

PELIGROS ASOCIADOS A LAS REACCIONES QUÍMICAS Y LAS SUSTANCIAS TÉRMICAMENTE INESTABLES – Strategic Guide



© 2018 DEKRA Process Safety - Todos los derechos reservados.

Publicado por primera vez en España, en 2018,
por DEKRA Process Safety Technology Ltd.,
C/ Charles Robert Darwin, 20 - 46980 Paterna - Valencia, España
Tel: +34 96 136 68 14 - Fax: +34 96 136 68 16
Correo electrónico: process-safety@dekra.com

Página web: <https://dekra-process-safety.es/>

Agradecimientos: Dr. Stephen Rowe, Dr. Andy Starkie
Diseño y redacción de DEKRA Process Safety

Contenidos

Introducción	4
¿Qué es un peligro?	5
¿Qué consecuencias tiene el incremento de escala y por qué es tan importante?	5
Pruebas de peligros por reacción teniendo en cuenta el ciclo vital del proceso	8
Actividades relacionadas con el ciclo vital del proceso	8
Elección de la ruta química	8
Desarrollo y optimización del proceso	9
Producción a escala piloto (a pequeña escala)	10
Producción a gran escala	10
Elección de la ruta química	12
Trasfondo	12
¿Qué necesitamos saber?	12
¿Cómo podemos hacerlo?	13
¿Qué decisiones pueden tomarse?	16
Desarrollo y optimización de procesos	18
Trasfondo	18
¿Qué necesitamos saber?	18
¿Cómo podemos hacerlo?	19
Análisis de propiedades explosivas	19
Evaluación de la estabilidad térmica	20
Caracterizar la reacción normal	22
Conclusiones: elección de la ruta, desarrollo y optimización del proceso	25
Producción piloto o a pequeña escala	26
Trasfondo	26
¿Qué necesitamos saber?	27
¿Cómo podemos hacerlo?	28
Identificación de escenarios peligrosos	28
Identificar las consecuencias de los escenarios peligrosos	28
Simulación experimental: el uso de calorimetría adiabática en la evaluación de las potenciales desviaciones del proceso	30
Especificar e implantar las medidas de seguridad	30
¿Qué decisiones pueden tomarse?	31
Producción a gran escala	32
Resumen	33
DEKRA Process Safety Technology	33
Apéndice - Descripción de las pruebas	35
A.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	36
A.2 Prueba con probeta de Carius (10 g)	37
A.3 Calorimetría de velocidad acelerada (CVA)	38
A.4 Calorímetro de Flujo de Calor (Calorímetro de reacción Mettler Toledo RC1)	39
A.5 Calorimetría de Presión Adiabática Dewar	40



INTRODUCCIÓN

Las consecuencias de una reacción química exotérmica fuera de control (runaway) pueden ser devastadoras. Las reacciones descontroladas que se produjeron en Bhopal y Seveso son un ejemplo perfecto de las huellas que dejan estos incidentes tras de sí y la mancha imborrable que representan para la reputación de las empresas que los sufren.

En todos los procesos de fabricación, siempre es necesario definir de antemano los peligros que acarrearán las operaciones. Esto es algo que cobra incluso mayor importancia cuando hablamos de salvaguardias de maquinaria, de los peligros derivados de los suelos resbaladizos o con riesgo de tropiezo, etc., pero también puede haber materiales inflamables o un riesgo de reacción química descontrolada. En la mayoría de los casos, los gases y vapores inflamables son fácilmente identificables, sobre todo cuando se trata de materiales como el metanol, el etanol, el propano, el butano y el hidrógeno. El polvo inflamable es más difícil de identificar y, a menudo, en las publicaciones especializadas no existen datos que identifiquen materiales

potencialmente peligrosos. La Guía sobre peligros de explosión de polvo y sólidos térmicamente inestables de DEKRA Process Safety (una publicación por separado), ofrece una estrategia de identificación y evaluación de estos materiales, además de información sobre ensayos internacionales estandarizados, sus usos y sus limitaciones.

Entender las reacciones químicas y la reactividad de los materiales es un aspecto de vital importancia en la seguridad de procesos. ¿Se le ocurre algún proceso químico endotérmico? Probablemente no - ¡no son muy comunes! Sin embargo, los procesos químicos exotérmicos son mucho más abundantes en los procesos de fabricación. Estas reacciones suelen ser inherentes a la transformación que estamos llevando a cabo (p. ej., la conversión de estireno en poliestireno); en otras ocasiones, puede tratarse de reacciones no intencionadas que no forman parte de nuestro plan de procesamiento (p. ej., la descomposición de un material por contaminación o exposición a un exceso de temperatura).

Entender las reacciones químicas y la reactividad de los materiales es un aspecto de vital importancia en la seguridad de procesos, ya que los procesos químicos exotérmicos son abundantes en los procesos de fabricación.

La identificación, evaluación y caracterización de las reacciones exotérmicas intencionadas y, sobre todo, no intencionadas, tienen una importancia crucial para garantizar la operatividad y el escalado seguro de un proceso químico a planta.

Incidentes como los acaecidos en Seveso y Bhopal nos recuerdan, tristemente, las posibles consecuencias de las reacciones fuera de control y de descomposición. Para abordar este problema y garantizar que las empresas que utilizan o producen esos materiales operen en condiciones seguras, hay reglamentos europeos, como la Directiva de Agentes Químicos (CAD, por sus siglas en inglés, 1998/24/CE), que subrayan la necesidad de obtener datos relacionados con la seguridad de los procesos para completar la evaluación de riesgos obligatoria. El objetivo fundamental de estos estudios es especificar y documentar una base de seguridad detallada para proteger al personal y las instalaciones frente a las consecuencias de una reacción fuera de control.

Este manual pretende ofrecer una descripción resumida de la estrategia que debe emplearse para evaluar los peligros relacionados con una reacción (en su mayoría, asociados con reacciones exotérmicas y/o que generan gases) y con las sustancias térmicamente inestables en las situaciones más previsibles. El manual no aborda otros peligros, como la exposición ocupacional, la inflamabilidad o los aspectos medioambientales (p. ej., la toxicidad y la ecotoxicidad).

Para implantar prácticas o equipos de gestión especializada de seguridad de procesos para su uso en zonas peligrosas, contamos con una publicación por separado de DEKRA Process Safety titulada A Guide to Process Safety (Manual de seguridad de procesos).

¿Qué es un peligro?

En el procesamiento de **reacciones químicas exotérmicas**, incluyendo las sustancias y compuestos térmicamente inestables, cabe recordar que el peligro surge de la generación de **PRESIÓN**. La presión puede generarse en un depósito cerrado (o un depósito sin válvulas de evacuación adecuadas) debido a:

- > Una generación permanente de gas, p. ej., generación de nitrógeno, dióxido de carbono, etc., que surge del proceso previsto o de un evento inesperado.
- > Los efectos de la presión de vapor causados por un calentamiento que, posiblemente, surge de una reacción

exotérmica o un fallo del proceso, por lo que surge un compuesto que supera su punto de ebullición.

Estos tipos de generación de presión pueden surgir del proceso normal, de una reacción paralela de dimensiones significativas o de una reacción secundaria de descomposición.

Identificar cómo se genera la presión tiene una importancia vital a la hora de dimensionar el sistema de evacuación, la base de seguridad más común en la industria química, ya que el cálculo para su diseño exige la introducción de datos distintos.

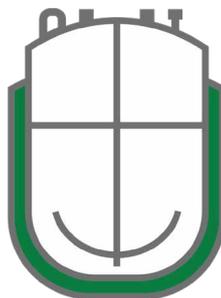
¿Qué consecuencias tiene el incremento de escala y por qué es tan importante?

La liberación de energía exotérmica en un reactor se comparte equilibradamente entre tres procesos:



1

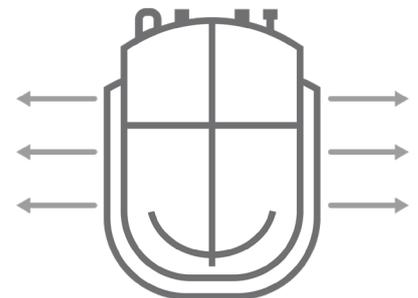
El primero y más obvio es la energía consumida en el calentamiento de la **MASA DE REACCIÓN**



2

Para mantener el equilibrio térmico, también se consume energía en el calentamiento del **REACTOR** hasta alcanzar una temperatura de equilibrio

- > A medida que aumenta la escala, se incrementa la masa del depósito y, en consecuencia, su capacidad calorífica en relación con la del contenido del depósito, cosa que provoca que haya una mayor proporción de calor generado en la masa de reacción.
- > La consecuencia de este fenómeno puede derivarse matemáticamente como **FACTOR PHI** (coeficiente de inercia térmica). Un factor phi de 1,0 refleja que no hay pérdida de calor en el depósito. A medida que aumenta la escala de producción, este coeficiente tiende hacia 1,0.



3

Por último, cuando las paredes exteriores del depósito están por encima de la temperatura ambiental, se pierde calor hacia los **ALREDEDORES** a través de las paredes

- > Cuando el volumen del reactor y el contenido del mismo se eleva al cubo, aumenta la superficie de la zona de transferencia de calor hacia los alrededores, pero se eleva al cuadrado, a un ratio relativo inferior.
- > La pérdida de calor disminuye significativamente con el incremento de escala.

En esencia, cuando se incrementa la escala, se reduce la capacidad de eliminar el exceso de calor a través de la pérdida de calor del depósito y sus alrededores, por lo que aumenta en gran medida la proporción del calor retenido en la masa de reacción. El impacto de dichos cambios en la escala se puede demostrar con un ejemplo sencillo (véase: Cuadro 1).

El impacto de la escala en la inercia térmica (factor phi) y la pérdida de calor puede demostrarse comparando dos depósitos cilíndricos de metal que contienen un compuesto acuoso a 80 °C, ambos en un entorno con temperatura ambiental de 20 °C. La pérdida de calor del metal se establece en 10 W.m⁻². K⁻¹, las paredes del depósito tienen un grosor de 5 mm cada una y la densidad del metal es de 7800 kg.m⁻³ (capacidad calorífica = 0,5 kJ.kg⁻¹.K⁻¹)

Depósito a escala de laboratorio (capacidad de 1 litro)

- > Se calcula que la zona de superficie es 0,058 m² (V/SA coeficiente = 0,017).
- > Se calcula que la pérdida de calor es 34,8 W.kg⁻¹.
- > Se estima que la masa del depósito es de 1,92 kg en comparación con una masa de lote de 1 kg.
- > Se calcula que el factor phi es 1,23 (es decir, el 19 % del calor se consume en el calentamiento del reactor).

Depósito a escala piloto (capacidad de 1000 litros)

- > Se calcula que la zona de superficie es 5,8 m² (V/SA coeficiente = 0,17).
- > Se calcula que la pérdida de calor es 3,48 W.kg⁻¹.
- > Se estima que la masa del depósito es de 178 kg en comparación con una masa de lote de 1000 kg.
- > Se calcula que el factor phi es 1,021 (es decir, el 2,1 % del calor se consume en el calentamiento del reactor).

Resumen

- > Las pérdidas de calor son 10 veces mayores en el depósito a escala de laboratorio.
- > Solo un 2 % de pérdida de calor del depósito a gran escala en contraste con el 19 % de pérdida de calor del depósito a pequeña escala.
- > Los efectos del incremento de escala son reales, ¡y muy significativos!

Cuadro 1: Un ejemplo sencillo del impacto de la escala

Entonces, ¿por qué introducir los efectos de la escala en un manual de ensayos? Bueno, si queremos que los ensayos de laboratorio proporcionen resultados directamente escalables, las pruebas deben realizarse de manera que reflejen las pérdidas de calor del depósito a gran escala.

Los sistemas clásicos de reactores de laboratorio no proporcionan estos datos correctamente, ya que suelen tener pérdidas de calor altas y un factor phi alto. Por ello, se necesita un equipo especializado para simular las condiciones a gran escala. Algunos de los ensayos descritos en este manual son ensayos preliminares que no simulan correctamente las condiciones a gran escala. En

esos casos, los resultados deben interpretarse con márgenes de seguridad adecuados. Otras pruebas, concretamente las técnicas de ensayos adiabáticas, están diseñadas para simular directamente condiciones de pérdida de calor a gran escala y requieren márgenes de seguridad mínimos cuando se analizan los datos experimentales.

Cuando interpretamos datos sobre peligros térmicos, debemos conocer la naturaleza del ensayo. Este manual indica qué pruebas pueden utilizarse directamente y, las que no, requieren márgenes de seguridad para su aplicación segura.



