

**ESTUDIO DEL ALMACENAMIENTO SEGURO DEL
NITRATO DE HIDRÓXILAMINA (HAN) EN TANQUES DE
ACERO INOXIDABLE ANALIZANDO SU
COMPORTAMIENTO CINÉTICO**

CARMEN HELENA OSORIO AMADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**ESTUDIO DEL ALMACENAMIENTO SEGURO DEL
NITRATO DE HIDRÓXILAMINA (HAN) EN TANQUES DE
ACERO INOXIDABLE ANALIZANDO SU
COMPORTAMIENTO CINÉTICO**

CARMEN HELENA OSORIO AMADO

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniera Química**

Director:

Ph. D M. SAM MANNAN

Revisor:

Ph. D DIONISIO LAVERDE CATAÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

*A DIOS, MI FAMILIA, CAMILO
y a todas esas personas que siempre creyeron en mi.*

Carmen Helena

AGRADECIMIENTOS

Mis sinceros agradecimientos:

Al Doctor Álvaro Ramírez García, Director de la Escuela por su constante apoyo y enseñanzas durante todo el tiempo como estudiante de Ingeniería Química.

Al Doctor Sam Mannan, Director del MKOPSC por permitirme trabajar en su grupo, por las numerosas enseñanzas en el campo de la seguridad de procesos y porque siempre creyó en mí.

Al Doctor Kenneth Hall, Director del Departamento de Ingeniería Química de la universidad de Texas A&M, por brindarme la oportunidad de realizar el trabajo de grado en la universidad de Texas A&M y por confiar en mí.

Al Doctor Dionisio Laverde Cataño, Profesor de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por su valiosa colaboración en la elaboración de este trabajo.

A todos mis compañeros ya que fueron una pieza fundamental para la construcción de este sueño.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	
1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	3
1.1 ACCIDENTES PREVIOS	3
1.2 REACCIONES AUTOCATALÍTICAS	6
1.3 RIESGO DE UNA REACCIÓN DESCONTROLADA	7
1.4 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE	8
1.5 DESCOMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HAN	9
1.5.1 INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA DESCOMPOSICIÓN DE HAN	10
1.6 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE RIESGO EN UNA REACCIÓN	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
2.1 DESCRIPCIÓN DEL CALORÍMETRO ADIABÁTICO - APTAC	13
2.2 DESCRIPCIÓN DEL MODO EMPLEADO HEAT-WAIT-SEARCH (HWS)	14
2.3 DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS	16
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	18
3.1 CORRECCIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR Y DETERMINACIÓN DEL CALOR DE REACCIÓN	18
3.2 ANÁLISIS DESCOMPOSICIÓN DEL HAN	19

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ARRHENIUS	19
3.2.2 COMPARACIÓN DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL HAN CON OTROS MIEMBROS DE LA FAMILIA DE LA HIDROXILAMINA	21
3.3 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PRESIÓN	23
3.4 ANÁLISIS SOBRE LA INFLUENCIA DEL ACERO Y EL TITANIO EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL HAN	25
3.4.1 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR EN LOS PARÁMETROS CINÉTICOS	28
3.5 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE NO RETORNO	29
4. CONCLUSIONES	30
5. RECOMENDACIONES	31
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXOS	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. FICHA DE SEGURIDAD DEL HAN	36
ANEXO B. USOS DEL HAN	40
ANEXO C. ANEXO C: PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE	42
ANEXO D. FUNDAMENTO MATEMÁTICO Y CINÉTICO PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS, BASADO EN EL PRINCIPIO DE TOWNSEND PARA LA EVALUACIÓN DE RIESGO TÉRMICO	43
ANEXO E : RECOMENDACIONES PARA EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL HAN	52
ANEXO F. NORMATIVIDAD	54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Accidente en Plutonium Reclamation Facility, Mayo 14, 1997	4
Figura 2. Etapas de una reacción exotérmica no controlada	6
Figura 3. Perfiles de temperatura de una reacción exotérmica	8
Figura 4. Mecanismo de descomposición del HAN	9
Figura 5. Metodología utilizada	12
Figura 6. Calorímetro adiabático APTAC	14
Figura 7. Modo Heat-Search-Wait	15
Figura 8. Balón de titanio empleado en la serie 5	16
Figura 9. Evaluación del comportamiento cinético a diferentes ordenes de reacción	20
Figura 10. Curva de descomposición del HAN 24% en peso	21
Figura 11. Descomposición de la hidróxilamina (HA) 50%, utilizando el calorímetro APTAC, en el modo Heat-Wait-Search (HWS)	22
Figura 12. Comparación de la variación de presión para las diferentes series	24
Figura 13. Curvas de velocidades de presión respecto al tiempo	25
Figura 14. Comparación de los perfiles de temperatura del HAN 24% en peso, correspondientes a cada serie	26
Figura 15. Tasas de auto-calentamiento obtenidas en la descomposición de HAN	27
Figura 16. Comparación del comportamiento cinético del HAN 24% en peso, para las diferentes series de experimentos	28

