

PELIGROS DE REACCIONES QUÍMICAS Y SUSTANCIAS TÉRMICAMENTE INESTABLES

Una guía estratégica para la
evaluación del riesgo en las
reacciones químicas.







Contenidos

Introducción

- ¿Qué constituye el peligro?
- ¿Cuál es el impacto del escalado y por qué es tan relevante?

El enfoque del ciclo de vida del proceso para la evaluación de riesgos de reacción

Actividades del ciclo de vida del proceso

- Selección de ruta química
- Desarrollo y optimización de procesos
- Producción piloto a escala reducida
- Producción a gran escala

Selección de trayectoria química

- Fondo
- ¿Qué debemos conocer?
- ¿Cómo podemos llevarlo a cabo?
- ¿Qué decisiones se pueden considerar?

Desarrollo y optimización de procedimientos

- Antecedentes
- ¿Qué debemos conocer?
- ¿Cómo podemos llevarlo a cabo?
 - Evaluación de propiedades explosivas
 - Evaluación de la estabilidad térmica
 - Caracterización de la reacción estándar
- Conclusiones: selección de la ruta, desarrollo y optimización del proceso

Producción experimental o a escala reducida

- Antecedentes
- ¿Qué debemos conocer?
- ¿Cómo podemos llevarlo a cabo?
 - Identificación de situaciones de riesgo
 - Identificación de las repercusiones de las situaciones de riesgo
 - Simulación experimental: la aplicación de la calorimetría adiabática en la evaluación de posibles desviaciones del proceso
 - Especificar e implementar protocolos de seguridad
- ¿Qué decisiones pueden tomarse?

Producción a gran escala

¿Qué tan seguro estás y cómo te mantienes así?

Resumen

Apéndice – Descripciones de las evaluaciones

- A.1 Calorimetría diferencial de barrido
- A.2 Prueba de detección de tubo de Carius (10 g)
- A.3 Calorimetría de Tasa Acelerada (ARC)
- A.4 Calorimetría de flujo de calor (calorímetro de reacción Mettler Toledo RC1)
- A.5 Calorimetrías Vent-sizing package (VSP2)
- A.6 Calorimetría adiabática Dewar
- A.7 Calorimetría de microrreacción



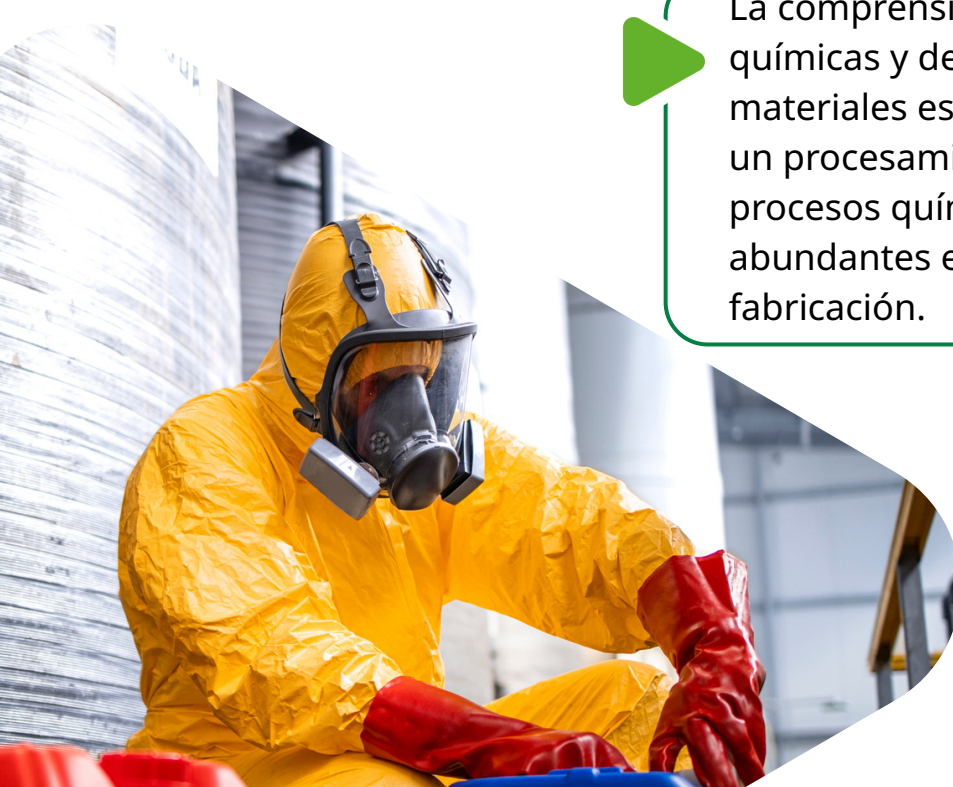
Introducción

Las consecuencias de las reacciones químicas exotérmicas descontroladas pueden ser devastadoras. Las reacciones descontroladas ocurridas en Bhopal y Seveso sirven para poner de relieve la huella duradera que dejan este tipo de sucesos y la mancha indeleble en la reputación de las empresas operadoras implicadas.

Al trabajar con cualquier proceso de fabricación, siempre es necesario establecer los peligros asociados a su operación. Esto es más evidente en cuestiones como los resguardos de las máquinas, los riesgos de tropiezos o suelos resbaladizos, etc., pero también podría existir la posibilidad de que haya materiales inflamables o de que una reacción química se salga de control. Los gases y vapores inflamables son, en la mayoría de los casos, fáciles de identificar, especialmente con materiales como metanol, etanol, propano, butano o hidrógeno. Los polvos combustibles son menos fáciles de identificar y, a menudo, no existe información en la literatura publicada que permita identificar materiales potencialmente peligrosos.

La Guía de DEKRA sobre seguridad de procesos relativa a los riesgos de explosión de polvo y a los sólidos térmicamente inestables (una publicación independiente) ofrece una estrategia para la identificación y evaluación de este tipo de materiales, junto con información sobre ensayos normalizados internacionales, sus usos y limitaciones.

La comprensión de las reacciones químicas y de la reactividad de los materiales es un elemento igualmente crítico para un procesamiento seguro. ¿Se te ocurre algún proceso químico endotérmico? Probablemente no; ¡no hay tantos comunes! Los procesos químicos exotérmicos, en cambio, son mucho más abundantes en los procesos de fabricación. A menudo estas reacciones son inherentes a la transformación que estamos llevando a cabo (p. ej., la conversión de estireno en poliestireno); en otras ocasiones, pueden ser reacciones no intencionadas que no forman parte de nuestro plan de proceso (p. ej., la descomposición de un material por contaminación o por exposición a temperaturas excesivas).



La comprensión de las reacciones químicas y de la reactividad de los materiales es un elemento crítico para un procesamiento seguro, ya que los procesos químicos exotérmicos son abundantes en los procesos de fabricación.



La identificación, evaluación y caracterización tanto de las reacciones exotérmicas previstas como, y más importante aún, de las no previstas, son fundamentales para garantizar un escalado seguro y la operación segura de un proceso químico.

Incidentes como los de Seveso y Bhopal y, más recientemente, los de T2 Laboratories, Concept Sciences y Givaudan Sense Color, sirven como un sombrío recordatorio de las posibles consecuencias de las reacciones descontroladas y las descomposiciones. Para abordar este problema y garantizar condiciones de operación seguras para las empresas que utilizan o producen estos materiales, normativas europeas como la Directiva de Agentes Químicos (CAD, 1998/24/CE), implementada en el Reino Unido a través de las Dangerous Substances and Explosive Atmospheres Regulations (DSEAR, 2002), y la norma 1910.119 de la OSHA de Estados Unidos (gestión de la seguridad de procesos de sustancias químicas altamente peligrosas) ponen de manifiesto la necesidad de obtener datos de seguridad de proceso para completar una evaluación de riesgos obligatoria. El objetivo último de estos estudios es especificar y documentar una base de seguridad detallada para la protección del personal y de la planta frente a las consecuencias de una reacción descontrolada.

Esta guía pretende ofrecer una visión general de la estrategia que debería emplearse para evaluar los peligros de reacción (principalmente asociados a reacciones exotérmicas y/o generadoras de gas) y las sustancias térmicamente inestables en la mayoría de las situaciones previsibles en planta. La guía no aborda directamente otros peligros como la seguridad laboral, la inflamabilidad o cuestiones medioambientales (p. ej., toxicidad y ecotoxicidad).

Idealmente, debería implantarse un programa estratégico de seguridad de reacciones dentro de un programa de gestión de la seguridad de procesos que incorpore todos los demás elementos de mitigación de peligros de

¿Cuál es el peligro?

Al procesar **reacciones químicas exotérmicas** incluidas sustancias y mezclas térmicamente inestables, debe recordarse que el peligro proviene de la generación de PRESIÓN. La presión puede generarse en un recipiente cerrado (o con una ventilación insuficiente) debido a:

- Generación de gas permanente, por ejemplo, generación de nitrógeno, dióxido de carbono, etc., a partir del proceso previsto o de un suceso inesperado.
- Efectos de presión de vapor causados por el calentamiento, que posiblemente se deban a una reacción exotérmica o a una condición de fallo del proceso, elevando así una mezcla por encima de su punto de ebullición.

Estos modos de generación de presión pueden surgir de la reacción prevista, de una reacción secundaria significativa o de una reacción de descomposición secundaria.

La identificación de cómo se produce la generación de presión es de importancia crítica para el dimensionamiento de los venteos, la base de seguridad más común en la industria química, ya que los cálculos de diseño son fundamentalmente diferentes.





¿Cuál es el impacto del escalado y por qué es tan importante?

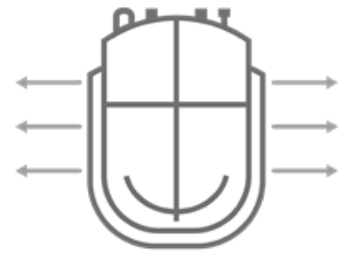
La liberación de energía exotérmica en un recipiente de proceso se distribuye, en equilibrio, entre tres procesos:



1



2



3

1

En primer lugar, y de manera evidente, se consume energía al calentar la **MASA DE REACCIÓN**

2

Para mantener el equilibrio térmico, también se requiere energía para elevar la temperatura del **REACTOR** a un estado de equilibrio

- A medida que se incrementa la escala, la masa del recipiente y, por ende, su capacidad térmica en comparación con la de su contenido disminuyen, lo que resulta en que una mayor proporción del calor generado se retenga en la masa de reacción
- El impacto de este fenómeno puede calcularse matemáticamente a través del factor PHI (coeficiente de inercia térmica). Un factor phi de 1,0 indica que no existe pérdida de calor hacia el recipiente. A medida que se incrementa la escala de producción, este coeficiente tiende a 1.0.

3

Finalmente, una vez que las paredes exteriores del recipiente superan la temperatura ambiente, el calor se disipa a través de las paredes hacia los **ALREDEDORES**

- A medida que el volumen del reactor y su contenido crecen de manera cúbica, el área superficial destinada a la transferencia de calor al entorno incrementa a una tasa relativa inferior, siguiendo una función cuadrática
- La pérdida de calor se reduce considerablemente con el incremento de la escala

En esencia, a medida que se incrementa la escala, disminuye la capacidad de eliminar el exceso de calor a través de la pérdida de calor hacia el recipiente y su entorno, lo que resulta en una proporción significativamente mayor de calor retenido en la masa de reacción. El efecto de estos cambios en la escala se ilustra con un ejemplo sencillo (véase el Recuadro 1).

El efecto de la escala en la inercia térmica (factor phi) y la pérdida de calor atmosférico se puede ilustrar mediante la comparación de dos recipientes metálicos cilíndricos que contienen una mezcla acuosa a 80 °C, ambos situados en un ambiente a 20 °C. Se considera que la pérdida de calor del metal es de $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, las paredes del recipiente tienen un espesor de 5 mm cada una y la densidad del metal es de $7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (capacidad calorífica = $0,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Recipiente de laboratorio (capacidad de 1 litro)

- Se estima que el área superficial es de $0,058 \text{ m}^2$ (relación $V/SA = 0,017$)
- La pérdida de calor se estima en $34,8 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Se estima que la masa del recipiente es de 1,92 kg en comparación con una masa de lote de 1 kg
- El factor phi se calcula en 1,23 (es decir, el 19% del calor se utiliza para calentar el reactor)

Reactor de escala piloto (capacidad de 1000 litros)

- Se estima que la superficie es de $5,8 \text{ m}^2$ (relación $V/SA = 0,17$)
- La pérdida de calor se determina en $3,48 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Se estima que la masa del recipiente es de 178 kg en comparación con una masa de lote de 1.000 kg
- El factor phi se calcula en 1,021 (es decir, el 2% del calor se utiliza para calentar el reactor)

Resumen

- Las pérdidas de calor son diez veces superiores en el recipiente a escala de laboratorio
- Solo un 2% de pérdida de calor en el recipiente de gran escala, en comparación con un 19% de pérdida de calor en el recipiente de pequeña escala
- ¡Los efectos de escala son auténticos y de gran relevancia!

Recuadro 1: Un ejemplo claro del impacto de la escala

Entonces, ¿por qué incluir los efectos de escala en una guía de pruebas? Para que los estudios de laboratorio ofrezcan resultados directamente escalables, las pruebas deben llevarse a cabo de manera que reflejen las pérdidas de calor y el factor phi (inercia térmica) del recipiente a gran escala.

Los sistemas de reactores de laboratorio convencionales son insuficientes para proporcionar estos datos, ya que a menudo exhiben altas pérdidas de calor y un elevado factor phi. Por lo tanto, se necesitan equipos especializados para simular condiciones a gran escala. Algunas de las pruebas descritas en esta guía son pruebas preliminares de detección, que no simulan adecuadamente las

las condiciones a gran escala. En estos casos, los resultados deben interpretarse con márgenes de seguridad apropiados o mediante corrección matemática. Otras pruebas, especialmente las técnicas adiabáticas, están diseñadas para replicar directamente las condiciones de pérdida de calor a gran escala y requieren márgenes de seguridad mínimos al analizar los datos experimentales.

Al analizar cualquier dato relacionado con riesgos térmicos, es esencial comprender la naturaleza de la prueba. Esta guía señala qué datos de prueba pueden emplearse directamente y, para aquellos que no, se sugieren márgenes de seguridad para garantizar una aplicación segura.



El enfoque del ciclo de vida del proceso para la evaluación de riesgos de reacción

La evaluación de riesgos de reacción abarca diversos procedimientos y herramientas de evaluación, tanto experimentales como de otro tipo, que, en última instancia, se complementan para ofrecer una base de seguridad para cualquier proceso químico. Esta "base de seguridad" se refiere al sistema implementado y documentado que se establece para prevenir que un proceso se des controle en condiciones normales y previsible, o para proporcionar soluciones de ingeniería que controlen las consecuencias de un proceso descontrolado. Es evidente que la ausencia de una metodología estratégica en el estudio de un proceso puede resultar en una evaluación incompleta, comprometiendo así la seguridad de la operación. Esta guía ofrece una metodología estratégica para la evaluación, vinculada al ciclo de vida del desarrollo del proceso. Ya sea en la fase de ruta química o en la de producción a escala piloto, es posible consultar la guía e identificar los aspectos que requieren atención.

El guía ofrecerá información sobre:

- ¿Qué tipo de estudios de seguridad deben llevarse a cabo y en qué fase del ciclo de vida del proceso?
- Ofrecer una perspectiva sobre el tipo de decisiones que se pueden adoptar, fundamentándose en los datos recopilados.

Actividades del ciclo vital del proceso

El ciclo de vida del proceso puede considerarse constituido por diversas actividades discretas. Estas son:

Selección de la ruta química

- Una vez identificada la molécula objetivo, los químicos de investigación tienen la responsabilidad de identificar las posibles rutas químicas que podrían emplearse para sintetizarla. Entre los factores que tradicionalmente se consideran se encuentran:
 - la especialización sintética de la empresa (es decir, las químicas ya utilizadas en la organización)
 - el coste de las materias primas
 - la complejidad de la ruta de síntesis
- En esta fase, la ruta seleccionada tendrá peligros inherentes. La seguridad de las distintas opciones de ruta puede evaluarse fácilmente y debería utilizarse como uno de los criterios en la selección final de la ruta. El objetivo debe ser que la ruta elegida sea lo más intrínsecamente segura posible.