ENSAYOS PARA LOS PELIGROS DE LA REACCIÓN A TRAVÉS DEL CICLO DE VIDA DEL PROCESO

La evaluación de peligros de las reacciones abarca una serie de procedimientos de evaluación experimentales y otros tipos de procedimientos y herramientas que, en última instancia, se agrupan para proporcionar una base de seguridad para cualquier proceso químico. Esa „base de seguridad“ es el sistema implantado y documentado que debe prevenir que un proceso se des controle en condiciones normales y previsible u ofrecer soluciones de ingeniería para controlar las consecuencias de un proceso fuera de control. Obviamente, la falta de metodología estratégica en el estudio de un proceso puede conllevar que la evaluación sea incompleta, lo cual pone en riesgo la seguridad de la operación. Este manual ofrece una metodología de evaluación estratégica vinculada al ciclo vital del desarrollo del proceso; ya sea en la fase de ruta química o en la de producción a escala piloto, se puede consultar el manual e identificar los aspectos que deben tenerse en cuenta.

Este manual proporciona información sobre:

- > Qué tipo de evaluaciones de seguridad deben realizarse y en qué fase del ciclo vital del proceso.

- > Proporcionar una perspectiva sobre el tipo de decisiones que puede tomarse basándose en los datos obtenidos.

Actividades relacionadas con el ciclo vital del proceso

El ciclo vital del proceso puede tenerse en cuenta para abarcar una serie de actividades específicas. Son las siguientes:

Elección de la ruta química

Cuando hemos identificado la molécula objetivo, los químicos investigadores tienen la responsabilidad de identificar las posibles rutas químicas que pueden emplearse para sintetizar el objetivo.

Los factores que suelen considerarse son:

Nuestros especialistas en seguridad de procesos le apoyan con una amplia gama de evaluaciones del riesgo de reacción para proporcionar una „Base de Seguridad“ para los procesos químicos.

- > La especialización sintética de la empresa (es decir, los procesos químicos que ya emplea).
- > El coste de la materia prima.
- > La complejidad de la ruta sintética.

Llegados a esta fase, la ruta elegida tendrá peligros inherentes. La seguridad de las diferentes opciones de ruta puede evaluarse y los resultados pueden utilizarse como criterio para la elección definitiva de la ruta. El objetivo debe ser que la ruta elegida sea lo más segura posible.

Desarrollo y optimización del proceso

Los químicos de I+D tienen la responsabilidad de desarrollar y optimizar las rutas químicas elegidas. Las rutas suelen optimizarse para:

- > Maximizar el rendimiento.
- > Maximizar la calidad.
- > Maximizar la productividad.
- > Minimizar el peligro.

En esta fase, se toman decisiones críticas que afectan a la seguridad del proceso. Por ejemplo, la inclusión de un catalizador puede reducir la temperatura de un proceso de 150 °C a 50 °C, por lo que se proporciona un elemento de seguridad inherente.

En esta fase deben recabarse **datos de seguridad** para que la seguridad se convierta en un factor integral del proceso de desarrollo (en lugar de ser un „complemento“ incómodo incorporado al final del desarrollo). Cuando recabamos datos sobre seguridad de buena calidad, solemos detectar ámbitos en los que la calidad, el rendimiento o la productividad pueden mejorarse.

Resulta de vital importancia que los químicos de I+D tengan conocimientos sólidos sobre reacciones y peligros por inestabilidad, para que puedan contribuir al desarrollo de procesos seguros (¡la seguridad no solo debe recaer en los ingenieros químicos!).

Al final de esta fase, debe haber suficientes datos sobre seguridad para que pueda definirse y concretarse una base de seguridad para la producción a escala piloto (o a pequeña escala).

Producción a escala piloto (a pequeña escala)

A esta escala, se necesita una confirmación de que el proceso químico es el deseado y funciona como es debido para proporcionar una calidad, una productividad y un rendimiento adecuados. A menudo se realizan pequeños ajustes en esta fase para garantizar un rendimiento óptimo del proceso.

Debe confirmarse que los requisitos de seguridad concretados de antemano están funcionando efectiva y eficientemente.

Se necesita una evaluación de la producción a gran escala antes de finalizar el incremento de escala. Normalmente, esto puede incluir un **Análisis Funcional de Operabilidad (HAZOP)** u otro ejercicio similar de identificación de peligros. Debe existir una base de seguridad para todas las desviaciones previsible y creíbles del proceso.



Producción a gran escala

Suponiendo que las fases previas se han completado correctamente, la producción a gran escala no debe presentar problemas. Sin embargo, en el caso de los productos que llevan muchos años en la cartera de una empresa, es poco probable que el proceso o las instalaciones no sufran cambios (de ahí la necesidad de contar con procedimientos de control de cambios adecuados).

Cualquier pequeño cambio, tanto en las instalaciones como en el proceso, debe revisarse sistemáticamente para analizar su impacto en la seguridad del proceso. Deben guardarse las pruebas documentales que demuestren dichas revisiones.

A lo largo de todo el ciclo vital del proceso, el archivado y la accesibilidad de la información es muy importante. Las pruebas documentadas deben guardarse para demostrar que se han seguido los procesos de desarrollo y seguridad. Eso también permite consultar la información con facilidad para evaluar el impacto de cualquier cambio.

La estrategia global de evaluación de peligros de reacción y estabilidad térmica se muestra en la Imagen 1. Esta estrategia indica los ámbitos de evaluación en cada una de las fases del ciclo vital del proceso. Independientemente de si estamos diseñando un nuevo proceso químico o modificando un proceso antiguo, deben seguirse y documentarse las fases críticas de la evaluación.

El resto de este manual ofrece el enfoque de evaluación de cada fase del desarrollo. A lo largo de los procesos, se describen metodologías y métodos de ensayo para ofrecer una base sólida para el éxito y la seguridad del desarrollo de un proceso químico, su incremento de escala y su operación. Las descripciones de los métodos de ensayo se indican en el Apéndice.

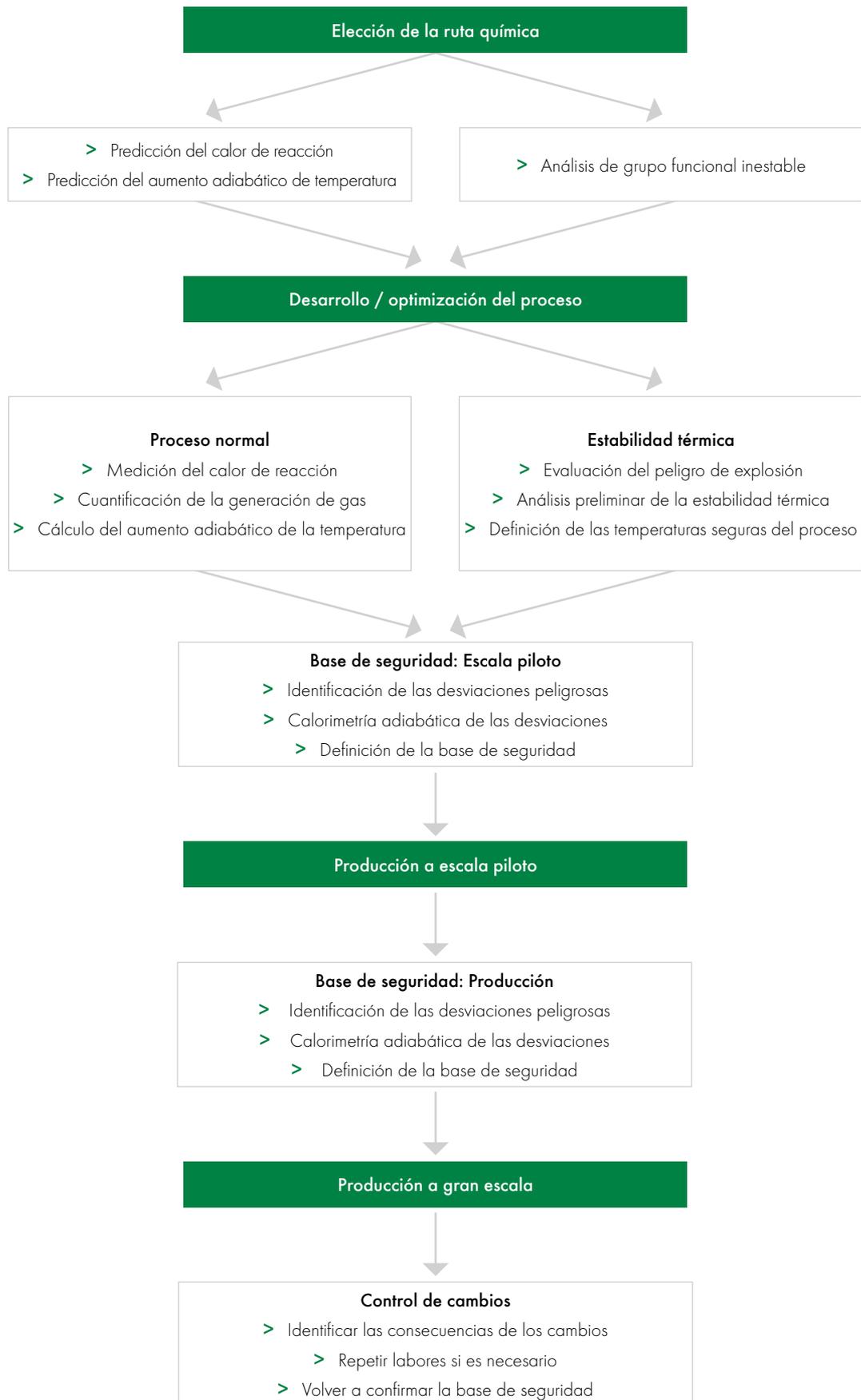


Imagen 1: Una estrategia de evaluación de los peligros relacionados con las reacciones



ELECCIÓN DE LA RUTA QUÍMICA

Antecedentes

Llegados a esta fase, el ciclo vital empieza de cero. Se ha identificado una molécula objetivo y el objetivo es identificar la mejor ruta sintética (basada en un complejo equilibrio de costes, seguridad, productividad, rendimiento y capacidad). Aunque el aspecto prioritario será el económico, las decisiones sobre seguridad pueden incorporarse en este momento. Cualquier decisión que se tome en este punto tendrá consecuencias que se multiplicarán cuando se incremente la escala de producción. Si hay peligros inherentes a la ruta elegida, estos seguirán siendo un lastre durante todo el ciclo vital del proceso.

¿Qué necesitamos saber?

Debe extraerse la siguiente información para ayudar a comparar una serie de rutas sintéticas

- > Termodinámica prevista de las reacciones deseadas.
- > Potencial previsto de generación permanente de gas.
- > Identificación de todos los grupos energéticos (potencialmente explosivos) funcionales.

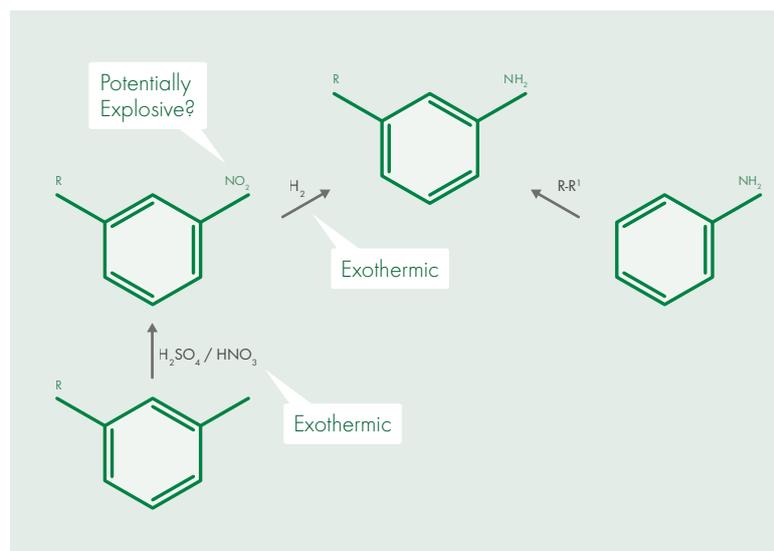
Lo ideal es que intentemos minimizar el predominio de procesos químicos altamente exotérmicos y grupos energéticos funcionales (ilustramos un ejemplo sencillo en el Cuadro 2). Esta forma de pensar integra la seguridad inherente en la elección de la ruta.

Cualquier decisión tomada aquí tiene consecuencias que se multiplican así como se aumenta la escala de la producción.

¿Cómo podemos hacerlo?

La termodinámica de las reacciones puede predecirse con facilidad. Fundamentalmente, la diferencia entre los calores de formación de los productos y reactantes ofrece información sobre el calor de la reacción. Dado que los calores de formación son difíciles de obtener en las moléculas complejas, hay métodos de predicción para calcular el calor de formación y, por ende, permitir una estimación del calor de la reacción.