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resultados de la descomposición del HAN 24% en peso, medidas en el APTAC; modo (HWS)	18
Tabla 2. Factores de inercia térmica y su efecto en el (ΔT_{ab})	19
Tabla 3. Resultados del análisis cinético del HAN 24%, asumiendo reacción de primer orden	20
Tabla 4. Comparación de la energía de activación aparente para varios miembros de la familia de la hidróxilamina	23
Tabla 5. Efecto del SVR sobre la temperatura onset	26
Tabla 6. Resultados obtenidos a partir del análisis cinético del HAN 24%, utilizando el APTAC en el modo HWS.	29
Tabla 7. Temperatura de no retorno correspondiente a las diferentes series	29

GLOSARIO DE TÉRMINOS

- ❖ k : Constante de velocidad
- ❖ k^* : ^{Seudo} constante de velocidad
- ❖ A : Factor de frecuencia
- ❖ E_a : Energía de activación
- ❖ E_a^* : Energía de activación aparente
- ❖ n : orden de la reacción
- ❖ C_o : Concentración inicial
- ❖ C : Concentración
- ❖ M : masa de la muestra
- ❖ C_v : Capacidad calorífica
- ❖ T_o : Temperatura onset; temperatura a la cual un equipo detecta la reacción
- ❖ T : temperatura en el tiempo t
- ❖ T_f : temperatura final
- ❖ T_m : Temperatura a la máxima tasa de calentamiento
- ❖ dT/dt_{max} : tasa de calentamiento emitida a temperatura máxima
- ❖ dT/dt_o : tasa de calentamiento emitida a temperatura onset ($^{\circ}C/min$)
- ❖ T_{NR} : Temperatura de no retorno
- ❖ U : Coeficiente de transferencia de calor
- ❖ a : área superficial disponible para la transferencia de calor
- ❖ ΔT_{ab} : diferencia de temperatura en condiciones adiabáticas
- ❖ dP/dt_{max} : Máxima tasa de presión
- ❖ dT/dt_{max} : Máxima tasa de calentamiento
- ❖ P : Pressure
- ❖ P_{max} : Máxima presión
- ❖ R : constante de los gases
- ❖ r : radio interno del balón

- ❖ r_a : velocidad de reacción referente al compuesto a
- ❖ $H \Delta_{rxn}$: Calor de reacción
- ❖ V: volumen de la muestra
- ❖ SVR: Surface- Volume-Ratio temperatura
- ❖ DOE: Department of Energy
- ❖ DOE-RL: DOE Richland, Washington
- ❖ DOT: Department of Transportation
- ❖ HA: Hidroxilamina
- ❖ HAN: Nitrato de Hidroxilamina
- ❖ HH: Hidrocloruro de hidroxilamina
- ❖ OSHA: Occupational Safety and Health Administration
- ❖ PFP: Plutonium Finishing Plant
- ❖ PRF: Plutonium Reclamation Facility
- ❖ PUREX: Plutonium/Uranium Extraction
- ❖ SRS: Savannah River Site

RESUMEN

TITULO:

ESTUDIO DEL ALMACENAMIENTO SEGURO DEL NITRATO DE HIDRÓXILAMINA (HAN) EN TANQUES DE ACERO INOXIDABLE ANALIZANDO SU COMPORTAMIENTO CINÉTICO*

AUTOR:

Carmen Helena Osorio Amado**

PALABRAS CLAVES:

Nitrato de Hidróxilamina (HAN), Seguridad de Procesos, Reacción Descontrolada, Análisis de Accidentes.

DESCRIPCIÓN:

Debido a las propiedades químicas e inestabilidad térmica del HAN este se ha involucrado en números accidentes, por lo tanto el propósito de este trabajo fue encontrar las condiciones de almacenamiento seguro del Nitrato de hidróxilamina en tanques de acero inoxidable mediante el análisis de accidentes previos, la influencia del tipo de material del recipiente de almacenamiento y la obtención de información referente al comportamiento cinético del sistema.