Desarrollo y optimización del proceso

- Los químicos de I+D tendrán la responsabilidad de desarrollar y optimizar las rutas químicas seleccionadas. Normalmente, las rutas se optimizan para:
 - Maximizar el rendimiento
 - Maximizar la calidad
 - Maximizar el volumen de producción
 - Minimizar el peligro
- En esta etapa se toman decisiones críticas que afectan a la seguridad del proceso. Por ejemplo, la incorporación de un catalizador podría reducir la temperatura del proceso de 150°C a 50°C, aportando así un elemento de seguridad inherente.
- En esta etapa deberían recopilarse **datos de seguridad** para que la seguridad se convierta en un factor integral del proceso de desarrollo (en lugar de un “añadido” incómodo al final). La recopilación de datos de seguridad de buena calidad a menudo puede señalar áreas en las que se puede mejorar la calidad, el rendimiento o el volumen de producción.
- Es fundamental que los químicos de I+D tengan un sólido conocimiento de los peligros asociados a las reacciones y a la inestabilidad, para que puedan contribuir al desarrollo de procesos seguros; ¡la seguridad no debería considerarse únicamente competencia de los ingenieros químicos! Con los conocimientos suficientes, los químicos pueden contribuir enormemente al desarrollo de procesos intrínsecamente más seguros.
- Al final de esta etapa deben existir datos de seguridad suficientes para definir la base de seguridad de la producción a escala piloto (u otra escala pequeña). Evaluar los peligros sin conocer todos los riesgos del proceso y los límites de estabilidad de los materiales genera incógnitas y retrasos o, peor aún, lleva a suposiciones o a ignorar riesgos de seguridad de reacción.

Producción a escala piloto (pequeña escala)

- Para todos los recipientes/instalaciones de producción (incluidas las plantas piloto) se requiere una evaluación de peligros del proceso para identificar desviaciones previsibles. Deben caracterizarse las consecuencias de cada desviación e implantarse medidas de seguridad que eviten que se produzcan escenarios peligrosos o que impidan que causen daños o pérdidas. Como todas las plantas son diferentes, también lo serán los escenarios capaces de causar daño.
- A esta escala se busca confirmar que el proceso químico es robusto y funciona según lo requerido para proporcionar una calidad, un rendimiento y un volumen de producción adecuados. En esta etapa suelen realizarse ajustes para asegurar un rendimiento óptimo del proceso.
- Debe confirmarse que los requisitos de seguridad, tal y como se especificaron previamente, están funcionando de forma efectiva y eficiente.
- Antes del escalado final es necesario examinar la instalación de producción a gran escala. Tradicionalmente, esto puede implicar un estudio HAZOP u otro ejercicio similar de identificación de peligros. Para todas las desviaciones del proceso previsibles y creíbles debe existir una base de seguridad. Debe realizarse una evaluación de riesgos para demostrar que las consecuencias y/o la frecuencia de los peligros se minimizan hasta un nivel tan bajo como sea razonablemente practicable (ALARP).



Producción a gran escala

- Suponiendo que las etapas previas se hayan llevado a cabo de manera exhaustiva, la producción a gran escala debería desarrollarse sin inconvenientes. No obstante, para aquellos productos que permanecen en el portafolio de la empresa durante un prolongado período, es poco probable que el proceso o la planta se mantengan inalterados (de ahí la necesidad de contar con procedimientos adecuados de control de cambios).
- Cualquier modificación menor en la planta o en el proceso debe ser revisada de manera sistemática para evaluar su impacto en la seguridad del proceso. Es necesario conservar la documentación que respalde estas revisiones.
- A lo largo de todo el ciclo de vida del proceso, la retención y la accesibilidad de la información son esenciales. Debe existir evidencia documentada que demuestre que se han seguido los procedimientos de desarrollo y evaluación de la seguridad. Esto también facilitará la recopilación de datos para evaluar el impacto de cualquier modificación.
- La estrategia general para la evaluación de riesgos de reacción y estabilidad térmica se presenta en la Figura 1. Esta estrategia señala las áreas de evaluación en cada fase del ciclo de vida del proceso. Tanto si se está diseñando un nuevo proceso químico como si se está modificando uno existente, es fundamental seguir y documentar las etapas críticas de la evaluación.
- El resto de esta guía detalla el enfoque de evaluación en cada fase del desarrollo. Se exponen procesos de pensamiento, metodologías y métodos de prueba para ofrecer una base sólida para el desarrollo, escalado y operación exitosos y seguros de procesos químicos. Las descripciones de los métodos de prueba se encuentran en el Apéndice.

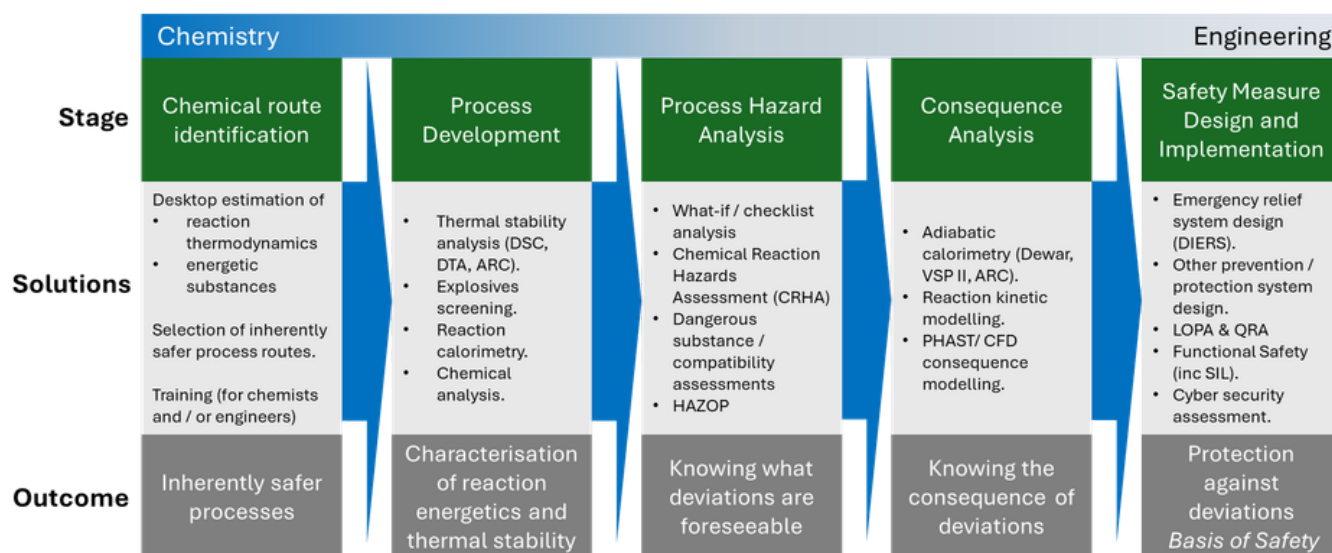


Imagen 1: Estrategia para la evaluación del riesgo de reacción

Selección de trayectoria química

Contexto

En esta fase del ciclo de vida, se comienza desde cero. Se ha identificado una molécula objetivo y el propósito es establecer la ruta sintética más adecuada, considerando un delicado equilibrio entre costes, seguridad, productividad, rendimiento y viabilidad. Aunque la economía será el enfoque principal, es fundamental integrar las decisiones de seguridad en esta etapa.

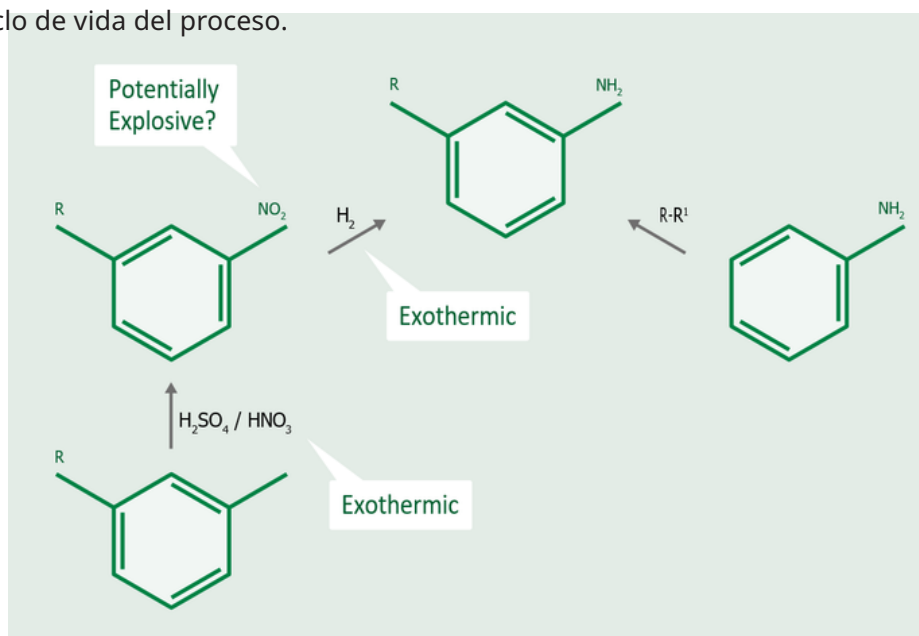
Cualquier decisión que se adopte aquí conlleva consecuencias que se amplifican a medida que se incrementa la escala de producción. Si los riesgos son inherentes a la opción elegida, estos continuarán siendo una carga a lo largo de todo el ciclo de vida del proceso.

¿Qué debemos conocer?

Se debe obtener la siguiente información para facilitar la comparación de diversas opciones de rutas sintéticas.

- Búsqueda bibliográfica sobre las vías y sustancias empleadas.
- Termodinámica anticipada de las reacciones deseadas
- Potencial proyectado de generación continua de gas
- Identificación de cualquier grupo funcional energético (potencialmente explosivo).

Lo óptimo sería procurar reducir la prevalencia de procesos químicos altamente exotérmicos y grupos funcionales energéticos (un ejemplo sencillo se ilustra en el Cuadro 2). Este enfoque reflexivo integra una consideración de seguridad intrínseca en la selección de rutas.



Recuadro 2: Cómo prevenir reacciones y materiales peligrosos: al planificar la producción de una amina aromática sustituida, ¿es factible eludir la nitración y la reducción (ambos procesos altamente exotérmicos que requieren la manipulación y el aislamiento de un grupo nitrofuncional de alta energía)?



¿Cómo podemos llevarlo a cabo?

La termodinámica de las reacciones puede preverse con facilidad. En esencia, la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactivos ofrece una indicación del calor de reacción. Dado que los calores de formación son en gran medida inaccesibles para moléculas complejas, se han desarrollado métodos de predicción para calcular el calor de formación y, por ende, facilitar la estimación del calor de reacción.

El calor de reacción, por sí solo, no constituye un parámetro particularmente útil, ya que este análisis no revela la velocidad de reacción. No obstante, puede transformarse fácilmente en el aumento de temperatura adiabático previsto, es decir, el incremento de temperatura que ocurrirá si la reacción se lleva a cabo sin pérdida de calor, asumiendo que no se inicien reacciones secundarias o colaterales a temperaturas elevadas que puedan agravar dicho incremento. El Recuadro 3 ilustra los métodos empleados y los resultados obtenidos de dicho análisis.



En toda transformación química, ya sea intencionada o accidental, se producen y se rompen enlaces químicos. La variación total de energía en la transformación se conoce como calor de reacción (ΔH_r). Cuando el sistema libera calor (es decir, se calienta), la reacción se clasifica como exotérmica (y el ΔH_r es negativo). En contraste, para los sistemas que absorben calor (es decir, se enfrían), la reacción se considera endotérmica (y el ΔH_r es positivo). En su forma más elemental, el calor de reacción es la diferencia entre los calores de formación (ΔH_f) de los productos y los calores de formación de los reactivos. Por lo tanto, para una reacción donde $A + B \rightarrow 2C + D$, el calor de reacción es:

$$\Delta H_r = (2.\Delta H_{fC} + \Delta H_{fD}) - (\Delta H_{fA} + \Delta H_{fB})$$

Obtener información sobre los calores de formación de nuevos compuestos puede resultar complicado. No hay datos disponibles en la literatura, excepto para materiales comunes, y la evaluación experimental podría no ser práctica ni deseable. Por esta razón, existen programas computacionales que permiten estimar estos valores. Uno de estos programas es CHETAH, desarrollado por la ASTM. Este software permite a los usuarios introducir la estructura de los compuestos y, posteriormente, emplea el método de Benson de contribuciones de grupo para calcular el calor de formación. El programa va un paso más allá y, si se especifican los materiales que actúan como reactivos y productos en una reacción balanceada, utilizará la ecuación mencionada para evaluar el calor de reacción.

El programa CHETAH presenta una serie de inconvenientes, entre los cuales se encuentran:

- > la dificultad para predecir con exactitud los calores de formación de sales (ya sea en solución o en estado sólido)
- > la incapacidad para codificar determinados grupos funcionales
- > la utilización de datos de fase gaseosa únicamente en la predicción del calor de formación (es decir, desestimando el efecto de los calores de vaporización, entre otros)

Por estas razones, no siempre es posible utilizar CHETAH y, cuando se puede, se necesitan márgenes de seguridad significativos para su uso posterior (normalmente, DEKRA Process Safety considera que un +30 % es razonable).



A pesar de estos posibles inconvenientes, CHETAH proporciona una herramienta útil —y rápida— para predecir calores de reacción basándose únicamente en las estructuras químicas.

Los calores de reacción típicos pueden oscilar desde -70 kJ/mol para un proceso ácido/base hasta -500 kJ/mol para una reducción de un grupo nitro. Por sí solo, este dato del calor de reacción no tiene utilidad para el escalado: carece de una perspectiva cinética (es decir, con qué rapidez ocurre la reacción) y también de un contexto adecuado. El calor de reacción puede hacerse más significativo convirtiéndolo en un incremento potencial de temperatura adiabática (ΔT_{Ad} en K). Ignorando reacciones secundarias, cambios mecanísticos y reacciones de descomposición que pueden ocurrir a temperatura elevada, el ΔT_{Ad} indica el aumento de temperatura que puede producirse debido a la reacción prevista.

ΔT_{Ad} puede determinarse a partir del calor de reacción mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_r \cdot n = m \cdot C_p \cdot \Delta T_{Ad}$$

Donde:

ΔH_r = Calor global de reacción (kJ mol⁻¹ del reactivo limitante)

N = Número de moles del reactivo limitante (mol)

m = Masa de toda la mezcla de reacción (kg)

C_p = Capacidad calorífica de la mezcla de reacción (kJ kg⁻¹ K⁻¹)

ΔT_{Ad} = Incremento de temperatura adiabática (K)

Una vez conocido el ΔT_{Ad} , puede determinarse la temperatura máxima adiabática potencial del proceso y, conociendo las características de volatilidad del disolvente/lote, puede estimarse la presión de vapor a esa temperatura para indicar el nivel de peligro del proceso. Las condiciones del proceso pueden modificarse para reducir el riesgo intrínseco: pasar a semibatch, continuo o incluso a flujo pistón, o aumentar la dilución, modificar el punto de ebullición del disolvente, atenuar las condiciones del proceso mediante el uso de catalizadores, etc.

Recuadro 3: Cómo... Predecir el calor de reacción y el incremento de la temperatura adiabática

Además de los peligros que pueden plantear la reacción química prevista y las posibles reacciones secundarias, existe la posibilidad de que uno o más materiales del proceso contengan un grupo funcional intrínsecamente inestable. Estos grupos funcionales aportarán un peligro de inestabilidad al proceso y será necesario identificar las temperaturas máximas permisibles para evitar el inicio de sucesos indeseados. En casos extremos, estos grupos pueden presentar propiedades explosivas. Esto puede tener importantes implicaciones para la manipulación, el procesamiento, el almacenamiento y el transporte.

La identificación temprana de estas sustancias es importante por varias razones:

- Si se identifican con suficiente antelación, puede considerarse cambiar la ruta o los materiales para excluir grupos funcionales altamente energéticos.
- Si no pueden excluirse, deben realizarse estudios de peligros a pequeña escala en una fase temprana para determinar la magnitud del peligro. Esto puede implicar ensayos formales de explosivos. En cualquier caso, pueden especificarse precauciones para la síntesis a pequeña y a gran escala, diseñadas para abordar estos aspectos.



Los grupos funcionales que pueden ser energéticos suelen identificarse con facilidad. El Recuadro 4 presenta una selección de grupos funcionales energéticos habituales.



