

Seguridad en reactores químicos (*)



M^a ESTREL MARCO
JOSÉ ÁNGEL PEÑA
JESÚS SANTAMARÍA

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Universidad de Zaragoza.*

SUMARIO

El confinamiento en un recinto cerrado de sustancias químicas susceptibles de reacciones que pueden dar lugar a aumentos de presión y/o temperatura capaces de amenazar la integridad mecánica del recipiente entraña un riesgo significativo que es necesario asumir desde las etapas iniciales del diseño de equipo.

En este trabajo se realiza una introducción al estudio de la peligrosidad de los reactores químicos y a la metodología utilizada para la identificación y control de los riesgos asociados.

Palabras clave: Industria química, reactores, accidentes mayores.

INTRODUCCIÓN

Un reactor químico es un recipiente, por lo general cerrado, en el que tiene lugar una reacción química. Desde el punto de vista de la seguridad, conviene considerar como posibles reactores no sólo aquellos equipos que han sido diseñados como tales, sino cualquier otro elemento en el que pueda tener lugar una reacción química. Así, por ejemplo, un tanque de almacenamiento, una columna de destilación o un intercambiador de calor se han convertido con alguna frecuencia en reactores indeseados. En el diseño de un reactor propiamente dicho se tienen en cuenta las necesidades de refrigeración, compensa-

(*) Este artículo es el resumen del trabajo presentado a la Fundación MAPFRE como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 1995, a raíz de la beca concedida en su Convocatoria 1994-1995.

ción de presión, etc., de la reacción que se lleva a cabo. Sin embargo, también hay que tener en cuenta circunstancias anómalas, como oscilaciones en la temperatura del reactor, en la composición de la alimentación, presencia de impurezas, sucesos externos, etc., que pueden dar origen a reacciones no previstas o a una aceleración excesiva de la reacción. Estas circunstancias también pueden darse en otros recipientes de proceso o almacenamiento, y a menudo han constituido la causa de accidentes importantes. Algunos de los casos más frecuentes se presentan en la tabla 1.

en la reacción aceleran la corrosión del material, cuando se manejan sustancias inflamables o tóxicas, se utilizan procesos discontinuos, sobre todo si en el mismo reactor se procesan diferentes cargas, en los casos de fuego externo, etc.

Un aumento no controlado de temperatura y/o presión en el interior de un recipiente trae consigo, por lo general, un rápido aumento de la velocidad de reacción. Este fenómeno, en concurrencia con reacciones altamente exotérmicas, lleva a una rápida liberación de energía, con el consiguiente aumento de temperatura, acelerándose de esta forma la reacción.

La presión interior aumenta no sólo debido al aumento de temperatura de la fase gas, sino también como consecuencia de la evaporación de reactivos y/o productos, o de la generación de gases (no condensables) en la propia reacción. Si se rebasa la resistencia del recipiente puede producirse la explosión del mismo, de la que resulta la consiguiente onda expansiva, así como la formación de proyectiles a partir de las paredes del mismo.

En este trabajo se realiza una introducción al estudio de la peligrosidad de reactores químicos y a la metodología utilizada para la identificación y control de los riesgos asociados. En él se comentan, además, los resultados de un estudio que se lleva a cabo en la actualidad en la Universidad de Zaragoza acerca de las características de peligrosidad de peróxidos orgánicos, que, como es conocido, son sustancias con grupos funcionales inestables, propensas a reacciones incontroladas.

Reacciones fuera de control (*runaway reactions*)

Como se ha explicado anteriormente, una reacción fuera de control se produce cuando una reacción química se autoacelera más allá de la capacidad de regulación del sistema de control del reactor. Aunque pueden darse también otras circunstancias, el *runaway* tiene habitualmente un origen térmico: dado que la velocidad de reacción aumenta de forma aproximadamente exponencial con la temperatura (siguiendo una función de tipo Arrhenius), mientras que la eliminación de calor sólo aumenta linealmente, a partir de una cierta temperatura la cantidad de calor generada es mayor que la cantidad de calor retirada por el sistema de refrigeración.

En el caso de una mezcla de reacción, una temperatura elevada supone, además de la aceleración de la reacción principal, la posible aparición de reacciones no deseadas que no se producen en condiciones normales de proceso, tales como reacciones laterales o reacciones de descomposición de la mezcla de reacción. Un caso particular presenta el almacenamiento de compuestos químicos. En estos casos se requiere una cierta temperatura mínima (SADT, Self-Accelerating Decomposition Temperature) para que se produzcan de forma significativa procesos como la descomposición de las sustancias almacenadas, oxidación con aire, reacción con las paredes del recipiente, etc.