El análisis de la descomposición global del HAN 24% w/w, fue llevada a cabo utilizando el calorímetro adiabático APTAC en el modo Heat-Wait-Search, obteniéndose valiosa información tal como temperatura de almacenamiento seguro (Temperatura onset), Temperatura máxima, Presión máxima, Tasas de presión y auto calentamiento, temperatura de no retorno. De igual manera se analizo el efecto catalizador del acero inoxidable sobre la descomposición térmica del HAN.

A partir de los resultados obtenidos se demuestra que la descomposición térmica de la solución acuosa del HAN 24% en peso, presenta un comportamiento fuertemente auto catalítico, en donde se caracterizan dos etapas: una etapa de inducción y otra de súbita explosión, alcanzando valores elevados de tasas de autocalentamiento; además se demuestra que el hierro presente en el acero influye en la descomposición del HAN, disminuyendo hasta un 24% la temperatura a la cual se detecta la reacción exotérmica, denominada temperatura onset.

Los datos obtenidos en este trabajo, son de gran utilidad para la industria, ya que provee información la cual sirve como soporte para el diseño de mecanismos de alivio, estrategias de control de procesos, selección de materiales para equipos, diseño de procedimiento de emergencia y por supuesto prevenir accidentes.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Director M. Sam Mannan, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE:

STORAGE SAFETY STUDY OF HYDROXYLAMINE NITRATE IN STAINLESS STEEL TANKS ANALYZING ITS KINETICS BEHAVIOR*.

AUTHORS:

Carmen Helena Osorio Amado**

KEY WORDS:

Hydroxylamine Nitrate (HAN), Safety Process, Runaway Reaction, Accident Analysis.

DESCRIPTION:

Due to its chemical properties and thermal instability, HAN has been involved in many accidents. This is why the purpose of this work was to find the safety conditions for the storage of hydroxylamine nitrate (HAN) in stainless steel tanks. That was accomplished by analyzing the previous accidents, the effect of storage material and obtain information concerning about the kinetics development of the system.

The thermal global decomposition of HAN 24% w/w was analyzed using the automatic pressure tracking calorimeter (APTAC) in Heat-Wait-Search mode. Useful information was generated such as safe storage temperatures (onset temperature), maximum temperature, maximum pressure, temperature of no return, heat and pressure generation rates as functions of temperature, temperature vs. pressure and time to maximum rate. The effect of stainless steel was also analyzed.

The measurements from APTAC show the thermal decomposition of 24% w/w HAN/water present a hardly autocatalytic behavior and high activation energy values. The temperature curve of hydroxylamine nitrate appears to be two stages: a slow initiation stage followed by fast explosion stage. The effect of the sample cell stainless steel show that the stainless steel can catalyze the decomposition HAN causing 24% decrease on onset temperature.

The data generated in this work are extremely useful for industry and can help in the design of relief devices, process control strategies (temperatures to set alarms, temperatures of no return, etc.), selection of process equipment materials, design of process emergency procedures, and can also prevent catastrophes.

*Research Work

**Faculty of physical chemistry engineering, School of chemical engineering, Project Director M. Sam Mannan, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Debido a la importancia de la seguridad en los procesos químicos, las evaluaciones del peligro son necesarias e implican campos de estudio, en los que la Química, la Ingeniería Química y la Ingeniería de Seguridad de Procesos, se reúnen en una tentativa para describir los factores que causan, influyen y previenen un acontecimiento indeseable. Para ello, es necesario establecer rigurosos controles administrativos, detalles de diseño seguro y por supuesto la práctica de una operación segura mediante el análisis de accidentes previos y la información de las propiedades del sistema obtenidas experimentalmente.

Entre los diferentes centros encargados de realizar investigaciones sobre seguridad de procesos, se encuentra el Mary Kay O'Connor Process Safety Center (MKOPSC); dicho centro desarrolla un extenso proyecto referente a seguridad de reactivos químicos en donde el estudio del almacenamiento seguro del Nitrato de hidróxilamina (HAN), juega un papel importante.

El Nitrato de Hidróxilamina, es un importante miembro de la familia de la Hidróxilamina. Altas concentraciones de HAN, son usadas como líquido propulsor de armas, mientras que a bajas concentraciones el HAN es principalmente usado en la industria nuclear como agente descontaminante de equipos. Debido a sus propiedades químicas e inestabilidad térmica, el HAN se ha involucrado en numerosos accidentes registrados en el último reporte del departamento de energía de los Estados Unidos (DOE)¹ y entre los cuales se encuentran el de Savannah River Site (SRS)-Septiembre 16 de 1972², Hanford-Diciembre 3 de 1989³, SRS-Diciembre 28 de 1996⁴, y el más reciente llevado a cabo en Plutonium Reclamation Facility (PRF) en Mayo 14 de 1997⁵, en donde una reacción descontrolada (runaway) de HAN y ácido nítrico se llevó a cabo dentro de un tanque de acero, ocasionando una explosión que destruyó gran parte de la planta.