Nombre/Estructura	Rango de energías de descomposición (kJ/mol)
Alquenos ($R_2C=CR_2$)	50 → 90
Alquinos/acetilenos ($R-C\equiv C-R$)	120 → 170
Epóxidos	70 → 100
Peróxidos e hidroperóxidos, tanto orgánicos como inorgánicos ($R-O-O-R$ / $R-O-O-H$).	230 → 360
Sulfóxidos orgánicos ($R_2S=O$)	40 → 70
Cloruros de sulfonilo orgánico ($R-SO_2Cl$)	50 → 70
Hidrazina ($R-NH-NH-R$)	70 → 90
Diazo/Diazonio ($R-N=N-R$ / $R-N=N^+$)	100 → 180
Azidas ($R-N_3$)	200 → 240
Oxima ($R_2C=NOH$)	110 → 140
N-óxidos ($R_2N:O$)	100 → 130
Nitroso ($R_2C-N=O$)	150 → 290
Isocianato ($R-N=C=O$)	50 → 75
Nitro (R_3C-NO_2)	310 → 360
N-nitro (R_2N-NO_2)	400 → 430
Nitratos de acilo ($-O-NO_2$)	400 → 480

Recuadro 4: Cómo... Identificar grupos funcionales de energía

En la tabla anterior se presenta una selección de los grupos funcionales más comunes, así como algunos menos frecuentes. También se indica el rango típico de energías de descomposición asociadas a cada grupo funcional. El efecto del grupo energético en una molécula está determinado por su tamaño. En compuestos de alto peso molecular, la presencia de un único grupo funcional energético es poco probable que represente un riesgo significativo. Por lo tanto, es más ventajoso expresar la energía de descomposición de una sustancia en $J \cdot g^{-1}$ en lugar de $kJ \cdot mol^{-1}$. Aunque es factible identificar grupos funcionales energéticos, rara vez se puede predecir la temperatura a la que puede iniciarse dicha actividad (temperatura de inicio). El tema de las sustancias térmicamente inestables se examina con mayor profundidad más adelante en esta guía.

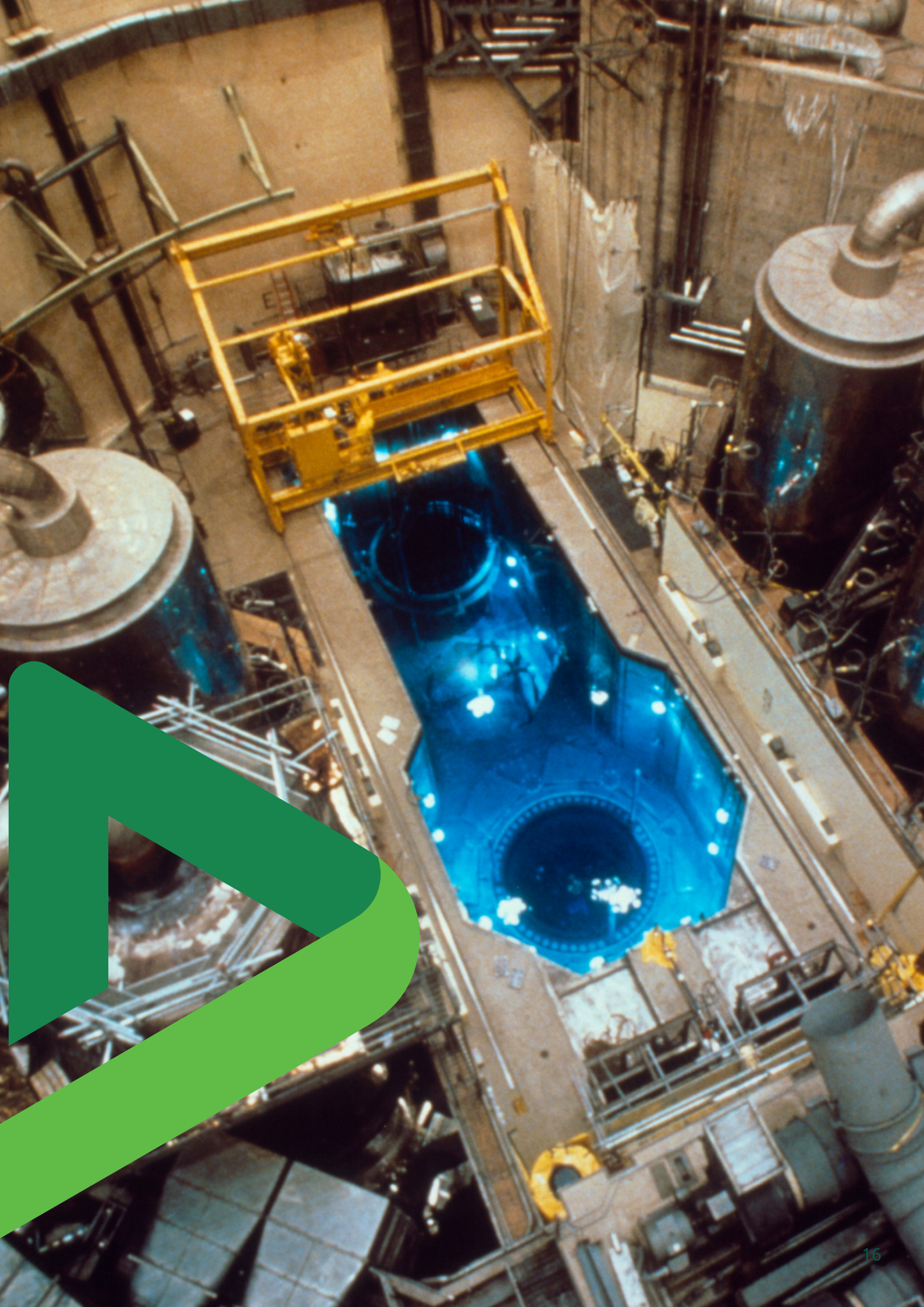


¿Qué decisiones se pueden considerar?

En la fase de selección de la ruta química, se enfatiza la identificación inicial de reacciones o materiales peligrosos. Al elegir la ruta de fabricación más idónea, cada opción puede ser evaluada conforme a una matriz de criterios (económicos y de seguridad).

Por motivos de seguridad, son relevantes las siguientes decisiones:

- Es necesario identificar los materiales potencialmente muy energéticos y, si es factible, erradicarlos; de lo contrario, deben ser destinados a pruebas tempranas y clasificación.
- Cuando existan grupos funcionales energéticos, evalúe los métodos para evitar el aislamiento de dichos materiales (por ejemplo, procesarlos como una solución en lugar de un producto seco y aislado).
- Identifique cualquier reacción que pueda provocar sobrepresurización en un recipiente. Esto puede ser resultado de:
 - reacciones deseadas que producen gases permanentes (por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.)
 - reacciones secundarias que producen gas permanente
 - Reacciones deseadas que pueden ser lo suficientemente exotérmicas como para provocar efectos de presión de vapor; por ejemplo, el autocalentamiento de un material por encima de su punto de ebullición en condiciones selladas puede generar una presión positiva.
 - reacciones deseadas que son lo suficientemente exotérmicas como para provocar un aumento de temperatura que inicia una reacción indeseable (por ejemplo, descomposición).
- Para reacciones potencialmente peligrosas, identificadas a través de la predicción del calor de reacción y el aumento adiabático de la temperatura, es fundamental considerar los elementos de seguridad inherente (es decir, las decisiones relacionadas con el diseño del proceso que pueden eliminar o mitigar los escenarios peligrosos). Algunos ejemplos incluyen:
 - Seleccionar un método de procesamiento semicontinuo, continuo o de flujo en lugar de un método de procesamiento por lotes.
 - Uso de catalizadores para facilitar condiciones de proceso más favorables.
 - Seleccionar la concentración del disolvente y las propiedades de ebullición diseñadas para optimizar la seguridad general del proceso.
 - Se puede utilizar una alta dilución para reacciones altamente exotérmicas con el fin de disminuir el aumento de temperatura adiabático correspondiente.
 - Se pueden elegir disolventes de bajo punto de ebullición para prevenir el inicio de reacciones de descomposición peligrosas debido al sobrecalentamiento. En contraste, se pueden utilizar disolventes de alto punto de ebullición para mitigar los efectos de la presión de vapor en reacciones altamente exotérmicas.
- Se pueden evaluar diversas rutas alternativas según estos criterios, de manera que los riesgos se identifiquen en una fase temprana y se mitiguen, si es factible, mediante la selección de la ruta de procesamiento y las materias primas más benignas.





Desarrollo y optimización de procedimientos

Fondo

Una vez seleccionada la ruta química, se inicia el proceso de optimización. Este proceso generalmente se enfoca en la pureza, el rendimiento y la productividad. En esta fase, las condiciones del proceso se mantienen flexibles y las decisiones de seguridad deben ser una parte integral del desarrollo. Según nuestra experiencia, es posible identificar y resolver problemas de seguridad, contribuyendo así de manera positiva a la optimización general del proceso, siempre que esta fase de evaluación se lleve a cabo adecuadamente. Para lograrlo, la integración de la seguridad, la calidad y la productividad es fundamental para el éxito. Analizar cada parámetro de manera aislada rara vez resulta tan efectivo como un enfoque más holístico.

Al concluir la fase de desarrollo, el proceso se establecerá y los datos de seguridad recopilados deberán ser suficientes para indicar de manera clara el potencial de riesgo del proceso y de los materiales involucrados.

Es fundamental emplear materiales que sean completamente representativos de los materiales de planta sugeridos. La utilización de materias primas de calidad analítica pura puede dar lugar a resultados que no reflejan el comportamiento de materiales menos puros y sus impurezas traza.

¿Qué debemos conocer?

Hay tres áreas específicas de seguridad en las que pueden ser necesarios datos para esta fase de desarrollo:

- Evaluación del potencial explosivo en materiales de proceso (materias primas, intermedios o productos). Si se identifican grupos funcionales energéticos, será necesario determinar si el material es potencialmente explosivo y, en caso afirmativo, su sensibilidad a la ignición.
- Evaluación de los límites de **estabilidad térmica** de los materiales de proceso, que abarca materias primas, productos intermedios, mezclas de reacción, productos finales y flujos de residuos. Para asegurar la seguridad, ningún material debe ser expuesto a temperaturas que puedan inducir reacciones no deseadas. Al concluir esta fase de pruebas, se deben determinar con claridad las temperaturas máximas de operación seguras.
- Caracterización del proceso normal en términos de magnitud y cinética de liberación de calor, así como del potencial de generación continua de gas.



Durante el proceso de optimización, es posible identificar y resolver problemas de seguridad, siempre que esta fase de evaluación se lleve a cabo de manera adecuada.



¿Cómo podemos llevarlo a cabo?

Evaluación de características explosivas

Tras identificar la presencia de grupos funcionales potencialmente explosivos en una molécula, la primera etapa de los ensayos físicos consiste en determinar si el material es realmente explosivo.

- ¿Podría ser explosivo? La primera **evaluación de las propiedades explosivas** debe realizarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, véase el Apéndice A.1). Se trata de una prueba contenida con rampa de temperatura sobre una pequeña muestra (normalmente 2–10 mg) que permite estimar la temperatura de inicio (Tonset) y, sobre todo, la magnitud de la liberación de calor. Si el material presentara comportamiento detonante, el calor de descomposición debería ser $> 800 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Por debajo de ese valor, la detonación es poco probable, aunque el material podría explotar al calentarse en condiciones de confinamiento si la energía supera $600 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. A energías inferiores, puede seguir existiendo un riesgo de auto-calentamiento peligroso. La forma del pico exotérmico en DSC también orienta: los picos agudos se asocian más a comportamiento explosivo que los picos anchos. Además, las moléculas grandes con baja “densidad” de grupos energéticos son menos propensas a ser explosivas que las moléculas pequeñas.

Además de evaluar el contenido energético y la forma del pico, los datos de DSC pueden analizarse mediante la correlación de Yoshida (citada en ASTM 1231), un conjunto de ecuaciones que predice la sensibilidad al choque (SS) y la propagación de explosión (EP) a partir de Tonset ($^{\circ}\text{C}$) y la energía de descomposición Q ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$) obtenidas del exotermo de DSC, para calcular un valor de SS y EP.

Si los valores calculados de SS o EP son ≥ 0 , el material se considera potencialmente peligroso y requiere ensayos adicionales. La correlación de Yoshida es un cribado conservador para identificar riesgos pronto y evitar, al inicio del desarrollo, pruebas posteriores más grandes y peligrosas. Las ecuaciones de correlación de Yoshida son las siguientes:

• **Sensibilidad al impacto (SS)** = $\log(Q) - (0,72 \times \log(\text{Tonset}-25)) - 0,98$

• **Propagación de Explosiones (EP)** = $\log(Q) - 0,38 \times \log(\text{Tonset}-25) - 1,67$. Si $SS \geq 0$, se anticipa que el material es sensible al impacto. Si $EP \geq 0$, se predice sensibilidad al choque. Si $EP \geq 0$, se predice capacidad de propagación de explosión. Si el material queda marcado por cualquiera de las dos, debe someterse a ensayos más específicos, por ejemplo fallhammer y pruebas de impacto y fricción para evaluar la sensibilidad al choque.

- ¿Qué sensibilidad tiene? Si el DSC (o la correlación de Yoshida) da un resultado positivo, debe investigarse la sensibilidad a la iniciación. Los posibles eventos iniciadores del comportamiento explosivo incluyen:
 - Impacto, para el cual se emplea la prueba BAM Fallhammer.
 - Fricción: para ello se utiliza la prueba de fricción BAM.
 - Quema, para la cual se emplea la prueba de combustión a pequeña escala de EE. UU.
 - Calefacción, para la cual se emplea la prueba de detección térmica DSC (o similar).

Estas propiedades, junto con muchas otras pruebas de explosivos, se describen en el Manual de Pruebas y Criterios de las Recomendaciones de la ONU para el Transporte de Mercancías Peligrosas. Por lo general, primero se realizan los ensayos de sensibilidad porque requieren pequeñas cantidades de material y pueden hacerse en etapas tempranas del desarrollo.



- ¿Puede el material detonar? Existen tres ensayos estándar de la ONU para evaluar el potencial de una sustancia para detonar:
 - Efecto del calentamiento bajo confinamiento parcial (**ensayo del tubo de Koenen**)
 - Tendencia a propagar una deflagración (ensayo ONU de tiempo/presión)
 - Tendencia a propagar una detonación (ensayo ONU Gap)

Cualquier material que, en cualquiera de estos tres ensayos de severidad, pueda propagar una detonación o una deflagración rápida se considera explosivo.

Evaluación de la estabilidad térmica

Para todos los materiales de proceso, debe especificarse el límite superior de temperatura segura, por encima del cual aumenta la probabilidad de que ocurran eventos no deseados.

Los materiales que requieren atención especial son aquellos expuestos a temperaturas elevadas (o de los que no se dispone de datos en la bibliografía ni del proveedor). Esto puede incluir:

- Materias primas (especialmente las que se calientan en el proceso).
- Mezclas de reacción (especialmente tras reacciones exotérmicas),
- Productos o subproductos (especialmente los que se secan a temperaturas elevadas),
- Materiales reciclados (incluidos los residuos de destilación).

Las pruebas preliminares de estabilidad térmica pueden realizarse mediante Análisis Térmico Diferencial (DTA) a gran escala (p. ej., tubo de Carius; véase el Apéndice A.2) o mediante técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Ambas técnicas son métodos de “cribado”, ya que no son de bajo factor phi ni adiabáticas, por lo que en ambos casos es necesario aplicar un margen de seguridad (sobre la temperatura de inicio observada inicialmente de la actividad exotérmica).

Entonces, ¿por qué usar un método de ensayo que no es escalable? Básicamente, porque estos ensayos son más baratos, más rápidos y consumen menos muestra que los métodos más detallados. Permiten “filtrar” de forma rentable los materiales que no requieren una evaluación adicional.

Los principales datos que se obtienen de los ensayos de estabilidad térmica son:

- La “temperatura de inicio detectada”, en condiciones de alta pérdida de calor, de cualquier reacción exotérmica (o endotérmica).
- La magnitud de cualquier reacción, expresada cuantitativamente (p. ej., en $J \cdot g^{-1}$) o cualitativamente (p. ej., evento pequeño, medio o grande).
- La temperatura de inicio de la generación de gases (o volátiles).
- La cantidad de gas generada.
- La velocidad relativa de reacción en términos cualitativos (rápida, moderada o lenta).

Como se trata de ensayos con alta pérdida de calor, la sensibilidad de detección no será muy alta y se aplican márgenes de seguridad conservadores a la temperatura de inicio obtenida en el método de cribado, para poder interpretarla en relación con la escala industrial. Si la temperatura de inicio corregida está cerca de una temperatura crítica del proceso, puede ser necesario realizar ensayos adicionales más detallados para comprender la inestabilidad con mayor precisión. Si el ensayo preliminar indica una ausencia relativa de inestabilidad, se puede dar por finalizada la evaluación.