El calor de la reacción, por sí solo, no es un parámetro útil, ya que ese análisis no indicará el coeficiente de reacción. Sin embargo, puede convertirse fácilmente en un pronóstico de aumento adiabático de la temperatura, p. ej., el aumento de temperatura que ocurrirá si la reacción se produce sin pérdida de calor, suponiendo que no se hayan iniciado reacciones secundarias o paralelas a temperaturas elevadas, que puedan acrecentar el aumento de temperatura. El Cuadro 3 ilustra los métodos empleados y los resultados obtenidos de este tipo de análisis.



Cuadro 2: Evitar reacciones y materiales peligrosos - Al planificar la producción de una amina aromática de sustitución, ¿es posible evitar la nitración y la reducción (tanto de procesos altamente exotérmicos como de los que incluyen la manipulación y el aislamiento de un grupo nitro-funcional altamente energético)?

En cualquier transformación química, intencionada o no, se crean o rompen uniones químicas. La cantidad del cambio energético que se produce en la transformación se denomina calor de reacción (Hr). Cuando hay calor procedente del sistema (es decir, calentamiento), la reacción se denomina exotérmica (y el Hr es -ve). En el caso de los sistemas que absorben calor (es decir, refrigeración), la reacción se denomina endotérmica (y el Hr es +ve). En su forma más sencilla, el calor de reacción es la diferencia de los calores de formación de los productos menos los calores de formación de las materias primas. Por tanto, en una reacción en la que $A + B \rightarrow 2C + D$, el calor de reacción es:

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

Obtener información sobre calores de formación de los compuestos originales es complicado. No habrá datos en la bibliografía (excepto en los materiales más comunes) y puede que la evaluación experimental no sea práctica o deseable. Por ese motivo, hay programas informáticos que permiten estimar estos valores. Uno de esos programas es el CHETAH, desarrollado por ASTM. Dicho programa permite a sus usuarios introducir la estructura de un compuesto y utiliza el método Benson de contribuciones de grupos para evaluar la formación de calor. El programa irá un paso más allá y, si especificamos qué materiales son reactantes y cuáles son productos en una reacción equilibrada, utilizará la ecuación de arriba para evaluar el calor de reacción.

El programa CHETAH presenta una serie de inconvenientes, entre otros:

- > No puede predecir calores de formación de sales con exactitud (en una solución o como sólidos).
- > No puede codificar determinados grupos funcionales.
- > El uso de datos sobre la fase gaseosa solo en la predicción de calor de formación (es decir, ignorando el efecto de los calores de vaporización, etc.).

Por estos motivos, el CHETAH no siempre puede utilizarse y, cuando puede utilizarse, necesita márgenes de seguridad considerables para poder realizar un uso posterior (normalmente, DEKRA Process Safety ha determinado que + 30 % es un margen razonable).

Pese a dichos posibles inconvenientes, CHETAH ofrece una herramienta útil (y rápida) para predecir calores de reacción basándose únicamente en las estructuras químicas.

Los calores de reacción típicos pueden variar entre -70 kJ/mol en el caso de los procesos ácido/base y los 500 kJ/mol en el caso de las reducciones de grupos nitrosos. Por sí mismos, estos datos sobre calores de reacción son inútiles para un incremento de escala, ya que carecen de una perspectiva cinética (es decir, la rapidez con la que se produce la reacción) y también carecen de un contexto apropiado. El calor de reacción puede ser más útil si lo convertimos en un posible aumento adiabático de la temperatura (T_{Ad} in K). El TAd indica el aumento de temperatura que puede producirse debido a la reacción deseada, ignorando las reacciones paralelas, los cambios mecánicos y las reacciones de descomposición que pueden producirse a temperaturas elevadas.

El T_{Ad} puede determinarse partiendo del calor de reacción basándonos en la siguiente ecuación:

$$T_{Ad} =$$

Donde n = número de moles de un reactante limitador (mol)

m = masa total del compuesto de reacción, incluyendo disolventes, etc. (kg)

C_p = capacidad calorífica del compuesto de reacción (J.kg⁻¹.K⁻¹)

Cuadro 3: Cómo... predecir el calor de la reacción y el aumento adiabático de la temperatura

Aparte de los peligros que puede suponer la reacción química deseada y las posibles reacciones paralelas, existe la posibilidad de que uno o varios de los materiales del proceso contengan un grupo funcional inherentemente inestable. Dichos grupos funcionales aportarán al proceso un peligro de inestabilidad y exigirán que se identifiquen las temperaturas máximas permitidas para evitar que se produzcan eventos no deseados. En casos extremos, estos grupos pueden tener propiedades explosivas. Ello puede tener grandes consecuencias para su manejo, procesamiento, almacenamiento y transporte.

Una identificación temprana de dichas sustancias es importante por varios motivos:

- > Si se identifican a tiempo, se puede considerar la posibilidad de cambiar la ruta o los materiales para excluir grupos funcionales altamente energéticos.
- > Si no pueden excluirse, deben realizarse evaluaciones de peligros a pequeña escala en una fase temprana para determinar la magnitud del peligro. Ello puede implicar **pruebas formales de explosivos**. En cualquier caso, deben especificarse las precauciones a tomar para la síntesis a pequeña escala (y a gran escala) y diseñarse para abordar los posibles problemas.

Los grupos funcionales potencialmente energéticos suelen poder identificarse con facilidad. El Cuadro 4 ilustra una selección de grupos funcionales energéticos comunes.

Nombre/estructura	Rango de energías de descomposición (kJ.mol ⁻¹)
Alquenos (R ₂ C=CR ₂)	50 → 90
Alquinos/acetilenos (R-C≡C-R)	120 → 170
Epóxidos	70 → 100
Peróxidos/hidroperóxidos orgánicos/inorgánicos (R-O-O-R / R-O-O-H)	230 → 360
Sulfóxidos orgánicos (R ₂ S=O)	40 → 70
Cloruros sulfonilos orgánicos (R-SO ₂ Cl)	50 → 70
Hidracinas (R-NH-NH-R)	70 → 90
Diazo/diazonio (R-N=N-R / R-N=N ⁺)	100 → 180
Azidas (R-N ₃)	200 → 240
Oximas (R ₂ C=NOH)	110 → 140
N-óxidos (R ₂ N:O)	100 → 130
Nitroso (R ₂ C-N=O)	150 → 290
Isocianato (R-N=C=O)	50 → 75
Nitro (R ₃ C-NO ₂)	310 → 360
N-nitro (R ₂ N-NO ₂)	400 → 430
Acil-nitratos (-O-NO ₂)	400 → 480

(R, en la mayoría de los casos, representa un fragmento orgánico)

Cuadro 3: Cómo... detectar grupos funcionales energéticos

En el cuadro se ofrece una selección de los grupos funcionales más comunes (y algunos no tan comunes). También se proporciona el rango típico de energías de descomposición asociadas con el grupo funcional. El impacto del grupo energético en una molécula depende del tamaño de la molécula. En el caso de compuestos de alto peso molecular, es improbable que la presencia de un solo grupo funcional energético represente un peligro significativo. Por lo tanto, es de mayor beneficio si la energía de descomposición de una sustancia se cita en J. g⁻¹ en lugar de kJ. mol⁻¹. Si bien es posible identificar grupos funcionales energéticos, rara vez es posible predecir la temperatura bajo la cual puede comenzar dicha actividad (temperatura de inicio). El tema de las sustancias térmicamente inestables se investiga con más detalle más adelante en esta guía.

¿Qué decisiones pueden tomarse?

En la fase de elección de la ruta química, se hace hincapié en la identificación preliminar de las reacciones o los materiales peligrosos. A la hora de elegir la ruta más adecuada para la producción, cada ruta puede evaluarse contrastándola contra una matriz de criterios (económicos y de seguridad).

Para establecer los criterios de seguridad, son importantes las siguientes decisiones:

- > Los materiales potencialmente altamente energéticos deben identificarse y, en la medida de lo posible, erradicarse (si no, marcarse para su prueba y clasificación tempranas).
 - > Si hay presentes grupos funcionales energéticos, examinar los métodos de no aislamiento de dichos materiales (p. ej., procesarlos como solución disolvente en lugar de como producto seco, aislado).
 - > Identificar las reacciones que pueden causar sobrepresión en un depósito. Esto puede ser el resultado de:
 - Reacciones deseadas que generan gas permanentemente (p. ej., nitrógeno, dióxido de carbono, etc.).
 - Reacciones paralelas que generan gas permanentemente.
 - Reacciones deseadas que pueden ser lo suficientemente exotérmicas como para provocar efectos de presión por vapor, p. ej., el calentamiento espontáneo de un material por encima de su punto de ebullición en condiciones de cierre hermético puede generar una presión positiva.
 - Reacciones deseadas que pueden ser lo suficientemente exotérmicas como para provocar un aumento de la temperatura que inicie una reacción no deseada (p. ej., descomposición).
 - > En el caso de las reacciones potencialmente peligrosas, identificadas a través del calor de reacción y el pronóstico de aumento adiabático de la temperatura, debemos tener en cuenta los elementos de seguridad inherente (es decir, debemos tomar decisiones en cuanto al diseño del proceso para erradicar o mitigar los escenarios peligrosos).
- Algunos ejemplos de ello son:
- Elegir un método de proceso basado en medios lotes en lugar de lotes enteros.
 - Utilizar catalizadores para que las condiciones del proceso sean más benignas.
 - Elegir una concentración de disolvente y unas características de ebullición que estén diseñadas para mejorar la seguridad general del proceso.
 - Se puede emplear una alta dilución en las reacciones altamente exotérmicas para reducir el aumento adiabático de la temperatura.
 - Pueden elegirse disolventes de baja ebullición para “evitar” reacciones de descomposición peligrosas causadas por un sobrecalentamiento. A la inversa, pueden emplearse disolventes de alta ebullición para evitar que los efectos de la presión por vapor provoquen reacciones altamente exotérmicas.
 - > Puede evaluarse toda una serie de rutas alternativas contrastándolas con estos criterios para identificar los peligros en una etapa temprana y mitigarlos, en la medida de lo posible, eligiendo la ruta de procesamiento y las materias primas más benignas.





DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS

Antecedentes

Cuando ya hemos elegido la ruta química, comienza el proceso de optimización de la ruta. Este suele centrarse en la pureza, el rendimiento y la productividad. En esta fase, las condiciones del proceso siguen siendo flexibles y las decisiones relacionadas con la seguridad deben formar una parte integrante del proceso de desarrollo. Sabemos por experiencia que se pueden identificar y resolver los problemas de seguridad y contribuir de forma positiva a la optimización general del proceso si esta fase de la evaluación se realiza correctamente.

Para lograrlo, la integración de la seguridad, la calidad y la productividad es la clave del éxito. Observar cada parámetro de forma aislada no suele tener tanto éxito como adoptar un enfoque más holístico. Al final de la fase de desarrollo, el proceso quedará fijado y los datos sobre seguridad recabados deberán ser adecuados para indicar claramente el potencial peligroso del proceso y sus materiales.

¿Qué necesitamos saber?

Hay tres ámbitos relacionados específicamente con la seguridad en los que se necesitan datos para esta fase del desarrollo:

- > Análisis del potencial explosivo de todos los materiales del proceso (materias primas, intermedias o productos). Si se utilizan grupos funcionales energéticos, deberemos evaluar si el material es potencialmente explosivo y, de ser así, cuál es su grado de sensibilidad a la ignición.
- > Análisis de los límites de **estabilidad térmica** de los materiales del proceso, incluyendo las materias primas, las intermedias, las mezclas de reacción, los productos acabados y los flujos de residuos. Para mantener la seguridad, ningún material debe estar expuesto a temperaturas a las que puedan producirse reacciones no deseadas. Al final de esta fase de las pruebas, deben identificarse con claridad las temperaturas máximas para un trabajo seguro.
- > Caracterización del proceso normal en cuanto a la magnitud de la emisión calorífica y su cinética, y el potencial de generación de gas permanente.

En el procedimiento de la optimización se pueden identificar y resolver problemas de seguridad, si esta fase de evaluación se realiza bien.

¿Cómo podemos hacerlo?

Análisis de propiedades explosivas

Cuando ya hemos identificado la presencia de grupos funcionales potencialmente explosivos en una molécula, la primera fase de las pruebas físicas debe consistir en saber si un material es realmente explosivo.

¿Puede llegar a ser explosivo?