Este trabajo tiene como propósito encontrar las condiciones seguras para el almacenamiento del HAN, mediante el análisis de accidentes previos y la información de ciertas propiedades como temperatura, presión y la influencia del tipo de material del recipiente de almacenamiento en la reacción.

Con el fin de evaluar los riesgos de una reacción química, se han estudiado diversas técnicas, entre las cuales se encuentra el método de Townsend⁶, utilizado en este trabajo, ya que fue desarrollado específicamente para evaluaciones de peligro térmico, basado en el principio de calorimetría adiabática. Para dicho análisis se llevó a cabo la totalidad de los experimentos en el calorímetro adiabático APTAC, utilizando el modo Heat-Wait-Search (HWS - Calentar-Esperar-Buscar), ya que así se puede simular el peor escenario. Estos experimentos proveen perfiles de presión y temperatura en el momento cuando todo el calor producido por la reacción es utilizado para acelerar la velocidad de la misma.

A partir de los resultados obtenidos se demuestra que la descomposición térmica de la solución acuosa del HAN 24% en peso, presenta un comportamiento fuertemente autocatalítico, en donde se caracterizan dos etapas: una etapa de inducción y otra de súbita explosión; además se demuestra que el hierro presente en el acero influye en la descomposición del HAN, disminuyendo hasta un 24% la temperatura a la cual se detecta la reacción exotérmica, denominada temperatura onset.

Los datos obtenidos en este trabajo, son de gran utilidad para la industria, ya que provee información la cual sirve como soporte para el diseño de mecanismos de alivio, estrategias de control de procesos, selección de materiales para equipos, diseño de procedimiento de emergencia y por supuesto prevenir accidentes.

1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

El HAN ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$), es una sustancia extremadamente higroscópica, disponible comercialmente en soluciones acuosas incoloras, estable en condiciones de temperatura y presión ambiente, y cuyas propiedades pueden ser consultadas en el anexo A, en donde se presenta la más reciente ficha de seguridad del HAN.

Entre los principales usos del HAN se encuentran:

- Agente reductor en el proceso PUREX⁸ (Plutonium Uranium Extraction)
- Agente extractor en la purificación de plutonio a partir de resinas de intercambio iónico.⁹
- Fabricación de líquidos propulsores de armas.¹⁰

El anexo B presenta mayor información referente a los usos del HAN.

Debido a las propiedades químicas del HAN, éste se ha visto envuelto en numerosos accidentes, siendo el estudio de sus causas y consecuencias una guía indispensable para el presente trabajo.

1.1 ACCIDENTES PREVIOS

Entre los accidentes con HAN de mayor repercusión se encuentra el ocurrido en Plutonium Reclamation Facility (USA), en Mayo 14 de 1997⁵, siendo este el más reciente, en donde una mezcla de HAN/ácido nítrico, almacenada durante 4 años en un tanque de acero inoxidable de 400 galones de capacidad, explotó liberando vapores tóxicos, produciendo así niveles bajos de contaminación de plutonio en los alrededores. A pesar de que no se encontraban personas dentro de la sala en el momento de la explosión, algunos trabajadores, que se disponían a entrar, fueron aparentemente expuestos a los residuos tóxicos.

Debido a este acontecimiento, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), preparó un reporte técnico, analizando las causas de dicho accidente. Entre las causas se encuentran: el incremento de la concentración de HAN/Ácido nítrico debido a la evaporación dentro del tanque, el efecto del hierro el cual actúa como catalizador y el incremento de la temperatura en la sala de almacenamiento debido a una ventilación deficiente. Lo anterior condujo el sistema a una reacción descontrolada, provocando a su vez un aumento de presión que terminó en una explosión abrupta, cuyas consecuencias se reflejan en la figura 1.

Al anterior evento se le atribuyen ciertas causas de carácter administrativo, ya que no se removió la solución del tanque de acuerdo a las especificaciones técnicas de la planta, referentes al almacenamiento prolongado de HAN, debido a la paralización de la planta. Además no se contaba con suficiente información acerca de previos incidentes, ni de sus posibles causas y consecuencias.

Figura 1. Accidente en Plutonium Reclamation Facility, Mayo 14, 1997



Fuente¹: Reporte técnico del Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), Febrero 1998.

