input type="checkbox"/> Ebullición	<input type="checkbox"/> Desarrollo de Gas
<input type="checkbox"/> Descomposición	<input type="checkbox"/> Otra	<input type="checkbox"/> Aumento de Presión

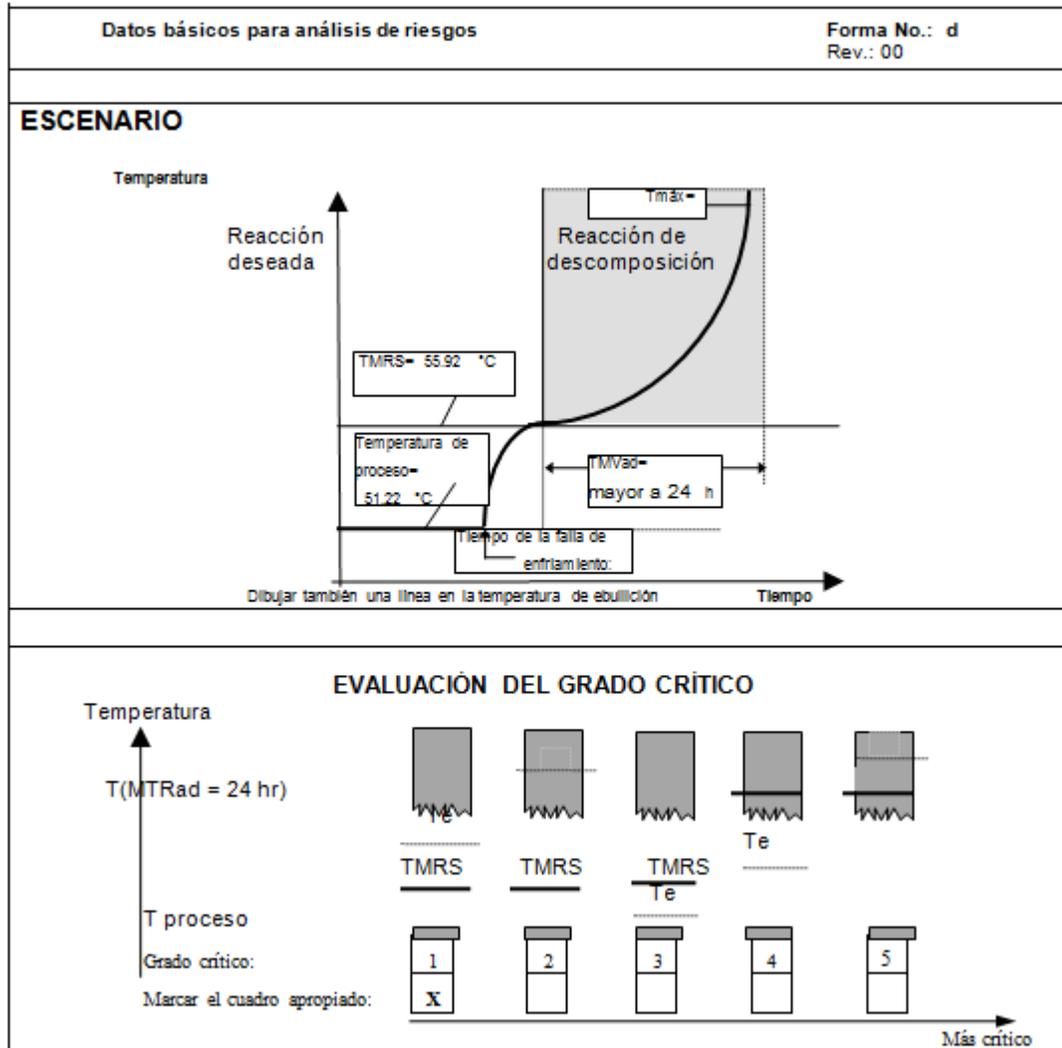
Continuación de la tabla IV.

Datos básicos para análisis de riesgos	Forma No.: b Rev.: 00
<p><b>REACCIONES SECUNDARIAS Y PARALELAS CONOCIDAS</b>            (Subproductos, condiciones favorables para su formación, consecuencias. Información sobre subproductos particularmente tóxicos, productos de descomposición, productos de combustión).</p> <p>Ninguna reacción secundaria o paralela se produce. El subproducto es agua.</p>	
<p><b>PUNTOS DE EBULLICIÓN Y SOLIDIFICACIÓN EN EL CURSO DEL PROCESO</b>            (Diferentes pasos del proceso; cuándo y dónde pueden ser alcanzados o excedidos los puntos de ebullición o solidificación)</p> <p>Enfriamiento: se forma costra en las paredes del reactor si la masa de reacción se enfría por debajo de 50 °C, creando un asilamiento en caso se requiera enfriar la masa de reacción.            Descarga: si se descarga a una temperatura inferior de 50 °C el producto se solidifica y puede ocurrir trabamiento del agitador.</p>	
<p><b>SEPARACIÓN DE FASES:</b>            (¿Es la masa de reacción homogénea o heterogénea?) ¿Se puede influir la velocidad de la reacción por medio del mezclado de la masa?</p> <p>No hay separación de fases en todo el proceso de producción.</p>	
<p><b>ACUMULACIÓN DE CALOR</b>            (Fases del proceso en las que se presenta una reacción lenta de descomposición y puede ocurrir periodos largos bajo condiciones de acumulación de calor; fases del proceso en las cuales el curso del proceso no debe ser interrumpido. En ciertos casos también almacenamiento de intermedios, productos finales, materiales de desecho a temperaturas ambiente o elevadas).</p>	