Los métodos de ensayo más sensibles suelen ser adiabáticos (es decir, con intercambio de calor nulo con el entorno) y presentan un factor phi más bajo. Algunos ejemplos son el Calorímetro de Tasa Acelerada (ARC; véase el Apéndice A.3) y el Vent Sizing Package II (VSP) / Calorímetro Adiabático tipo Dewar (véase el Apéndice A.6 y, en particular, el A.6.1). En general, estos ensayos son más directamente escalables y, por tanto, requieren márgenes de seguridad menores. Los datos obtenidos con estos ensayos más precisos pueden someterse a modelización cinética para comprender mejor el comportamiento y permitir estudios de “qué pasaría si...”. También proporcionan información valiosa sobre la generación de gases. En la Tabla 1 se incluye una comparación de los métodos de ensayo de estabilidad térmica.

Test	Factor Phi	¿Adiabático?	¿Agitación?	Tamaño de muestra (g)	Margen de seguridad (K)
Tubo de Carius (DTA)	~ 2.5 (mejor)	No	No	10	50
DSC	Alto	No	No	0.01	75 – 100
ARC	~ 1.3 (mejor)	Sí	No	6	20 – 30
Dewar adiabático	~1.05 (mejor)	Sí	Sí	700	0 – 10

Tabla 1: Comparativa de los métodos de evaluación de estabilidad térmica

Para la estabilidad térmica de polvos, surge una complejidad adicional, ya que los métodos anteriores no simulan adecuadamente el impacto del aire en la estabilidad térmica. Se ha observado que muchos polvos son más susceptibles a la oxidación que a la descomposición a temperaturas elevadas. La evaluación del potencial de oxidación requiere el uso de métodos de ensayo alternativos que reproduzcan la disponibilidad de aire a gran escala.

Esta metodología y los métodos de ensayo se describen con más detalle en la publicación de DEKRA Process Safety “Guide to Process Safety – Dust Explosion and Powder Thermal Stability Testing”. El método de ensayo debe ser aplicable a la extrapolación de los datos a escala industrial; por ejemplo, en el secado en lecho fluidizado, un ensayo DSC o DTA sería inadecuado para simular las condiciones que se darían durante el proceso.

Los métodos de ensayo tratados aquí se refieren únicamente a líquidos, sólidos y mezclas procesados bajo condiciones inertizadas (o selladas).



Los márgenes de seguridad varían de un ensayo a otro para reflejar la distinta sensibilidad de los diferentes métodos. El margen de seguridad se aplica a la temperatura de inicio de la reacción. El concepto de una “temperatura de inicio” absoluta es un mito. Para un material dado, la temperatura a la que puede detectarse una reacción variará entre distintos equipos de ensayo como resultado de la escala de la prueba y de las condiciones de pérdida de calor. Este concepto se trata con más detalle en el Recuadro 5.



Según la cinética clásica de Arrhenius, la velocidad de una reacción depende de la temperatura mediante una relación exponencial. Esto explica por qué las reacciones pueden acelerarse tan rápidamente una vez que se establecen. Sin embargo, esta relación también sugiere que todas las reacciones pueden ocurrir a cualquier temperatura (aunque en muchos casos a una velocidad imperceptiblemente baja). Por lo tanto, el concepto de una temperatura de inicio absoluta a la que una reacción “empieza” debe ser un mito.

Una definición más estricta de “temperatura de inicio” sería:

“la temperatura a la que una reacción puede detectarse bajo las condiciones de pérdida de calor y otras condiciones predominantes del equipo de ensayo específico y del método utilizado”.

Si ves publicada una “temperatura de inicio” para un material, es crucial comprender la sensibilidad del equipo de ensayo empleado y el método experimental, para que el resultado pueda interpretarse en el contexto correcto.

Para tener en cuenta las diferencias entre el método de ensayo y la escala industrial, normalmente se aplica un margen de seguridad a la primera temperatura de inicio detectada de la reacción. La magnitud del margen de seguridad considera los siguientes factores:

- Los ensayos de cribado con alta pérdida de calor al ambiente son menos sensibles que los métodos adiabáticos.
- Los ensayos con factor phi bajo son más sensibles que los ensayos con factor phi alto.
- Los ensayos isotermos son más sensibles que los ensayos de cribado con rampa de temperatura. Cuanto mayor es la velocidad de rampa, menor es la sensibilidad para detectar el “inicio”.

Los márgenes de seguridad pueden variar desde hasta 100 °C hasta tan solo 0 °C, y acertar con el margen de seguridad es fundamental para aplicar los datos de forma adecuada. Una alternativa a estimar un margen de seguridad es realizar una modelización cinética a partir de los datos de laboratorio y aplicar ese modelo para simular las características del equipo de planta.

Recuadro 5: El mito de la “temperatura absoluta de inicio”



Caracterización de la reacción normal

Una vez determinados los límites máximos de temperatura segura de los materiales del proceso, el siguiente paso es determinar el potencial de las reacciones químicas implicadas en el proceso para generar calor o gas. La caracterización de la reacción normal consiste en una simulación a pequeña escala del proceso para cuantificar la generación de calor y gas. Los datos de laboratorio suelen obtenerse mediante calorímetros de reacción. Estos sistemas son reactores automatizados de pequeña escala que pueden operarse para simular las condiciones exactas previstas para la producción en planta. Como su nombre indica, los calorímetros de reacción miden la energía liberada o absorbida en forma de calor a lo largo del proceso (véase el Apéndice A.4). Estos sistemas deben emplearse si se desconocen las características energéticas de una reacción o si una predicción preliminar indica un alto calor potencial de reacción que requiere una cuantificación adicional.

Los datos cinéticos derivados del ensayo pueden definirse de forma simplificada o más formal mediante software o paquetes de análisis de apoyo, como Dynochem (Scale-Up Systems). Por lo general, las siguientes características sencillas son suficientes para describir la termoquímica de una reacción:

- El calor global de reacción (ΔH_r).
- El grado de acumulación de reactivo, es decir, cuánto calor se libera del sistema después de finalizar una adición en semibatch, porque la velocidad de reacción es más lenta que la velocidad de adición.
- La capacidad calorífica de la mezcla de reacción.
- El aumento adiabático de temperatura (ignorando reacciones secundarias).
- El perfil de potencia liberada a lo largo de la reacción.
- Cambios en las características físicas (viscosidad, formación de sólidos, líquidos inmiscibles, etc.).

Con estos datos, puede evaluarse el potencial de que la masa de reacción alcance condiciones de ebullición y se produzca una posible sobrepresurización del recipiente, o bien la posibilidad de que se inicien condiciones de descomposición o de reacciones secundarias.

Cualquiera de estas condiciones puede constituir un escenario potencialmente peligroso y debe activar una investigación adicional. Por supuesto, desde una perspectiva puramente de diseño de proceso, los datos también pueden utilizarse para definir y/o verificar los requisitos de refrigeración de los recipientes de planta.

Una de las principales aplicaciones de la calorimetría de reacción, especialmente en procesos semibatch, es comprender el grado de acumulación de reactivo. Idealmente, en una operación semibatch es deseable que la cinética del proceso sea lo suficientemente rápida como para que el material de alimentación reaccione instantáneamente a medida que se añade. En ese caso, todo el calor se liberaría durante la adición y no quedaría calor acumulado al final del periodo de alimentación. Si surgiera una desviación o un problema durante la adición, esta podría detenerse y no existiría energía acumulada. Esta es una situación idealizada de proceso semibatch.

En la práctica, para completar la reacción, las instrucciones suelen exigir mantener la mezcla en agitación (stirred-out) hasta 48 h tras finalizar la adición, lo que indica un alto grado de acumulación. Si aparece una desviación o problema después de la alimentación (o incluso durante la adición si la acumulación es significativa), se pierde el control sobre el inventario en el reactor; y si la desviación implica una interrupción o pérdida de refrigeración, el calor acumulado puede provocar una reacción de fuga autoacelerada.



Por tanto, deben adoptarse medidas para minimizar la acumulación siempre que sea posible. Entre los posibles mecanismos para reducirla se incluye considerar el uso de:

- Temperaturas de proceso más altas (para aumentar la cinética),
- Catalizadores (para aumentar la cinética), o
- Tiempos de alimentación más largos (para reducir la acumulación).

Evaluar las reacciones de este modo a menudo puede generar enormes mejoras de productividad al eliminar periodos prolongados de “stir-out” (agitación posterior). Los calorímetros de reacción no deben considerarse solo herramientas de seguridad de proceso, ya que aportan un valor excelente durante la fase de desarrollo del proceso.

Existe una amplia gama de calorímetros de reacción comerciales (véase el Apéndice A.4 para detalles del sistema RC1 de Mettler Toledo) y en los últimos años se han vuelto cada vez más sofisticados y sensibles. Hoy en día hay disponibles muchas opciones de análisis en línea, como espectroscopia FTIR/Raman, sondas de recuento y tamaño de partículas, etc. Estos elementos auxiliares pueden aumentar notablemente el valor de los resultados al facilitar la elucidación de mecanismos de reacción, el control de la cristalización, etc. También existen reactores capaces de trabajar a presiones de hasta 400 bar y temperaturas entre -70 y +300 °C.

Una vez conocido el calor de reacción, puede evaluarse una serie de decisiones y consecuencias para escenarios de desviación. Preguntas como “¿qué ocurre si se añaden cantidades incorrectas de materiales, por ejemplo, una carga insuficiente de disolvente, o un exceso de reactivos, etc.?” pueden responderse cuantitativamente sin necesidad de realizar ensayos adicionales.

...¡y no olvides el gas!

Con tanta atención a la inercia térmica, el factor phi, los flujos de calor y la calorimetría, es fácil pasar por alto la generación de gas. El gas permanente es un mecanismo inmediato de sobrepresurización del recipiente y debe comprenderse y cuantificarse. Con equipos auxiliares (caudalímetros máscicos térmicos o buretas de gas) junto con la calorimetría de reacción, puede cuantificarse la velocidad y la cantidad total de gas generado en operación normal, datos clave para dimensionar correctamente los venteos.

La evolución de gas no debe controlarse solo en procesos donde se espera (por ejemplo, si la ecuación de reacción ajustada incluye un producto gaseoso). Muchos procesos analizados en nuestros laboratorios han mostrado una evolución de gas sorprendente debida a reacciones secundarias inesperadas o no previstas. Por ello, el seguimiento de la evolución de gas debería utilizarse siempre.

Si hay generación de gas, es importante identificar qué gas es. Esta información permite diseñar sistemas de lavado (scrubbers) o de separación, identificar gases inflamables, tóxicos o ecotóxicos para implantar medidas de mitigación y seguridad adecuadas, y también modelizar concentraciones peligrosas en las zonas alrededor del recipiente de proceso.

El análisis de los gases desprendidos puede realizarse mediante diversas técnicas analíticas, entre ellas MS, GC-MS, GC-TCD, etc.





Conclusiones – Elección de ruta, desarrollo y optimización de procesos

La determinación del potencial explosivo de una sustancia puede imponer severas restricciones de transporte para su movimiento y puede requerir que el emplazamiento esté registrado y cuente con licencia para la fabricación, manipulación o almacenamiento de explosivos. Las propiedades explosivas de cualquier material exigen adoptar medidas de seguridad extremas para minimizar el riesgo. En algunos casos, esto puede afectar a la viabilidad de que la empresa continúe con esa química (de ahí la necesidad de identificar esta propiedad lo antes posible). Existen muchos fabricantes por contrato especializados en el procesamiento y la manipulación de sustancias y procesos “altamente energéticos”. Alternativamente, pueden tomarse decisiones conscientes para evitar el aislamiento de una sustancia energética, de modo que siempre se procese en forma fleumatizada (inertizada).

Tras completar un ensayo adecuado de estabilidad térmica y aplicar, cuando corresponda, márgenes de seguridad apropiados, debería ser posible definir la temperatura máxima de exposición permitida del proceso en todas sus etapas. Estos datos deben utilizarse para seleccionar los medios de calentamiento y establecer niveles de disparo para la protección frente a sobrettemperatura del recipiente/proceso.

Comprender el potencial de peligro de las reacciones químicas previstas requiere calorimetría de reacción y, cuando proceda, la medición asociada de la evolución de gas para identificar y cuantificar los gases permanentes formados. El perfil de flujo de calor resultante, el calor de reacción y el incremento adiabático de temperatura pueden emplearse para evaluar el potencial global de peligrosidad de la reacción.

Si la ebullición o la descomposición pudieran iniciarse por el aumento de temperatura provocado por la liberación de energía, debe revisarse el sistema de seguridad para evaluar la probabilidad de que esto ocurra en la práctica. Cualquier potencial significativo de acumulación de reactivo en el proceso debe abordarse por seguridad —y, potencialmente, también para mejorar la productividad—. Asimismo, cualquier generación de gas en el proceso normal debe contemplarse mediante instalaciones de venteo adecuadas.

Al final de esta etapa de análisis, el operador debería tener una buena comprensión de la energética del proceso normal y de los límites de estabilidad térmica de los materiales de proceso. Se identificarán los aspectos potencialmente peligrosos que requieren consideración adicional durante el escalado. Los aspectos críticos para la seguridad deben incorporarse a las instrucciones de operación por lotes para que los operarios conozcan las fases críticas y las decisiones que deben tomar en circunstancias previsibles.

Esta es la última etapa en la que pueden introducirse modificaciones fundamentales en el proceso con un impacto mínimo en costes. El proceso debe revisarse para identificar los escenarios de desviación evidentes que puedan generar un peligro y, en la medida de lo posible, eliminarlos cambiando las condiciones del proceso o, en su defecto, comprenderlos para incorporar medidas de protección adecuadas en la planta. Este es el concepto de prevención y protección, dos pilares de la fabricación química segura. Entre las medidas típicas de prevención se incluyen aumentar el nivel de disolvente, pasar de operación batch a semibatch o incluso a procesamiento continuo, etc. Cualquier peligro intrínseco que permanezca en el proceso requerirá disposiciones especiales de ingeniería durante el escalado, es decir, protección, lo que puede resultar mucho más costoso que eliminar el peligro en la etapa anterior.



Como ayuda para los químicos de desarrollo, puede utilizarse una versión simplificada de las Clases de Criticidad de Stoessel para caracterizar el peligro del proceso previsto (y de posibles escenarios de desviación).

Clasificación de la criticidad de la reacción

Las clases de criticidad analizan el orden de cuatro temperaturas clave del proceso, cuyos datos están disponibles durante el desarrollo. El protocolo que se describe a continuación es una versión simplificada del método de clases de criticidad, que puede guiar a los químicos de desarrollo sobre el riesgo intrínseco de seguridad de reacción del proceso que están desarrollando. La seguridad térmica de una reacción puede describirse de forma aproximada, pero muy eficaz, conociendo cuatro temperaturas clave y su relación entre sí. Estas son:

- Temperatura normal de proceso (TP),
- Temperatura adiabática máxima de la reacción de síntesis (MAT),
- Temperatura máxima por razones técnicas (MTT), y
- Temperatura de inicio de descomposición o de reacción secundaria (Tdec).

La MAT es la temperatura máxima que podría alcanzarse si la reacción exotérmica ocurre sin pérdida de calor (por ejemplo, en caso de una pérdida total de refrigeración). Es la suma de la temperatura normal de proceso y el aumento adiabático de temperatura de la reacción (ΔT_{Ad}). El ΔT_{Ad} supone que no hay reacciones secundarias a temperaturas elevadas y que no existe pérdida ni extracción de calor de la masa de reacción.

La MTT es la temperatura a la que la presión de vapor de la mezcla supone un riesgo potencial para la integridad del recipiente. En un reactor abierto (o un recipiente de baja presión), la MTT se tomaría como el punto de ebullición de la mezcla. Para un recipiente cerrado a presión, la MTT normalmente

sería la temperatura equivalente a la presión de tarado del dispositivo de alivio o, de forma menos conservadora, a la presión de diseño del reactor.

Es más conservador y más fácil definir la MTT como el punto de ebullición de la mezcla a presión atmosférica (especialmente en la fase de desarrollo del proceso, cuando puede que se desconozca la capacidad de presión del reactor de planta previsto).

La Tdec es la temperatura de inicio de reacciones secundarias o de descomposición. Este dato puede determinarse mediante ensayos de cribado de estabilidad térmica o mediante calorimetría adiabática más sensible. Si se utilizan ensayos de cribado térmico, es necesario corregir la temperatura de inicio medida aplicando un margen de seguridad apropiado y conservador. Esto es necesario para tener en cuenta la naturaleza del ensayo (con rampa, heat-wait-search o isoterma) y la sensibilidad del método. Si se emplean técnicas adiabáticas mucho más sensibles para determinar la temperatura de inicio de la descomposición, pueden aplicarse márgenes menores. En esos casos, es posible calcular la temperatura a partir de la cual la reacción tarda 24 horas en alcanzar su velocidad máxima (denominada TD24), suponiendo una pérdida de refrigeración en un reactor a gran escala. Este valor puede usarse directamente como Tdec.



Utilizando estas cuatro temperaturas conceptualmente sencillas, el riesgo térmico relativo de un proceso puede clasificarse en una de cinco "Clases de criticidad" (ver Figura 2).