TABLA 1. Algunas de las circunstancias más frecuentes que pueden dar origen a aumentos inaceptables de presión y/o temperatura en reactores químicos (adaptado de la referencia 1).

| Causa genérica | Causas específicas |
|-------------------------|---|
| Reacción química. | <ul style="list-style-type: none"> - Pérdida de control en una reacción exotérmica (oscilaciones de temperatura, presión, caudales, etc.). - Paro del agitador. - Falta de inhibidor. - Mezcla indeseada de compuestos (productos equivocados, adición en proporciones inadecuadas o en orden incorrecto, entrada de aire, etc.). - Impurezas en la mezcla reaccionante. |
| Calentamiento externo. | <ul style="list-style-type: none"> - Fuego. - Fallo en abierto de la válvula de vapor. - Resistencias eléctricas. |
| Falta de refrigeración. | <ul style="list-style-type: none"> - Falta de medio refrigerante. - Fallo de utilidades (vapor, electricidad, agua). - Falta de reflujo. - Fallo en la bomba del circuito de refrigeración, motor del aerorrefrigerante, etc. |
| Otras. | <ul style="list-style-type: none"> - Bloqueo de líneas. - Entrada de productos volátiles (agua, hidrocarburos ligeros). |

Parece claro que el confinamiento en un recinto cerrado de sustancias químicas susceptibles de reacciones que pueden dar lugar a aumentos de presión y/o temperatura capaces de amenazar la integridad mecánica del recipiente (como descomposiciones, oxidaciones rápidas/explosiones, polimerizaciones, etc.), entraña un riesgo significativo que es necesario asumir desde las etapas iniciales del diseño del equipo. Algunas reacciones, por su naturaleza, son difíciles de controlar, particularmente si se produce un fallo en la instrumentación o en el control de refrigeración, agitación o sistemas anexos. El riesgo se acentúa si la reacción se lleva a cabo habitualmente en condiciones severas de presión y también de temperatura, que puede afectar la resistencia mecánica del reactor. Complicaciones añadidas se producen cuando los reactivos y/o productos involucrados

La elevación de la presión en el interior de un recipiente por encima de su valor de diseño es un incidente de extrema gravedad: puede dar origen a la explosión del reactor, con la liberación inmediata de su contenido a la atmósfera y la formación de proyectiles a partir de la pared del recipiente.

Todos estos hechos pueden provocar un aumento en la presión debido a varios fenómenos:

- Un incremento de la presión de vapor de la mezcla de reacción debido al aumento de temperatura («Vapour Systems»).
- La producción de gases no condensables provenientes de reacciones de descomposición o laterales («Gassy Systems»).
- La aparición combinada de ambos fenómenos anteriores («Hybrid Systems»).
- Formación de productos volátiles solubles.

La figura 1 muestra las fases típicas del desencadenamiento de una reacción fuera de control cuando ésta es provocada por un incremento de temperatura: un *incidente* provoca un aumento de temperatura capaz de hacer entrar al sistema en una zona de peligro, produciéndose un aumento de la velocidad de la reacción y, a menudo, la aparición de otras reacciones no deseadas (*fase de iniciación*). La energía liberada en estas reacciones induce nuevos aumentos de temperatura que, a su vez, incrementan la velocidad de reacción, provocándose una aceleración del proceso y un aumento incontrolado de la temperatura (*fase de aceleración*). Al agotarse el reactante, la temperatura desciende (*fase de terminación*); este descenso de la temperatura viene regulado, fundamentalmente, por la di-

ferencia de temperatura con los alrededores y el área (por unidad de volumen) de transmisión de calor de que disponga el recipiente. El proceso lleva consigo importantes variaciones en la presión que no se muestran en el esquema.

¿Cuáles son las consecuencias de una reacción fuera de control?

La elevación de la presión en el interior de un recipiente por encima de

su valor de diseño es un incidente de extrema gravedad: puede dar origen a la explosión del reactor, con la liberación inmediata de su contenido a la atmósfera y la formación de proyectiles a partir de la pared del recipiente. En casos menores, puede dar lugar a la pérdida parcial de contención del reactor con la consiguiente liberación de parte de las sustancias químicas almacenadas en su interior.

Una vez liberadas en la atmósfera, las sustancias inflamables pueden reaccionar violentamente con el oxígeno del aire al formar mezclas dentro de los límites de inflamabilidad en presencia de una fuente de ignición. Estas explosiones de nubes de vapor (ENV) pueden dar lugar a nuevas ondas de presión y efectos térmicos capaces de provocar grandes desastres. Otras instalaciones pueden verse afectadas, amplificándose las consecuencias del accidente inicial (*efecto dominó*). Si se trata de una sustancia tóxica puede difundirse en el aire y alcanzar zonas lejanas al punto de emisión antes de diluirse lo suficiente como para eliminar sus efectos nocivos.