Continuación de la tabla IV.

Estabilidad térmica Datos básicos para análisis de riesgos		Forma No.: c Rev.: 00	
<b>DATOS CARACTERÍSTICOS DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN</b>			
Descripción:		Condensación Rel. Mol (1:2)	
<b>Severidad:</b>			
Energía potencial de las reacciones de descomposición:		kJ/kg	Onset 51.22°C
Capacidad calorífica de la masa de reacción	96.03	kJ/(kg °K)	
Incremento adiabático de temperatura	55.92	°C	
Punto de ebullición de la masa de reacción (si es relevante)		°C	
Generación de gas		m <sup>3</sup> /lote	
Producto de descomposición conocidos:			
Origen de los datos::			
Evaluación de la gravedad:	<input checked="" type="checkbox"/> Baja	<input type="checkbox"/> Media	<input type="checkbox"/> Alta
<b>Probabilidad:</b>			
La descomposición no es crítica abajo de (MTVad > 24 h):		°C	
La descomposición se hace crítica arriba de (MTVad < 8 h):		°C	
Temperatura máxima de la reacción de síntesis (TMRS):		55.92 °C	
(Esta es la máxima temperatura que puede alcanzarse después de perder el control de la reacción deseada.)			
MTR <sub>ad</sub> a TMRS		infinitas H	
Carácter autocatalítico:	<input checked="" type="checkbox"/> No	<input type="checkbox"/> Si	
Evaluación de la probabilidad:	<input checked="" type="checkbox"/> Baja	<input type="checkbox"/> Media	<input type="checkbox"/> Alta
<b>COMPORTAMIENTO EN LA TEMPERATURA DE EBULLICIÓN</b>			
Naturaleza del solvente que ebulle:	Calor de evaporación: ( $\Delta H_v$ )	kJ/kg	
Cantidad de solvente evaporable (solvente):		kg	
Velocidad de generación de calor a te.:	W/kg velocidad de ebullición:	kg solvente/h	
<b>CONSECUENCIAS</b> (ejem. explosión térmica, generación de gas, aumento de presión, presiones de vapor, etc.)			
<input checked="" type="checkbox"/> Consecuencia no crítica	<input type="checkbox"/> Ebullición	<input type="checkbox"/> Desarrollo de gas	
<input type="checkbox"/> Descomposición	<input type="checkbox"/> Otra	<input type="checkbox"/> Aumento de presión	

Continuación de la tabla IV.



Fuente: elaboración propia.

## 5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Como resultado de la reacción de condensación entre dietilentiamina y ácido esteárico, se obtiene, de acuerdo con las pruebas del escaneo diferencial repetido en tres oportunidades, un calor de reacción de 96,03 KJ/Kmol. Una temperatura de reacción Onset de 51,22 °C con un pico de 55,92 °C como máxima temperatura de reacción (Ver termogramas de reacción, figura 13).

Estadísticamente, de acuerdo con los valores obtenidos de desviación estándar y de varianza de cada uno de los parámetros representativos para el análisis de riesgos, objetivo de este trabajo, se pudo verificar que no existen diferencias significativas entre la media de las pruebas corridas; por lo que para el desarrollo de la investigación, los experimentos se pueden considerar como correctos y seguros.

### 5.1. Forma a, datos térmicos de la reacción

A partir de los resultados obtenidos es posible decir que la reacción, estudio de este trabajo, es una reacción exotérmica que tiene un potencial de energía de 96,03 KJ/Kmol. Que presenta una subida de temperatura adiabática de 48 °K (ecuación 4), por lo que de acuerdo con las curvas adiabáticas presentadas en la figura 4, la energía que libera es muy baja y la subida de temperatura por la reacción es lenta. Por lo cual la reacción estudio no presenta un riesgo alto si se presentara alguna pérdida de control de la misma, teniendo un incremento de temperatura sin daño.