Entre otros accidentes se encuentran:

- Hanford, 1970¹. La cubierta de un tanque que contenía aparentemente una pequeña cantidad de HAN, fue expulsada golpeando el techo violentamente. Entre las causas, se pudo establecer que fue debido a una infracción en el procedimiento ya que el ácido nítrico fuerte fue añadido directamente, en vez de utilizar ácido diluido en un tanque alto separado como lo establece el procedimiento.
- SRS, el 26 de septiembre de 1972². Las altas temperaturas de arranque en un evaporador, que se requerían para concentrar una solución de HAN/ácido nítrico, causaron una sobre-concentración seguida de una expulsión de aproximadamente 6.000 libras de HAN y ácido nítrico que se encontraban en un tanque de acero inoxidable.
- Hanford N, 3 de Diciembre de 1989³. Una reacción química exotérmica que involucra una solución de HAN, ácido nítrico e hidracina, ocurrió en una línea de tubería perteneciente a una planta de proceso PUREX. Debido a la falta de uso de las tuberías, la solución se había aislado en una sección de la tubería alrededor de un año, ocasionando la presurización de la tubería y una ruptura abrupta de la misma.
- Savannah River Site (SRS), 28 de Diciembre de 1996⁴. La temperatura del tanque de acero inoxidable que contenía HAN en presencia de ácido nítrico, no se controló y aumentó a 40°C, debido a su proximidad a un evaporador, donde un acontecimiento de autocatálisis tuvo como resultado la expulsión de 250 galones de HAN que se encontraban en dicho tanque.

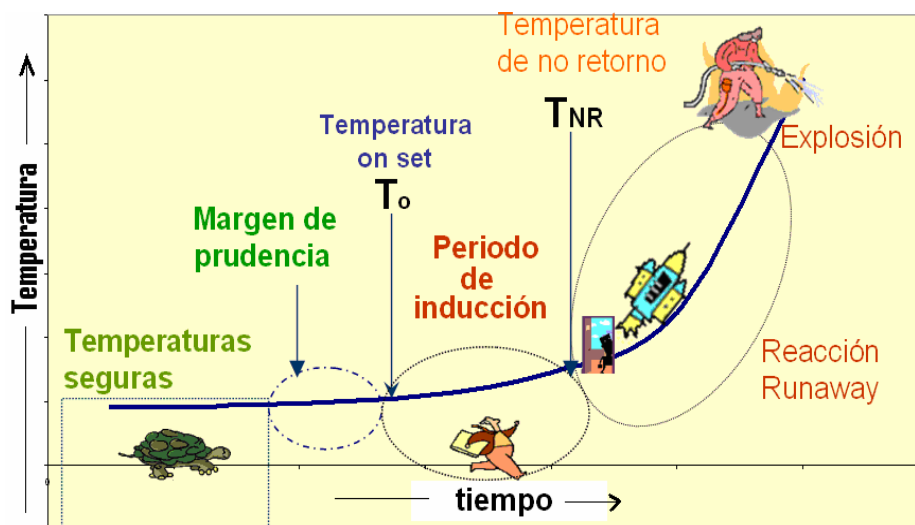
A pesar, que estos acontecimientos proporcionen una guía del uso y el almacenamiento seguro de HAN, no hay datos suficientes con respecto a las condiciones que pueden dar lugar a una reacción autocatalítica descontrolada.

1.2 REACCIONES AUTOCATALÍTICAS

Una reacción autocatalítica¹¹, es aquella en la cual un producto o reacción intermedia actúa como catalizador. Las reacciones autocatalíticas se caracterizan por presentar dos periodos en su descomposición, siendo el primero, un periodo lento denominado periodo de inducción, seguido por un periodo en donde la velocidad de reacción aumenta considerablemente, lo cual puede conducir a una explosión.

En la figura 2, se representan las diferentes etapas de una reacción exotérmica autocatalítica no controlada, así como la temperatura onset (T_o) definida como el punto en donde un equipo detecta la reacción y la temperatura de no retorno la cual puede ser calculada.

Figura 2. Etapas de una reacción exotérmica no controlada



Fuente: El autor

Debido a que no existe un procedimiento estándar para determinar el margen de prudencia, éste deberá ser evaluado por personal competente y experimentado, a partir del entendimiento del sistema y teniendo en cuenta la estrategia de control con la que se cuenta.