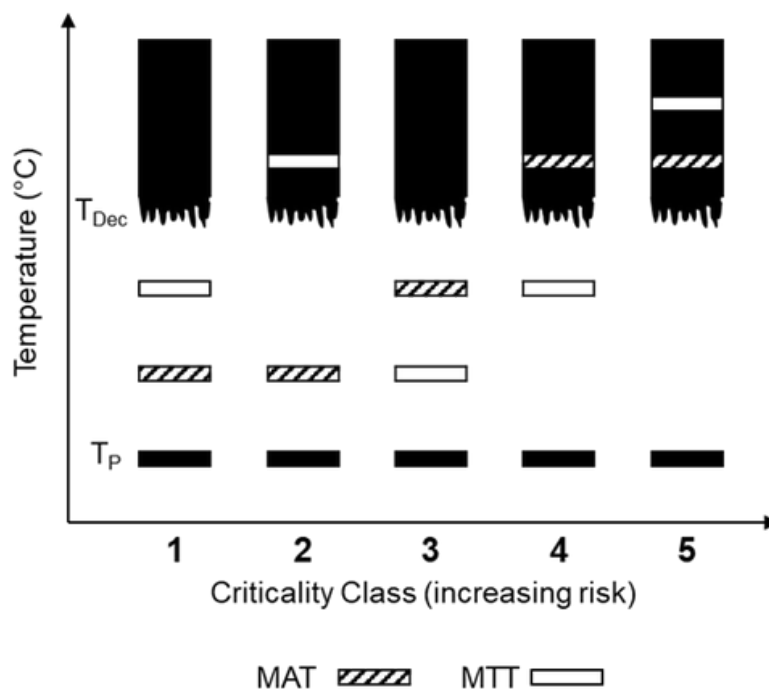


Figura 2: Clasificación del riesgo de las reacciones mediante clases de criticidad

Las clases de criticidad se fundamentan exclusivamente en los efectos térmicos y no tienen en cuenta de manera directa la generación de gas. Como se mencionó anteriormente, la generación de gas en cualquier fase del proceso debe ser cuantificada y contabilizada para asegurar su operación segura.

En lo que respecta a los efectos térmicos, la Clase de criticidad 1 se considera una posición inherentemente segura (para la reacción normal), en la que la reacción exotérmica produce un aumento de temperatura que no es suficiente para alcanzar las condiciones necesarias para la ebullición o la descomposición. En la Clase 1, incluso el sobrecalentamiento de la mezcla debido a una fuente de calor externa provocará la ebullición, en un recipiente adecuadamente ventilado, antes de que ocurra la descomposición, proporcionando así una barrera térmica que impide el inicio de la descomposición. En este contexto, únicamente la generación de gas de la reacción normal podría representar

un riesgo para la integridad del reactor. La Clase 2 presenta un riesgo ligeramente mayor, pero únicamente por sobrecalentamiento, y en este caso, la descomposición se producirá antes de alcanzar la ebullición. Las clases de criticidad 1 y 2 son intrínsecamente más seguras (en ausencia de generación de gas) y no requieren sistemas de seguridad técnicos en condiciones normales. No obstante, es fundamental llevar a cabo una evaluación exhaustiva de riesgos de estos procesos, ya que una única desviación previsible del proceso podría resultar en un cambio en la clase de criticidad. Por ejemplo, la omisión de la carga de disolvente en un proceso podría ocasionar un aumento drástico en el potencial de incremento de la temperatura adiabática debido a una disminución simultánea de la capacidad calorífica del contenido del recipiente, una reducción en el inicio de la descomposición térmica y un aumento de la ebullición. Esto podría hacer que una reacción normal de clase 1 transite, en un solo paso, a clase 5.



Las reacciones de clase 3 o 4 requieren medidas de seguridad tanto procedimentales como, preferiblemente, técnicas. En estas clases, la reacción habitual, combinada con un fallo en el sistema de refrigeración, conlleva un riesgo de presurización. Es necesario implementar sistemas de protección o prevención para evitar la aparición de estas situaciones o para salvaguardar el reactor de sus consecuencias. Las reacciones de clase 5 deben ser evitadas y, en caso de que se produzcan, se deben contemplar modificaciones en el proceso.

El concepto de clase de criticidad puede ser analizado más a fondo mediante criterios matemáticos que se aplican a la severidad y la probabilidad (no todas las descomposiciones resultan catastróficas si la energía es baja y no se generan gases ni volátiles). El riesgo global, que es el resultado de la severidad y la probabilidad, determinará el nivel de detalle necesario en el proceso de clasificación. Sin embargo, el concepto básico de clasificar las cuatro temperaturas clave puede ser utilizado en todos los niveles de la evaluación de seguridad, incluyendo la selección de rutas y la fase inicial de Investigación y Desarrollo.

El principio fundamental en desarrollo consiste en identificar la clase de criticidad más baja posible para el proceso normal. Este concepto puede ampliarse a modificaciones en la pantalla que puedan dar lugar a una clase de criticidad como consecuencia de una desviación del proceso (por ejemplo, carga insuficiente de disolvente, carga excesiva de reactivo, etc.).



Producción piloto o a pequeña escala

Antecedentes

Es muy poco probable que un proceso se escale directamente del laboratorio a la producción industrial. Lo habitual es pasar por al menos una escala intermedia para comprobar y validar el proceso y hacer los ajustes finales para optimizar rendimiento, productividad y calidad.

Las escalas intermedias varían: en farmacéuticas es común disponer de “kilo labs”, con producción en recipientes de ~20–50 L, que en algunos casos puede ser el límite superior de escalado. En la mayoría de sectores de la industria química, la escala piloto suele abarcar recipientes de 100–1000 L. La estrategia de evaluación que se describe a continuación se aplica normalmente a escalas superiores a 10 L, pero la profundidad del análisis térmico debe venir marcada más por el peligro relativo del proceso que por la escala de síntesis en sí.

Las instalaciones a escala piloto suelen caracterizarse por:

- Operadores altamente cualificados (normalmente científicos titulados)
- Alto nivel de variabilidad de parámetros
- Operación predominantemente manual
- Presencia mínima de sistemas de disparo/ paro automáticos cableados (hardwired)

Esta combinación de condiciones implica que los escenarios de desviación (es decir, la aparición de una desviación respecto a las instrucciones de proceso planificadas) no serían poco frecuentes, aunque la presencia de operarios altamente cualificados puede reducir la frecuencia de estas desviaciones.

No obstante, si durante el desarrollo no se ha recopilado suficiente información termoquímica, esta escala de operación puede conllevar un alto riesgo de reacciones de fuga. Por ello, se requiere una estrategia para revisar los datos termoquímicos y de estabilidad térmica disponibles y aplicar ese conocimiento al entorno operativo específico de la planta piloto.

¿Qué debemos conocer?

Las etapas críticas de la evaluación previa a la planta piloto incluyen la necesidad de:

- Examinar los datos termoquímicos existentes para identificar riesgos “evidentes” inherentes al proceso.
- Realizar un ejercicio exhaustivo de identificación de peligros para detectar escenarios previsibles (y realistas) que puedan representar un riesgo de sobrepresurización.
- Identificar las consecuencias de desviaciones previsibles y definir el escenario de sobrepresurización en peor caso.
- Especificar e implantar medidas de seguridad para proteger el/los recipiente(s) frente a todos los escenarios previsibles que puedan presentar riesgo de sobrepresurización.
- Confirmar que se alcanza el nivel de seguridad deseado y adoptar estrategias de ciberseguridad y de gestión del cambio para mantenerlo.

A escala de 10–1000 L, las pérdidas de calor serán bajas, aunque no despreciables, y el factor phi del equipo de planta será moderado, normalmente entre 1,2 y 1,5. ¿Debe tratarse esta escala de operación con el mismo enfoque riguroso que el escalado a producción? Es una cuestión que, sin duda, se plantean comités de seguridad de empresas en todo el mundo. La respuesta sencilla es que la profundidad del estudio debe reflejar el peligro intrínseco aparente del proceso.



En el caso de procesos poco exotérmicos que se operan a alta dilución y en ausencia de grupos funcionales energéticos, es evidente que se justifica una evaluación más superficial. No obstante, esto nunca debe interpretarse como una "falta de evaluación". Aun así, deben realizarse los sencillos pasos descritos anteriormente.

¿Cómo podemos hacerlo?

Identificación de escenarios peligrosos

Aunque no es el objetivo de esta Guía tratar en detalle las técnicas de identificación de peligros o los sistemas de gestión de la seguridad, es necesario introducir los principios generales de la identificación de peligros. Con datos termoquímicos y de estabilidad térmica del proceso, es necesario combinar esta información con un conocimiento profundo de cómo se opera el recipiente de planta para elaborar una lista de qué podría salir mal y dar lugar a escenarios potencialmente peligrosos. Es decir, ¿qué podemos prever que, de forma realista, podría fallar en la operación del recipiente y provocar un evento potencialmente peligroso?

Methods for hazard identification include:

- Estudios HAZOP (Hazard and Operability)
Se trata de un análisis estructurado de todas las partes del recipiente de planta y de los sistemas periféricos. Se consideran las desviaciones de los parámetros de todos los componentes. El procedimiento se aplica a cada elemento del sistema. El resultado es una lista de desviaciones por fallos que se consideran potencialmente peligrosas y para las que no existe una salvaguarda definitiva. Cuando el HAZOP se centra en etapas de reacción (o potencial reacción) de un proceso, es fundamental que incluya a un especialista con experiencia en seguridad de reacciones, capaz de interpretar y aplicar los datos de caracterización del proceso a las desviaciones que se estén discutiendo.

A veces, el resultado del HAZOP debe desarrollarse más si no especifica adecuadamente los casos de alivio de presión. En ese caso, puede realizarse una Evaluación del Escenario de Peor Caso (WCSA) para centrarse en definir especificaciones exactas de los escenarios potencialmente peligrosos.

- Evaluaciones mediante lista de verificación
Este es un enfoque menos formal que el HAZOP y se basa en aplicar una lista de verificación de condiciones de fallo comunes que pueden dar lugar a un escenario peligroso. La calidad de este enfoque depende en gran medida de lo adecuada que sea la lista y de la experiencia de los participantes que conforman el equipo de evaluación.
- Evaluaciones informales de "what if?"
Se trata de una lluvia de ideas no estructurada que analiza el proceso y la planta para identificar escenarios que puedan tener consecuencias potencialmente peligrosas. De nuevo, la adecuación de este enfoque es proporcional a la calidad y composición de los participantes del equipo y al rigor con el que examinen el proceso.
- Análisis de modos de fallo y efectos (FMEA)
Este enfoque más formal busca identificar los posibles modos de fallo de cada componente del sistema y evaluar, de forma cualitativa, las consecuencias de dichos fallos.
- Análisis de árbol de fallos
Este enfoque comienza con la identificación de un "evento superior" (por ejemplo, la explosión del reactor) y busca determinar la combinación de fallos necesaria para que ocurra. Esta técnica se utiliza con mayor frecuencia para cuantificar el riesgo y evaluar su tolerabilidad. La forma más simple de FTA es el LOPA (Layer of Protection Analysis), que se analiza más adelante en esta guía.



El método a aplicar puede venir determinado por el peligro aparente del proceso y la magnitud del escalado. Para procesos que parecen tener un alto peligro intrínseco (p. ej., nitración o polimerización), sería apropiada una identificación de peligros mucho más rigurosa. Para un sistema benigno y diluido, con una exotermicidad mínima, bastaría una evaluación menos rigurosa. No obstante, es importante asegurarse de que todos los procesos se evalúan, independientemente de su peligro aparente, ya que incluso un proceso benigno puede dar lugar a problemas graves en escenarios de fallo.

El resultado del estudio debería ser una lista corta de escenarios potenciales que sean viables y creíbles, y que puedan dar lugar a una consecuencia peligrosa.

Identificación de las consecuencias de los escenarios peligrosos

Una vez que se dispone de una lista corta de escenarios peligrosos, es necesario determinar de forma concluyente si sus consecuencias son peligrosas o benignas, y definir cuál es el más exigente en términos de diseño de los sistemas de mitigación. Los métodos para hacerlo incluyen:

- Simulación computacional
- Estimación basada en datos existentes de seguridad de procesos
- Simulación experimental

La simulación computacional es factible, pero demanda una considerable cantidad de información sobre las propiedades fisicoquímicas y cinéticas. Es esencial poseer una comprensión fundamental del mecanismo de la reacción, así como de todas las reacciones secundarias posibles, junto con los parámetros cinéticos de cada reacción, tales como la energía de activación y el orden de reacción. Para un producto de pequeño volumen, la complejidad de reunir los datos necesarios resulta, en la mayoría de los casos, prohibitiva. En ciertas situaciones (por ejemplo, al escalar a reactores continuos), este enfoque riguroso puede ser justificado.

Un enfoque híbrido de modelado resulta más práctico y viable. Los datos de simulaciones adiabáticas adecuadas pueden ser sometidos a análisis cinético mediante software para derivar un modelo cinético aplicable a otros escenarios, considerando la pérdida de calor de la planta. Este enfoque es especialmente valioso cuando se necesita evaluar una amplia gama de escenarios o cuando es necesario identificar un criterio limitante a través de la iteración de escenarios.

En términos sencillos, es factible estimar las consecuencias de los escenarios utilizando datos existentes. Los datos de calor de reacción y capacidad térmica pueden ser ajustados para considerar las repercusiones de ciertas desviaciones (por ejemplo, variaciones en las cantidades de disolventes o reactivos). Como ejercicio de selección, esto puede ser suficiente para clasificar las desviaciones según su probable gravedad. Combinado con datos adecuados de estabilidad térmica, también se puede evaluar la posibilidad de que los escenarios den lugar a reacciones secundarias indeseables.





Cualquier cálculo de este tipo probablemente aportará información termodinámica sobre la magnitud global del cambio térmico y la probabilidad de iniciar otros eventos. Por ello, este enfoque puede ser útil para una evaluación cualitativa, pero es poco probable que proporcione suficientes datos cinéticos para el diseño de sistemas de seguridad. Así, sirve para señalar un escenario que “probablemente tendrá consecuencias significativas”, pero no suele cuantificar adecuadamente la cinética del evento. Normalmente, este enfoque se reserva para priorizar o clasificar el potencial de desviaciones.

En algunos casos, este enfoque puede no ser adecuado. Por ejemplo, ante una pérdida de agitación, hay que decidir si el sistema de reacción puede estratificarse, y una evaluación termodinámica simple no responde a esa cuestión. En estos casos, para evaluar la cinética de los escenarios, los candidatos de peor caso suelen estudiarse en condiciones experimentales para obtener una cuantificación completa del escenario.

Simulación experimental: uso de la calorimetría adiabática en la evaluación de posibles desviaciones del proceso

Ya se ha destacado la importancia del impacto de la pérdida de calor y la inercia térmica en el comportamiento de planta. Para simular una reacción de fuga en condiciones de escala industrial, se requieren métodos de ensayo adiabáticos y de baja inercia térmica. La calorimetría adiabática proporciona una forma de obtener estos datos. Por diseño, los calorímetros adiabáticos no tienen pérdidas de calor al entorno y, por tanto, simulan el peor caso en cuanto a retención de calor. Además, estos sistemas se configuran para tener una inercia térmica mínima (factor ϕ). Por ello, permiten reproducir en laboratorio, de manera muy eficaz, las condiciones de la escala industrial.

Además de estas características fundamentales, el equipo debe ser capaz de:

- Resistir altas presiones
- Simular lo más fielmente posible los sistemas de agitación a escala de planta
- Aplicar calor al contenido del recipiente para simular escenarios como incendio externo envolvente, sobrecalentamiento de la camisa, etc.
- Medir temperatura, presión y tiempo de forma precisa y sensible
- Realizar adiciones controladas de forma remota para simular la operación en planta
- Resistir las propiedades corrosivas de la mezcla
- Despresurizar de forma segura para evitar superar la presión de diseño del calorímetro

Existen dos tipos más comunes de sistemas utilizados para alcanzar condiciones adiabáticas y de baja inercia térmica. Son:

- Calorímetros de contención de presión
 - Tienen suficiente resistencia intrínseca para soportar la presión interna
 - Ejemplos: el Calorímetro de Velocidad Acelerada (ARC) y el Calorímetro Adiabático de Dewar a Presión (ADC II)
- Calorímetros con compensación de presión
 - Son recipientes de baja resistencia alojados en una celda de contención donde la presión de la celda puede reaccionar rápidamente para igualar las presiones dentro del reactor
 - Ejemplos: el Vent Sizing Package (VSP II), Phi Tec II y APTAC

El funcionamiento básico y los resultados de estos sistemas son similares. Las diferencias entre ellos se relacionan con la capacidad de presión, la eficiencia de agitación, la sensibilidad y la facilidad con la que pueden realizarse adiciones controladas.