De acuerdo con estos resultados, los controles dinámicos de la reacción permiten que esta reacción sea posible realizarse a escala industrial, en forma de *batch* o reacción por cargas iniciadas térmicamente, sin adición durante la reacción; si la temperatura máxima de reacción es de 55,92 °C, no hay riesgo de evolución de vapores, debido a que los reactantes poseen un punto de ebullición superior a 100 °C; tampoco hay acumulación de reactantes, ya que la reacción no es por semicargas.

Con estos valores se puede considerar que la reacción no presenta consecuencias críticas para el proceso de producción, y no se percibe algún escenario peligroso con un reactor adecuado con un diseño mínimo de enfriamiento.

## **5.2. Forma b, reacciones secundarias**

La reacción estudio de esta investigación solo presenta agua como subproducto, lo cual no tiene ninguna consecuencia grave, ya que no provoca alguna reacción secundaria de descomposición o producto de combustión. La masa de reacción es sólida a temperatura ambiente y no presenta separación de fases, por lo que al enfriar la masa final para descargar no debe realizarse por debajo de 50 °C, pues podría ocurrir trabamiento del agitador del reactor.

No hay acumulación de calor ya que se requiere calentamiento para activar la reacción a 51,22 °C y se puede interrumpir la reacción suspendiendo el calentamiento antes de llegar a esta temperatura.

### **5.3. Forma c, estabilidad térmica**

La severidad se determina en términos de los aumentos adiabáticos de la temperatura y para la reacción de estudio se le puede catalogar como una severidad o gravedad baja, ya que el cambio de temperatura adiabática es menor a 50 °K. La probabilidad se determina solamente si la severidad es alta o media y se utiliza el tiempo a la máxima velocidad de liberación de calor en condiciones adiabáticas TMVad, utilizando la ecuación 7, en la cual se anotan los datos de los termogramas de estudio.

Para la reacción de condensación entre ácido esteárico y dietilentriamina, la probabilidad de la ocurrencia de un incidente, o en el caso de la seguridad de un proceso térmico de la ocurrencia de una reacción peligrosa, es muy baja o superior a 24 horas, como un orden de magnitud de la probabilidad.

Este factor de probabilidad tiene que considerar la tecnología utilizada, el equipo de la planta, el grado de automatización, el grado de instrucción de los operadores, etc.

### **5.4. Forma d, escenario de falla de enfriamiento**

El análisis de la seguridad de un proceso térmico se puede resumir gráficamente; donde el gráfico superior presenta de forma resumida la temperatura de inicio del proceso, la cual es de 51,22 °C, con una máxima temperatura de reacción de 55,92 °C; de acuerdo con el análisis de las formas anteriores, también se concluye que el tiempo de acción para corregir cualquier desviación que se tiene ante cualquier falla de operación, no solamente de enfriamiento, es superior a 24 horas.

Así, con esta información, en el gráfico inferior de la forma se puede decidir que el escenario de la reacción objeto de esta investigación tiene un grado crítico No. 1; lo cual representa que aun después de la pérdida de control de la síntesis de reacción, por cualquier motivo, el punto de ebullición no puede ser alcanzado y la reacción de descomposición no puede ser accionada. Solamente si la masa de reacción se mantiene durante mucho tiempo bajo condiciones de acumulación de calor, podría ser alcanzado el punto de ebullición. El proceso es térmicamente seguro.

## CONCLUSIONES

1. De acuerdo con los datos cinéticos y térmicos obtenidos a través del escaneo diferencial en la reacción de dietilentriamina con ácido esteárico, puede asegurarse que dicha síntesis es térmicamente segura, pues experimentalmente se comprobó que el escenario de pérdida de control o el alcance del punto de ebullición de la masa de reacción es poco probable que sean accionados.
2. La reacción de condensación es de una severidad o gravedad baja, debido a que el incremento de temperatura adiabática es menor a 50 °K; de igual forma la probabilidad de que un incidente ocurra es baja, ya que el tiempo para que ocurra el incremento de temperatura adiabática es superior a 24 horas.
3. Los escenarios de descomposición constituyen un instrumento muy eficaz para la comunicación entre especialistas de seguridad y los químicos de producción o de desarrollo en el diseño de equipo y procedimientos de producción. Si estos métodos se utilizan en etapas tempranas de desarrollo de nuevos procesos, entonces las posibilidades de obtener un proceso verdaderamente optimizado están en el máximo y es posible reducir el riesgo de dañar a personas, comunidades, medio ambiente y propiedad privada.



