

## *Algunos casos de accidentes industriales*

### **Explosiones causadas por reacciones fuera de control: El accidente en las instalaciones de Union Carbide, en Seadrift, Texas, 1991**

El día 12 de marzo de 1991, a las 1,18 a.m., ocurrió una explosión en el calderín de la columna de redestilación de óxido de etileno (CROE) en las instalaciones de la compañía Union Carbide, en Seadrift, Texas. La explosión y el incendio subsiguiente dieron lugar a la muerte de un trabajador y causaron daños de gran importancia en la planta. El análisis del accidente que se muestra a continuación, sigue el trabajo de Viera y cols. (1), de Union Carbide, quienes realizaron una profunda investigación de las causas que dieron lugar al accidente.

#### *Características de la instalación*

La CROE en cuestión era una unidad de 36,5 metros de altura y 2,6 metros de diámetro, construida en acero con un espesor de 3/8 a 1/2 pulgada. La presión de diseño o presión máxima de trabajo (MAWP) era de 90 psig (6,1 atmósferas manométricas). La temperatura normal de operación era de 60° C. A la columna se alimentaba óxido de etileno refinado, eliminándose como producto de cabeza trazas de componentes ligeros (típicamente partes por millón de formaldehído) y de componentes pesados como producto de cola (partes por millón de acetaldehído y trazas de agua). El óxido de etileno redestilado se obtenía como corriente lateral, y se enviaba a otras unidades para ser usado en la fabricación de distintos derivados.

El calderín de la columna era de tipo termosifón, con más de 800 tubos verticales de unos 3 metros de altura y una pulgada de diámetro. En la carcasa del calderín condensaba vapor a 75 psig (5,1 atmósferas manométricas), cuyo flujo era regulado por una válvula de control. La temperatura de condensación del vapor a esta presión es de unos 160° C.

El calderín estaba diseñado para una relación líquido/vapor alta, aunque no existía una medida directa del caudal de líquido recirculado.

Existía un sistema de parada automática ante una presión excesiva en la columna, una temperatura demasiado alta en la base de la columna o en el vapor de calefacción del calderín, o ante un bajo nivel de líquido en la base de la CROE. La parada provocaba el corte de la alimentación de vapor al calderín y la inyección de nitrógeno de alta presión en la carcasa del mismo, con el fin de bloquear la transferencia de calor.

### *Cronología*

Unos días antes del accidente se realizó una parada programada en la unidad de óxido de etileno para efectuar labores de mantenimiento y para reparar un equipo sin relación con el accidente posterior. No se realizó ninguna labor de mantenimiento en la unidad CROE.

La unidad arranca de nuevo en la tarde del día 11. La alimentación de óxido de etileno se reanuda aproximadamente a las 7,30 p.m., y la de vapor al calderín a las 8,30 p.m. Pocos minutos después se produce un aumento de presión, activándose el mecanismo de parada automática, con cierre de la alimentación de vapor al calderín. Se realizaron dos nuevos intentos para arrancar la unidad antes de que se consiguiera encontrar y corregir la causa de la elevación de presión.

El arranque definitivo se produjo en torno a las 12 de la noche, y aparentemente la unidad funcionó con normalidad durante aproximadamente una hora. A las 1,18 a.m. se produce la explosión. La unidad número dos estaba funcionando normalmente en paralelo a la primera, y no se vio involucrada en la explosión.

### *Causas del accidente*

El accidente comenzó con un punto caliente cerca de la parte superior de los tubos del calderín. Una reacción previamente desconocida, catalizada por óxido de hierro, incrementó la temperatura de este punto caliente hasta superar los 400-500° C necesarios para la descomposición del óxido de etileno. La reacción de autodescomposición no requiere la presencia de oxígeno, y genera productos gaseosos como monóxido de carbono y metano.

El frente de reacción de la autodescomposición alcanzó la base de la columna y siguió moviéndose hacia arriba, al tiempo que aceleraba. La liberación de calor y el aumento del número de moles que acompañaron el proceso, presurizaron la CROE hasta más de cuatro veces su presión de diseño causando la explosión. Toda la secuencia de acontecimientos se completó en un tiempo del orden de un segundo, y ningún sistema convencional de alivio de presión pudo haber evitado la explosión.

De acuerdo con Viera y cols. (1), una serie de circunstancias coincidentes ocasionó el accidente:

- La recirculación en el calderín de la CROE se había reducido.
- La parte superior de los tubos del calderín llegó a secarse.
- El vapor de óxido de etileno se calentó hasta alcanzar temperaturas próximas a las del vapor de calefacción.
- Se produjo un estancamiento local del vapor de óxido de etileno cerca de la parte superior de alguno de los tubos del calderín.
- Se desarrolló una reacción fuertemente exotérmica, catalizada por óxidos de hierro, que generó temperaturas locales superiores a 500° C.
- Se produjo la autodescomposición del vapor de óxido de etileno que había quedado estancado en la parte superior de los tubos.

### *Consideraciones de diseño y de seguridad*

#### Flujo líquido-vapor en los tubos

Los calderines tipo termosifón de tubos verticales se utilizan ampliamente en la industria química. En un sistema de este tipo, a medida que se asciende por el tubo se encuentran diferentes regímenes de ebullición: transferencia de calor sin ebullición, por convección desde la pared; inicio de la ebullición nucleada; ebullición burbujeante; flujo en pistón y flujo anular. Los distintos regímenes se encuentran descritos en textos convencionales (2) de transferencia de calor.

Si el diseño del sistema es inapropiado, o si las condiciones de operación lo hacen posible (por ejemplo, con la baja recirculación de líquido), en la parte superior de los tubos puede llegar a eliminarse por completo la película de líquido sobre la superficie de intercambio de calor, secándose ésta, con el consiguiente aumento de la temperatura,



que se aproxima a la del vapor de calefacción. El mantenimiento de una alta relación líquido/vapor (L/V) en la mezcla bifásica que abandona la parte superior del evaporador es la mejor forma de asegurarse de que el interior del tubo permanece húmedo y, en consecuencia, a baja temperatura. La relación L/V depende de las propiedades físicas del líquido y el gas y sus relaciones de equilibrio, así como de variables de diseño, como la longitud y diámetro de los tubos, el nivel de líquido en la base de la columna y las pérdidas de carga en los accesorios, que determinan el caudal de recirculación. La relación L/V también depende de la diferencia entre la temperatura del interior y del exterior de los tubos. En el caso que nos ocupa, la temperatura externa puede considerarse constante, al ser la correspondiente a la condensación del vapor de calefacción. En cambio, la temperatura de la pared interna puede variar considerablemente: tras el calentamiento inicial hasta alcanzarse la temperatura de ebullición, y la sobrecalentamiento posterior, que da origen a la formación de burbujas, la cara interna se mantiene próxima a la temperatura de ebullición, pero ésta cambia con la altura en el tubo, al variar la presión hidrostática. De acuerdo con lo que se ha indicado, si la cara interna llega a secarse, se pierde la limitación de temperatura inherente a la ebullición, con lo que son posibles aumentos bruscos de temperatura en la pared interna, aproximándose ésta a la de la cara exterior.

Es importante darse cuenta de que la relación L/V no se mide por lo general, y de que la pérdida de líquido sobre la pared del tubo es difícil de detectar. Un calderín puede estar operando «normalmente», es decir, proporcionando el flujo de vapor requerido y, sin embargo, tener la parte superior de los tubos total o parcialmente seca. A este respecto, es importante asegurarse de mantener un nivel de líquido en la base de la columna lo suficientemente alto, ya que esto da origen a valores superiores de la relación L/V, mejorando la seguridad de la operación, aunque sea a expensas de menores flujos de calor en el evaporador.