Metodología para la valoración de reacciones fuera de control

A menudo la relación causa-efecto en los procesos de reacciones fuera de control no se comprende completamente. Por ello se requiere una aproximación semiempírica que permita:

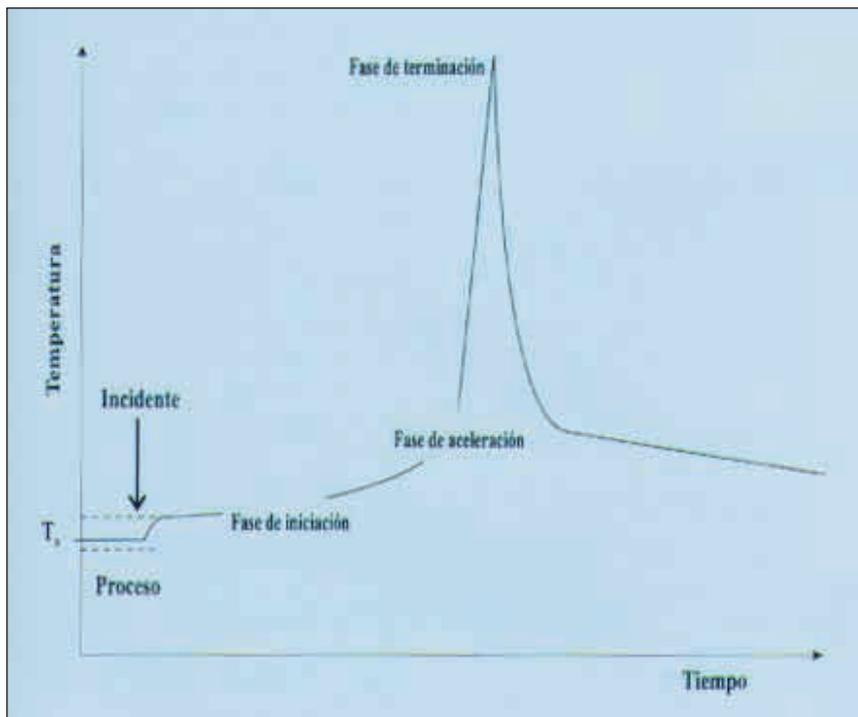
- Conocer la peligrosidad de reactivos, productos y mezclas de reacción que se confinan en un reactor, o de las sustancias que se almacenan, con el objeto de estimar el riesgo potencial de una reacción fuera de control.
- Describir las condiciones o desviaciones que pueden causar una reacción fuera de control y obtener la información necesaria para la valoración del riesgo.
- Seleccionar procesos seguros.
- Mitigar las consecuencias de las reacciones fuera de control.

La valoración del peligro de una reacción fuera de control en procesos industriales depende básicamente del reconocimiento de situaciones o desviaciones peligrosas de proceso y de una cuidadosa investigación de las propiedades termoquímicas de productos y mezclas de reacción. La metodología recomendada es la siguiente (2):

1. Recopilar información relevante sobre el proceso, en la que debe de-

La valoración del peligro de una reacción fuera de control en procesos industriales depende básicamente del reconocimiento de situaciones o desviaciones peligrosas del proceso y de una cuidadosa investigación de las propiedades termoquímicas de productos y mezclas de reacción.

FIGURA 1. Esquema de las fases de una reacción fuera de control.



terminarse si la reacción ya está catalogada en listas de reacciones peligrosas, y en el caso de que así sea, qué frecuencia de accidentes/incidentes presenta, etc.

2. Determinar la estabilidad térmica de los reactivos, productos y mezclas de reacción en las distintas fases del proceso mediante métodos de exploración. Estos métodos se basan en el calentamiento de una muestra (de reactivo, producto o mezclas de reacción) para examinar su comportamiento a distintas temperaturas (descomposiciones de la sustancia, con su consiguiente liberación de energía, etc.). Este tipo de estudios debería realizarse, aunque la información del punto 1 no revele peligros conocidos del proceso.

3. Comparar la información experimental obtenida con las condiciones del proceso para determinar si la reacción fuera de control es posible en condiciones normales de operación o sólo tras aparecer desviaciones importantes.

4. Si hay peligro de que ocurra una reacción fuera de control, se debe obtener la información en la que se especifique el efecto térmico y de presión de la misma.