La primera **prueba de propiedades explosivas** debe ser la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, véase apéndice A.1). Se trata de una prueba en contención, a temperatura ascendente, de una pequeña muestra de material (normalmente, 2 – 10 mg), que nos indicará la temperatura de inicio y, lo que es más importante, la magnitud de la emisión calorífica. En el caso de los materiales que presentan un comportamiento detonante, el calor de descomposición debe superar los 800 J.g⁻¹. Si la energía de descomposición es inferior a esta cifra, el comportamiento detonante



es improbable, aunque el material puede llegar a explotar si se calienta en un espacio cerrado con energías de alrededor de 600 J.g⁻¹. Con energías inferiores a esta cifra, puede que siga habiendo un potencial de calentamiento espontáneo peligroso. La forma que tome el pico exotérmico en el CDB también nos dará una indicación del comportamiento explosivo. Los picos puntiagudos suelen asociarse a un comportamiento explosivo, en contraposición a los picos más anchos. Las moléculas más grandes con una „densidad baja“ de los grupos funcionales energéticos presentan una menor probabilidad de tener propiedades explosivas que las moléculas pequeñas.

¿Cuál es su sensibilidad?

Si el DSC indica un resultado explosivo, debe investigarse la sensibilidad a la iniciación. La iniciación de un comportamiento explosivo puede deberse a:

- > Impacto - para lo cual se emplea la prueba del martinete BAM.
- > Fricción - para lo cual se emplea la prueba de fricción BAM.
- > Fuego - para lo cual se emplea la prueba de fuego a pequeña escala USA.
- > Calentamiento - para lo cual se emplea la prueba de análisis térmico DSC (o similar).

Podemos encontrar estas propiedades y muchas más pruebas explosivas en las „Recomendaciones relativas al **Transporte de Mercancías Peligrosas**, Manual de Pruebas y Criterios“ de la ONU. Las pruebas de sensibilidad suelen considerarse primero, ya que requieren cantidades de material más pequeñas y pueden llevarse a cabo en una fase temprana del desarrollo.

¿El material puede detonar? Las pruebas estandarizadas de la ONU sirven para evaluar el potencial de detonación de una sustancia:

- > Efectos del calentamiento en condiciones de confinamiento parcial (prueba Koenen).
- > Propensión a propagar una deflagración (prueba tiempo/ presión de la ONU).
- > Propensión a propagar una detonación (prueba con barrera interpuesta de la ONU).

Todos los materiales que, en alguna de las tres pruebas, puedan propagar una detonación o una deflagración rápida, se consideran explosivos.

Evaluación de la estabilidad térmica

En todos los materiales del proceso, debe especificarse el límite máximo de temperatura segura por encima del cual es probable que se produzcan eventos no deseados. Los materiales que exigen una atención especial son los que están expuestos a temperaturas elevadas (o aquellos sobre los que no existe bibliografía ni datos del proveedor). Estos incluyen:

- > Las materias primas.
- > Las mezclas de reacción (sobre todo las mezclas que resultan de reacciones exotérmicas).
- > Los productos o subproductos (sobre todo los que se secan a temperaturas elevadas).
- > Los materiales reciclados (incluyendo los residuos de la destilación).

Las pruebas preliminares de estabilidad térmica pueden llevarse a cabo empleando un Análisis Térmico Diferencial (ATD, p. ej., probeta Carius, véase apéndice A.2) a gran escala o una Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Estas dos técnicas son métodos „preliminares“, ya que no tienen un factor phi bajo ni adiabático, por lo que requieren proporcionar un margen de seguridad. Entonces, ¿por qué emplear un método de prueba no incrementable en escala? Sencillamente, estas pruebas son más baratas, más rápidas y requieren menos muestras que los métodos más detallados.

Ensayo	Factor phi	¿Adiabático?	¿Agitación?	Tamaño de muestra (g)	Margen de seguridad (K)
Tubo Carius (ATD)	~ 2,5 (mejor)	No	No	10	50
DSC	Alto	No	No	0.01	75 - 100
ARC	~ 1,3 (mejor)	Sí	No	6	20 - 30
Calorímetro Adiabático Dewar	~ 1,05 (mejor)	Sí	Sí	700	0 - 10

Tabla 1: Comparativa de métodos de ensayo de la estabilidad térmica

Los principales datos derivados de las pruebas de estabilidad térmica serán:

- > La „temperatura de inicio detectada“ en condiciones de elevada pérdida calorífica de todas las reacciones exotérmicas (o endotérmicas).
- > La magnitud de todas las reacciones expresadas o bien cuantitativamente (p. ej., en J.g-1), o cualitativamente (p. ej., evento pequeño, mediano o grande).
- > La temperatura de inicio de todas las generaciones de gas (o volátiles).
- > La cantidad de gas generado.
- > La velocidad relativa de reacción en términos cualitativos (rápida, moderada o lenta).

Como se trata de pruebas de elevada pérdida calorífica, se aplican márgenes de seguridad conservadores a la temperatura de inicio determinada en el método de prueba para permitir una interpretación en relación con la escala industrial. Si la temperatura de inicio corregida se acerca a una temperatura normal de proceso, se pueden llevar a cabo otras pruebas más detalladas para determinar la inestabilidad con un mayor grado de exactitud. Si la prueba preliminar indica una ausencia relativa de inestabilidad, las pruebas pueden finalizar.

Los métodos de ensayo más sensibles suelen ser los adiabáticos (es decir, cero intercambio calorífico con el entorno), que tienen un factor phi más bajo. Algunos ejemplos de ello son el Calorímetro de Aceleración de Ratio (ARC, véase apéndice A.3) y el Calorímetro Adiabático Dewar (véase apéndice A.5 y, más concretamente, A.5.1). Por lo general, estas pruebas son más incrementables en escala, por

lo que requieren márgenes de seguridad reducidos. La Tabla 1 ofrece una comparativa de métodos de prueba de estabilidad térmica.

En el caso de la estabilidad térmica del polvo, surge una complejidad adicional, ya que los métodos indicados arriba no simulan adecuadamente el impacto del aire en la estabilidad térmica. Muchos polvos son más susceptibles a la oxidación que a la descomposición a temperaturas elevadas. La evaluación del potencial de oxidación exige métodos de prueba alternativos que imiten la disponibilidad de aire a gran escala. Esta metodología y estos métodos de prueba se describen con más detalle en la publicación de DEKRA Process Safety Handling Dust and Powders Safely (Cómo manipular el polvo con seguridad). El método de prueba debe poder implementarse en una aplicación de los datos a gran escala (por ejemplo, para un secado de lecho para fluidos, realizar una prueba CDB o ATD sería totalmente inadecuado para simular las condiciones que se producirían durante el procesamiento). Los métodos de prueba que abordamos aquí se refieren a líquidos, sólidos y mezclas procesados exclusivamente en condiciones de inertización (o cierre hermético).

Los márgenes de seguridad varían dependiendo de la prueba para reflejar las distintas sensibilidades de los métodos. El margen de seguridad se aplica a la temperatura de inicio de reacción. La idea de contar con una „temperatura de inicio“ absoluta es un mito. En cualquier material, la temperatura a la que puede detectarse una reacción variará dependiendo del equipo empleado para la prueba, la escala de la prueba y las condiciones de pérdida calorífica. Esta idea se aborda con mayor detenimiento en el Cuadro 5.

De acuerdo con la cinética clásica de Arrhenius, la velocidad de una reacción es proporcional a la temperatura en una relación exponencial. Ello explica por qué las reacciones pueden acelerarse tan rápidamente cuando ya han comenzado. Sin embargo, esa relación también indica que todas las reacciones pueden producirse a cualquier temperatura (aunque, en muchos casos, a una velocidad imperceptiblemente baja). Por tanto, la idea de una temperatura de inicio absoluta a la que debe comenzar una reacción es un mito.

Esta es una definición más exacta de “temperatura de inicio”:

“la temperatura a la que puede detectarse una reacción en condiciones de pérdida calorífica y otras condiciones del equipo y el método de prueba empleados”.

Cuando vemos una “temperatura de inicio” publicada en relación con un material, es importantísimo conocer la sensibilidad de los equipos de prueba empleados y los métodos experimentales, para poder interpretar el resultado en el contexto correcto.

Para permitir que haya diferencias entre el método de prueba y la escala industrial, normalmente se aplica un margen de seguridad a la temperatura de inicio de reacción que primero se detecta. La magnitud del margen de seguridad tiene en cuenta los siguientes factores:

- > Los ensayos de pérdida calorífica ambiental elevada son menos sensibles que los métodos adiabáticos.
- > Los ensayos de factor phi bajo son más sensibles que las pruebas de factor phi alto.
- > Los ensayos isotérmicos son más sensibles que los ensayos a temperatura ascendente. Cuanto mayor es la velocidad de ascenso de la temperatura, menor es la sensibilidad “inicial”.

Los márgenes de seguridad pueden variar entre 100 °C y 0 °C, y crear un margen de seguridad correcto es muy importante para aplicar los datos adecuadamente.

Caracterizar la reacción normal



Cuando ya hemos determinado los límites máximos de temperatura segura de los materiales del proceso, el próximo paso consiste en determinar el potencial de generación de calor o gas de las reacciones químicas implicadas en el proceso. La caracterización de la reacción normal incluye una simulación a pequeña escala del proceso para cuantificar la generación de calor y gas. Los datos de laboratorio suelen obtenerse empleando calorímetros de reacción. Estos sistemas son sistemas automáticos de reactores a pequeña escala que pueden operarse para simular las condiciones exactas de la producción en las instalaciones. Tal y como indica su nombre, los calorímetros de reacción miden la energía liberada o absorbida en forma de calor a lo largo del proceso (véase apéndice A.4). Estos sistemas deben emplearse si se desconoce la energía de una reacción o si un pronóstico inicial indica un potencial elevado de calor de reacción que requiere una cuantificación más exacta.

Los datos cinéticos derivados del ensayo pueden definirse de manera simplista o más formal, empleando software o paquetes de análisis de apoyo, como BatchCad™, Batch Reactor, software CISP, etc. Normalmente, las siguientes características sencillas son suficientes para describir la termoquímica de una reacción:

- > el calor general de reacción (Hr),
- > el alcance de la acumulación reactante, es decir, cuánto calor emite el sistema después de finalizar la adición de medio lote porque la velocidad de reacción es más lenta que la velocidad de adición,
- > la capacidad calorífica de la mezcla de la reacción,
- > el aumento adiabático de la temperatura (sin considerar las reacciones paralelas),
- > el perfil de salida de potencia durante la reacción y
- > los cambios de las propiedades físicas (viscosidad, etc.).

Empleando estos datos, puede evaluarse el potencial de la masa de reacción de alcanzar condiciones de ebullición y la posibilidad de sobrepresión en el depósito, o la posibilidad de descomposición o reacción secundaria.

Cualquiera de esas condiciones puede constituir un escenario potencialmente peligroso y debe investigarse con más detalle. Obviamente, desde el punto de vista del diseño del proceso, estos datos también pueden emplearse para definir y/o comprobar los requisitos de refrigeración de los depósitos de las instalaciones. Una de las principales aplicaciones de la calorimetría de reacción, sobre todo para procesos basados en medios lotes, es comprender el alcance de la acumulación reactante. Lo ideal en una operación con medios lotes es que la cinética del proceso sea lo suficientemente rápida como para que el material añadido reaccione instantáneamente a medida que se va añadiendo. En ese caso, todo el calor se emitirá durante la adición y al final del periodo de adición no quedará calor acumulado. Si se produce una desviación o un problema durante la adición, esa puede detenerse y no quedará energía acumulada. Ese sería un proceso ideal basado en medios lotes.

En realidad, suele ocurrir que, para poder completar la reacción, las instrucciones del proceso obligan a que la mezcla de reacción se „remueva“ durante hasta 48 horas después de finalizar la adición. Ese hecho indica que el alcance de la acumulación será elevado. „Y, ¿qué pasa?“, estará pensando usted. Pues bien, si se produce una desviación o un problema tras finalizar la adición, ya no tenemos control sobre los materiales del interior del reactor. Si la desviación tiene que ver con la pérdida o la interrupción de la refrigeración del depósito, la acumulación de calor puede acarrear una reacción autoacelerada fuera de control. Por ello, deben tomarse medidas para minimizar la acumulación en la medida de lo posible. Hay mecanismos de reducción de la acumulación, que pueden incluir el uso de:

- > temperaturas de proceso más elevadas (para aumentar la cinética),
- > catalizadores (para aumentar la cinética) o
- > duraciones de adición más extensas (para reducir la acumulación).

Este tipo de análisis de las reacciones suele conllevar enormes mejoras en la productividad, ya que se eliminan los prolongados periodos de „removido“. Los calorímetros de reacción no deben considerarse únicamente herramientas de seguridad de procesos, ya que pueden aportar una excelente contribución al desarrollo del proceso.

Existe una amplia gama de calorímetros de reacción de venta comercial (véase apéndice A.4 para consultar los detalles del sistema Mettler Toledo RC1), que se han vuelto cada vez más sofisticados y sensibles durante los últimos años. Ahora hay disponibles muchas herramientas analíticas empleables durante el proceso, entre ellas la espectroscopia FTIR/Raman, las sondas de conteo/medición de partículas, etc.