Otro factor a tener en cuenta es la presencia en el lado de la carcasa, de gases inertes, no condensables en las condiciones de operación. Estos gases, como aire o CO<sub>2</sub>, pueden introducirse durante el arranque, o acumularse como impurezas contenidas en el vapor de calefacción, y su efecto es el de disminuir el flujo de calor obtenido. Otra circunstancia capaz de disminuir la transferencia de calor es la acumulación de condensado. Tanto si se acumulan gases inertes como condensado, el efecto desde el punto de vista que aquí nos ocupa es el de reducir la relación L/V a la salida de los tubos para un nivel de líquido determinado en

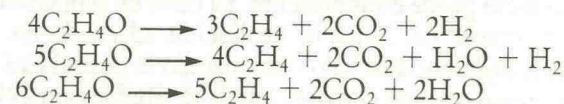
la base de la columna (1). Por último, Viera y cols. también postulan un mecanismo de inestabilidad intrínseca de funcionamiento, por el cual un cambio de pequeña magnitud en la velocidad del vapor en un tubo puede dar origen a un proceso que acelera notablemente el secado de tubo.

### Reacciones químicas

En el sistema estudiado existen dos reacciones competitivas del óxido de etileno: polimerización y desproporcionación. La polimerización a poli-óxido de etileno puede representarse como:



La reacción anterior es muy exotérmica, y tiene una energía de activación menor que las reacciones de desproporcionación, pero transcurre con cierta lentitud. Las reacciones de desproporcionación consisten en una cadena de oxidaciones y reducciones que producen etileno y dióxido de carbono, así como hidrógeno y/o agua:



Estas reacciones liberan una cantidad de calor similar a la de polimerización, pero son mucho más rápidas a temperaturas elevadas, y pueden formar puntos calientes localizados.

Un examen de los restos de los tubos del calderín de la CROE mostró en su parte superior la existencia de una capa de polímero conteniendo óxido de hierro. El contenido de hierro variaba entre el 7 y el 63 por 100, con cantidades menores de otros metales. El polímero no sólo fue capaz de proveer un soporte físico para dispersar el hierro, sino que resultó ser un mal conductor de calor y un medio eficaz para retener óxido de etileno líquido, proporcionando así un depósito de reactante para reacciones locales. Las pruebas de laboratorio tras el accidente mostraron que el óxido de hierro soportado en el polímero era un catalizador para las reacciones anteriores (a 155° C transcurre fundamentalmente la polimerización, pero el flujo de calor es relativamente bajo y puede dispersarse; a 200° C la desproporcionación tiene lugar



con velocidad apreciable, provocando un rápido aumento de temperatura), así como para la autodescomposición en fase vapor del óxido de etileno, que proporciona fundamentalmente monóxido de carbono y metano. Esta última reacción, fuertemente exotérmica, tiene lugar sin que se requiera la presencia de oxígeno, aunque sí necesita temperaturas del orden de 525° C (en ausencia de catalizador), aunque otros autores citan temperaturas menores en ciertas condiciones, que situarían el inicio de la descomposición en torno a 400° C (3), (4). Como se desprende de las pruebas de laboratorio realizadas tras el accidente, la temperatura necesaria para iniciar la reacción pudo alcanzarse localmente en la zona seca de los tubos, ayudada por las reacciones de polimerización y desproporción antes mencionadas.

### Conclusiones

Es muy difícil o imposible evitar la formación de pequeñas cantidades de polímero de óxido de etileno en las operaciones que involucran óxido de etileno líquido. Se ha encontrado además que el polímero es capaz de fijar los metales e iones metálicos presentes en el líquido, por lo que el catalizador siempre puede estar presente. La clave de la operación segura consiste en mantener un contacto de líquido adecuado en todas las superficies de transferencia de calor, eliminando la posibilidad de que el vapor alcance temperaturas mayores que la de ebullición del líquido.

Tras el accidente y con el fin de asegurar una relación L/V adecuada, la Union Carbide ha modificado sus operaciones de manera que las unidades CROE mantengan un nivel de líquido en la base de la columna al menos al nivel de la parte superior de los tubos, con parada automática por debajo de este valor. Se proveerán además los medios para evitar la acumulación de condensado y de gases inertes en el lado de la carcasa y se mantendrán las temperaturas del medio de calefacción en el valor más bajo posible.

### Accidentes con origen en las operaciones de carga y descarga de recipientes: el accidente en las instalaciones de EMPAK, en Deer Park, Texas, 1988

El 28 de agosto de 1988, en torno a la 1,00 a.m., ocurrió la explosión de una cisterna de óxido de etileno mientras estaba situada en una vía

de almacenamiento en las instalaciones de la compañía EMPAK en Deer Park, Texas. Aunque no hubo que lamentar víctimas humanas, los testigos del accidente pudieron observar la formación de una esfera de fuego. Resultaron dañadas 10 cisternas próximas, así como varios edificios, incluyendo uno situado a más de 240 metros del accidente, que sufrió el impacto de uno de los extremos de la cisterna. Se encontraron trozos de la cisterna a distancias de más de 750 metros del lugar del accidente. La descripción del accidente que se muestra a continuación está tomada del trabajo de Vanderwater (3).

### Características de la instalación

Las dimensiones internas de la cisterna eran 15 metros de longitud y 2,9 de diámetro. La cúpula del recipiente tenía forma de disco y estaba dotada de tres válvulas: dos que daban paso a sendos tubos buzo para carga y descarga de líquido, y una tercera para admisión de nitrógeno. Existía además, como es lógico, una válvula de alivio de presión, así como un sistema de medida de nivel, aunque éste sólo podía indicar niveles de llenado del 50 por 100 y superiores.

### Cronología

La cisterna en cuestión había sido devuelta a Shell Chemical por un cliente por encontrarse el óxido de etileno fuera de especificaciones debido al color. La cisterna volvió a llenarse y al muestrear se comprobó que el óxido de etileno seguía fuera de especificaciones por el color, por lo que se decidió hacer una limpieza de la misma. Se descargó el óxido de etileno y se envió la cisterna a EMPAK. Para la descarga se siguieron procedimientos de rutina, admitiendo nitrógeno a la cisterna a medida que se desplazaba el óxido de etileno. El procedimiento continuó hasta que el medidor de flujo y la pérdida de succión de la bomba indicaban que todo el óxido de etileno líquido había sido descargado.

La limpieza comenzó en las instalaciones de EMPAK a las 7,30 a.m. el día 27 de agosto. La presión manométrica inicial en la cisterna era de unos 69 kPa. Se conectó una conducción de 1" al venteo de la cisterna, con el fin de enviar los gases a un recipiente con absorbedor cáustico y de allí a un incinerador. Para desplazar los gases se conectó otra con-



ducción de 1,5", por la que se introdujo agua en la cisterna, hasta el llenado del tanque. Se procedió entonces a desconectar la línea de venteo, en cuyo momento el operario advirtió un olor inusual, por lo que se decidió parar el procedimiento y contactar a Shell; se cerraron las válvulas del tanque, se desconectaron las conducciones y se retiró la cisterna a la vía de almacenamiento sobre las 11 a.m. No ocurrió nada más hasta que tuvo lugar la explosión, unas trece horas más tarde.

### Causas del accidente

La cisterna contenía unos 13.000 kg de óxido de etileno cuando comenzó la descarga. Tras el accidente, una revisión de las velocidades de descarga de la cisterna y de los tiempos involucrados sugiere que la interrupción del flujo durante la descarga de óxido de etileno ocurrió antes de que todo el líquido hubiese sido descargado, quedando aproximadamente 1/6 del volumen del tanque ocupado por óxido de etileno líquido, correspondiendo el resto al agua salada introducida para desplazar los gases. Las causas de la interrupción prematura de la descarga de líquido se desconocen, ya que el examen de los restos de la cisterna y concretamente de la cúpula del tanque y los tubos buzo no reveló defectos que pudieran ser causa directa de este tipo de fallo.