5. Con la información obtenida, diseñar medidas de prevención y mitigación.

Las **medidas de prevención** incluyen cambios en el proceso y en las condiciones de operación o sistemas de control y alarma conectados a controladores que actúan sobre diversos elementos del proceso para modificar las condiciones que provocan la pérdida de control y restablecer, de este modo, la operación normal.

Las **medidas de mitigación** incluyen la reducción de inventario y la realización durante la etapa de diseño de un sistema que actúe de modo autónomo, independientemente del mecanismo de control del aparato, y que disponga de los medios necesarios para evitar que se produzca la explosión. Estos dispositivos se denominan *mecanismos de supresión* cuando actúan para detener el proceso que da origen a la explosión en sus etapas iniciales, y *mecanismos de alivio* cuando su actuación se dirige a evitar que la presión en el recipiente supere un valor determinado.

La metodología DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems) ha clasificado los sistemas reaccionantes teniendo en cuenta las distintas formas en que puede ocurrir la presurización de los recipientes, y ha desarrollado una serie de métodos y recomendaciones para diseñar los mecanismos de alivio necesario en

cada caso. Éstos pueden consultarse en el manual publicado por esta organización el año 1992 (3).

Los sistemas de reacción fuera de control pueden ser generalmente clasificados en sistemas moderados o sistemas no moderados (4-6), esta clasificación se presenta en la tabla 2. En un sistema moderado, el calor de reacción es consumido, en parte, como calor latente de vaporización; de esta manera se impide un aumento excesivo de temperatura. En cambio, en un sistema no moderado, el consumo de energía en pro-

del riesgo trata de cuantificar el peligro que pudiera suponer el desencadenamiento de cada uno de los posibles incidentes en el reactor o, generalizando, en cualquier recipiente de proceso.

Una vez identificados aquellos incidentes que pudieran provocar una pérdida del control de la temperatura o presión en un sistema de reacción, es importante construir el escenario de la reacción fuera de control. Este escenario ayudará a formular preguntas y a obtener los datos necesarios para la valoración del riesgo. El crite-

TABLA 2. Clasificación de los sistemas reactivos según la metodología DIERS.

| | Tipos de sistemas reactivos | Factores que contribuyen a la presurización del reactor |
|--|---|---|
| Sistemas moderados («Tempered Systems») | Sistemas de alta presión de vapor («High Vapour Systems») | Presión de vapor de disolventes, reactivos, productos o mezcla reaccionante. |
| | Sistemas híbridos («Hybrid Systems») | Presión de vapor de disolventes, reactivos, productos o mezcla reaccionante + Presión debida a la formación de gases no condensables. |
| Sistemas no moderados | Reacciones en las que se producen gases no condensables («Gassy Reactions») | Presión debida a la formación de gases no condensables. |

cesos de vaporización es escasa, lo que es típico de sistemas con baja presión de vapor. En este caso, prácticamente el total del calor liberado se emplea en el aumento de temperatura del sistema, que provoca una aceleración del proceso, y en una generación de productos gaseosos (incondensables) y/o volátiles (condensables).

Valoración del riesgo de una reacción fuera de control

Stoessel (7-9) define el riesgo como el producto de la gravedad de las consecuencias de un accidente potencial por su probabilidad de ocurrencia. Este método de valoración

de valoración de la gravedad y la probabilidad propuesto por Stoessel se presenta en la tabla 3.

La *gravedad* del «runaway» puede evaluarse usando los niveles de temperatura alcanzados si la reacción principal y las reacciones de descomposición o laterales proceden bajo condiciones adiabáticas (en las que el calor generado no se disipa, sino que se acumula en el sistema de reacción).

La *probabilidad* puede evaluarse conociendo la escala de tiempo: Si después de la falta de refrigeración hay tiempo suficiente para aplicar medidas de emergencia antes de que el aumento de temperatura llegue a ser demasiado rápido, la probabilidad del «runaway» será baja.

TABLA 3. Criterio de valoración de la gravedad y la probabilidad (Stoessel, 1993 referencia 9).

| Criterio | Gravedad | Probabilidad |
|----------|---|---|
| Alto | $\Delta T_{ad} > 200 \text{ K}$ o se sobrepasa la temperatura de ebullición | $TMR_{ad} < 8 \text{ h}$ |
| Medio | $50 \text{ K} < \Delta T_{ad} < 200 \text{ K}$ | $8 \text{ h} < TMR_{ad} < 24 \text{ h}$ |
| Bajo | $\Delta T_{ad} < 50 \text{ K}$ | $TMR_{ad} > 24 \text{ h}$ |

ΔT_{ad} : Incremento de temperatura en condiciones adiabáticas.