Estos instrumentos auxiliares pueden aumentar en gran medida el valor de los resultados de las pruebas, ya que facilitan el diseño de los mecanismos de reacción, de control de la cristalización, etc. Hay disponibles reactores que pueden soportar presiones de hasta 400 bar y temperaturas en un rango de entre -70 °C y +300 °C.

Cuando ya se conoce el calor de reacción, puede evaluarse una serie de decisiones y consecuencias en relación con los escenarios de desviación. Interrogantes como „¿qué sucede si se añaden cantidades incorrectas de materiales, p. ej., añadir menos disolvente del debido, más reactante del debido, etc.?“ pueden responderse cuantitativamente sin necesidad de realizar más pruebas.

¡...y no olvidemos el gas!



Si nos obsesionamos con la inercia térmica, el factor phi, los flujos caloríficos, la calorimetría, etc., es fácil que nos olvidemos de la importancia de la generación de gas. La generación de gas permanente provoca una sobrepresión inmediata en el depósito y requiere una compresión y una cuantificación completas. Los equipos auxiliares, como los medidores de flujo de masa térmica o los sistemas de bureta de gas, empleados en combinación con la calorimetría de la reacción, pueden cuantificar fácilmente la velocidad y la cantidad total de generación de gas partiendo del proceso normal. Estos datos son particularmente importantes para dimensionar adecuadamente las válvulas de evacuación.

Conclusiones: elección de la ruta, desarrollo y optimización del proceso

La determinación del potencial explosivo de una sustancia puede presentar restricciones graves al transporte de los materiales y puede exigir que las instalaciones estén registradas y tengan permiso de fabricación, manipulación o almacenamiento de explosivos. Las propiedades explosivas de un material exigen la adopción de precauciones de seguridad estrictas para minimizar los posibles riesgos. En algunos casos, eso puede afectar a la capacidad de la empresa de trabajar con esas sustancias químicas (de ahí la necesidad de identificar estas propiedades lo antes posible). Hay muchos fabricantes subcontratados expertos en el procesamiento y la manipulación de sustancias y procesos „altamente energéticos“. También se pueden tomar decisiones concretas para evitar el aislamiento de una sustancia energética para que siempre se procese de forma flegmatizada (inertizada).

Cuando hemos llevado a cabo pruebas adecuadas de estabilidad térmica, y con la aplicación de márgenes de seguridad adecuados cuando proceda, tenemos la posibilidad de definir la temperatura de exposición máxima permitida del proceso en todas las fases. Estos datos deben emplearse para definir los medios caloríficos y fijar niveles de activación de las protecciones contra sobrecalentamiento del depósito/proceso.

Para entender el potencial peligroso de las reacciones químicas intencionadas, necesitamos una calorimetría de la reacción y una medición de la evolución de gas asociada a la misma, para identificar y cuantificar la formación de gas permanente. Los datos resultantes, relativos al perfil de flujo calorífico, el calor de reacción y el aumento adiabático de la temperatura, pueden emplearse para evaluar el potencial peligroso general de la reacción. Si existe un potencial de iniciación de condiciones de ebullición o descomposición como resultado de un aumento de temperatura provocado por la liberación de energía, será necesario revisar los sistemas de seguridad y los posibles

escenarios de fallo para evaluar la probabilidad de que esto suceda en la práctica. Debe abordarse el potencial de acumulación reactiva significativa en el proceso para mejorar la seguridad (y, probablemente, la productividad). La generación de gas partiendo del proceso normal también tiene que tenerse en cuenta para contar con instalaciones de evacuación adecuadas.

Al final de esta fase del análisis, el operador comprende a la perfección la energía del proceso normal y los límites de estabilidad térmica de los materiales del proceso. Los aspectos potencialmente peligrosos del proceso deben subrayarse para considerarlos en el incremento de escala. Los aspectos críticos de la seguridad del procesamiento deben incorporarse a las instrucciones de procesamiento del lote de forma que los operadores conozcan las fases críticas y las decisiones que deben tomar en circunstancias previsibles.

Esta es la última fase, en la que se pueden realizar modificaciones fundamentales en el proceso con costes económicos mínimos. Debe revisarse el proceso de forma que se identifiquen los escenarios de desviación más obvios que puedan suponer un peligro y, en la medida de lo posible, se eliminen cambiando las condiciones del proceso o se analicen para incorporar a las instalaciones procesadoras las medidas de protección necesarias. A esto lo llamamos prevención y protección, dos conceptos claves para una producción química segura. Las medidas de prevención suelen incluir un aumento del nivel de disolvente, pasar de lotes enteros a medios lotes o incluso a un procesamiento continuo, etc. Los peligros intrínsecos que sigan presentes en el proceso necesitarán medidas especiales de ingeniería cuando se produzca el incremento de escala, es decir, protección (esto resultará mucho más caro que eliminar el peligro en la fase previa).



PRODUCCIÓN PILOTO O A PEQUEÑA ESCALA

Antecedentes

Hoy en día, es muy improbable que un proceso se escale directamente desde el laboratorio a unas instalaciones de producción a escala completa. Es mucho más común que los procesos pasen al menos por una escala intermedia para comprobar y validar el proceso y llevar a cabo ajustes finales para optimizar el rendimiento, la productividad y la calidad.

Las escalas intermedias pueden variar. Las empresas farmacéuticas suelen operar „laboratorios kilo“ en los que se realiza una producción a pequeña escala, en depósitos de entre 20 y 50 litros. En algunos casos, ¡puede tratarse del último paso del escalado a planta! Sin embargo, en la mayoría de sectores industriales químicos, la escala piloto suele constar de depósitos de entre 100 y 1000 litros. La estrategia de evaluación expuesta con anterioridad normalmente se emplea en cualquier escala superior a 10 litros.

Las instalaciones a escala piloto suelen caracterizarse por:

- > Operadores altamente cualificados (normalmente, científicos cualificados).
- > Un nivel elevado de variabilidad de parámetros.
- > Operaciones predominantemente manuales.
- > Una presencia mínima de sistemas de accionamiento cableados.

Esta combinación de condiciones implica que los escenarios de desviación (es decir, el hecho de que se produzca una desviación partiendo de las instrucciones de procesamiento planificadas) no serán poco comunes, pero la presencia de un operador altamente cualificado puede compensar la frecuencia de dichos escenarios. Sin embargo, si no se han acumulado datos termoquímicos adecuados durante el desarrollo, esta escala de operaciones puede representar un elevado riesgo potencial de reacción fuera de control. Se necesita una estrategia para revisar los datos sobre estabilidad térmica y termoquímica y aplicar estos conocimientos al entorno concreto del procesamiento de las instalaciones piloto.



¿Qué necesitamos saber?

Las fases críticas de la evaluación de las instalaciones pre-piloto incluyen la necesidad de:

- > Examinar los datos termoquímicos disponibles para detectar peligros „obvios“ inherentes al proceso.
- > Llevar a cabo una identificación exhaustiva de peligros para identificar los escenarios previsibles (y realistas) que puedan representar un peligro de sobrepresión.
- > Identificar las consecuencias de las desviaciones previsibles y definir el peor de los escenarios posibles de sobrepresión.
- > Especificar e implantar medidas de seguridad para proteger el depósito o los depósitos frente a todos los escenarios posibles que puedan representar un peligro de sobrepresión.

A una escala entre 10 y 1000 litros, las pérdidas caloríficas serán bajas (pero no deben ignorarse) y el factor phi de los equipos de las

instalaciones será moderado, normalmente entre 1,2 y 1,5. ¿Las operaciones a esta escala deben abordarse con el mismo enfoque riguroso que el incremento a la escala real? Sin duda, los comités de seguridad de las empresas de todo el mundo se han planteado esta pregunta. La respuesta es muy sencilla: la profundidad del estudio debe reflejar el peligro inherente y aparente del proceso.

En el caso de los procesos de propiedades exotérmicas bajas, operados con una alta dilución y sin grupos funcionales energéticos, puede producirse un análisis más superficial, pero es importante que se produzca algún tipo de análisis. Deberán seguirse los pasos sencillos expuestos con anterioridad.

¿Cómo podemos hacerlo?

Identificación de escenarios peligrosos

Aunque la intención de este manual no es abordar técnicas de identificación de peligros ni sistemas de gestión de la seguridad, es necesario presentar los principios generales de la identificación de peligros. Cuando ya tenemos los datos sobre la estabilidad térmica y termoquímica del proceso, debemos combinarlos con un conocimiento extenso sobre la forma de operar el depósito piloto para crear una lista de escenarios potencialmente peligrosos. Es decir, siendo realistas, ¿qué cosas podemos predecir que puedan salir mal en la operación del depósito y puedan provocar un evento potencialmente peligroso?

Los métodos de identificación de peligros incluyen:

- > **Estudios de peligro y operabilidad (HAZOP)**
Se trata de un análisis estructurado de todas las partes del depósito y los sistemas periféricos. Se tiene en cuenta la desviación de los parámetros de todos los componentes. El procedimiento se aplica a todos los elementos del sistema. El resultado es una lista de desviaciones erróneas que se consideran potencialmente peligrosas y para las cuales no hay salvaguardias definitivas.
- > **Evaluaciones con listas de verificación**
Este es un enfoque más formal que el HAZOP y consiste en la aplicación de una lista de verificación con las condiciones de fallo más comunes que pueden tener como consecuencia un escenario peligroso. La calidad de este enfoque depende mucho más de la idoneidad de la lista de verificación y la competencia de las personas que componen el equipo de evaluación.
- > **Evaluaciones „¿What if?“ informales**
Se trata de una lluvia de ideas desestructurada que evalúa el proceso y las instalaciones buscando escenarios que puedan tener consecuencias potencialmente peligrosas. La idoneidad de este enfoque también depende en gran medida de la calidad y la composición del equipo y el rigor con el que evalúa el proceso.
- > **Análisis de modos y efectos de error (FMEA, por sus siglas en inglés)**
Este enfoque, más formal, tiene como objetivo identificar los posibles modos de error de cada componente del sistema y evalúa cualitativamente las consecuencias de dicho error.
- > **Análisis de árbol de fallos (FTA)**
Este enfoque comienza con la identificación de un „evento máximo“, por ejemplo, una explosión del reactor, y pretende

determinar la combinación de errores necesarios para provocar el mismo.

El peligro aparente del proceso (y la magnitud del incremento de escala) determinará el método a aplicar. En el caso de los procesos que, aparentemente, contienen un elevado peligro inherente (p. ej., nitración o polimerización), debe llevarse a cabo una identificación de peligros mucho más rigurosa. Para un sistema benigno, diluido, con propiedades exotérmicas mínimas, basta con una evaluación menos rigurosa. No obstante, es importante garantizar que se evalúen todos los procesos (independientemente de su peligro aparente), ya que incluso un proceso benigno puede provocar problemas graves en un escenario de error.

El resultado del estudio debe ser una breve lista de escenarios potenciales que sean factibles y creíbles, y que puedan provocar consecuencias peligrosas.

Identificar las consecuencias de los escenarios peligrosos

Cuando ya tenemos una breve lista de los escenarios peligrosos, debemos cerciorarnos al 100 % de si las consecuencias de los escenarios son peligrosas o benignas. Entre los métodos para lograrlo se incluyen:

- > Simulación computarizada.
- > Estimación basada en datos sobre seguridad de procesos.
- > Simulación experimental.

La simulación computarizada es factible, pero exige una gran cantidad de información sobre las propiedades físico-químicas y cinéticas. Se necesita una comprensión fundamental del mecanismo de la reacción y de todas las reacciones paralelas/secundarias concebibles (además de los parámetros cinéticos, p. ej., la energía de activación, el orden de reacción, etc.) sobre cada reacción. Si se trata de un producto de menor volumen, la complejidad del recabado de los datos necesarios suele ser inasequible. En algunos casos (p. ej., en el incremento de escala para un reactor continuo), este enfoque riguroso puede estar justificado.

La estimación de las consecuencias del escenario puede producirse empleando los datos existentes. Los datos sobre el calor de reacción y la capacidad calorífica pueden manipularse para tener en cuenta las consecuencias de determinadas desviaciones (p. ej., el cambio de cantidad de los disolventes o reactantes). Como evaluación, esto puede bastar para clasificar las desviaciones por su posible gravedad. En combinación con datos adecuados sobre la estabilidad térmica, también se puede evaluar el potencial de los escenarios de iniciar reacciones secundarias no deseadas.



Es probable que estos cálculos ofrezcan información termodinámica relativa a la magnitud general del cambio térmico y la probabilidad de que inicie otros eventos. Por ello, es probable que este enfoque sea un buen análisis cualitativo, pero es improbable que proporcione suficientes datos cinéticos para el diseño del sistema de seguridad. Por tanto, con esta evaluación se puede detectar un escenario que „probablemente tenga consecuencias significativas“, pero no es probable que cuantifique adecuadamente las propiedades cinéticas del evento. Normalmente, este enfoque se reserva a la clasificación del potencial de desviación.