Las circunstancias del accidente claramente apuntan a una explosión causada por una reacción química en la que el óxido de etileno remanente estaría involucrado. El óxido de etileno es un material muy reactivo, capaz de múltiples reacciones entre las que están:

- i) Reacción con agua para formar glicoles, reacción catalizada por ácidos, bases y algunas sales.
- ii) Reacción con agua en presencia de iones cloruro para formar clorhidrina.
- iii) Polimerización, para formar poli-óxido de etileno, catalizada por ácidos, bases y algunas sales.
- iv) Descomposición, a temperaturas más elevadas, para dar fundamentalmente metano y monóxido de carbono.
- v) Combustión en presencia de aire, u oxígeno, a dióxido de carbono y agua.

Parece razonable que al estar presentes óxido de etileno y agua en la cisterna se produzca la reacción entre éstos, y de hecho del análisis

de los restos de líquido encontrados en el lugar del accidente se desprende que las dos primeras reacciones tuvieron lugar. Sin embargo, las estimaciones del aumento de temperatura que podría tener lugar a causa de estas reacciones en las condiciones del accidente no alcanzan un valor suficiente como para producir la explosión (3). Se consideraron, por tanto, otras posibilidades, entre ellas la de que se produjera la estratificación del óxido de etileno líquido y el agua salada a causa de la diferencia de densidades, reduciéndose la mezcla entre ambas capas.

Para corroborar esta hipótesis se realizaron experimentos en un modelo a escala de la instalación fabricado en material transparente, utilizando líquidos coloreados de similares densidades y viscosidades y grabando en vídeo la evolución del sistema. En todos los casos una proporción importante del líquido inicial permanecía sin mezclarse con el agua salada al completarse el llenado del tanque, como se muestra en la figura A1. La existencia de estratificación en el tanque abrió nuevas perspectivas para explicar las causas del accidente: en la zona de mezcla interfacial bajo la capa de óxido de etileno líquido tiene lugar la reacción entre el óxido de etileno y el agua, el calor generado calienta la pared del tanque hasta que alcanza una temperatura capaz de iniciar la descomposición del óxido de etileno que se encuentra estratificado en la parte superior del tanque. La descomposición genera la suficiente sobrepresión como para provocar la ruptura del recipiente.

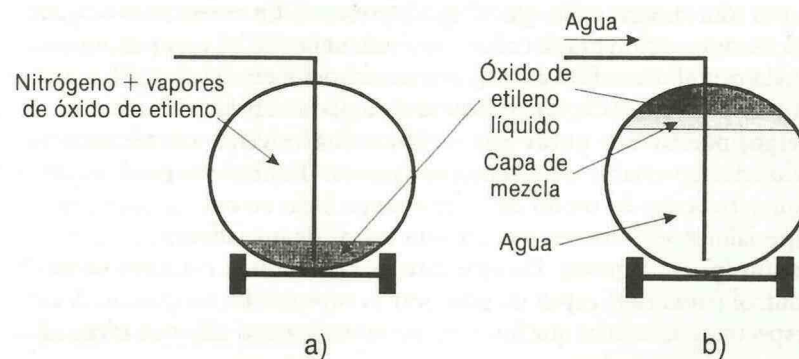


Figura A1. Situación inicial (a) y final (b) en el llenado de la cisterna del accidente de Deer Park.



Se realizaron cálculos de la evolución de la reacción entre el agua y el óxido de etileno en diferentes escenarios. La reacción procede lentamente al principio, pero acelera considerablemente a medida que la temperatura aumenta. En el caso considerado, otros factores acelerantes serían la presencia de cloruros y el pH entre 8 y 9. Por otro lado, al estar el tanque lleno de líquido prácticamente no hay formación de vapor, con lo que no puede eliminarse calor latente por esta vía. Las estimaciones realizadas suponiendo condiciones adiabáticas y una temperatura inicial de 27° C mostraron que el período de tiempo disponible para la reacción era suficiente para provocar los incrementos de temperatura requeridos. Otra evidencia circunstancial provino del examen de los restos de la cisterna, donde las líneas de ruptura longitudinal correspondían aproximadamente a la posición donde se esperaba que estuviese la interfase entre las capas de líquido estratificadas.

#### Consideraciones de seguridad y conclusiones

El óxido de etileno es un material peligroso, que ha dado origen a numerosos accidentes con resultado de incendios o explosiones. Sus soluciones acuosas son inflamables incluso a concentraciones bajas (4), con puntos de flash de 31° C al 1 por 100 en peso de concentración, y -2° C al 5 por 100. Los límites de inflamabilidad en aire van del 2,6 al 100 por 100, y la explosión puede generar sobrepresiones muy importantes, del orden de 10 ó 20 veces la presión inicial, dependiendo de que exista sólo fase gas o fase gas y líquida presente. En ausencia de oxígeno, su descomposición puede comenzar desde unos 400° C, proporcionando fundamentalmente CO y CH<sub>4</sub>, con cantidades menores de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C y CH<sub>3</sub>CHO. La presencia de agua es un factor adicional de riesgo, puesto que puede dar origen a una reacción exotérmica con velocidad apreciable en condiciones suaves. También es posible que la polimerización del óxido de etileno tenga lugar en condiciones suaves, especialmente si existen en el medio trazas de iniciadores de polimerización (p. ej., aminas). En este caso es factible una reacción fuera de control (*runaway*) capaz de provocar la ruptura del recipiente. A este respecto es de señalar que los contenedores de acero sólo son adecuados para óxido de etileno si se han tomado precauciones para evitar la formación de óxidos, que pueden actuar como catalizadores de polimerización.

A partir del análisis del accidente puede establecerse como recomendación fundamental el requisito de verificar que la cantidad de óxido de etileno descargado (o de cualquier otro material en operaciones análogas) es consistente con la cantidad estimada previamente, y confirmar este dato pesando la cisterna antes y después de la descarga. Sin embargo, la simple diferencia de pesos no es suficiente para garantizar la *completa* eliminación del líquido, por lo que conviene purgar el espacio de vapor con nitrógeno tras la descarga, promoviendo así la evaporación del líquido residual. En operaciones de limpieza de cisternas hay que tener en cuenta que es posible la estratificación del líquido con el agua de lavado, incluso si los dos son completamente miscibles. Por último, el equipo encargado de la limpieza debe realizar una *comprobación independiente* del vaciado del tanque antes de comenzar las operaciones, sin dar por sentado que la descarga se ha completado adecuadamente.

#### Dstrucción de recipientes de proceso y almacenamiento por creación de vacío en su interior: varios casos

Ya se han explicado en el capítulo 7 los peligros de crear vacío en un recipiente de proceso, o en un tanque de almacenamiento. Las posibilidades para la creación de vacío a menudo son menos obvias que las de sobrepresión, y además el vacío necesario es de pequeña magnitud [los tanques de almacenamiento atmosféricos se diseñan para un vacío del orden de 0,006-0,007 atmósferas relativas (5)], lo que hace que el colapso de tanques y recipientes sea un fenómeno relativamente frecuente, dentro del panorama de accidentes industriales relevantes. Con objeto de ilustrar algunas de las circunstancias que pueden dar origen a efectos de este tipo, a continuación se exponen tres casos de destrucción de instalaciones por creación de vacío.

##### Caso 1:

##### Características de la instalación

Sanders (6) describe el colapso de una columna de *stripping* en una planta situada en el Caribe durante las operaciones de arranque. La



columna tenía una altura total de 25 metros, con dos secciones de distinto diámetro: La inferior, de 2,7 metros de diámetro, hasta una altura de 4,6 metros, y la superior de 1,7 metros de diámetro. El recipiente estaba diseñado para operar a unos 5 psig (0,34 atmósferas manométricas) y para resistir hasta 25 psig (1,7 atmósferas manométricas).

La salida de gases de la columna de *stripping* constituía la alimentación a una columna de reabsorción, donde se encontraba el venteo de presión/vacío. De esta forma, en la columna de reabsorción se encontraba el único venteo para el sistema constituido por ambas columnas (*stripping* y reabsorción).