TMR_{ad} (Time to maximum rate): Tiempo para el «runaway» en condiciones adiabáticas.

ESTUDIO EXPERIMENTAL: PELIGROSIDAD DE PERÓXIDOS ORGÁNICOS

Los peróxidos orgánicos son productos comerciales que se usan, entre otras aplicaciones, como catalizadores en procesos de polimerización. Éstos pueden provocar explosiones en reacciones de descomposición extremadamente rápidas, debidas a la inestabilidad del grupo peróxido.

El estudio de peligrosidad de estas sustancias se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo, pseudoadiabático: *Reaction System Screening Tool* (RSST) fabricado por Fauske & Associates adquirido con la colaboración de **Fundación MAPFRE**, dentro del Convenio Marco firmado entre Fundación MAPFRE y la Universidad de Zaragoza. El esquema del reactor se presenta en la figura 2a y b. Este aparato proporciona datos de la evolución de la temperatura y la presión en el transcurso del experimento. Dentro del programa de investigación que se viene realizando, el sistema RSST original se ha mejorado con la adición de un espectrómetro de masas en línea. Esta ampliación ha requerido el diseño de un sistema especial de toma de muestras a fin de no perturbar la evolución de la presión en el sistema. A cambio proporciona un análisis continuo de la fase vapor del reactor, lo que supone una valiosa información adicional.

Se han llevado a cabo tres tipos de experimentos para estudiar la peligrosidad de los peróxidos orgánicos:

– Experimentos en los que se examina el comportamiento de diversos peróxidos orgánicos a diferentes temperaturas y se miden los efectos de temperatura y presión observados durante su descomposición. Los parámetros que se determinan son: *temperatura de inicio de la actividad exotérmica* (temperatura de «onset»), debida a la descomposición de la sustancia; *temperatura y presión máximas observadas*, y *velocidades de autocalentamiento* ($dT/dt_{máx}$) y *de aumento de presión* ($dP/dt_{máx}$) máximas alcanzadas durante la descomposición. En la tabla 4 se presenta una muestra de los resultados obtenidos.

Los experimentos que se muestran en la tabla 4 se realizaron bajo unas condiciones estándar (40 por 100) de peróxido en etilbenceno, calentamiento hasta 100° C mediante una rampa de 1° C/min, en cuyo momento se impone una rampa de 0,25° C/min hasta la aparición del «runaway», y a presiones moderadamente altas (300 psig, 1 atm = 14,7 psi) para minimizar las interferencias debidas a procesos de ebullición en la mezcla líquida. Para la determinación de la temperatura de inicio de la actividad exotérmica, el programa de calentamiento ha consistido en la imposición de una rampa de temperatura de 0,25° C/min hasta

TABLA 4. Parámetros de reactividad estimados para los peróxidos de di-terc-butilo y dicumilo para las condiciones de reacción expuestas (P₀ = 300 psig, 40 por 100 en peso de peróxido en etilbenceno).

| | T _{máx} (° C) | P _{máx} (psig) | dT/dt _{máx} (° C/min) | dP/dt _{máx} (psig/min) | Temperatura de inicio de la actividad exotérmica (° C) |
|----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| Peróxido de dicumilo | 247,5 | 365,5 | 1.967,2 | 1.387,7 | 117,6 |
| Peróxido de di-terc-butilo | 264,1 | 441 0 | 4.590,7 | 7.684,9 | 71,6 |

FIGURA 2a. Esquema general del dispositivo experimental utilizado.