Los métodos del calorímetro adiabático de Dewar a presión y del ARC se revisan en los Apéndices A.3 y A.6.



El procedimiento de ensayo debe reproducir lo más fielmente posible la desviación del proceso que se está investigando, en condiciones que simulen la operación a escala industrial. Si el método de ensayo experimental se desvía de forma significativa del escenario de planta, la validez de los datos de ensayo puede verse comprometida de manera importante. Esto incluye, cuando sea posible, el uso de materiales de planta.

Los datos obtenidos de los ensayos deben proporcionar una medición directa de las consecuencias de un caso de fallo y pueden utilizarse directamente en el diseño de los sistemas de seguridad (si el factor phi del ensayo es conservador). La técnica también puede utilizarse en distintos modos alternativos para generar otra información importante sobre un escenario de fuga térmica (runaway), incluyendo:

- Características de atemperación de un runaway: ¿se libera suficiente vapor volátil durante el proceso de venteo como para extraer el calor necesario y controlar (atemperar) el incremento de temperatura de la reacción?
- Naturaleza del material descargado: ¿el runaway provoca una descarga bifásica (líquido y gas/vapor) o monofásica (solo gas/vapor)? ¿El material descargado es viscoso (con posible impacto en el dimensionamiento del venteo)?

Estas características importantes determinarán el método de cálculo empleado para los cálculos de dimensionamiento del venteo; un error en el método utilizado podría dar lugar a un subdimensionamiento o sobredimensionamiento masivo del sistema de alivio.

A pesar de que el diseño intrínseco presenta un factor phi bajo, puede ocurrir que el factor phi del ensayo sea mayor que el factor phi de planta, y este aspecto debe comprobarse SIEMPRE antes de escalar directamente la actualización. Es estándar y una buena práctica corregir los datos adiabáticos a $\phi = 1,0$ (conservador) o, al menos, hasta el nivel del factor phi de planta. La Gráfica X inferior ilustra el impacto de corregir de $\phi = 1,15$ a $\phi = 1,0$ en la tasa de auto-calentamiento de un runaway. Incluso para una corrección (aparentemente) pequeña, las tasas pico del runaway se duplican con creces, y esto afectará proporcionalmente al tamaño de un sistema de alivio de emergencia.

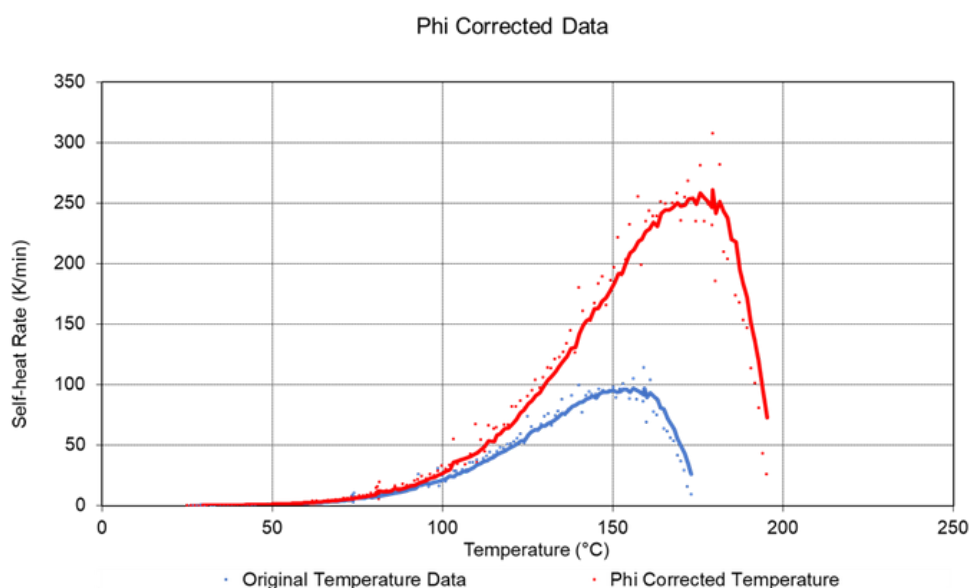


Figura 3: Impacto de la corrección del factor phi en la tasa de autocalentamiento ($\phi = 1,15$ a $\phi = 1,0$).

Especificar e implementar medidas de seguridad

Una vez que se han cuantificado las consecuencias de todos los candidatos de peor caso, la tarea final es especificar qué medidas de seguridad son necesarias para proteger el reactor frente a dichas consecuencias o validar si las medidas y los protocolos de protección existentes son aceptables. Existen numerosas opciones disponibles, entre ellas:

- Control de proceso
- Diseño para contención
- Vaciado de reacción / enfriamiento pasivo
- Inhibición de la reacción / enfriamiento activo
- Alivio de presión de emergencia (venteo)

Con mayor frecuencia, los sistemas de alivio de presión mediante discos de ruptura o válvulas de alivio constituyen la base última de la seguridad. Sin embargo, ya no es suficiente con dimensionar un orificio lo bastante grande como para evitar que el recipiente supere su presión de diseño; con las presiones ambientales y la legislación, el diseño también debe considerar el tratamiento de la corriente descargada. Esto suele requerir líneas de alivio colectorizadas que descarguen a un recipiente separador diseñado para retener la fase líquida y minimizar la liberación de gotas a la atmósfera. La capacidad de todo el sistema de alivio y la reducción de capacidad causada por la línea de venteo deben tenerse en cuenta en el proceso global de diseño del sistema de alivio. Las líneas de alivio deben estar adecuadamente arriostradas mecánicamente para soportar las elevadas, a menudo extremas, fuerzas de empuje experimentadas durante la descarga. Además, cuando las líneas de alivio están colectorizadas, debe considerarse en el diseño la posibilidad de venteo simultáneo de varios recipientes y, cuando esto sea posible, debe existir capacidad para todos los sistemas que venteen simultáneamente.

El diseño de sistemas de alivio de emergencia para reacciones en fuga térmica (runaway) es una actividad altamente compleja. Deben utilizarse ecuaciones especializadas (derivadas en su mayoría del trabajo del programa DIERS) y varias herramientas de software que las incorporan. El proceso integral de dimensionamiento de un sistema de alivio se muestra en la Figura X.

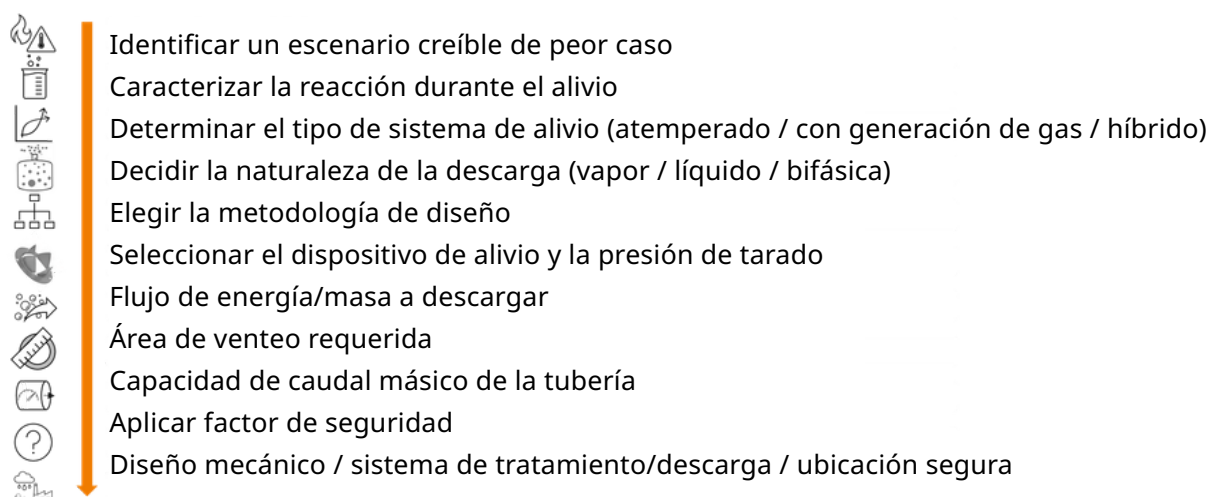


Figura 2: Proceso para dimensionar un sistema de alivio de emergencia

A menos que un recipiente de desenganche esté diseñado para contención total (por ejemplo, descarga a un separador mediante una barra difusora sumergida y uso de un diluyente inerte para recondensar vapores), es probable que aún se libere gas/vapor a la atmósfera. Debe considerarse un modelado de dispersión para identificar zonas de riesgo alrededor del punto de descarga. Esto ayuda a definir planes de respuesta a emergencias o a concluir que el venteo no es aceptable en esa configuración si existe un riesgo inaceptable de exposición a la corriente descargada.

Para otras medidas activas (enfriamiento pasivo o inhibición), deben existir evidencias de fiabilidad y eficacia frente a escenarios concretos, mediante ensayos de simulación o modelización. En caso de inhibición, se debe comprobar durante un periodo prolongado la estabilidad del lote inhibido, por si el exotérmico solo se retrasa o atenúa. Además, cualquier sistema empleado requiere una evaluación de seguridad funcional para asegurar una fiabilidad suficiente.

El control de proceso puede utilizarse como base última de seguridad; es decir, confiar en la instrumentación y los sistemas de control para evitar que ocurra un escenario. Cualquier sistema de este tipo debe desarrollarse conforme a normas de ingeniería y buenas prácticas, como IEC 61508/11 (véase más adelante en esta guía para más información sobre requisitos de seguridad funcional). Para algunos escenarios, el resultado de la desviación puede ser lo suficientemente grave como para que no se permita que ocurra. En ese caso, los sistemas de control serían la única base de seguridad disponible, y quedaría clara la criticidad de disponer de un sistema fiable.

En casi todos los casos, se depositará cierto grado de confianza en el sistema de control de proceso para minimizar la frecuencia de los eventos, incluso si existen capas adicionales de protección.

¿Qué decisiones se pueden tomar?

Las etapas críticas del diseño de sistemas de seguridad que se han destacado son:

- Identificación de todos los escenarios de fallo previsibles y realistas que puedan provocar que la reacción se descontrole
- Evaluación de las consecuencias de las desviaciones identificadas, normalmente mediante métodos calorimétricos adiabáticos
- Selección, especificación e implantación de sistemas de seguridad para reducir el riesgo residual de una reacción en fuga a un nivel aceptablemente bajo

En el momento del escalado, la adecuación de las medidas de protección o prevención diseñadas para la reacción será proporcional a la competencia con la que se haya desarrollado cada etapa de la especificación. Si alguna fase del procedimiento es deficiente, esto repercutirá negativamente en la seguridad del diseño final.

Debe existir un dossier de seguridad por escrito que demuestre que el procedimiento de evaluación se ha seguido por completo. La base de seguridad para la operación a escala piloto, destinada a proteger frente a todos los fallos creíbles, debe ser clara e inequívoca, al igual que las medidas de control procedimentales y/o de ingeniería que forman parte de dicha base de seguridad.





Producción a gran escala

El procedimiento para la evaluación de la seguridad en producción a gran escala seguiría el aplicado en el escalado a planta piloto. Las diferencias más importantes son:

- Las consecuencias de una desviación serán más graves debido al mayor inventario. Esto implica la necesidad de una identificación de peligros más rigurosa y exhaustiva, junto con medidas de seguridad con fiabilidad suficiente.
- Es probable que la variabilidad de la planta sea menor que en la planta piloto, ya que normalmente estará más automatizada.
- La necesidad de sistemas instrumentados de seguridad para cumplir con las buenas prácticas requerirá evaluar los sistemas de seguridad conforme a normas internacionales como IEC 61508/11. Más detalles sobre estos requisitos se tratan en la siguiente sección.

Un elemento crítico de cualquier sistema de seguridad es que su idoneidad debe volver a confirmarse tras cualquier cambio de proceso. La revisión del impacto de cualquier modificación en el proceso o en la planta debe ir acompañada de una revisión de las consecuencias potenciales. Todos los cambios deben evaluarse.





¿Qué tan seguro eres... y cómo te mantienes así?

Una vez alcanzado el punto de contar con una base de seguridad frente a reacciones en fuga (runaway), existen tareas clave para garantizar que se ha logrado un nivel adecuado de "seguridad" y que este se mantiene.

Asegurar que los sistemas de protección activa tienen la integridad adecuada (seguridad funcional)

Cuando se depende de una medida de seguridad activa como elemento crítico frente a los riesgos de reacciones en fuga (runaway), es necesario demostrar que se alcanza (y se mantiene) el nivel de reducción de riesgo requerido para esa función. Los requisitos de seguridad funcional en la industria de procesos están impulsados en gran medida por la norma internacional IEC 61511, que se centra en gestionar los riesgos mediante el diseño y la operación eficaces de los SIS. Una seguridad funcional efectiva exige un enfoque riguroso, documentado y auditable que abarque todo el ciclo de vida de la seguridad:

- **Análisis:** Identificar peligros potenciales (por ejemplo, mediante un estudio PHA o HAZOP), evaluar los riesgos (cuantificar las consecuencias y su frecuencia), especificar la medida de seguridad requerida y definir el nivel de integridad de seguridad (SIL) necesario para cada función instrumentada de seguridad (SIF).
- **Realización:** Diseño detallado, ingeniería, instalación y puesta en marcha del SIS, asegurando que la tecnología y la configuración cumplen los requisitos de SIL especificados.

- **Operación y mantenimiento:** Gestión continua, pruebas, mantenimiento y revisión periódica del desempeño para garantizar que el SIS mantiene su integridad y funcionalidad durante toda su vida operativa.

Los principios y requisitos fundamentales de la seguridad funcional incluyen:

- **Reducción del riesgo:** El objetivo principal es asegurar que el SIS proporciona la reducción de riesgo necesaria para cumplir los objetivos de riesgo tolerable.
- **Eficacia:** La medida de seguridad diseñada debe ser plenamente capaz de prevenir el peligro dentro del plazo en el que se desarrolla el riesgo. Los enclavamientos fiables que no evitan el peligro (ni detienen las consecuencias ni reducen el riesgo de las causas) pueden crear una falsa impresión de seguridad.
- **Verificación del nivel de integridad de seguridad (SIL):** Cada SIF debe diseñarse y verificarse para cumplir un SIL específico (de 1 a 4), que cuantifica la probabilidad de fallo a demanda o la tasa de fallo.
- **Competencia:** El personal implicado en cualquier etapa del ciclo de vida debe estar debidamente formado y ser competente para realizar sus tareas.
- **Documentación:** Una documentación completa es crítica para demostrar el cumplimiento, incluyendo especificaciones de requisitos de seguridad (SRS), validación, registros de pruebas periódicas (proof tests), seguimiento del rendimiento y procedimientos de gestión del cambio (MOC).
- **Independencia:** Las funciones de seguridad deben ser independientes del sistema básico de control de proceso (BPCS) y de otros sistemas de control, para asegurar que un fallo en un sistema no comprometa la capa de protección de seguridad.



Proteger frente a riesgos de ciberseguridad

La ciberseguridad es un componente crítico de la protección de las plantas de proceso modernas, ya que garantiza que los sistemas de control sigan siendo seguros, fiables y resilientes frente a amenazas digitales. A medida que las operaciones industriales están cada vez más conectadas, las redes de control de proceso y los sistemas de supervisión se exponen más a ciberataques que pueden interrumpir la producción, robar o corromper datos, comprometer la seguridad o dañar equipos.

Los incidentes de ciberseguridad pueden aumentar el riesgo de reacciones en fuga (runaway) de varias formas: manipulación o interrupción de datos de proceso; interferencia con funciones de control críticas para la seguridad; pérdida de disponibilidad de equipos clave; alteración de las interfaces de los sistemas instrumentados de seguridad (SIS); y compromisos en la cadena de suministro o del firmware.

Una ciberseguridad efectiva en planta implica implementar una segmentación robusta de red entre los entornos de TI corporativa y la tecnología operacional (OT), aplicar controles de acceso estrictos y mantener configuraciones seguras en todos los activos del sistema de control. La monitorización continua de actividad anómala, una gestión de parches oportuna y procedimientos regulares de copia de seguridad y recuperación refuerzan aún más la resiliencia. Al igual que las salvaguardas físicas protegen equipos y personal, las medidas de ciberseguridad protegen la integridad, disponibilidad y confidencialidad de las operaciones críticas del proceso.