### Cronología del accidente

La columna se había instalado recientemente y estaba en la fase de preparación para entrar en servicio. Como parte de las comprobaciones previas, se decidió proceder a la simulación de la operación de la columna, circulando agua en el sistema.

A las pocas horas de haber comenzado el arranque, los trabajadores observaron agua saliendo por el conducto de venteo del reabsorbedor. Esto significaba que tanto la columna de *stripping* como la reabsorción estaban llenas de agua, debido, según se determinó posteriormente, a la fuga a través de una válvula de agua en la parte superior de la columna. Es importante notar que este hecho eliminó la posibilidad de venteo de la columna de *stripping* a través de la línea que unía ambas columnas, ya que dicha línea, por la que en circunstancias normales de operación debería circular gas, se encontraba ahora ocupada por líquido.

Los operadores de la planta decidieron vaciar agua abriendo las válvulas en la línea de succión de las bombas de líquido en la base de ambas columnas. Evidentemente, hacer esto sin posibilidad de venteo en una de las columnas tiende a crear un vacío parcial en dicha columna. La situación empeoró cuando se puso en marcha la bomba del fondo de la columna de *stripping*, aumentando el vacío parcial. A los diez minutos de funcionamiento de la bomba un testigo observó que la columna comenzaba a desviarse de la vertical, doblándose por el punto donde se producía el cambio de sección en la columna. La columna alcanzó los 45° de inclinación, desplomándose rápidamente en ese momento. Afortunadamente, la dirección de caída evitó el impacto de la columna sobre

otros equipos importantes y no hubo víctimas. Tampoco hubo incendio ni emisiones significativas de productos peligrosos, ya que la columna no había entrado en operación y se encontraba llena de agua.

### Consideraciones de seguridad y conclusiones

Tras el incidente se instalaron válvulas de ruptura de vacío en todos los recipientes de proceso (excepto en aquellos diseñados para soportar vacío completo). Además se cambió la línea de venteo de la columna de *stripping*.

### Caso 2:

#### Características de la instalación

También en el trabajo de Sanders (6) se describe el caso de una refinería de los Estados Unidos, que instaló una nueva unidad para aumentar su producción de coque de petróleo por el proceso de coquización retardada. La unidad constaba de cuatro tambores de coque (*coker drums*), operando en paralelo dos a dos. En estas unidades la alimentación, previamente calentada sufre descomposición térmica, eliminándose por cabeza los productos gaseosos y quedando el coque sólido retenido en el tambor. Cuando éste se llena, la alimentación se desvía a otro tambor en espera, por lo que estas unidades funcionan en paralelo dos a dos, tal y como se indica en la figura A2.

Los tambores de coque esquematizados en la figura tenían 32 metros de altura y 8,2 de diámetro en su parte cilíndrica. Estaban diseñados para una presión interna de 55 psig (3,7 atmósferas manométricas), pero no para vacío, a pesar del considerable espesor de la pared, que llegaba a valores de 21 mm en la parte inferior. Los transductores de presión instalados en la unidad estaban graduados de 0 a 60 psig, y no indicaban, por tanto, presiones inferiores a la atmosférica.

### Cronología del accidente

Antes de comenzar la operación de la nueva unidad se realizó una prueba con vapor de agua a 50 psig, al objeto de verificar la existencia



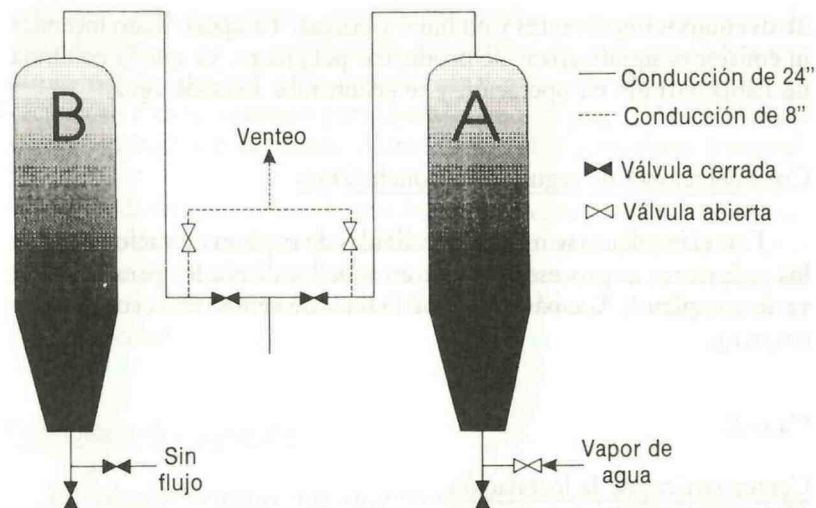


Figura A2. Esquema de las unidades A y B durante la etapa de prearranque.

de fugas y de desplazar el aire del interior de los tambores. Con el fin de ventear el vapor a la atmósfera, se instaló temporalmente una línea de ocho pulgadas de diámetro interno sobre la conducción original de 24 pulgadas. Sin embargo, tal y como se indica en la figura, el diseño de la conducción creó una sección en forma de «U», donde podía acumularse vapor condensado. Se comenzó a pasar vapor en la unidad B, venteando a través de la conducción de ocho pulgadas. Al cabo de dos días se cortó el flujo de vapor a la unidad B y se comenzó a pasar vapor en la unidad A. Dos días después ocurrió el colapso del tambor B, que implosionó, destruyéndose la estructura sin posibilidad de recuperación. No hubo víctimas ni otras consecuencias.

#### Consideraciones de seguridad y conclusiones

El accidente ocurrió al condensar vapor procedente del tambor A en la línea de venteo del B. A medida que éste se enfriaba y los vapores en su interior condensaban, se generó un vacío parcial que no podía aliviarse a través de la línea de venteo, lo que provocó el colapso de la unidad. Tras el accidente se modificó el diseño de la línea de venteo

para eliminar la posibilidad de acumulación de líquido en la misma. Asimismo, se recomendó la instalación de una alarma de baja presión, para alertar al operador en caso de desarrollarse un vacío parcial en el interior de los tambores de coque.

#### Caso 3:

##### Características de la instalación

En este caso el recipiente afectado fue un tanque atmosférico de acero inoxidable, de 4 m de altura, fondo plano y cabezal superior elipsoidal que recibía agua de proceso, producida de forma discontinua en una operación de arrastre y lavado, actuando como pulmón y calentador antes de retornarla a otro punto del proceso. A unos 300 mm del cabezal superior existía un rebosadero conectado a una tubería vertical que llegaba hasta cerca del suelo de la planta. La tubería de llenado de agua entraba a través del cabezal superior. Existía una recirculación con una bomba y un intercambiador de calor.

Mientras se estaba llenando el tanque (al parecer a un caudal superior a lo normal), un operario observó que el nivel (proveniente de un sensor de presión diferencial) había subido por encima de lo normal en otras ocasiones. Al verificar en campo el estado del tanque se observó que estaba desbordando a través de la tubería vertical. Inmediatamente se cerró la válvula de entrada, tras lo que se registró un descenso de nivel brusco, debido al vacío que se creó. Al haber estado el tanque desbordando a un caudal igual al de entrada, y, por lo tanto, encontrarse la tubería de rebose completamente llena de líquido, el hecho de cerrar la válvula de entrada de agua dejó el tanque aislado y sometido al vacío causado por la columna de agua (-0,4 bares relativos), circunstancia no tolerable por el tanque y más que suficiente para causarle los daños que se observan en las figuras A3 y A4.

#### Consideraciones de seguridad y conclusiones

El diseño original no consideró la necesidad de un sistema de protección contra vacío, ya que el tanque estaba venteado a la atmósfera a través del rebosadero. Si en la etapa de diseño se hubiera realizado un HAZOP, la aplicación de la palabra-guía «más» a la línea de entrada de





Figura A3. Detalle del depósito al que se hace referencia en el caso 3. Vista desde el suelo.