En algunos casos, este enfoque puede no ser apropiado. Por ejemplo, en caso de pérdida de agitación, debe tomarse una decisión sobre el potencial de estratificación de un sistema de reacción. Una evaluación termodinámica sencilla no responderá a esta pregunta. En este caso y para evaluar las propiedades cinéticas de los escenarios, los candidatos a peor caso suelen examinarse en condiciones experimentales para generar una cuantificación total de los escenarios.

Simulación experimental: el uso de calorimetría adiabática en la evaluación de las potenciales desviaciones del proceso



Ya hemos subrayado la importancia del impacto de la pérdida calorífica y la inercia térmica en el comportamiento de las instalaciones. Para simular una reacción fuera de control en estas condiciones a escala real, se necesitan métodos de ensayo adiabáticos y de baja inercia térmica. La calorimetría adiabática es un método con el que se pueden obtener esos datos. Por diseño, los calorímetros adiabáticos no tienen pérdida calorífica ambiental, por lo que simulan el peor caso de retención calorífica. Además, los sistemas se configuran para contar con una inercia térmica mínima (factor phi). Por ello, simulan la escala industrial en el laboratorio con mucha efectividad. Además de esas características fundamentales, el equipo debe ser capaz de:

- > Resistir altas presiones.
- > Simular los sistemas de agitación a escala real de la manera más exacta posible.
- > Aplicar calor al contenido del depósito para simular escenarios como, por ejemplo, que el exterior del depósito se vea envuelto en llamas, un sobrecalentamiento de la cubierta, etc.
- > Medición precisa y sensible de la temperatura, la presión y el tiempo.
- > Llevar a cabo adiciones controladas a distancia para simular las operaciones en las instalaciones.
- > Resistir las propiedades corrosivas de una mezcla
- > Despresurizar con seguridad para evitar superar la presión del calorímetro

Hay dos tipos comunes de sistemas empleados para conseguir condiciones de inercia adiabáticas y térmicamente bajas. Son los siguientes:

- > Calorímetros de contención de presión.
 - Que tengan la suficiente fuerza inherente como para resistir la presión interna.
 - Algunos ejemplos de ello son el Calorímetro de Aceleración de Ratio (ARC) y el Calorímetro de Presión Adiabática Dewar (CPA II).
- > Calorímetros de presión compensada.
 - Que son depósitos débiles dentro de una célula de contención en la que la presión en la célula puede reaccionar rápidamente para igualar las presiones dentro del reactor.
 - Algunos ejemplos de ello son el Vet-sizing Package II (VSP II), el Phi Tec II y el APTAC.

La operación básica y la salida de los sistemas son similares. Las diferencias entre los sistemas tienen que ver con la capacidad de presión, la eficiencia de la agitación, la sensibilidad y la facilidad con la que pueden realizarse adiciones controladas. Evaluamos el calorímetro de presión adiabática Dewar y los métodos CAR en los apéndices A.3 y A.5.

El procedimiento del ensayo debe imitar al máximo la desviación del proceso investigado en condiciones que simulen las operaciones a escala industrial. Si el método de ensayo experimental se desvía significativamente de la escala real, la validez de los datos de la prueba puede quedar en entredicho. Ello incluye, en la medida de lo posible, el uso de materiales de las instalaciones.

Los datos obtenidos del ensayo deben ofrecer una medida exacta de las consecuencias de un error y deben poder emplearse directamente en el diseño de sistemas de seguridad. La técnica también puede emplearse en una serie de modos alternativos para generar otros datos importantes en relación con un escenario fuera de control, entre otros:

- > Las propiedades una reacción fuera de control con relación a la temperatura: ¿se libera suficiente vapor volátil durante el proceso de ventilación como para eliminar suficiente calor para controlar (temperar) el aumento de temperatura de la reacción?

- > La naturaleza del material descargado: ¿el resultado de la reacción fuera de control es una descarga de dos fases (líquido y gas/vapor) o una descarga de una sola fase (solo gas/vapor)?

En estas dos características importantes se basará el método de cálculo empleado para los cálculos del dimensionamiento de las válvulas de evacuación (un error en el método empleado puede tener como resultado un subdimensionamiento o un sobredimensionamiento).

Especificar e implantar las medidas de seguridad

Cuando ya hemos cuantificado las consecuencias de todos los candidatos a peor escenario, la última tarea consiste en especificar qué medidas de seguridad se necesitan para proteger el reactor partiendo de las consecuencias o en validar si las medidas y los protocolos de protección preexistentes son aceptables. Hay muchas opciones disponibles, entre otras:

- > Control de procesos.
- > Diseño para contención.
- > Vertido de la reacción / extinción pasiva.
- > Inhibición de la reacción / extinción activa.
- > Alivio de presión de emergencia (vaciado).

Las bases de seguridad más comunes son los sistemas de alivio de presión por medio de discos de ruptura o válvulas de alivio. Sin embargo, ya no basta con diseñar un orificio lo suficientemente grande como para evitar que el depósito exceda su presión

¿Qué decisiones pueden tomarse?

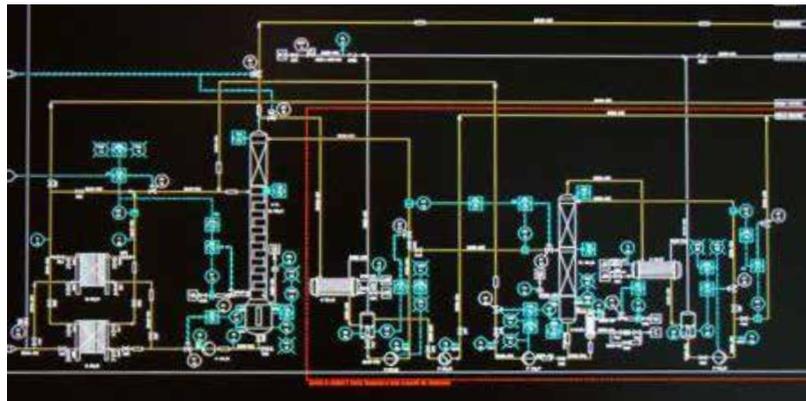
Las fases críticas del diseño del sistema de seguridad que hemos subrayado son:

- > La identificación de todos los escenarios de error previsible y realistas que pueden provocar que la reacción se descontrolé.
- > La evaluación de las consecuencias de las desviaciones identificadas (normalmente, empleando métodos de calorimetría adiabática).
- > La selección, especificación e implantación de sistemas de seguridad para mitigar el riesgo residual de una reacción fuera de control hasta alcanzar un nivel reducido aceptable.

máxima; con el aumento de las presiones medioambientales y la legislación al respecto, el diseño también debe tener en cuenta el tratamiento del caudal descargado.

Otra de las bases de seguridad más comunes es el control de procesos - es decir, confiar en instrumentos y sistemas de control para evitar que un escenario se materialice. Esos sistemas también deben desarrollarse conforme a los estándares de ingeniería y las mejores prácticas, como IEC 61508/11. Para algunos escenarios, el resultado de la desviación puede ser tan grave que no puede permitirse que suceda. En ese caso, los sistemas de control serían la única base de seguridad disponible, y la importancia de contar con un sistema fiable resulta evidente.

Encontrará más información sobre las medidas de seguridad disponibles y su diseño, sobre todo en lo relativo a IEC 61508/11 y el Nivel de Integridad de la Seguridad (SIL) para sistemas de seguridad crítica en la publicación de DEKRA Process Safety „A Guide to Process Safety“ (Guía de seguridad de procesos).



En el momento del incremento de escala, la idoneidad de las medidas de protección o prevención diseñadas para la reacción será proporcional a la competencia de cada fase de la especificación. Si alguna de las fases del procedimiento es deficiente, ello tendrá un impacto negativo en la seguridad del diseño definitivo.

Debe haber un dossier de seguridad escrito que demuestre que el procedimiento de evaluación se ha cumplido por completo. La base de seguridad de la operación a escala piloto, para protegerla contra todos los errores creíbles, debe ser clara y no contener ambigüedades.



PRODUCCIÓN A GRAN ESCALA

Por lo general, el procedimiento de evaluación de la seguridad de una producción a gran escala sigue las mismas pautas que el de la escala piloto. Las diferencias más importantes son:

- > Las consecuencias de una desviación serán más dramáticas, ya que se trabaja con cantidades mayores. Ello implica la necesidad de una identificación de peligros más rigurosa y exhaustiva.
- > La variabilidad de las instalaciones puede ser menor que en las instalaciones piloto.
- > La necesidad de que los sistemas de seguridad instrumentalizados cumplan las mejores prácticas exige una evaluación de los sistemas de seguridad conforme a estándares internacionales, como el IEC 61508/11.

Uno de los elementos más importantes de un sistema de seguridad es que su idoneidad debe volver a confirmarse si se realiza un cambio en el proceso. A la revisión del impacto de un cambio en el proceso o las instalaciones debe sumarse una revisión de las posibles consecuencias. Deben evaluarse todos los cambios.



RESUMEN

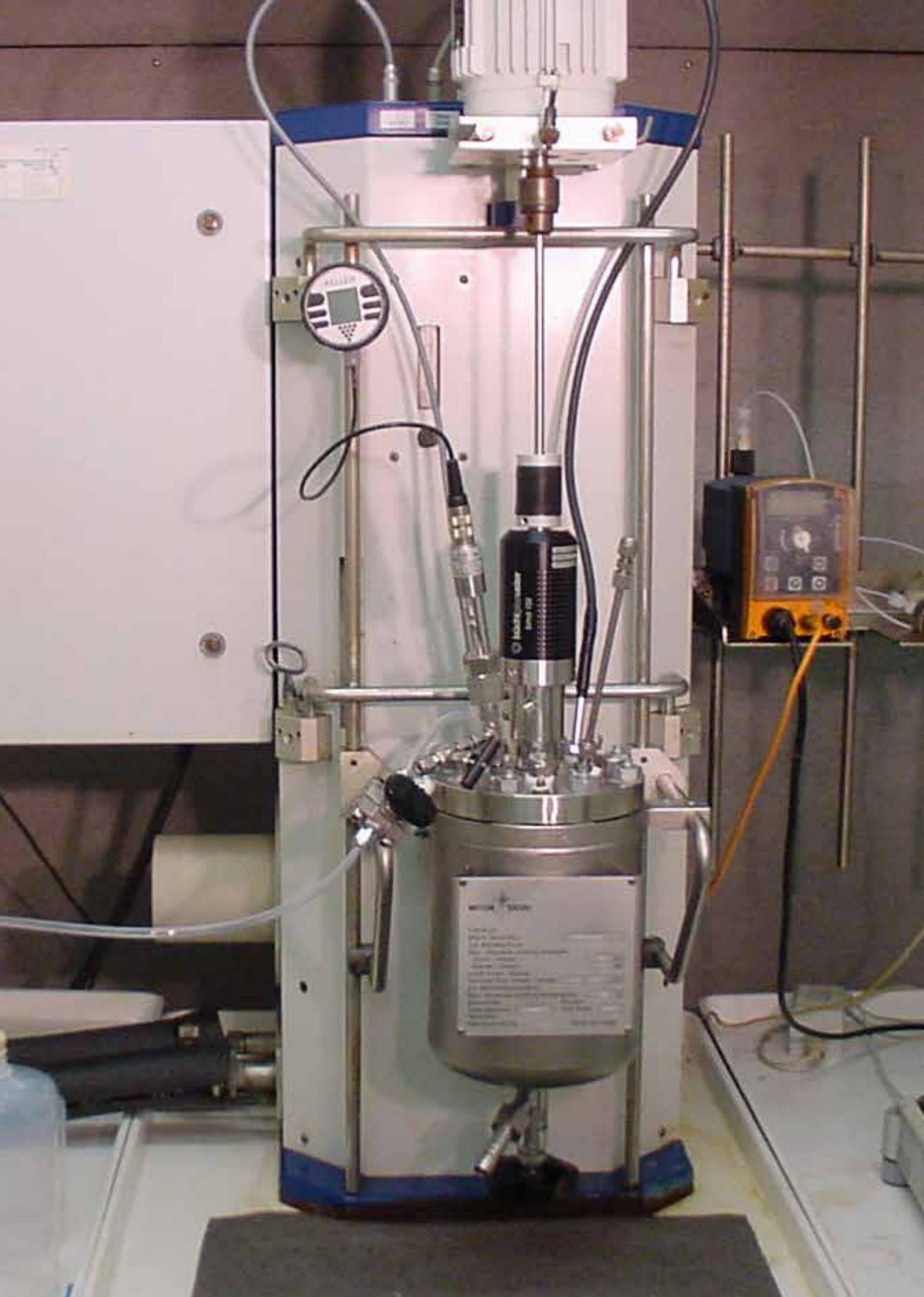
La reacción exotérmica inherente y/o el potencial de generación de gas incontrolado de todos los procesos químicos exige un procedimiento de evaluación exhaustivo y riguroso para poder garantizar que la producción a gran escala pueda desarrollarse con un nivel aceptable de riesgos residuales.