Asegurar que los sistemas de seguridad cumplen criterios aceptables de riesgo residual

El análisis de capas de protección (LOPA) es un método estructurado y semicuantitativo para evaluar el riesgo de reacciones en fuga, analizando la interacción entre eventos iniciadores, condiciones de proceso y capas de protección independientes. En químicas muy exotérmicas o inestables, permite identificar escenarios creíbles (pérdida de refrigeración, adición incorrecta, fallos de control), estimar la frecuencia y severidad de las excursiones térmicas y comprobar si salvaguardas como alarmas, enclavamientos, alivio de presión y funciones instrumentadas de seguridad son suficientemente íntegras e independientes. Así se determina si el riesgo residual es aceptable o si hacen falta capas adicionales, apoyando una gestión del riesgo sólida y justificable.

Gestionar y controlar eficazmente los cambios

Una gestión del cambio (MOC) eficaz es esencial en química reactiva a gran escala, donde incluso pequeñas modificaciones pueden alterar la cinética de reacción, la liberación de calor o los márgenes de seguridad del proceso. Los procedimientos de MOC aseguran que cualquier cambio —ya sea en materias primas, equipos, procedimientos, estrategias de control o condiciones operativas— se revise y apruebe formalmente antes de su implantación. Esta revisión suele incluir la evaluación de impactos sobre los peligros de reacción, la estabilidad térmica, el diseño de alivio y las salvaguardas necesarias, además de verificar la formación del personal operativo y la actualización de la documentación. Al evaluar de forma sistemática los cambios y sus posibles consecuencias, el MOC ayuda a evitar incrementos no intencionados del riesgo de runaway y a mantener la integridad de los límites de operación segura.



Resumen

El carácter inherentemente exotérmico y/o el potencial de evolución incontrolada de gases de los procesos químicos exige una evaluación rigurosa para que la fabricación a gran escala pueda realizarse con un nivel aceptable de riesgo residual.

La mayoría de las decisiones que determinan el peligro inherente se toman en fases muy tempranas del desarrollo, incluso desde la selección de la ruta, y ahí los químicos tienen un papel clave para diseñar procesos más seguros. Es fundamental integrar la evaluación de peligros de reacción en todo el ciclo de desarrollo del proceso. Los químicos deben formarse no solo en calidad, rendimiento y productividad, sino también en el impacto de sus decisiones sobre la seguridad. Este enfoque más holístico reduce la carga sobre los ingenieros, que a menudo deben diseñar sistemas de seguridad para escenarios que podrían haberse evitado con previsión.

Debe aplicarse una metodología estratégica en la que la obtención de datos de seguridad vaya de la mano del desarrollo y el escalado del proceso, y no se trate como un añadido tardío cuando el proceso ya está optimizado y los peligros ya están incorporados.

Una vez que el proceso está listo para el escalado, debe existir una base de seguridad sólida y fiable que demuestre que el riesgo de daño se reduce a un nivel aceptable. El escalado implica identificar los escenarios que pueden provocar reacciones en fuga, comprender sus consecuencias y disponer de medidas de protección (o prevención) correctamente especificadas, implantadas y mantenidas. La "seguridad" debe demostrarse mediante métodos como LOPA y mantenerse mediante una gestión del cambio eficaz y el control de los riesgos de ciberseguridad.





Apéndice: Descripción de los ensayos

A.1. Calorimetría diferencial de barrido

Estándar internacional:	Existen varios métodos normalizados ASTM para aplicaciones de DSC.
Cantidad de la muestra:	5 - 50 mg
Ensayos alternativos:	-
Finalidad del ensayo:	Para determinar la energía asociada a la descomposición de un material o mezcla, potencialmente como cribado de propiedades explosivas. Con esta técnica también pueden obtenerse datos semicuantitativos sobre la temperatura de inicio. Puede realizarse un análisis cinético de una reacción de descomposición para extrapolarla a mayor escala. Debido al tamaño de muestra muy pequeño, no se recomienda utilizar esta técnica para estudiar mezclas de reacción o muestras heterogéneas, por la dificultad de obtener una muestra representativa (en estos casos, el tubo de Carius es una técnica más adecuada).
Método del ensayo:	Se carga una pequeña cantidad de muestra (normalmente 5–20 mg) en la celda de ensayo (fabricada en acero inoxidable, aluminio u oro). Para estudios de seguridad, son preferibles las celdas selladas de alta presión, para evitar pérdidas por evaporación. A continuación, la muestra se somete a un calentamiento programado en el equipo DSC junto con un crisol de referencia de construcción idéntica. La velocidad de calentamiento suele estar entre 1 y 20 K·min ⁻¹ , aunque velocidades más altas ofrecen resultados con menor sensibilidad para determinar la temperatura de inicio. Cualquier actividad exotérmica o endotérmica se mide a través del flujo de calor entre la muestra y la referencia. La energía liberada o absorbida puede integrarse como una medida de la energía total de la reacción. Los ensayos pueden realizarse en condiciones isotermas para estudiar reacciones autocatalíticas, o a diferentes velocidades de calentamiento para obtener datos cinéticos formales. Se puede mejorar la sensibilidad del método mediante sistemas DSC de tipo Calvet, que emplean sensores tridimensionales para medir directamente el flujo de calor, a diferencia de los DSC convencionales, que usan sensores planos y una medición indirecta del flujo de calor.
Resultados e interpretación:	Normalmente se proporciona una gráfica de potencia frente a tiempo. La interpretación la realiza el sistema de control del equipo, que aporta datos (en la propia gráfica) sobre la temperatura de inicio y la energía de la reacción (habitualmente normalizada en J·g ⁻¹). La temperatura de inicio obtenida no es absoluta (debido al alto factor phi y a las pérdidas de calor de la técnica), por lo que es necesario aplicar un margen de seguridad. Típicamente, para las altas velocidades de calentamiento utilizadas (> 5 K·min ⁻¹), puede emplearse un margen de hasta 100 K. Por este motivo, el tubo de Carius, usado a velocidades de calentamiento más bajas y con una muestra mayor, proporciona información más precisa sobre la temperatura de inicio. La energía de descomposición no requiere esta corrección y se utiliza directamente. Los ensayos realizados en aire y en nitrógeno pueden compararse para identificar si el evento se debe a procesos oxidativos o a una descomposición pura. También pueden extraerse datos cinéticos formales para reacciones de descomposición a partir del análisis de varios ensayos. Cualquier energía de descomposición > 800 J·g ⁻¹ indica un posible potencial de propiedades explosivas en el material.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	Los resultados no son directamente escalables y requieren un margen de seguridad. En polvos, la limitada disponibilidad de aire puede dificultar la detección de oxidación. Este método no detecta eventos de presión (p. ej., generación de gas). Las mezclas son difíciles de evaluar por la dificultad de muestrear de forma representativa a masas tan bajas.



A.2. Ensayo de cribado en tubo de Carius (10 g)

Estándar internacional:	No aplica una norma formal, aunque el método se describe en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas y se considera una buena práctica.
Cantidad de la muestra:	10 g por ensayo (aunque se prefieren 30 g para permitir la duplicación del ensayo).
Ensayos alternativos:	Existen muchos métodos alternativos de DTA.
Finalidad del ensayo:	El ensayo está diseñado para proporcionar una indicación preliminar del comportamiento térmico de un material. Los eventos exotérmicos, endotérmicos y de generación de gas se determinan de forma semicuantitativa. El ensayo puede realizarse sobre un líquido, un sólido o una mezcla.
Método del ensayo:	Se coloca una pequeña cantidad de material (10–15 cm ³) en el tubo de Carius, que se sitúa en el centro de un horno, se conecta a un transductor de presión y se somete a un calentamiento programado (a una velocidad constante típica de 0,5 K·min ⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 400 °C o hasta alcanzar una presión en el tubo de 55 barg (lo que ocurra primero). Los eventos energéticos se evidencian por desviaciones positivas (exotérmicas) o negativas (endotérmicas) respecto a la línea base del diferencial de temperatura entre la muestra y el horno. Con este ensayo es posible realizar adiciones mediante bombeo para iniciar una reacción y también disponer de agitación.
Resultados e interpretación:	La salida incluye tres gráficas. La gráfica (a) muestra la traza completa de temperatura, presión y tiempo. La gráfica (b) representa la temperatura frente al diferencial de temperatura entre el horno y la muestra. La gráfica (c) representa ln(presión) frente al inverso de la temperatura absoluta. El inicio de un evento se registra en el punto en el que se observa por primera vez una desviación en el diferencial de temperatura (hacia arriba = exotérmico, hacia abajo = endotérmico). Para la temperatura de inicio se aplica típicamente un margen de seguridad de 50 K para compensar las elevadas pérdidas de calor del equipo. La altura (y la anchura) del pico es una medida de la magnitud del evento, aunque solo de forma cualitativa y no es directamente escalable. Un pico ancho indica una reacción controlada por transferencia de masa. Una desviación hacia arriba respecto a la linealidad en la gráfica de Antoine indica el inicio de la generación de gas; la pendiente del incremento es indicativa de la rapidez de dicha generación. La presión residual en el tubo tras el enfriamiento proporciona una medida cuantitativa de los gases liberados (puede emplearse espectrometría de masas para evaluar la naturaleza del gas).
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	Los resultados no son directamente escalables y requieren un margen de seguridad. En polvos, la limitada disponibilidad de aire puede dificultar la detección de eventos de oxidación.



A.3. Calorimetría de tasa acelerada (ARC)

Estándar internacional:	ASTM Standard E 1981
Cantidad de la muestra:	10 g
Ensayos alternativos:	Herramienta avanzada de cribado de sistemas reactivos (ARSST) y PhiTec I
Finalidad del ensayo:	Para determinar la estabilidad térmica de una sustancia o mezcla en condiciones adiabáticas. El ensayo se realiza normalmente para determinar la temperatura de inicio de una descomposición exotérmica y, posteriormente, la cinética y la magnitud de la fuga térmica (runaway) contenida.
Método del ensayo:	El ensayo se realiza en una pequeña bomba de muestra metálica (10 cm³) que contiene entre 1 y 6 g de la sustancia a ensayar. Estas bombas esféricas pueden fabricarse en distintos metales para evitar posibles problemas de corrosión o incompatibilidades catalíticas. La bomba se conecta a un transductor de presión y a un sensor de temperatura, y se coloca en el centro de un recinto adiabático. Los ensayos pueden realizarse con un perfil de temperatura isoterma o mediante el método heat-wait-search (HWS). El rango habitual del ensayo es de 25 °C a 400 °C. No obstante, la unidad criogénica puede reducir la temperatura del horno hasta -40 °C, permitiendo ensayar desde -40 °C, lo que ayuda a detectar descomposiciones exotérmicas a baja temperatura. El método HWS, más común, consiste en calentar el material por etapas con un calentador radiante, esperar a la equilibración térmica y, después, buscar evidencias de liberación exotérmica por encima del umbral de detección (normalmente 0,02 K·min⁻¹). Si no se observa actividad, el ciclo se repite hasta detectarla; en ese punto, la reacción se sigue adiabáticamente hasta su finalización. El contenido de la celda puede agitarse, aunque esto implica un factor de inercia térmica relativamente alto. La unidad de dosificación automática permite añadir reactivos líquidos a presiones elevadas y en cualquier momento del ensayo. El sistema tiene una capacidad de presión muy alta (hasta varios cientos de bar) y una gran sensibilidad. La unidad/opción de dimensionamiento de venteo permite realizar ensayos en recipiente cerrado, de atemperación y ensayos hidrodinámicos.
Resultados e interpretación:	El inicio de la actividad se define como la temperatura más baja a la que se supera el umbral de detección del calorímetro. A partir de los datos brutos de temperatura/presión/tiempo se pueden determinar las tasas y la magnitud de la reacción. El incremento de temperatura puede convertirse en calor de reacción si se conocen la inercia térmica de la celda y la capacidad calorífica de la muestra. Además, pueden obtenerse parámetros cinéticos como la energía de activación. Aunque la inercia térmica es alta, el software permite corregir los datos de temperatura mediante el factor phi para obtener parámetros como el tiempo hasta la tasa máxima. Con datos de apoyo, estos resultados pueden utilizarse para estimar la temperatura de descomposición autoacelerada (SADT) de una muestra. La temperatura de inicio de la actividad, si no se corrige, requiere aplicar un margen de seguridad de entre 20 y 40 °C, según la aplicación.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	El método de ensayo tiene un factor phi relativamente alto (normalmente entre 1,5 y 3). Esto implica que, para su aplicación directa, es necesaria una corrección matemática de los datos, o bien debe aplicarse un margen de seguridad adecuado al definir las temperaturas máximas de exposición en planta. El recipiente de ensayo normalmente no se agita, lo que limita la capacidad para estudiar sistemas bifásicos. Además, las adiciones remotas para iniciar la reacción son muy difíciles debido al pequeño tamaño de la celda de ensayo.



A.4. Calorimetría de flujo de calor (calorímetro de reacción RC1 de Mettler Toledo)

Estándar internacional:	No existe una norma internacional aplicable, pero la técnica se menciona en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas.
Cantidad de la muestra:	Suficiente para un tamaño de lote total de 1,5 litros.
Ensayos alternativos:	Calorímetro de reacción Simular, calorímetros de reacción ChemiSens y sistema DRC de Setaram.
Finalidad del ensayo:	Para determinar el calor de reacción en condiciones isotermas o isoperibólicas e identificar el efecto de cambios en caudales de alimentación, temperaturas y concentraciones sobre el carácter «instantáneo» de un sistema de reacción. Proporciona un análisis cuantitativo de la acumulación de reactivos. El calor de reacción puede utilizarse para predecir el incremento adiabático de temperatura en caso de pérdida de refrigeración. En combinación con equipos de medición de gases, puede determinarse la velocidad y la cantidad total de generación o consumo de gas.
Método del ensayo:	El ensayo se realiza para simular el proceso de planta (o una desviación del mismo). Los reactivos se cargan en un reactor encamisado, que se mantiene a la temperatura de reacción con una agitación eficiente. El reactivo que se va a añadir se dosifica en el calorímetro durante un tiempo predefinido (según se especifique o según sea necesario para mantener un incremento de temperatura en torno a 5 K). Los gases pueden añadirse mediante un tubo de inmersión. Se realizan calibraciones eléctricas antes y después de la reacción para tener en cuenta cambios en las propiedades de transferencia de calor del sistema. Los ensayos pueden llevarse a cabo con equipos de medición de gases para medir las velocidades y volúmenes de generación (o consumo) de gas en condiciones normales de proceso. El flujo de calor también puede medirse a reflujo o a presiones de hasta 60 barg utilizando un recipiente de ensayo alternativo.
Resultados e interpretación:	Se proporcionan varias gráficas de temperatura, flujo de calor y presión/generación de gas frente al tiempo. El área bajo las dos curvas de calibración se relaciona con el área bajo la curva de reacción para definir el calor liberado por la reacción. Este valor se convierte en calor de reacción dividiéndolo por la cantidad de reactivo limitante presente. Cualquier evidencia de actividad exotérmica tras finalizar la alimentación se debe a la reacción continuada del reactivo acumulado. Se obtiene una evaluación cuantitativa del grado de acumulación (en porcentaje). También se registran los cambios físicos observados durante el ensayo (color, viscosidad, etc.). Se calcula el incremento adiabático de temperatura de la reacción (utilizando un valor de capacidad calorífica obtenido experimentalmente), aunque no se considera la posible existencia de reacciones secundarias (o laterales) a temperaturas elevadas.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	Los resultados son válidos únicamente para las condiciones específicas ensayadas. Las reacciones en fase sólida no pueden analizarse.