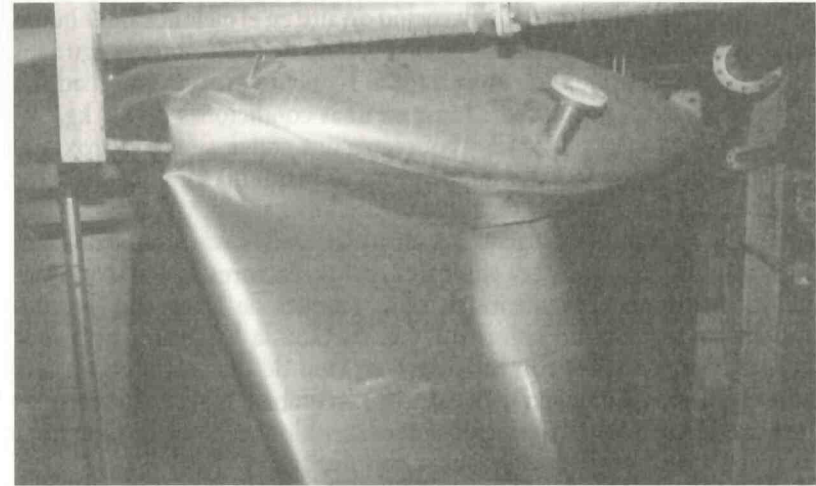


Figura A4. Detalle del depósito al que se hace referencia en el caso 3. Vista superior.

agua hubiera detectado la posibilidad de que el tanque se llenara completamente, creando una columna de agua en la línea de desborde, lo que hubiera supuesto la identificación del riesgo y la toma de medidas preventivas.

Tras el accidente se reconsideraron los criterios de diseño a aplicar a los recipientes que pudieran estar sometidos a vacío, incluyendo la necesidad de instalar válvulas de alivio de vacío en estos casos.

#### **Explosiones de nube de vapor no confinada.**

#### **El caso de la planta de Nypro en Flixborough (Reino Unido) (7), (8)**

##### *Características de la instalación*

La explosión ocurrió en la sección de reacción de la planta de producción de caprolactama, una de las materias primas de la producción del Nylon 66. El proceso presentaba la innovación de realizar la primera etapa, la producción de ciclohexanona, directamente de la oxidación de ciclohexano en lugar de seguir la vía clásica basada en la hidrogenación de fenol.



El proceso consistía en la inyección de aire en el ciclohexano líquido en presencia de un catalizador en una batería de seis reactores agitados en serie, donde el flujo de un reactor al siguiente era por gravedad. La reacción es exotérmica, tenía lugar en unas condiciones de 8,8 kg/cm<sup>2</sup> relativos (kg/cm<sup>2</sup>g) y 155° C, y conseguía una conversión de aproximadamente un 6 por 100. La temperatura se mantenía eliminando calor mediante la evaporación de parte del ciclohexano circulante en cada reactor, junto con el nitrógeno del aire y algo de oxígeno no reaccionado. La existencia de atmósfera explosiva en los reactores se evitaba inyectando nitrógeno proveniente de unos tanques de nitrógeno líquido. Existía un sistema de seguridad que cortaba la inyección de aire y purgaba los reactores con nitrógeno en caso de que se detectara una concentración de oxígeno demasiado alta o un bajo nivel en los tanques de nitrógeno líquido. Este sistema podía ser bloqueado manualmente si se fijaba a cero el tiempo de purga con nitrógeno.

La alimentación era una mezcla de ciclohexano fresco y producto recirculado de la sección de separación, donde el ciclohexano no reaccionado era separado por destilación de los productos de la reacción (ciclohexanona y ciclohexanol), que se convertían en otra sección a caprolactama.

Dos meses antes de que ocurriera el accidente se detectó una fuga en el reactor 5, que llegó a convertirse en una grieta de casi 2 m. La gravedad de la situación llevó a decidir la retirada del reactor 5 y su sustitución por un *bypass* de un diseño y tamaño (ver figura A5) distinto a las juntas de expansión que conectaban los otros reactores (para absorber las dilataciones y contracciones que se producían en las paradas y puestas en marcha de la planta). En enero de 1974 se había retirado el agitador del reactor 4 debido a una avería. Comoquiera que se había estado trabajando anteriormente durante unos meses sin agitadores, debido a restricciones eléctricas, y no hubo ningún problema, no sólo no se consideró necesario el reemplazarlo, sino que se inició un estudio para retirarlos todos.

### Cronología del accidente

Una fuga localizada el día anterior provocó una parada de mantenimiento, tras la cual, en la mañana del sábado 1 de junio de 1974, se inició la puesta en marcha de la planta. Cuando la temperatura en los reactores todavía era baja (110° C en el reactor 1) se detectó una presión de

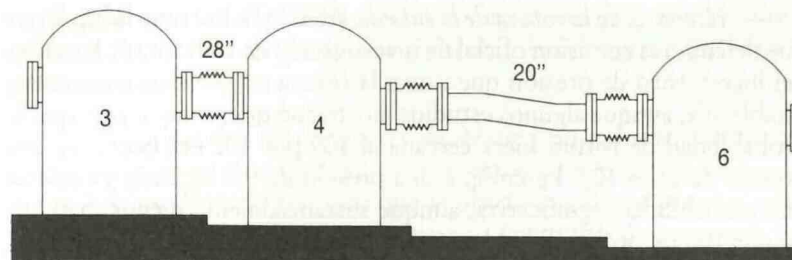


Figura A5. Esquema de los reactores de oxidación de la planta de Nypro mostrando el *bypass* que sustituyó al reactor 5.

8,5 kg/cm<sup>2</sup>g, superior a lo normal en esas condiciones. Cuando se alcanzaron temperaturas normales, la presión era de alrededor de 9,2 kg/cm<sup>2</sup>g. En estas circunstancias lo normal hubiera sido reducir la presión venteadando parte del gas de los reactores a la antorcha. Sin embargo, esta maniobra significaba la pérdida de una importante cantidad de nitrógeno, del que apenas había cantidad suficiente para la puesta en marcha. No era posible recibir nitrógeno hasta la medianoche, por lo que se decidió ahorrar cuanto nitrógeno fuera posible, intentando no ventear.

Por la tarde se produjo el escape de unas 40 Tm de ciclohexano por la rotura de la conexión provisional de los reactores 4 y 6, la nube de vapor encontró casi inmediatamente una fuente de ignición y a las 16:53 se produjo una explosión de nube de vapor no confinada que destruyó completamente la planta, causando el derrumbamiento de la sala de control, en la que murieron todos los ocupantes, 18 personas. El total de muertes fue de 28, los heridos graves 36, y los leves no se contabilizaron, pero se estiman en varios centenares. Unas 1.800 casas y 167 establecimientos comerciales sufrieron daños de diferente consideración. Se calcula que el equivalente TNT de la explosión fue entre 15 y 45 Tm, la mayor explosión registrada en el Reino Unido en tiempo de paz.

### Análisis de las causas del accidente

Las causas de la rotura de la conexión provisional no están completamente esclarecidas, y hay tres hipótesis principales:



— *Hipótesis de la rotura de la tubería de 20"* (7). Ésta fue la hipótesis que defendió la comisión oficial de investigación en su informe. La causa del incremento de presión que causó la rotura no fue suficientemente establecida, aunque algunos estudios mostraron que, aunque para que la probabilidad de rotura fuera cercana al 100 por 100 era necesaria una presión de unos 10,5 kg/cm<sup>2</sup>g, a una presión de 9,2 kg/cm<sup>2</sup>g ya existía una probabilidad significativa, aunque sustancialmente menor (para un 50 por 100 de probabilidad la presión requerida era de 9,8 kg/cm<sup>2</sup>g).