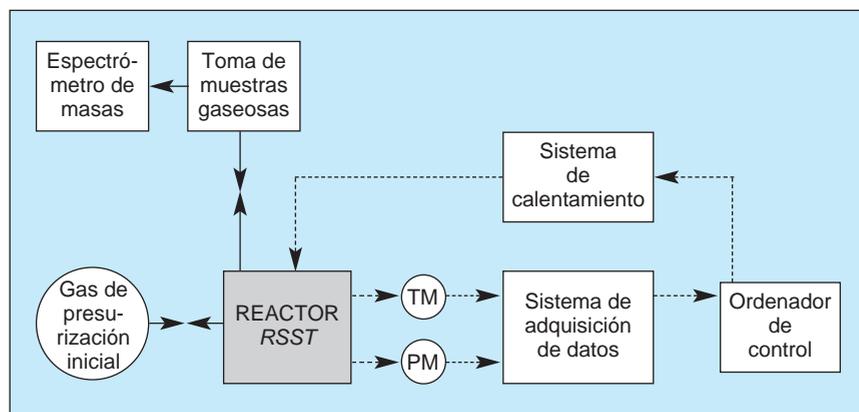
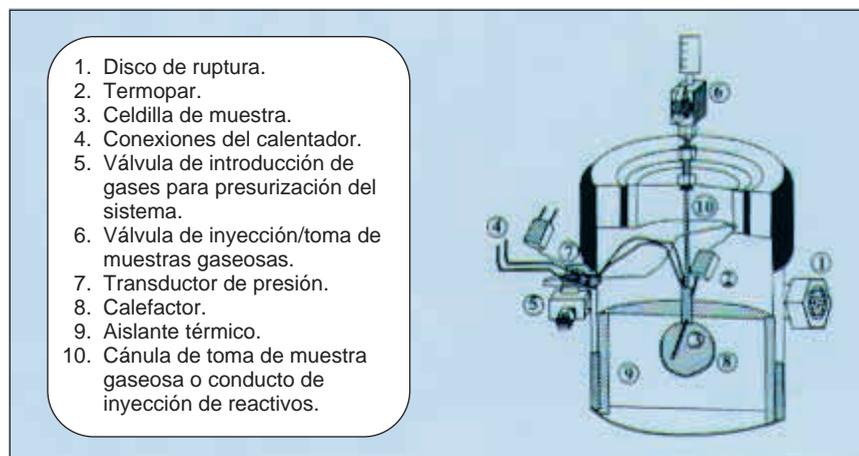


FIGURA 2b. Detalle del recipiente RSST (Reactive System Screening Tool).



Equipo RSST.

la aparición de la reacción fuera de control (definida para nuestro propósito la temperatura a la cual dT/dt alcanza un valor de $1^\circ \text{C}/\text{min}$ o superior).

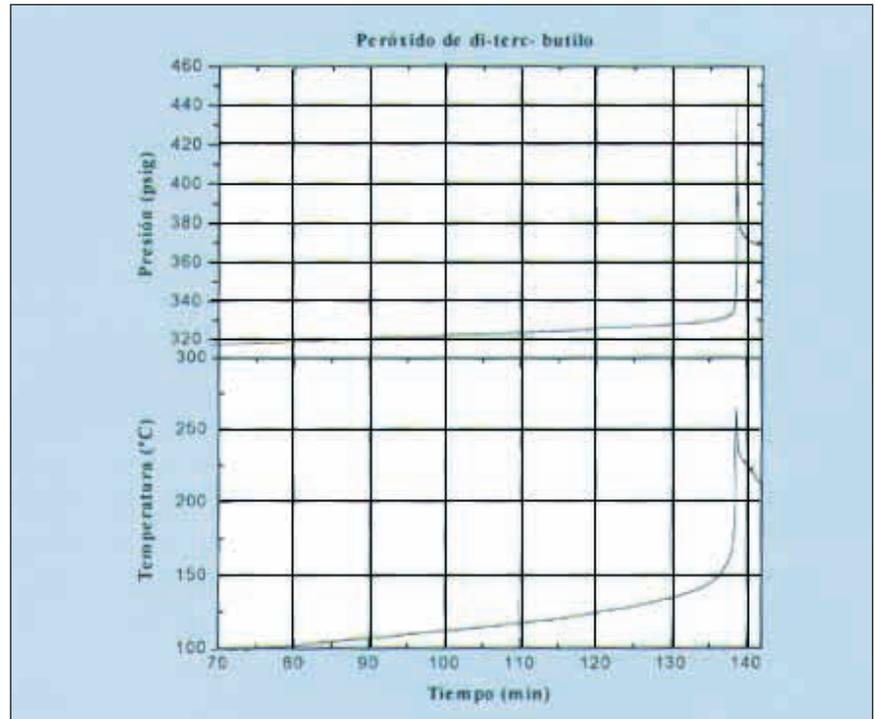
– Experimentos con diferentes programas de calentamiento con el objetivo de estudiar la influencia de éstos en la descomposición de los peróxidos.

– Experimentos encaminados a la clasificación de la descomposición de los peróxidos estudiados de acuerdo con la metodología DIERS. Se han realizado a presión atmosférica y con un programa de calentamiento estándar. En estos experimentos se determina si existe moderación de la temperatura por posibles procesos de vaporización dependientes de la naturaleza de la muestra.

La figura 3 corresponde a datos obtenidos en nuestro laboratorio y muestra la evolución de la temperatura y la presión en la descomposición del peróxido de di-terc-butilo. La descomposición del peróxido se ha inducido térmicamente. El experimento se realizó en las condiciones estándar anteriormente citadas. Los valores de los parámetros indicados, en este experimento, corresponden a los registrados en la tabla 4.