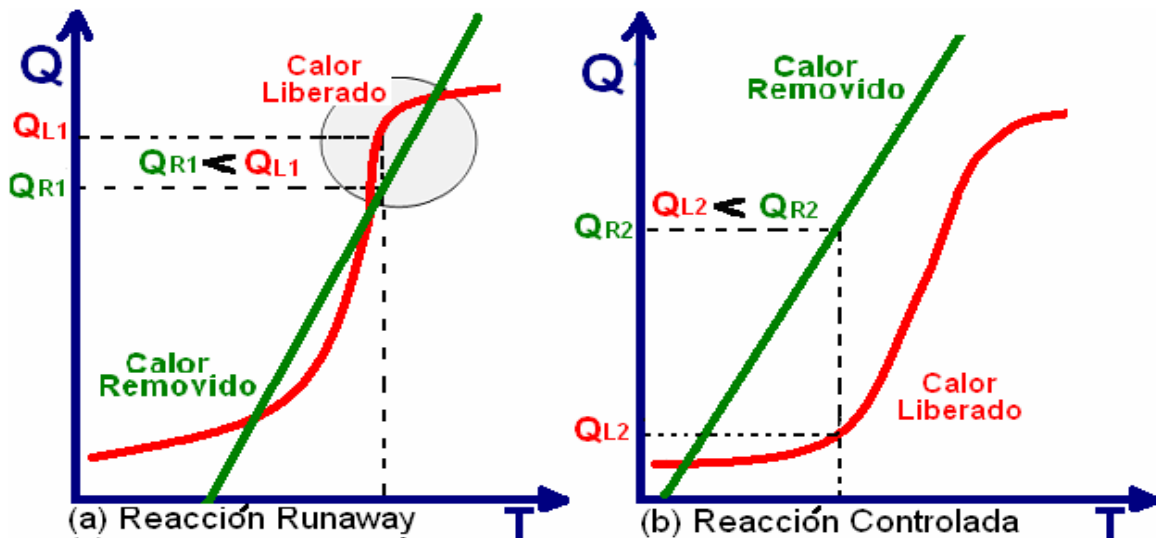
A pesar de los riesgos que puede acarrear una reacción autocatalítica, es importante tener en cuenta que no siempre ésta, conduce a una reacción descontrolada, para ello se deben cumplir ciertas condiciones las cuales se describen a continuación.

1.3 RIESGO DE UNA REACCIÓN DESCONTROLADA

Una reacción descontrolada¹² (runaway), se presenta cuando el calor liberado por la reacción excede el calor removido, tal como se representa en la figura 3(a), ocasionando un incremento en la temperatura y a su vez un aumento en la velocidad de reacción. Si esto ocurre, el recipiente que contiene la sustancia podría estar en riesgo debido a la sobre-presurización causada por un violento cambio de estado, conduciendo el sistema a una explosión. Lo anterior puede conducir a una fuga del material inflamable, si es el caso, presentándose una segunda explosión y/o fuego; además de una nube de vapores tóxicos que se pueden extender a los alrededores de la planta.

En el mejor de los casos, una reacción descontrolada puede causar alteraciones en la producción, pero en el peor escenario ésta posee potencial para ocasionar pérdidas humanas y alteraciones al ecosistema tal como sucedió en Bhopal¹³ en diciembre de 1984, siendo este uno de los mayores desastres industriales de la historia.

Figura 3. Perfiles de temperatura de una reacción exotérmica



Una reacción descontrolada puede ser prevenida mediante un sistema de refrigeración que controle el calor removido, tal como se ilustra en la figura 3(b), evitando que el sistema supere la temperatura de no retorno.

Vale la pena anotar, que una reacción descontrolada no necesariamente conduce a explosión, siendo esta concebible únicamente si la reacción está asociada a la producción de gases, presentándose así un incremento en la presión que a su vez ocasione una falla del material en donde se encuentra contenida la sustancia. Por esta razón, para este trabajo se hizo necesario el conocimiento de las propiedades del acero inoxidable y al mismo tiempo el entendimiento y descomposición del HAN.

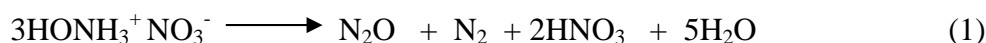
1.4 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE

El acero inoxidable es un tipo de acero resistente a la corrosión, dado que el cromo que contiene, posee gran afinidad con el oxígeno reaccionando con éste, formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del hierro. Sin embargo,

esta película puede ser afectada por algunos ácidos dando lugar a que el hierro sea atacado y oxidado. En el anexo C, se puede consultar las propiedades mecánicas para las diferentes clases de aceros¹⁴.