La mayoría de las decisiones que influyen en el peligro inherente de los procesos se toman en fases muy tempranas del desarrollo del proceso (como muy pronto, en la fase de elección de la ruta) y este es el ámbito en el que los químicos desempeñan un papel fundamental para el desarrollo de un proceso más seguro. Es muy importante que la evaluación de los peligros de reacción se integre por completo en el ciclo vital del desarrollo del proceso. Los químicos deben estar cualificados no solo para examinar la calidad, el rendimiento y la productividad, sino también para comprender la importancia de sus decisiones para la seguridad del proceso. Este enfoque más holístico de la evaluación de peligros de reacción exigirá, como mínimo, algunas de las responsabilidades de los ingenieros, que normalmente solo diseñan e implementan **sistemas de seguridad** para escenarios que, probablemente, si se hubiesen examinado previamente, podrían haber sido erradicados.

Debe emplearse una metodología estratégica en la que el recabado de datos sobre seguridad se combine con un proceso de desarrollo e incremento de escala del proceso (en lugar de ser un complemento incómodo después de haber desarrollado y optimizado el proceso, con los peligros inherentes incluidos).

El procedimiento descrito en este manual se incluye en la metodología PreVent desarrollada por DEKRA Process Safety. Este mecanismo ha sido diseñado para evaluar todos los procesos de manera rentable. Con esta técnica, el grado de la investigación de la seguridad del proceso depende de los peligros inherentes al proceso (por lo que centra los recursos, el tiempo y el dinero en los procesos más importantes y ofrece un nivel aceptable de detalles sobre todos los procesos. Si desea obtener más información sobre PreVent y otros servicios de DEKRA relacionados con los peligros de reacción, visite nuestra página web:

www.dekra-process-safety.es



APÉNDICE - DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

A.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Estándar internacional:	Existen varios métodos estándar de ASTM para las aplicaciones de la CDB.
Cantidad de la muestra:	50 mg
Pruebas alternativas:	-
Objetivo de la prueba:	Determinar la energía asociada a la descomposición de un material o compuesto (en su caso, para evaluar sus propiedades explosivas). Con esta técnica de prueba también se pueden obtener datos semi-cuantitativos relacionados con la temperatura de inicio. Se puede realizar un análisis cinético de la reacción de descomposición para extrapolarlo a gran escala. Debido al reducido tamaño de la muestra, no se recomienda el uso de esta técnica en el estudio de compuestos de reacción o de muestras heterogéneas, dada la dificultad que representa un muestreo representativo (la prueba Carius es una técnica más adecuada en estos casos).
Método de prueba:	Una pequeña cantidad de muestra (normalmente, 5 - 20 mg) se carga a la célula de prueba (de acero inoxidable, aluminio u oro). Para llevar a cabo estudios de seguridad, lo mejor es contar con células cerradas herméticamente a alta presión (para evitar pérdidas por evaporación). A continuación, la temperatura de la muestra se incrementa en el instrumento de CDB junto con un recipiente de referencia de idéntica construcción. La velocidad nominal de ascenso de temperatura varía entre 1 y 20 K.min ⁻¹ , aunque si se emplean mayores tasas caloríficas se obtienen resultados menos sensibles en cuanto a la determinación de la temperatura de inicio. Todas las actividades exotérmicas y endotérmicas se miden midiendo el flujo calorífico entre la muestra y los recipientes de referencia. La cantidad de energía liberada o absorbida por la muestra puede integrarse como medida de la energía general de una reacción. Pueden realizarse pruebas isotérmicas para estudiar reacciones autocatalíticas o a diferentes velocidades de ascenso térmico para la obtención de datos cinéticos formales.
Resultados e interpretación:	Normalmente, se obtiene una gráfica de energía/tiempo. La interpretación se produce a través de un sistema de control computarizado, que ofrece datos (en la gráfica de la prueba) relacionados con la temperatura de inicio y la energía de la reacción (normalmente, normalizada a J.g ⁻¹). La temperatura de inicio obtenida no es absoluta (debido al elevado factor phi y a las pérdidas caloríficas de la técnica de prueba) y requiere un factor de seguridad. Normalmente, para las altas velocidades de calentamiento empleadas (>5 K.min ⁻¹) se puede emplear un factor de hasta 100 K. Por ello, una prueba Carius a velocidades de calentamiento inferiores y con muestras más grandes es más precisa para obtener información sobre la temperatura de inicio. La energía de una descomposición no necesita esa modificación y puede utilizarse directamente. Pueden compararse pruebas realizadas con aire y nitrógeno para constatar si una incidencia se atribuye a un proceso oxidativo o a una mera descomposición. Pueden extraerse los datos cinéticos formales de una reacción de descomposición basándose en el análisis de los resultados de varias pruebas. Cualquier energía de descomposición >800 J.g ⁻¹ indica un potencial explosivo del material.
Versiones reducidas de la prueba:	No existe ninguna versión reducida de esta prueba.
Limitaciones de la prueba:	Los resultados no pueden llevarse a una escala mayor directamente (es decir, necesitan un margen de seguridad). En el caso del polvo, la falta de aire puede obstaculizar la detección de eventos de oxidación. Este método no detecta eventos de presión (p. ej., la generación de gas). Es difícil estudiar mezclas y compuestos debido al problema que supone el muestreo representativo en una mezcla con masas tan reducidas.

A.2. Prueba con probeta de Carius (10 g)

Estándar internacional:	Este método no está incluido en ningún estándar, aunque se describe en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas y se considera mejor práctica.
Cantidad de la muestra:	10 g por prueba (aunque, preferiblemente, 30 g para permitir una duplicación de la prueba).
Pruebas alternativas:	Existen muchos métodos de ATD alternativos.
Objetivo de la prueba:	Esta prueba ha sido diseñada para ofrecer datos preliminares sobre el comportamiento térmico de un material. Los eventos exotérmicos, endotérmicos y de generación de gas se determinan de manera semicuantitativa. La prueba puede llevarse a cabo en un líquido, un sólido o un compuesto.
Método de prueba:	Se coloca una pequeña cantidad de material (10 - 15 cm ³) en la probeta de Carius, que está colocada en el centro de un horno, conectado a un transductor de presión y a velocidad ascendente (a una velocidad constante, normalmente de 0,5 K.min ⁻¹) partiendo de la temperatura ambiental hasta alcanzar los 400 °C o una presión de probeta de 55 barg (lo que suceda primero). Los eventos energéticos se indican por medio de desviaciones positivas (exotérmicas) o negativas (endotérmicas) partiendo del diferencial térmico entre la muestra y el horno. En esta prueba se pueden realizar adiciones para provocar una reacción y una agitación.
Resultados e interpretación:	Los resultados contienen tres gráficas. La gráfica (a) muestra temperatura, presión y tiempo completos. La gráfica (b) muestra un diagrama de temperatura contrastada con el diferencial entre el horno y la muestra. La gráfica (c) es un diagrama de presión (interna) contrastada con la temperatura absoluta recíproca. El inicio de cada evento se registra como punto en el que se observa una desviación del diferencial de temperatura (ascendente = exotérmico, descendente = endotérmico). Se utiliza un factor de seguridad de 50 K en la temperatura de inicio para incluir las elevadas pérdidas caloríficas del equipo de la prueba. La altura (y la anchura) del pico dan una medida de la magnitud del evento, aunque tan solo son cualitativas y no pueden incrementarse en escala directamente. Un pico ancho indica una reacción controlada de transferencia de masa. Una desviación ascendente partiendo de una ecuación de Antoine lineal indica el punto inicial de generación de gas. La pendiente del aumento indica la rapidez de la generación de gas. La presión residual que queda en la probeta después de enfriarse ofrece una medida cuantitativa de los gases generados (puede emplearse la espectrometría de masa para analizar la naturaleza del gas).
Versiones reducidas de la prueba:	No existe ninguna versión reducida de esta prueba.
Limitaciones de la prueba:	Los resultados no pueden llevarse a una escala mayor directamente (es decir, necesitan un margen de seguridad). En el caso del polvo, la falta de aire puede obstaculizar la detección de eventos de oxidación.

A.3. Calorimetría de velocidad acelerada (ARC)

Estándar internacional:	Este método no está incluido en ningún estándar, pero se hace referencia al mismo en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas.
Cantidad de la muestra:	10 g
Pruebas alternativas:	Herramienta de análisis avanzado de sistemas reactivos (ARSST, por sus siglas en inglés) y Phi Tec I
Objetivo de la prueba:	Determinar la estabilidad térmica de una sustancia o compuesto en condiciones adiabáticas. Normalmente, esta prueba se lleva a cabo para determinar la temperatura de inicio de una descomposición exotérmica y las consiguientes propiedades cinéticas y la magnitud de la reacción fuera de control contenida.
Método de prueba:	<p>La prueba se realiza en una pequeña (10 cm³) bomba metálica para muestras que contiene entre 1 y 6 g de la sustancia a probar. Las bombas esféricas pueden fabricarse con una gran variedad de metales para resistir posibles corrosiones o incompatibilidades catalíticas.</p> <p>La bomba se conecta a un transductor de presión y a un sensor de temperatura y se ubica en el centro de un recinto adiabático. Las pruebas pueden llevarse a cabo empleando un perfil de temperatura isotérmico o de calentamiento-espera-búsqueda (HWS, por sus siglas en inglés). El método de HWS más común consiste en calentar el material en varias fases empleando un calefactor radiante, esperar a que se produzca el equilibrio térmico y, a continuación, buscar pruebas de liberación de calor exotérmico por encima del límite de detección (nominalmente 0,02 K.min⁻¹). Si no se observa ninguna actividad, el ciclo se repite hasta que se detecte alguna actividad (en ese momento, la reacción se rastrea adiabáticamente hasta que se complete). Normalmente, la célula de prueba no se agita y tiene una inercia térmica (factor phi) relativamente elevada. Sin embargo, el sistema tiene una excelente capacidad de presión (hasta varios centenares de bares) y es muy sensible.</p>
Resultados e interpretación:	El inicio de la actividad se considera la temperatura más baja a la que se excede el límite de detección del calorímetro. Las velocidades y magnitudes de reacción subsecuentes pueden determinarse partiendo de los datos brutos sobre temperatura/presión/tiempo. El aumento de la temperatura puede convertirse en calor de reacción si se conoce la inercia térmica de la célula y la capacidad calorífica de la muestra. Además, pueden determinarse parámetros cinéticos, como la energía de activación. Aunque la inercia térmica es elevada, el software permite una corrección del factor phi de los datos térmicos para ofrecer información sobre parámetros como el tiempo a la máxima velocidad. Los datos pueden emplearse con otros datos adicionales para estimar la temperatura de descomposición autoacelerada de la muestra. La temperatura de inicio de la actividad (sin no se corrige) exige un margen de seguridad de entre 20 °C y 40 °C, dependiendo de la aplicación.
Versiones reducidas de la prueba:	No existe ninguna versión reducida de esta prueba.
Limitaciones de la prueba:	Este método de prueba tiene un factor phi relativamente elevado (normalmente, entre 1,5 y 3). Ello indica que se necesita una corrección matemática de los datos para aplicarlos directamente o un margen de seguridad adecuado para especificar las temperaturas máximas de exposición en las instalaciones. Normalmente, el depósito de prueba no se agita, lo cual afecta a la capacidad de analizar sistemas bifásicos. Es muy difícil realizar adiciones a distancia para iniciar reacciones, debido al reducido tamaño de la célula de prueba.