En la citada representación se observa un aumento incontrolado de la temperatura y, paralelamente, se detecta un aumento de la presión en el sistema debido a la generación de productos gaseosos no condensables, a la presión de vapor de produc-

FIGURA 3. Evolución de la presión y la temperatura en la descomposición del peróxido de di-terc-butilo a 300 psig.



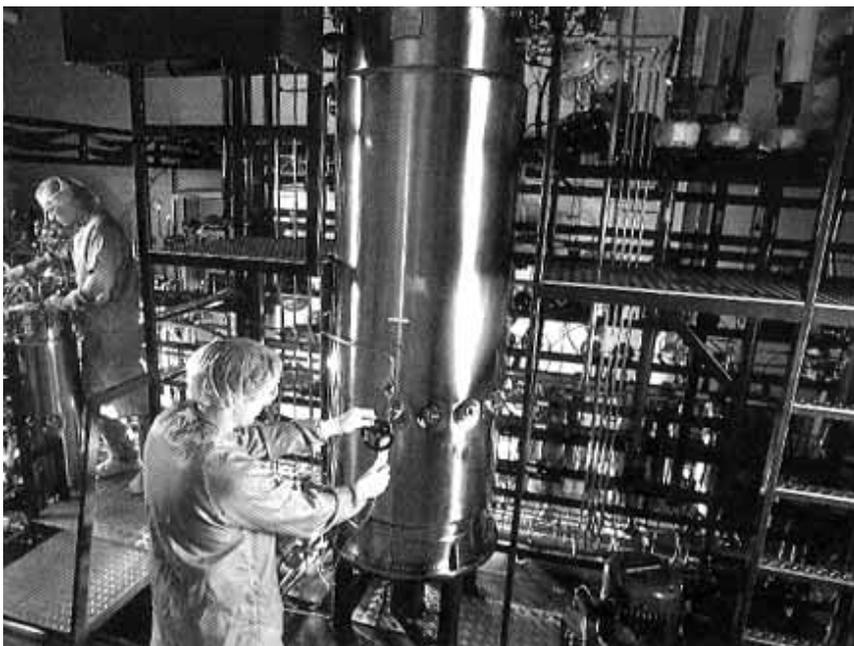
tos volátiles provenientes de la descomposición, y a la presión de vapor de la mezcla de peróxido y etilbenceno. Al agotarse el reactante en nuestro sistema, la temperatura desciende rápidamente, provocándose una caída de la presión y de la condensación de productos volátiles que contribuye a este defecto. Debe tenerse en cuenta que el experimento se ha rea-

lizado sin venteo; este hecho modificaría la evolución de la presión y la temperatura en el interior del recipiente.

CONCLUSIONES

La importancia de las consecuencias de los accidentes que involucran reacciones fuera de control obliga al estudio de sus causas y efectos, así como a la elaboración de medidas de prevención y mitigación.

Un punto importante en este estudio es **conocer la peligrosidad de reactivos, productos y mezclas de reacción que se confinan en un reactor o en un recipiente de almacenamiento**, con objeto de estimar el riesgo potencial de una reacción fuera de control. Un estudio preliminar basado únicamente en una revisión bibliográfica de características de peligrosidad de los compuestos químicos del proceso no es suficiente. Es imprescindible llevar a cabo estudios de peligrosidad de forma experimental, y para ello existen en el mercado instrumentos diseñados especialmente para este tipo de estudios, como el RSST, utilizado en este trabajo. Cabe señalar, además, la necesidad de asegurar la responsabilidad de los resultados obtenidos: las condiciones ambientales (tipo de recipiente, impurezas, velocidad de calentamiento, agitación) pueden afectar de manera



Un reactor químico es un recipiente, por lo general cerrado, en el que tiene lugar una reacción química.



En ocasiones, un tanque de almacenamiento, una columna de destilación o un intercambiador de calor se han convertido con alguna frecuencia en reactores indeseados.

importante a la determinación de parámetros tan importantes como la temperatura de inicio de la actividad exotérmica y la velocidad máxima de aumento de la temperatura o presión. Por ello es necesario extremar las precauciones experimentales y examinar cuidadosamente la extrapolabilidad de los resultados.