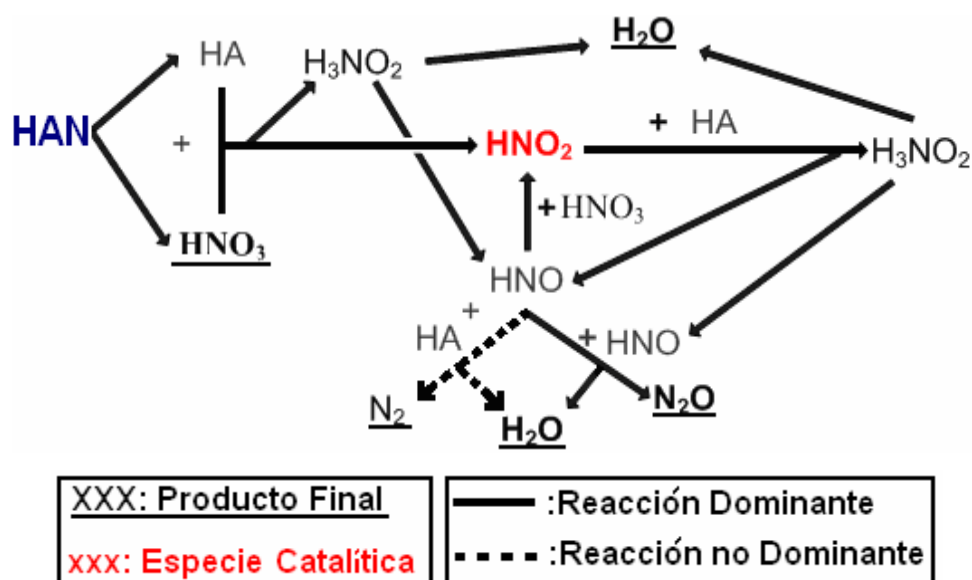
1.5 DESCOMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HAN

En 1988, Oxley y Brower¹⁵, analizaron los productos de la descomposición del HAN, siendo estos ácido nítrico, agua y productos gaseosos (83% óxido nitroso, 17% nitrógeno), ocurriendo las reacciones (1-2).



La descomposición de HAN, también fue estudiada por Gowland y Stedman¹⁶, quienes propusieron el mecanismo representado en la figura 4.

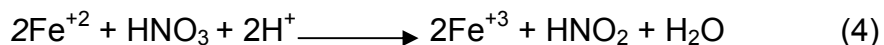
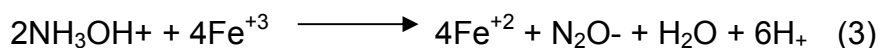
Figura 4. Mecanismo de descomposición del HAN



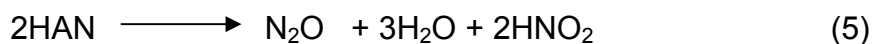
Este estudio, establece que el HAN se encuentra en equilibrio con ácido nítrico e hidróxilamina. La hidróxilamina y el ácido reaccionan para formar ácido nitroso, nitroxil (HNO), agua e hidróxilamina N-hidroxilo, siendo este último un producto intermedio. El ácido nitroso producido, reacciona con la hidróxilamina para formar nitroxilo y agua. El nitroxilo puede ser dimerizado en óxido nitroso o reaccionar con el ácido nítrico para formar ácido nitroso, siendo este último un importante promotor de la descomposición auto catalítica del HAN

1.5.1 INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA DESCOMPOSICIÓN DE HAN

Un estudio realizado¹⁷, demuestra que el hierro actúa como catalizador, iniciando una secuencia de reacciones de HAN, que implican la reducción de Fe (III) seguido por la oxidación de Fe (II), como lo muestran las ecuaciones (3-4).



Esto provoca un aumento en la producción de óxido nitroso y ácido nitroso (HNO₂), produciéndose así la reacción (5).



La iniciación del comportamiento autocatalítico de HAN, está ligada a la producción de ácido nitroso. Si la concentración de ácido nítrico alcanza un umbral crítico, en vez de ser consumido en la reacción con HAN, éste será producido.

Métodos como el de prevenir la formación de ácido nitroso, son la clave para el almacenamiento y uso seguro de HAN, esto se logra en condiciones de bajas temperaturas y bajas concentraciones tanto de ácido nítrico como de hierro.