## RECOMENDACIONES

1. Según lo demostrado, la calorimetría es una herramienta de gran alcance para investigar la seguridad térmica de reacciones químicas. La técnica experimental tiene que conformarse con ciertas reglas, no obstante, para determinar los riesgos ligados a las reacciones de descomposición, por sí sola no es suficiente; debe ser complementada con un buen diseño de equipo, sistemas de mantenimiento, mejora continua de procesos y desarrollo constante del personal en el manejo de la higiene y seguridad industrial.
2. Las plantas y maquinarias deben mantenerse en condiciones adecuadas; así los sistemas de seguridad industrial están garantizados. Todas las instalaciones relevantes del sitio de producción deben estar sujetas a mantenimientos preventivos. Deben aplicarse procedimientos que aseguren un trabajo o reparación segura, incluyendo manejo de trabajo en altas temperaturas, fugas de tuberías, espacios confinados, etc.
3. Todo cambio puede convertirse en la causa raíz de cualquier incidente o accidente, si sus implicaciones y consecuencias no son revisadas y analizadas detenidamente. La adecuada administración del manejo del cambio puede prevenir consecuencias negativas. Los cambios deben ser notificados a la organización, personal de planta y equipo; así también a los departamentos de control de proceso, control de calidad de materias primas y equipo técnico. Los resultados y consecuencias, y las razones de decisiones tomadas, deben estar documentadas.

4. El personal de los diferentes departamentos de la empresa, deberá ser instruido y capacitado sobre los cambios propuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. AMEMI. *Determinación de la energía de activación*. [en línea] <[www.amemi.org/.112\\_Determinación\\_de\\_la\\_energía\\_de\\_activación.pdf](http://www.amemi.org/.112_Determinación_de_la_energía_de_activación.pdf)>. [Consulta: mayo de 2011].
2. BARTKNECHT W.; ZWAHLEN G. *Fundamentos y aplicaciones para la protección contra explosiones*. Informe inédito. Springer Verlag Berlín. 1993. 245 p.
3. BERMEJO, B. *Análisis cuantitativo*. [en línea]. <<http://www.uiah.fi/projects/metodi/280.html>>. [Consulta: febrero de 2011].
4. BROGLI, F., GYGAX, R.; MEYER, M. *Análisis térmico*. En: Actas del 6to. Congreso internacional en análisis térmicos. [S.l.]: [s.n.]. Bayreuth. 1980. 554 p.
5. Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología. *Usos de calorimetría diferencial de barrido*. [en línea]. <<http://elfosscientiae.cigb.edu.cu/PDFs/BA/2001/18/1/BA001801010-016.pdf>> Textbook pdf. [Consulta: 20 de abril de 2009].
6. EIGENMANN, Klaus. *Chimia 30*. Informe inédito. Instituto Suizo de seguridad. 1976. 546 p.

7. \_\_\_\_\_. *Riesgos ocupacionales*. En: Simposio en la prevención de riesgos ocupacionales en la industria química. Frankfurt 21-23 junio 1976, 13 p.
8. GREWER, Thomas. *Ingeniería técnica en riesgos térmicos*. Instituto Suizo de seguridad. 1979. 928-933 p.
9. GYGAX, Ralf. IUPAC. *Seguridad en la industria química*. Blackwell Scientific Publications. 1991. 80 p. ISSN 0-632-03255-3
10. \_\_\_\_\_. *Ingeniería química*. Suiza: Science, 1988. Vol. 43, No. 8. 11 p.
11. HOPPE, Tom. *Uso de la calorimetría de reacción en el diseño de procesos seguros*. Progreso en la ingeniería química. 1992, 70-74 p.
12. Instituto Suizo de Seguridad. *ESCIS Series 8*. Disponible de SUVA CH-6001 Lucerna, 1989. 230 p.
13. \_\_\_\_\_. *Pruebas de seguridad en la industria química*. 4a ed. Capítulos 2 y 4. Lucerna, 1993, 4 p.
14. REGENASS, Werner. OSTERWALDER, Ulbrecht.; BROGLI, Folker. En: Simposio de ingeniería química I. Serie No 87. Berlín, 1990. 6 p.
15. \_\_\_\_\_. *Riesgos térmicos*. En: Actas del 6to. Congreso internacional en análisis térmicos. [S.I.]: [s.n.]. Bayreuth. 1980. 561-566 p.

16. STOESSEL Franz. *Uso de tiempos en la experimentación con calorimetría diferencial*. Volumen 10. Suiza: Elsevier, 1993. 7 p.
17. TOWNSEND David.; TOU Johan. *Aspectos de metodología en la aplicación adiabática de calorimetría en la investigación de seguridad térmica*. Suiza: Elsevier. 1980. 100 p.
18. WIKIPEDIA. *Calorimetría diferencial de barrido*. [en línea]. <[http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa\\_diferencial\\_de\\_barrido](http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido)>. [Consulta: febrero de 2011].
19. WISS Joel.; KILLE Gary; STOESSEL, Franz. *Peligros de reacciones autoaceleradas*. En: 3er. Simposio en la promoción de la seguridad de la industria. Basilea: Sociedad Suiza de la industria química. 1985. 665 p.