Del trabajo experimental realizado hasta el momento sobre peróxidos orgánicos se puede concluir:

a) La reacción fuera de control (descomposición violenta) se puede producir a temperaturas moderadas en lugares donde se almacenan peróxidos. Siempre hay que tener en cuenta que estos datos se han adquirido con muestras pequeñas, y en el caso de la temperatura de inicio de la actividad exotérmica, el tamaño de la muestra puede afectar de forma importante. Equipos utilizados en la determinación de este parámetro para pequeña escala pueden generalmente detectar una velocidad de autocalentamiento de 2-10 K/h (equivalente a una potencia producida de aproximadamente 3-10 W/l); esto supone que en un recipiente de 10 m³ la temperatura de «onset» podría ser de unos 60 K más baja que la observada a escala pequeña (10). Por ello, un segundo paso sería realizar experimentos a gran escala, aunque esto obviamente no siempre es posible (11).

b) La gravedad de estos incidentes con los peróxidos orgánicos estudiados es, dependiendo de las condiciones, al menos de tipo medio y a menudo de tipo alto, según el criterio de Stoessel.

c) Los experimentos de peligrosidad realizados en la unidad RSST proporcionan datos de aumento de presión en el sistema. A partir de ellos y de las características del sistema puede estimarse si la reacción fuera de control provocaría que se rebasase la resistencia mecánica del recipiente en un reactor industrial o en un tanque de almacenamiento. Además, los datos de velocidad de calentamiento (dT/dt) y de aumento de presión (dP/dt) que pueden obtenerse a partir de los datos de evolución de presión y temperatura en el accidente pueden ser empleados en el diseño de mecanismos de alivio según el método DIERS (3).

d) El análisis de varios experimentos de peligrosidad para el mismo tiempo de peróxido y en las mismas condiciones advierte que algunos de los parámetros estimados varían considerablemente cuando el peróxido utilizado ha permanecido almacenado durante un tiempo prolongado, incluso a relativamente baja temperatura (4-5° C). El proceso puede verse afectado por la presencia de impurezas (ppm de Fe, Cu, etc.) que catalizan la descomposición de la muestra. Por tanto, y como se desprende de lo anterior, conviene verificar periódicamente la pureza de los peróxidos, evitar los experimentos con muestras que hayan estado sometidas a almacenamiento prolongado, evitar contaminaciones y pasivar los recipientes utilizados en los experimentos.

Los valores de velocidad máxima de aumento de temperatura (dT/dt_{máx}) y velocidad máxima de aumento de presión (dP/dt_{máx}) determinados pre-

sentan una variabilidad amplia, incluso en experimentos realizados con peróxidos de edad similar. De entre todos los parámetros utilizados, estos últimos son los que presentan una mayor sensibilidad a cualquier desviación en el programa de calentamiento de la muestra, en la riqueza de la misma o por presencia de impurezas. La menor fiabilidad de estos parámetros proviene del hecho de que sus valores han de ser calculados a partir de valores de temperatura y presión que sufren grandes variaciones en cortos períodos de tiempo, de modo que a menudo se encuentra que estos valores difieren considerablemente en experimentos de una misma serie, en principio con características idénticas. La solución a este problema consiste, por un lado, en la utilización de técnicas de filtrado de señales mediante métodos matemáticos al uso (FFT, Media Móvil, Savitsky-Golay, etc.) a fin de obtener una información más fiable y repetitiva, y por otro lado, en la optimización del método de toma de datos en el experimento. Las condiciones de uso y las técnicas más adecuadas en cada caso son aspectos en los que se sigue investigando intensamente.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) SANTAMARÍA, J., y BRAÑA, P. (1994): *Análisis y reducción de riesgos en la industria química*. Editorial MAPFRE.
- (2) GUSTIN, J. L. (1993): *J. Loss Prev. Process Ind.*, núm. 6, p. 275.
- (3) (1992): *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology-The Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS) Project Manual*. American Institute of Chemical Engineers. New York.
- (4) LEUNG, J. C., y FAUSKE, H. K. (1987): *Plants/Opns Prog.*, núm. 6, p. 78.
- (5) LEUNG, J. C.; FAUSKE, H. K., y FISHER, H. G. (1986): *Termochin. Acta*, núm. 104, p. 13.
- (6) LEUNG, J. C.; ASKONAS, C. F.; FAUSKE, H. K.; FITZSIMONS, T. R., y WANG, Z.: *Informe interno de Fauske and Associates*.
- (7) STOESEL, F. (1993): *J. Loss Prev. Process Ind.*, núm. 6, p. 79.
- (8) STOESEL, F. (1989): Presentado en el «6th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries». Oslo, Noruega, 19-22 de junio.
- (9) STOESEL, F. (1993): *Chem. Eng. Prog.*, núm. 89, pp. 68-75.
- (10) GYGAX, R. W. (1990): *Chem. Eng. Prog.*, núm. 86, pp. 53-60.
- (11) GROLMES, M. A., y FAUSKE, H. K. (1985): *Chem. Eng. Prog.*, núm. 81, pp. 51-62.