La rotura se produjo en una de las conexiones oblicuas soldadas, como consecuencia del esfuerzo de cizalla que debían soportar, causado por la configuración de la tubería. No se realizó un proyecto formal ni se dibujó ningún plano de la modificación, salvo un esquema con tiza en el suelo del taller. El ingeniero de planta había abandonado la empresa unos meses antes y no había sido reemplazado, por lo que tampoco se realizó ningún cálculo de la resistencia mecánica de la conexión que se iba a instalar, sino que se consideró como un tramo de tubería recta. Esta conexión no cumplía las normas de diseño aplicables.

Algunas de las alternativas sugeridas (8) como causas del aumento de presión son: entrada de nitrógeno a presión debido a un fallo de un instrumento, aumento de la temperatura por un fallo de control en un calderín de la sección de separación, explosión de peróxidos formados en el proceso, fuga en un tubo de dicho calderín (causando un aumento de temperatura y la entrada de agua en el sistema) y una explosión dentro de los reactores, debido a una concentración excesiva de oxígeno.

— *Hipótesis de la tubería de 8"* (7). Esta hipótesis supone que la causa de la rotura de la línea de 20" fue un incendio que se originó por una fuga en una válvula de una línea de 8" cercana a los reactores y que originó una explosión en unos ventiladores cercanos. La comisión oficial de investigación dedicó casi todo su tiempo a descartar esta posibilidad.

— *Hipótesis del agua sobrecalentada*. Esta hipótesis apenas fue tratada por la comisión de investigación y ha sido defendida por King (8). Propone que la causa fue la presencia de agua en los reactores, bien por una fuga en un intercambiador de calor, o como resto del arrastre del ciclohexano con agua durante la parada de la planta del día anterior. La falta de agitador en el reactor 4 permitió la decantación del agua formando una tercera fase líquida, que al hervir repentinamente causó un rápido incremento de presión superior a 1 kg/cm<sup>2</sup>, lo que produjo la rotura del *bypass*.

Bajo las causas directas del accidente subyace un conjunto de graves defectos del sistema de gestión de seguridad de la empresa, que vale la pena analizar:

— *Organización*. En la planta de Nypro no sólo no existía un sistema de gestión de seguridad para aspectos tan elementales como el control de modificaciones, sino que la planta carecía de personal suficientemente cualificado para supervisar su operación. En concreto, no había ningún ingeniero mecánico, al haber abandonado la empresa el ingeniero de planta sin ser reemplazado. Igualmente no estaba definido el papel de responsable de seguridad.

— *Prioridad de la producción sobre la seguridad*. Los cambios que originaron el accidente fueron introducidos con carácter de urgencia debido a la necesidad de mantener la planta en funcionamiento por la presión de las ventas. Si se hubieran analizado en profundidad las causas que originaron la grieta del reactor 5 (se atribuyó a la corrosión por nitratos causada durante un período de unas semanas en las que dicho reactor trabajó con el sistema de lluvia antiincendios en funcionamiento para evitar que fuera dañado por la fuga de una válvula), se hubiera parado la planta para revisar el estado de todos los reactores. Un estudio posterior demostró que la causa real de la grieta fue que las juntas de expansión habían sido diseñadas para soportar un empuje cuatro veces menor al que realmente estaban sometidas, por lo que estaban transmitiendo dicho empuje a los reactores, con un efecto similar al de un clavo sobre un neumático. Esta circunstancia era común a todos los reactores, por lo que todos ellos debían haber sido revisados para comprobar la magnitud del daño sufrido y tomar las medidas oportunas.

La circunstancia añadida de la puesta en marcha de la planta sin saber si existía cantidad suficiente de nitrógeno para operar fuera del intervalo de inflamabilidad indica la baja prioridad que la seguridad tenía para la Dirección de Nypro.

— *Diseño y control de modificaciones*. La introducción urgente de dos modificaciones, el *bypass* subestándar y la retirada del agitador del reactor 4, por razones de necesidad de producción, fueron las causas directas del accidente. No existía un sistema de control de las modificaciones, ni personal cualificado para revisar los diseños. Ya existían fallos importantes en el diseño original de la planta, por ejemplo, el error ya mencionado en el dimensionamiento de las juntas de expansión que



unían los reactores. El gran inventario de producto inflamable manejado en la planta también influyó decisivamente en la magnitud del accidente.

### Emisiones tóxicas causadas por reacciones fuera de control: el accidente de Seveso (Italia) y el de Bhopal (India)

Estos dos accidentes están entre los más graves y más divulgados de la historia de la industria, debido a las graves consecuencias que tuvieron para la población de amplias zonas circundantes de los complejos químicos donde ocurrieron. La Unión Europea, con la promulgación de la llamada «Directiva Seveso» (1982), y los Estados Unidos de América, con el título III de SARA, legislación que ya ha sido tratada en capítulos anteriores, han pretendido reducir la posibilidad de repetición de una catástrofe similar.

#### *i) La emisión de dioxina en Seveso (1976) (7), (8)*

##### Características de las instalaciones

La planta de Icmesa Chemical Company en Seveso, una población de unos 17.000 habitantes cercana a Milán, se dedicaba a la producción de herbicidas y pesticidas, proceso en el que interviene como producto intermedio el triclorofenol (TCP). La producción había aumentado significativamente en los últimos años, ya que se habían cerrado algunas plantas en otros países debido a problemas de seguridad e higiene con los productos involucrados.

El TCP se producía en un reactor agitado a partir de tetraclorobenceno y sosa cáustica en exceso, para producir en principio triclorofenato sódico. La reacción se realiza en presencia de un disolvente y a unos 160-200° C. Durante la reacción, que es fuertemente exotérmica, se retira el calor generado por evaporación del disolvente, que normalmente se condensa y se retorna al reactor. Hacia el final de la reacción se elevaba la temperatura para aumentar la conversión. Una vez que se consideraba terminada la reacción se destilaba una parte del disolvente para reutilizarlo, y se añadían en el mismo reactor agua y ácido clorhídrico para obtener el TCP. La presión de trabajo depende de la volatilidad del disolvente utilizado. En el reactor de Seveso se trabajaba a

unos 160° C y presión atmosférica, salvo en la destilación del disolvente (una mezcla de etilenglicol y xileno), que se hacía a vacío. El reactor estaba protegido por un disco de ruptura con una presión de consigna de 3,6 bares relativos, que conducía directamente a la atmósfera. El calentamiento de la mezcla se hacía mediante una camisa, calentada con vapor de media presión, con una temperatura máxima de 190-200° C.

En la reacción se obtiene como subproducto, en cantidades del orden de 25 ppm en condiciones normales, el producto 2-3-7-8-tetraclorodibenzoparadioxina (TCDD), comúnmente conocido como dioxina. Esta reacción es también exotérmica y la cantidad de TCDD producida aumenta con la temperatura. La dioxina es insoluble en agua, muy estable y letal a partir de dosis de  $10^{-9}$  veces el peso corporal. Esto la convierte en uno de los productos más tóxicos conocidos. Causa daños al hígado y al riñón y a los fetos, y puede producir cáncer, mutaciones y teratogénesis. Su acción durante el embarazo es especialmente nociva. En intoxicaciones leves produce cloracné.

El sistema de trabajo en la planta de Imecsa era continuo, a turnos durante cinco días a la semana. En principio cada día se iniciaba una nueva reacción a las 6 a.m., cuando entraba el nuevo turno, que se dejaba terminada por el turno de noche. Sin embargo, debido a pequeños problemas, era frecuente que durante la semana se fuera atrasando la hora de inicio de la reacción. En estos casos, el viernes solía dejarse la mezcla ya reaccionada dentro del reactor durante el fin de semana, sin realizar la adición de agua y ácido. El primer turno del lunes tenía que calentar la mezcla, que se había solidificado (el punto de fusión del TCP es de 68° C), hasta poder poner en marcha el agitador y terminar la operación. Para evitar las pérdidas de tiempo que implicaba el tener que volver a calentar la mezcla reaccionada se dieron instrucciones a los trabajadores para que en estas circunstancias cerraran el vapor, pero no abrieran el agua de refrigeración, para que el reactor se enfriara más lentamente y el lunes se pudiera completar la reacción más rápidamente, con el consiguiente ahorro de tiempo.