A.5. Vent Size Package 2

Estándar internacional:	No aplica ninguna norma internacional. El equipo y los métodos de modelización asociados para el dimensionamiento de venteo de emergencia se desarrollaron bajo el auspicio de AIChE (DIERS) y se han utilizado ampliamente en la industria química desde mediados de la década de 1980, especialmente en Estados Unidos.
Cantidad de la muestra:	Una muestra de 120 mL es suficiente para un ensayo.
Ensayos alternativos:	Calorímetro de tasa acelerada (ARC), Phi-Tec II y Dewar adiabático a presión.
Finalidad del ensayo:	Para examinar la estabilidad de materiales en condiciones adiabáticas (sin pérdidas de calor). Además, la inercia térmica (factor phi) del sistema suele ser directamente aplicable a recipientes de proceso a gran escala (p. ej., hasta 25 m ³). Esta combinación elimina la necesidad de aplicar márgenes de seguridad o correcciones matemáticas a los datos para tener en cuenta los efectos de escala. El ensayo proporciona una medición directa de tiempo/temperatura/presión que puede usarse posteriormente para definir temperaturas máximas admisibles de manipulación, obtener datos de tiempo hasta la tasa máxima, dimensionar venteos de emergencia para reacciones en fuga en procesos batch o semibatch y aportar información de atemperación para determinar si la reacción está controlada por presión de vapor. Además, pueden realizarse ensayos de blowdown para evaluar la tendencia a espumar del material o el punto de ebullición a presión atmosférica del material venteado. El equipo es lo suficientemente flexible como para estudiar los tipos más comunes de reacción y escenarios de desviación de proceso.
Método del ensayo:	El reactor es una celda de ensayo metálica de pared delgada de 120 mL, que puede fabricarse en distintos materiales, como acero inoxidable o Hastelloy C. La baja masa de la celda VSP2 da lugar a factores phi en el rango 1,05–1,10, similar al de recipientes de planta a gran escala. La celda puede agitarse con una barra agitadora de Teflón o mediante agitación mecánica superior. Pueden realizarse reacciones batch y semibatch mediante la adición de reactivos líquidos durante el ensayo; también pueden inyectarse co-reactivos líquidos a presión si las condiciones lo requieren. Las celdas VSP2 pueden configurarse en modo cerrado o abierto, según el escenario a evaluar. Normalmente, los ensayos en celda cerrada proporcionan datos de la reacción en fuga, similares a los de un ARC estándar. Los ensayos en celda abierta permiten caracterizar la presión del sistema en condiciones de runaway y determinar si la presión se debe a presión de vapor o a generación de gas. En modo blowdown, los ensayos en celda abierta permiten caracterizar la tendencia a espumar del efluente descargado, lo que afecta al diseño del venteo. Cabe destacar que el VSP2 puede mantener condiciones adiabáticas incluso con altas tasas de incremento de temperatura y presión.
Resultados e interpretación:	Las gráficas de resultados suelen incluir: • Gráfica a: traza completa de temperatura/presión/tiempo • Gráfica b: traza de temperatura/presión/tiempo en la zona de interés A partir de estas gráficas se obtienen directamente las tasas de incremento de temperatura y presión, así como las temperaturas y presiones pico. Las tasas de aumento de temperatura pueden convertirse en tasas de liberación de calor para definir los requerimientos de refrigeración necesarios para controlar la reacción en un punto de consigna. Estas tasas se utilizan en el dimensionamiento de sistemas de alivio de emergencia, y las presiones pico pueden emplearse para especificar sistemas de contención. El calor de reacción del proceso puede determinarse usando datos de capacidad calorífica asumidos o medidos, siempre que el recipiente no ventee antes de alcanzar la temperatura máxima.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	Las adiciones de sólidos pueden ser problemáticas. Las reacciones muy energéticas pueden no ser aptas para su estudio.



A.6. Calorimetría adiabática en Dewar a presión

Estándar internacional:	No existe una norma internacional aplicable, pero la técnica se menciona en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas y en el cuaderno de trabajo de IChemE sobre diseño de sistemas de alivio de emergencia.
Cantidad de la muestra:	Suficiente para un tamaño de lote total de 1,5 litros. Esto permite realizar ensayos duplicados.
Ensayos alternativos:	Calorímetro de tasa acelerada (ARC), Phi-Tec II y Vent Sizing Package (VSP).
Finalidad del ensayo:	Para examinar la estabilidad de materiales en condiciones adiabáticas (sin pérdidas de calor). Además, la inercia térmica (factor phi) del sistema suele ser directamente aplicable a recipientes de proceso a gran escala (p. ej., hasta 25 m ³). Esta combinación elimina la necesidad de aplicar márgenes de seguridad o correcciones matemáticas a los datos para tener en cuenta los efectos de escala. El ensayo proporciona una medición directa de tiempo/temperatura/presión que puede usarse posteriormente para definir temperaturas máximas admisibles de manipulación, obtener datos de tiempo hasta la tasa máxima, dimensionar venteos de emergencia para reacciones en fuga en procesos batch o semibatch y aportar información de atemperación para determinar si la reacción está controlada por presión de vapor. Además, pueden realizarse ensayos de blowdown para evaluar la tendencia a espumar del material o el punto de ebullición a presión atmosférica del material venteado. El equipo es lo suficientemente flexible como para estudiar los tipos más comunes de reacción y escenarios de desviación de proceso.
Método del ensayo:	La técnica se aplica a todos los ensayos anteriores. El reactor es un recipiente de acero inoxidable de 1,1 L con brida y cabezal para conectar: agitador, termopar de temperatura de muestra, transductor de presión, bomba de presión, calentador eléctrico de la muestra y sistema de línea de venteo. El Dewar tiene pérdidas de calor intrínsecamente bajas, que se reducen aún más al situarlo dentro de un horno controlado para mantenerse a la misma temperatura que la muestra. Normalmente se emplean 700 g de material para minimizar el factor phi. La capacidad calorífica del recipiente es de 200 J·K ⁻¹ , lo que da factores phi típicos de 1,05–1,15 (equivalentes a los de recipientes a gran escala). La agitación se realiza con un impulsor de tres palas (palas inclinadas) o un agitador tipo ancla, normalmente eficiente, y modificable si es necesario. El recipiente incluye un calentador de calibración para determinar la capacidad calorífica de la muestra. Está equipado con una válvula de alivio de 3/8", accionada por el sistema de control cuando la presión supera 25 barg. Todo el conjunto se instala en una cabina de seguridad ventilada y a prueba de explosión para minimizar el riesgo por vapores nocivos o rotura del recipiente. Si procede, los recipientes pueden revestirse para resistencia a la corrosión con oro o Halar (un hidrocarburo polifluorado).
Resultados e interpretación:	Las gráficas de resultados suelen incluir: • Gráfica a: traza completa de temperatura/presión/tiempo • Gráfica b: traza de temperatura/presión/tiempo en la zona de interés • Gráfica c: gráfica de Antoine A partir de estas gráficas se obtienen directamente las tasas de aumento de temperatura y presión, así como las temperaturas y presiones pico. La tasa de aumento de temperatura puede convertirse en tasa de liberación de calor para determinar los requisitos de refrigeración necesarios para controlar la reacción en un punto de consigna. Estas tasas se usan en el cálculo de sistemas de alivio de emergencia, y las presiones pico sirven para especificar sistemas de contención. El calor de reacción puede determinarse usando datos de capacidad calorífica asumidos o medidos, siempre que el recipiente no ventee antes de alcanzar la temperatura máxima.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo
Limitaciones del ensayo:	Las adiciones de sólidos pueden ser problemáticas. Las reacciones muy energéticas están prohibidas para su estudio.



Los siguientes ensayos pueden realizarse tanto en el VSP II como en el calorímetro Dewar adiabático:

A.6.1 Estabilidad térmica de mezclas de reacción

La muestra puede calentarse por etapas (automático en VSP II, manual en Dewar adiabático) para determinar la temperatura de inicio de una reacción exotérmica con autocalentamiento, de forma similar al funcionamiento del ARC (Calorímetro de Tasa Acelerada). Cuando se detecta autocalentamiento, los calorímetros registran la evolución de la reacción en condiciones adiabáticas precisas y a altas presiones, incluso para reacciones rápidas. Como alternativa, puede calentarse la muestra y mantenerla a una temperatura fija durante un periodo prolongado; esto permite evaluar la estabilidad térmica en condiciones de planta y comprobar si la muestra presenta comportamiento autocatalítico.

A.6.2 Especificación de temperaturas máximas seguras de manipulación

El material (normalmente líquido o una suspensión de baja viscosidad) se carga en el recipiente y se conecta a los sistemas de control y registro. El calentador eleva la temperatura hasta el valor de consigna y, a partir de ahí, se mantiene el material en condiciones adiabáticas. La duración del ensayo suele venir marcada por el tiempo máximo de retención que pueda darse en planta. Si procede, el material puede calentarse por etapas para determinar la temperatura de inicio de reacción mediante la técnica heat-wait-search. Los periodos de espera entre etapas de calentamiento suelen ser de 1 hora o más. A estos datos se les aplica típicamente un factor de seguridad de 10 K o superior para considerar posibles desviaciones entre planta y el equipo calorimétrico.

A.6.3 Obtención de datos de tiempo hasta la tasa máxima (TMR)

La muestra se carga en el recipiente, se sella y se coloca en el calorímetro. Después, se calienta rápidamente hasta una temperatura fijada y se deja que la reacción entre en runaway. Este procedimiento se repite al menos tres veces a distintas temperaturas, determinando el tiempo entre alcanzar la consigna y llegar a la tasa máxima de aumento de temperatura. La representación de $\text{Log}(\text{TMR})$ frente a $1/T$ (K) debería dar una línea recta, a partir de la cual puede interpolarse o extrapolarse el TMR a otras temperaturas.

A.6.4 Recopilación de información para dimensionamiento de venteo en procesos batch

La temperatura de consigna desde la que se iniciará el runaway se define normalmente tras analizar la temperatura máxima (probable) que podría alcanzarse en planta. La reacción exotérmica se registra como temperatura y presión en función del tiempo, y estos datos se emplean para calcular el tamaño del venteo mediante ecuaciones aplicables a flujo bifásico. Si se sospechan reacciones controladas por transferencia de masa, se suelen repetir ensayos con distintas velocidades y/o tipos de agitador para confirmarlo.

A.6.5 Recopilación de información para dimensionamiento de venteo en procesos semibatch

La mezcla de materiales (sin incluir los que se van a añadir) se carga en el recipiente y se calienta hasta la temperatura deseada. A continuación, los materiales restantes se añaden mediante bombeo durante un periodo predefinido (normalmente fijado según el tiempo mínimo de adición posible en planta). Los datos obtenidos pueden utilizarse directamente para calcular el tamaño del venteo mediante ecuaciones aplicables a flujo bifásico.





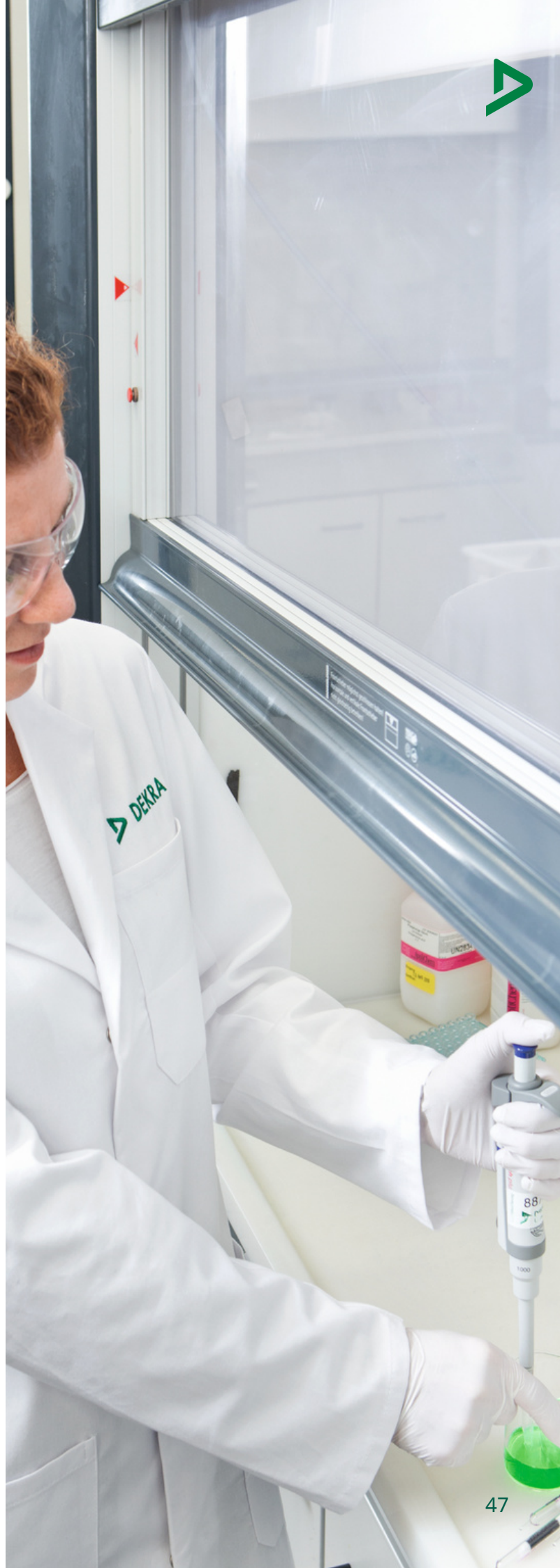
A.6.6 Ensayo de atemperación (Tempering Test)

El objetivo es mantener la reacción en fuga a una presión fijada (la presión de tarado del disco de ruptura de planta) y comprobar si la temperatura queda controlada. Este ensayo indica si la reacción se “atempera”, es decir, si la evaporación de vapor puede controlar la evolución de la reacción exotérmica. Para realizarlo, el recipiente (dentro del recinto) se conecta directamente a un vaso de expansión externo al entorno adiabático. La presión se controla mediante válvulas solenoides de aporte de gas y venteo entre la celda de ensayo y el volumen de expansión. Se inicia el runaway (por calentamiento o por adición semibatch) y se mantiene la presión de la celda en el valor de consigna. Si la reacción se atempera (la temperatura se estabiliza), se usan ecuaciones de presión de vapor para el dimensionamiento del venteo. Si no se atempera (la temperatura sigue aumentando), se emplean ecuaciones de sistemas con generación de gas.

A.6.7 Ensayo de blowdown

El objetivo es determinar el grado de liberación bifásica durante el venteo (en sistemas reactivos o no reactivos) para diferenciar entre reacciones con descarga monofásica (solo gas o vapor) y multifásica (gas/vapor con líquido arrastrado). El ensayo se realiza mediante venteo superior (directo a un depósito de recogida) a la presión de tarado del disco de ruptura de planta. La muestra puede autocalentarse hasta ese punto o calentarse con el calentador interno. La cantidad de líquido venteadado indica la tendencia a espumar del material. El ensayo se utiliza sobre todo para decidir si aplica un régimen de venteo monofásico o bifásico. La interpretación de los blowdown en VSP II es más sencilla porque existen criterios numéricos específicos para distinguir entre flujo monofásico y bifásico. También pueden realizarse otros ensayos de espumación no adiabáticos para caracterizar el comportamiento del flujo durante el alivio.

También pueden realizarse blowdown con venteo inferior para evaluar la viscosidad del lote durante el runaway y determinar si los cálculos de dimensionamiento del alivio deben considerar viscosidades elevadas (la mayoría de ecuaciones solo son válidas para viscosidades por debajo de 100 cP).





A.7 Microcalorimetría de reacción

Estándar internacional:	No aplica ninguna norma internacional
Cantidad de la muestra:	30 - 300 μL
Ensayos alternativos:	Calorímetro de valoración TC-100 y calorímetro isoterma de valoración (Microcal iTC200)
Finalidad del ensayo:	Para determinar la termodinámica y la cinética de una reacción en condiciones isotermas. También puede utilizarse para medir la capacidad calorífica (C_p).
Método del ensayo:	La μRC es un sistema de calorimetría por compensación de potencia. Un calorímetro isoterma de reacción está compuesto por dos celdas idénticas, fabricadas con un material de alta conductividad térmica y rodeadas por una camisa adiabática. Se emplean circuitos sensibles de termopila/termopar para detectar diferencias de temperatura entre la celda de referencia y la celda de muestra que contiene el/los material(es) de ensayo. Antes de añadir un reactivo, se aplica a la celda de referencia una potencia constante ($< 1 \text{ mW}$). Esto alimenta un circuito de realimentación que activa un calentador situado en la celda de muestra. Durante el experimento, el reactivo se añade a la celda de muestra en cantidades conocidas con precisión, provocando absorción o liberación de calor (según la reacción). Las mediciones consisten en el registro, en función del tiempo, de la potencia necesaria para mantener iguales las temperaturas de la celda de muestra y la de referencia.
Resultados e interpretación:	En una reacción exotérmica, la temperatura en la celda de muestra aumenta al añadir el reactivo. Para mantener la misma temperatura en ambas celdas, el sistema reduce la potencia de realimentación aplicada a la celda de muestra (mientras se mantiene una potencia de referencia en la celda de referencia). En una reacción endotérmica ocurre lo contrario: el circuito de realimentación incrementa la potencia para mantener la temperatura constante (funcionamiento isoterma/isotérmico). Las observaciones se representan como la potencia (en calorías o julios por segundo) necesaria para mantener la celda de referencia y la de muestra a la misma temperatura, en función del tiempo (en segundos). Por ello, los datos brutos del experimento consisten en una serie de picos de flujo de calor (potencia), donde cada pico corresponde a una inyección. Estos pulsos se integran respecto al tiempo para obtener el efecto térmico total por inyección. El patrón de estos efectos térmicos en función de la relación molar [reactivo]/[sustrato] se analiza posteriormente para obtener los parámetros termodinámicos de la interacción estudiada.
Versiones reducidas del ensayo:	No existe una versión reducida de este ensayo



DEKRA España

¿Te gustaría más información?

Contáctanos

www.dekra.es