A.4. Calorímetro de Flujo de Calor (Calorímetro de reacción Mettler Toledo RC1)

Estándar internacional:	Este método no está incluido en ningún estándar, pero se hace referencia al mismo en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas.
Cantidad de la muestra:	Suficiente para un tamaño total de lote de 1,5 litros.
Pruebas alternativas:	Calorímetro de reacción similar, calorímetros de reacción ChemiSens. Sistema Setaram DRC.
Objetivo de la prueba:	Determinar el calor de reacción en condiciones isotérmicas o isoperibólicas e identificar cómo afectan los cambios de las velocidades, temperaturas y concentraciones de adición a la naturaleza "instantánea" de un sistema de reacción. Ofrece un análisis cuantitativo de la acumulación reactiva. El calor de reacción puede emplearse para predecir el aumento adiabático de la temperatura en caso de pérdida de refrigeración. En combinación con un equipo de medición de gas, puede determinarse la velocidad y la cantidad total de generación o consumo de gas.
Método de prueba:	Esta prueba se realiza para simular el proceso en las instalaciones (o una desviación del mismo). Los reactivos se cargan en un reactor recubierto que se mantiene a la temperatura de reacción con una agitación eficiente. El reactivo a añadir se dosifica al calorímetro a lo largo de un periodo de tiempo predefinido (o bien el especificado o el necesario para mantener un aumento de temperatura de en torno a 5 K). Pueden añadirse gases por medio de un tubo de inmersión. Se realizan calibraciones eléctricas tanto antes como después de la reacción para tener en cuenta los cambios de las propiedades de transferencia calorífica del sistema. Pueden realizarse pruebas con equipos de medición de gas para medir la velocidad y el volumen de generación (o consumo) de gas del proceso normal. También puede medirse el flujo de calor en el refluj o a presiones superiores a los 10 barg empleando un depósito de prueba alternativo.
Resultados e interpretación:	Ofrece varias gráficas de temperatura, flujo calorífico, presión / generación de gas en contraste con el tiempo. La zona inferior a las dos curvas de calibración se relaciona con la zona inferior a la curva de reacción para definir la salida calorífica de la reacción. Esta se convierte en calor de reacción dividiéndola por la cantidad de reactivo limitante. Si la actividad exotérmica persiste cuando se ha dejado de añadir, existe una reacción continua de reactivo acumulado. Ofrece una evaluación cuantitativa del alcance de la acumulación (en tanto por ciento). También se registran los cambios físicos durante la prueba (es decir, color, viscosidad, etc.). Se calcula el aumento adiabático de la temperatura de la reacción (empleando un valor de capacidad calorífica derivado experimentalmente), pero no tiene en cuenta la posible existencia de reacciones secundarias (o paralelas) a temperaturas elevadas.
Versiones reducidas de la prueba:	No existe ninguna versión reducida de esta prueba.
Limitaciones de la prueba:	Los resultados hacen referencia a la reacción en las condiciones específicas de la prueba. La exactitud del sistema disminuye a medida que aumenta la viscosidad (no pueden analizarse reacciones sólidas).

A.5. Calorimetría de Presión Adiabática Dewar

Estándar internacional:	Este método no está incluido en ningún estándar internacional, pero se hace referencia al mismo en las publicaciones de ABPI e IChemE sobre evaluación de peligros de reacciones químicas y en el manual de IChemE sobre diseño de Sistemas de Alivio de Emergencia.
Cantidad de la muestra:	Suficiente para un tamaño total de lote de 1,5 litros. Es suficiente para duplicar las pruebas.
Pruebas alternativas:	Calorímetro de Velocidad Acelerada (CVA), Phi-Tec II, Paquete de Dimensionamiento de Válvulas (PDV).
Objetivo de la prueba:	Examinar la estabilidad de los materiales en condiciones adiabáticas (sin pérdida de calor). Además, normalmente, la inercia térmica (factor phi) del sistema se puede aplicar directamente a depósitos de procesos a gran escala (p. ej., hasta 25 m ³). La combinación de pruebas elimina la necesidad de márgenes de seguridad y correcciones matemáticas de los datos obtenidos para tener en cuenta los efectos de la escala. Esta prueba ofrece mediciones directas de tiempo / temperatura / presión que pueden emplearse en la especificación de las temperaturas máximas permitidas, datos sobre el tiempo a la velocidad máxima, información sobre el dimensionamiento de las válvulas de evacuación para las reacciones fuera de control que surjan de procesos de un lote o medio lote, e información sobre templado para determinar si una reacción tiene presión de vapor controlada. Además, pueden realizarse pruebas de purga para analizar la naturaleza espumosa del material o el punto de ebullición de presión atmosférica de los materiales evacuados. Los instrumentos de la prueba tienen suficiente flexibilidad para estudiar los tipos comunes de reacción y los escenarios de desviación del proceso.
Método de prueba:	La técnica básica se aplica a todas las pruebas mencionadas con anterioridad. El reactor es un depósito de acero inoxidable de 1,1 litros equipado con un reborde y un cabezal que permite la conexión de un removedor, un termopar para la temperatura de la muestra, un transductor de presión, una bomba de presión, un calentador eléctrico de muestras y un sistema de válvulas de evacuación. El depósito Dewar tiene pérdidas caloríficas reducidas, que se reducen todavía más colocando el depósito dentro de un horno controlado para que tenga la misma temperatura que la muestra. Normalmente, se emplean 700 g de material para minimizar el factor phi de los instrumentos de prueba. El depósito tiene una capacidad calorífica de 200 J.K ⁻¹ , lo cual concede factores phi de entre 1,05 y 1,15 (es decir, replica los de los depósitos a gran escala). El depósito se agita por medio de un impulsor de tres hojas (hojas inclinadas) o un agitador anclado, que normalmente proporciona la suficiente agitación, aunque el sistema de agitación puede modificarse en caso necesario. El depósito está equipado con un calefactor de calibración que puede emplearse para determinar la capacidad calorífica de la muestra. El depósito está equipado con una válvula de alivio de 3/8" que se opera por medio de un sistema de control computarizado cuando la presión supera los 25 barg. Todos los instrumentos se colocan en un recinto de seguridad aislado, a prueba de explosiones, para minimizar el peligro al que se expone el personal debido a los vapores nocivos o la ruptura del depósito. Los depósitos pueden revestirse para evitar la corrosión, si resulta adecuado, con oro o halar (un hidrocarburo polifluorinado).
Resultados e interpretación:	<p>Las gráficas de resultados suelen consistir en:</p> <ul style="list-style-type: none"> > Gráfica a: temperatura/presión/tiempo completos > Gráfica b: temperatura/presión/tiempo en la zona a estudiar > Gráfica c: ecuación de Antoine <p>Las velocidades de aumento de temperatura y presión, junto con los picos de temperatura y presión de reacción, se extraen directamente de las gráficas experimentales. Las velocidades de aumento de temperatura pueden convertirse en velocidades de salida calorífica para determinar los requisitos de refrigeración necesarios para controlar la reacción en un punto determinado. Las velocidades de aumento de temperatura pueden emplearse en el cálculo de los sistemas de alivio de emergencia y los picos de presión pueden emplearse en la especificación de sistemas de contención. El calor de reacción del proceso puede determinarse empleando los datos de capacidad calorífica supuestos o medidas (siempre y cuando el depósito no se evacúe antes de que se alcance el pico de temperatura).</p>
Versiones reducidas de la prueba:	No existe ninguna versión reducida de esta prueba.
Limitaciones de la prueba:	Las adiciones sólidas pueden ser problemáticas. En esta prueba se prohíben reacciones altamente energéticas.

En el calorímetro pueden llevarse a cabo las siguientes pruebas:

A.5.1 Especificación de las temperaturas máximas de uso seguro

El material (normalmente, líquido o pasta de baja viscosidad) se carga al depósito, se asienta dentro del recinto adiabático y se conecta a todos los sistemas de registro y control. A continuación, el calefactor Dewar interno se emplea para calentar el material hasta alcanzar la temperatura prefijada, a partir de la cual el material se mantiene en condiciones adiabáticas. Normalmente, la duración de la prueba dependerá del periodo máximo de la operación que se llevará a cabo en las instalaciones. El material puede calentarse en fases para determinar la temperatura de inicio de la reacción, si resulta adecuado, empleando una técnica calentamiento-espere-búsqueda. Los periodos de espera entre calentamientos suelen ser de 1 hora o más. Normalmente se aplica un factor de seguridad de 10 K o más a estos datos para tener en cuenta las desviaciones en las instalaciones y en el equipo de medición Dewar.

A.5.2 Colección de datos de Time to Maximum Rate (TMR)

La muestra se carga al depósito, se cierra herméticamente y se asienta dentro del horno adiabático. A continuación, el calefactor Dewar interno se emplea para calentar la muestra rápidamente hasta alcanzar la temperatura prefijada. Después, se permite una reacción fuera de control. Este procedimiento se repite tres veces (como mínimo) a distintas temperaturas, y se determina el tiempo entre alcanzar la temperatura prefijada y alcanzar la velocidad máxima de aumento de temperatura. Una ecuación de $\log(\text{TMR})$ contra $1/\text{temperatura(K)}$ generará una línea recta desde la cual puede determinarse el TMR de otras temperaturas.

A.5.3 Colección de información de dimensionamiento de válvulas de alivio de presión para procesos de lote

Se empleará el mismo procedimiento de configuración que en el punto 1.4.1. Normalmente, la temperatura prefijada a partir de la cual se activará la reacción se especificará siguiendo el siguiente análisis de temperaturas máximas (probables) que pueden darse en las instalaciones. La reacción exotérmica se registra con valores de temperatura y presión contra tiempo empleados en el cálculo del dimensionamiento de válvulas de evacuación, empleando ecuaciones pensadas para un flujo de dos fases. Si se sospecha que hay reacciones controladas de transferencia de masa, normalmente se repiten las pruebas a diferentes velocidades/tipos de agitación para obtener una confirmación de ello.

A.5.4 Colección de información de dimensionamiento de válvulas de alivio de presión para procesos de semilotes

Se empleará el mismo procedimiento de configuración que en el punto 1.4.1. La mezcla de materiales (sin los que deben añadirse) se carga en el depósito y se calienta a la temperatura deseada. A continuación, se añade el resto de materiales por medio de una adición bombeada a lo largo de un periodo de tiempo predefinido (especificado normalmente conforme al mínimo periodo de adición empleado en las instalaciones). Los datos pueden emplearse directamente en el cálculo de las dimensiones de las válvulas para un flujo bifásico empleando las ecuaciones.

A.5.5 Ensayo tempering test

El objetivo de esta prueba es mantener la reacción fuera de control a una presión prefijada (la presión fijada en las instalaciones para el disco de rotura) y determinar si la temperatura está controlada. La prueba indica si una reacción se temple (es decir, si la evaporación de vapor es capaz de controlar el progreso de la reacción exotérmica). Para llevar a cabo la prueba, el depósito, dentro del recinto, se conecta directamente (por medio de una línea de 1/4") a un depósito de presión de 5 litros (la célula de templado) fuera del entorno adiabático. La presión del interior del depósito se controla empleando un suministro de gas y electroválvulas de extracción conectadas a la célula de templado. La reacción fuera de control se inicia (calentando o añadiendo medio lote) y el operador de la prueba mantiene la presión en el interior del Dewar accionando manualmente las válvulas de extracción y suministro. Si la reacción se temple, las ecuaciones de presión del vapor se emplean para dimensionar las válvulas de evacuación. Si la reacción no se temple, las ecuaciones se emplean para los sistemas de generación de gas.

A.5. Calorimetría de la presión adiabática Dewar

El objetivo de esta prueba es determinar el alcance de la liberación bifásica durante la extracción en sistemas reactivos (o no reactivos). La prueba se lleva a cabo mediante una extracción (directamente a un tanque) en el punto predefinido para el disco de ruptura en las instalaciones. Puede permitirse que la muestra sufra un calentamiento espontáneo o puede calentarse hasta alcanzar el punto prefijado empleando el calefactor Dewar interno. La cantidad de líquido extraído de la prueba indica las propiedades espumosas del material. En la mayoría de los casos, esta prueba se exige para analizar el uso de regímenes de extracción de una o dos fases.

Las gráficas de resultados suelen consistir en:

- > Gráfica a: temperatura/presión/tiempo completos
- > Gráfica b: temperatura/presión/tiempo en la zona a estudiar
- > Gráfica c: ecuación de Antoine

Resultados e interpretación:

Las velocidades de aumento de temperatura y presión, junto con los picos de temperatura y presión de reacción, se extraen directamente de las gráficas experimentales. Las velocidades de aumento de temperatura pueden convertirse en velocidades de salida calorífica para determinar los requisitos de refrigeración necesarios para controlar la reacción en un punto determinado. Las velocidades de aumento de temperatura pueden emplearse en el cálculo de los sistemas de alivio de emergencia y los picos de presión pueden emplearse en la especificación de sistemas de contención. El calor de reacción del proceso puede determinarse empleando los datos de capacidad calorífica supuestos o medidos (siempre y cuando el depósito no se evacúe antes de que se alcance el pico de temperatura).

Versiones reducidas de la prueba:

No existe ninguna versión reducida de esta prueba.

Limitaciones de la prueba:

Las adiciones sólidas pueden ser problemáticas. En esta prueba se prohíben reacciones altamente energéticas.

DEKRA Process Safety
C/ Charles Robert Darwin, 20
46980 Paterna
Valencia
España

Tel: +34 96 136 68 14
Fax: +34 96 136 68 16

process-safety@dekra.com
www.dekra-process-safety.es