##### Cronología del accidente

El viernes 9 de julio de 1976, la reacción se inició por la tarde. El turno de noche sólo tuvo tiempo de iniciar la destilación del disolvente, por lo que se dejó esta operación sin terminar, cerrando el vapor y



parando el agitador. A las 12,37 de la mañana siguiente, una reacción exotérmica tipo *runaway* produjo un aumento de la presión en el reactor, causando la apertura del disco de ruptura y la emisión de una nube tóxica que se estima contenía una concentración de unas 3.500 ppm de TCDD, siendo la cantidad total de TCDD presente en la nube entre 0,5 y 2 kg. Para llegar a la presión de consigna del disco de ruptura se hubiera necesitado normalmente una temperatura de 400° C.

La emisión de la nube fue seguida por la acción inmediata del personal de la planta, dentro de su recinto. Éstos intentaron avisar a las autoridades de la peligrosidad del escape, pero fue imposible por ser fin de semana y estar ilocalizables. Durante los días siguientes, la comunicación entre las autoridades y la compañía fue deficiente, se comenzaron a detectar casos de muerte de animales y se secó la vegetación. Las primeras medidas se tomaron cuatro días después, cuando las consecuencias del escape aparecieron en un niño. Al día siguiente se declaró el estado de emergencia y se declaró contaminada una zona de 5 km<sup>2</sup>. Hasta el día 27 de julio no se evacuó al primer grupo de ciudadanos. Más tarde se encontró que el área realmente afectada era más de cinco veces mayor. El total de afectados fue de unas 2.000 personas. El gobierno italiano tuvo que pedir ayuda a expertos internacionales para el tratamiento médico de las intoxicaciones y la limpieza de la zona contaminada.

#### Análisis de las causas del accidente

El accidente fue causado por una reacción exotérmica incontrolada, debido al hecho de haber dejado el reactor sin refrigeración y sin agitación con una mezcla que es probable que todavía estuviera reaccionando lentamente. Se creía antes del accidente que la temperatura de inicio de la reacción exotérmica era de 230° C, pero en pruebas posteriores con equipos más sensibles, se encontró que la reacción ya comenzaba con una actividad moderada a 180° C. Kletz (9) sugiere que la existencia de una zona caliente en la parte superior de la pared del reactor, justo por encima del nivel de líquido, en contacto con fase vapor y, por tanto, con peor transmisión de calor, pudo ser la causa del inicio de la reacción descontrolada, ya que la temperatura de trabajo era de unos 160° C.

Se postulan por diferentes autores otras teorías, que en general parecen menos verosímiles y que van desde la adición intencionada de ácido clorhídrico al reactor el sábado por la mañana, hasta otras reac-

ciones, como la condensación exotérmica de dos moléculas de etilenglicol o la reacción con el oxígeno del aire de algún componente presente en la mezcla reaccionante.

En cualquier caso existen tres causas principales en la raíz del problema y sus consecuencias:

— *Dejar una mezcla reactiva y peligrosa durante un fin de semana sin vigilancia ni medida de seguridad* alguna es asumir un riesgo innecesario, debido en buena parte al sistema de trabajo a turnos existente en la planta. Casi todos los fines de semana se dejaba la reacción interrumpida, aunque se solía terminar la destilación y proceder a la adición de agua y ácido clorhídrico.

— *Permitir que un dispositivo de alivio de emergencia conduzca directamente a la atmósfera.* Parece claro que el disco de ruptura no estaba diseñado para el caso de reacción *runaway*, ya que en estas circunstancias debiera haber estado conectado a un sistema de tratamiento para evitar la emisión de sustancias tóxicas. La elevada presión de consigna favoreció la difusión de la emisión a mayores distancias y permitió una gran elevación de la temperatura, que aumentó la producción de TCDD.

— *La carencia de una organización para la actuación en caso de emergencia y de un plan de emergencia externo* fue la causa del importante retraso en reconocer la gravedad del accidente y proceder a la evacuación de los afectados. Existía experiencia previa en otras plantas de producción (7) de la gravedad que podían alcanzar los accidentes en los que estaba involucrada la TCDD.

La naturaleza de estas causas es tal que se puede asegurar, sin lugar a dudas, que se podía haber evitado el accidente o al menos mitigado sus consecuencias mediante un análisis de riesgos y un diseño y operación más cuidadosos del reactor.

#### ii) *La emisión de metilisocianato (MIC) en Bhopal (1984) (8)*

El caso de Bhopal ha sido el mayor desastre industrial del mundo, con unos 2.500 muertos y de 100.000 a 250.000 heridos y afectados. Su origen fue una fuga de 26 Tm de MIC, un producto altamente tóxico, que se produjo en una planta de Union Carbide situada dentro del casco urbano, rodeada de viviendas y comercios, de Bhopal, una ciudad de unos 700.000 habitantes.



### Características del producto y las instalaciones

El MIC es un producto intermedio comúnmente usado en la producción de insecticidas. Sus vapores son extremadamente tóxicos y atacan principalmente a las mucosas, ojos y aparato respiratorio. Es también un producto altamente reactivo, con tendencia a polimerizar en presencia de catalizadores como el hierro o los cloruros. Estas reacciones son fuertemente exotérmicas, aunque lentas por debajo de 20° C, su velocidad aumenta con la temperatura, pudiendo producir un *runaway* con generación de gran cantidad de calor, suficiente como para vaporizar la mayor parte del MIC.

La producción de MIC, en la que intervenían otros productos altamente tóxicos, se llevaba a cabo en cuatro etapas:

- Producción de fosgeno:



- Producción de cloruro de metilcarbamilato a partir de fosgeno y metilamina, por reacción en cloroformo:



- Pirólisis para obtener el MIC:



- Separación por destilación del MIC del cloroformo y los reactivos no convertidos.

El almacenamiento del MIC, donde ocurrió el accidente, consistía en dos tanques cilíndricos horizontales de acero inoxidable 604, con una capacidad de 57 m<sup>3</sup> cada uno y unas condiciones de diseño de 2,8 bares relativos a 121° C y vacío total. Los tanques estaban completamente enterrados y aislados del exterior mediante una cobertura de cemento, con objeto de protegerlos de cualquier impacto o fuego, además de aislarlos térmicamente del exterior. Además existía un sistema de refrigeración a través del que se recirculaba el MIC para mantener su temperatura por debajo de 0° C y minimizar la polimerización. Este sistema fue desmantelado en junio de 1984, por razones desconocidas, retirándose el refrigerante. Los tanques estaban dotados de un indicador de temperatura con alarma de alta temperatura; un indicador y controlador de presión

ajustado para mantenerla dentro de un rango de 0,14 a 1,7 bares relativos, introduciendo nitrógeno o venteando vapor a la antorcha o a un absorbedor de gases; y un indicador de nivel con alarmas de alto y bajo nivel.

El sistema de alivio de emergencia constaba de un disco de ruptura y una válvula de seguridad en serie, con una presión de consigna de 2,8 bares relativos. La línea de descarga conducía a un absorbedor de gases (*scrubber*) de 33 m de altura, donde se recirculaba una solución de sosa cáustica como agente absorbente. El sistema podía neutralizar 4 Tm de MIC en la primera media hora de funcionamiento, reduciéndose su capacidad a unas 2 Tm después, ya que no había un sistema de refrigeración de la disolución de sosa. También existía la posibilidad de conducir los gases a la antorcha común de la planta, que tenía una altura de 30 m. El recinto del complejo estaba rodeado por un conjunto de cañones de agua que permitían crear una cortina de agua de unos 12-15 m de altura para absorber posibles fugas de vapores.

En los años de funcionamiento de la planta habían tenido lugar varios accidentes graves, incluso con un caso de muerte. No se habían producido consecuencias para el exterior de la planta, pero la moral del personal era baja y la prensa local había difundido informaciones sobre el peligro que la planta de Union Carbide significaba para la población. Además las ventas de los productos finales en los que se utilizaba el MIC habían bajado debido a su elevada toxicidad y el consiguiente riesgo de su utilización. Incluso se rumoreaba que Union Carbide estaba considerando desmantelar la planta.

En 1982, una auditoría realizada por expertos de seguridad de Union Carbide Corporation detectó importantes problemas de corrosión y avisó de la posibilidad de una fuga de gases. Igualmente en septiembre de 1984 se recibió en Bhopal una copia del informe de la auditoría a la que había sido sometida la planta de producción de MIC en Institute (EE. UU.), describiendo los problemas detectados y manifestando una especial preocupación por la carencia de medidas de seguridad suficientes para garantizar una actuación adecuada en caso de reacción *runaway* en los tanques de almacenamiento de MIC. Unos meses después del accidente de Bhopal se produjo una fuga de MIC en la planta de Union Carbide en Institute.

### Cronología del accidente

El último lote de MIC producido antes del accidente, el 22 de octubre, resultó estar fuera de especificaciones (contenía un 15 por 100 de cloro-



formo, siendo el límite establecido un 0,5 por 100), pero no fue almacenado en el tanque existente para producto fuera de normas, sino que se destinó a uno de los tanques de producto final antes descritos, el 610.

Un día después, al estar la planta parada y aparentemente para reducir gastos, se decidió parar el absorbedor de gases. También en estas fechas se tuvo que poner fuera de servicio la antorcha, ya que se había detectado corrosión en numerosos puntos del colector.

A las 23,00 del domingo 2 de diciembre de 1984 se detectó una presión por encima de la habitual en el tanque 610. 75 minutos después la presión estaba fuera de la escala (más de 3,8 bares relativos). El cubrimiento del tanque se estaba agrietando por la elevada temperatura interior y la válvula de seguridad se abrió, dando lugar a una emisión de MIC. Los operarios pusieron en marcha el absorbedor de gases, y a la 1,00 se dio la alarma. Inmediatamente se intentó atacar la fuga con los cañones de agua, que no alcanzaban a la salida de gases del absorbedor. La emisión duró hasta que la válvula de seguridad se cerró, a las 2,00.

Tras el accidente se ha determinado que la presión dentro del tanque 610 llegó a ser de 12,2 bares relativos a una temperatura de unos 200° C. A pesar de ser estas condiciones mucho más severas que las de diseño, el tanque, sorprendentemente, las resistió, evitando un desastre aún mayor. Tras el accidente se comprobó que la cantidad total liberada habían sido 36 Tm, de las cuales 25 Tm eran MIC y el resto productos de la polimerización.

### Causas del accidente

Las causas inmediatas del inicio de la reacción *runaway* en el tanque 610 no están claramente establecidas, aunque lo que sí está claro es que el papel de la falta de refrigeración fue clave. Existen dos hipótesis principales:

— *El inicio espontáneo de la reacción*, al principio de una velocidad muy reducida. El buen aislamiento que poseía el tanque hizo que el calor generado se acumulara lentamente en el producto, aumentando la velocidad de reacción. Una vez alcanzada la temperatura ambiente de 15-20° C, fundamentalmente por transmisión de calor desde el suelo, la reacción podría haberse acelerado por sí misma. La principal objeción a esta teoría es el plazo de cinco meses que transcurrió desde la desconexión del sistema de refrigeración hasta el accidente.

— *El inicio de la reacción por entrada de agua*, procedente del lavado de una tubería, que hubiera permitido la hidrólisis de una parte del elevado porcentaje de cloroformo para formar ácido clorhídrico, que actúa como catalizador de la reacción de polimerización del MIC. Existen diferentes teorías (8) sobre el transcurso de la reacción y la cantidad de agua necesaria para su inicio (desde 0,5 kg hasta 500-1.000 kg), basadas en la composición de los restos sólidos encontrados en el tanque 610 tras la reacción.

Del accidente surgen inmediatamente cuestiones acerca de problemas graves, por lo menos en las siguientes áreas del sistema de gestión de seguridad de la empresa:

— *Los procedimientos de introducción de modificaciones y mantenimiento*. Cuando se produjo el accidente se encontraban fuera de servicio simultáneamente los principales sistemas de seguridad de la planta: la unidad de refrigeración, la antorcha y el absorbedor de gases. Al parecer nadie era consciente del riesgo que esto suponía. El desmantelamiento del sistema de refrigeración fue decisivo para el inicio de la reacción *runaway* que provocó el accidente.

— *La adecuación de los sistemas de seguridad del proceso*. Las auditorías que habían sufrido la planta de Bhopal y otras similares indicaban que los sistemas de protección existentes no eran suficientes para disminuir el riesgo a un nivel aceptable. La unidad de absorción de gases no tenía la capacidad necesaria para tratar el caudal de MIC que podía llegarle en caso de reacción *runaway*, y la válvula de seguridad estaba diseñada para un caudal de gas mucho menor que el que podía ser preciso evacuar en dicho escenario, en el que además estaba presente el flujo bifásico.

— *La localización de la planta y la adecuación del plan de emergencia*. La planta fue construida en una zona de una gran densidad de población. La imprevisión y falta de medios durante la evacuación, debido a la carencia de un plan de emergencia, provocó que una de las vías de evacuación atravesara la zona más afectada por la nube tóxica, provocando la muerte de muchos de los evacuados. La alarma de gas tóxico se hizo sonar una hora después de iniciarse la emisión, cuando ya se había producido la fuga de la mitad del MIC, y a los pocos minutos se desconectó para no alarmar a la población.

— *La formación y moral del personal*. La situación de la empresa, con su producción bajo mínimos, rumores de desmantelamiento y frecuentes accidentes graves hicieron que, según declaraciones del jefe de



seguridad de la planta, ninguna persona que pudiera elegir otro empleo en mejores condiciones permaneciera en la empresa. Los técnicos de Union Carbide reconocían el peligro que suponía la situación de la planta, demasiado cercana a la ciudad, y su moral era muy baja, al ser conscientes de lo poco que podían hacer en caso de problemas.

### Bibliografía

1. VIERA, G. A.; SIMPSON, L. L., y REAM, B. C.: «Lessons learned from the ethylene oxide explosion at Seadrift, Texas». *Chemical Engineering Progress*, 89 (8), pp. 66-75 (1993).
2. COSTA NOVELLA, E., y cols.: *Ingeniería Química. Vol. 4. Transmisión del calor*. Alhambra Universidad. Madrid (1986).
3. VANDERWATER, R. G.: «Case history of an ethylene tank car explosion». *Chemical Engineering Progress*, 85 (12), pp. 16-20 (1989).
4. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 10. VCH Publishers. Weinheim (1987).
5. KLETZ, T. A.: «An engineer's view of human error», en *Proceedings of the International Symposium on Preventing Major Chemical Accidents*. WOODWARD, J. L. (Ed.), CCPS/AIChE (1987).
6. SANDERS, R. E.: «Don't become another victim of vacuum». *Chemical Engineering Progress*, 89 (9), pp. 54-57 (1993).
7. LEES, F. P.: *Loss prevention in the process industries*. Butterworth-Heinemann. Londres (1980).
8. KING, R.: *Safety in the process industries*. Butterworth-Heinemann. Londres (1990).
9. KLETZ, T. A.: *Cheaper, safer plants or Wealth and Safety at Work. Notes on Inherently Safer and Simpler Plants*. IChemE. Rugby (1985).