1.6 EVALUACIÓN DEL RIESGO DE UNA REACCIÓN

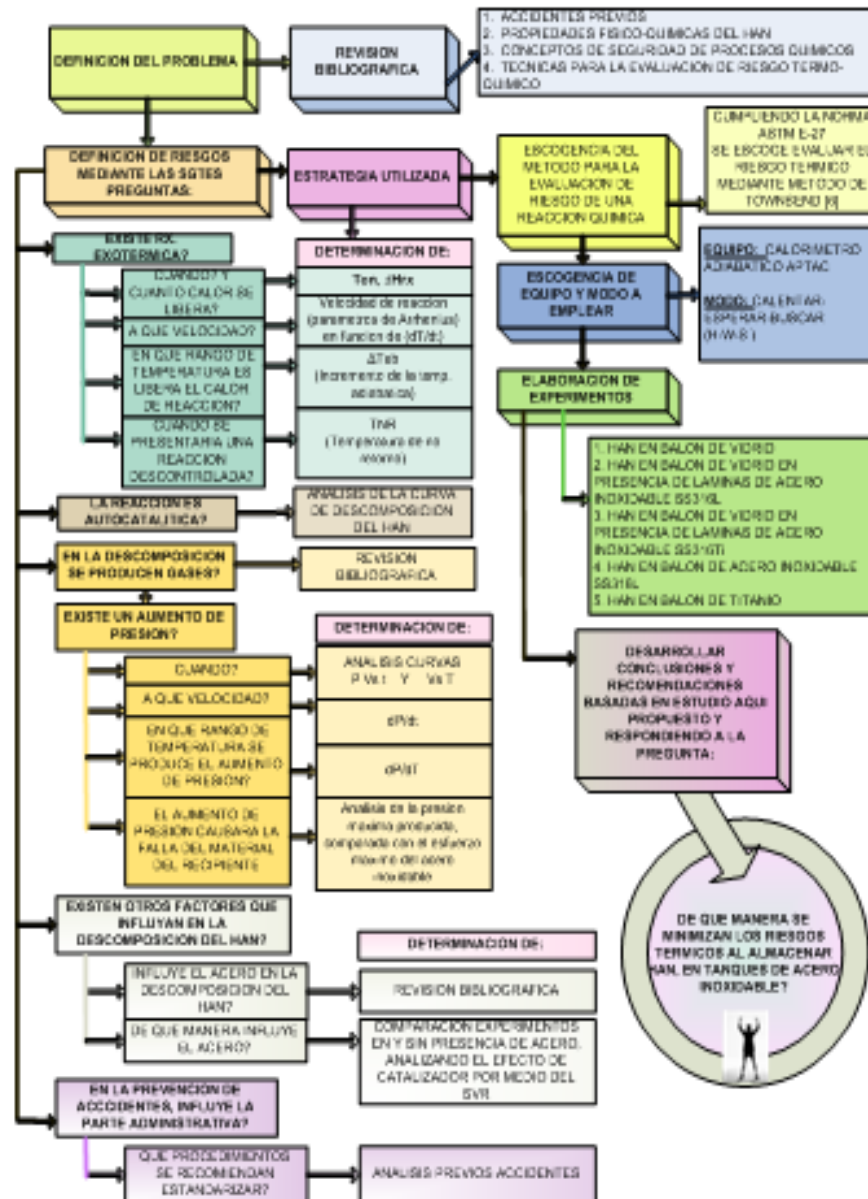
Con el propósito de evaluar el riesgo de una reacción química, la norma ASTM E-27, propone diversos métodos con el fin de determinar el rango de temperaturas en donde la reacción se acelera por si misma, mejor conocido como SADT (Self Accelerating Decomposition Temperature).

Entre dichos métodos se encuentra el desarrollado por Townsend⁶, basado en el principio de calorimetría adiabática, el cual consiste en mantener la muestra en condiciones adiabáticas una vez el equipo detecte comportamiento exotérmico. Lo anterior, permite que todo el calor producido por la reacción acelere la misma, permitiendo de esta manera la simulación del peor escenario en donde no existe calor retirado del sistema. Este método va acompañado de un análisis matemático con el fin de evaluar los diferentes parámetros cinéticos y exige la operación de un calorímetro adiabático altamente eficiente

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de este trabajo se basó en la metodología planteada en la figura 5.

Figura 5. Metodología empleada.



Con el objetivo de obtener la información necesaria para analizar la descomposición térmica del HAN y responder a las preguntas plantadas en la figura 5, se optó por realizar los experimentos en un calorímetro adiabático APTAC, en el modo Heat-Wait -Search, los cuales son descritos en las secciones 2.1 y 2.2, respectivamente.

En la sección 2.3 se encuentran detalles relacionados con las pruebas experimentales, siendo estas analizadas aplicando el método de Townsend⁶ y cuyo fundamento se basa en el principio de calorimetría adiabática desarrollado exclusivamente para la evaluación del riesgo térmico a partir de datos adiabáticos y cuya descripción se encuentra en el anexo D.

2.1 DESCRIPCIÓN DEL CALORÍMETRO ADIABÁTICO – APTAC¹⁸

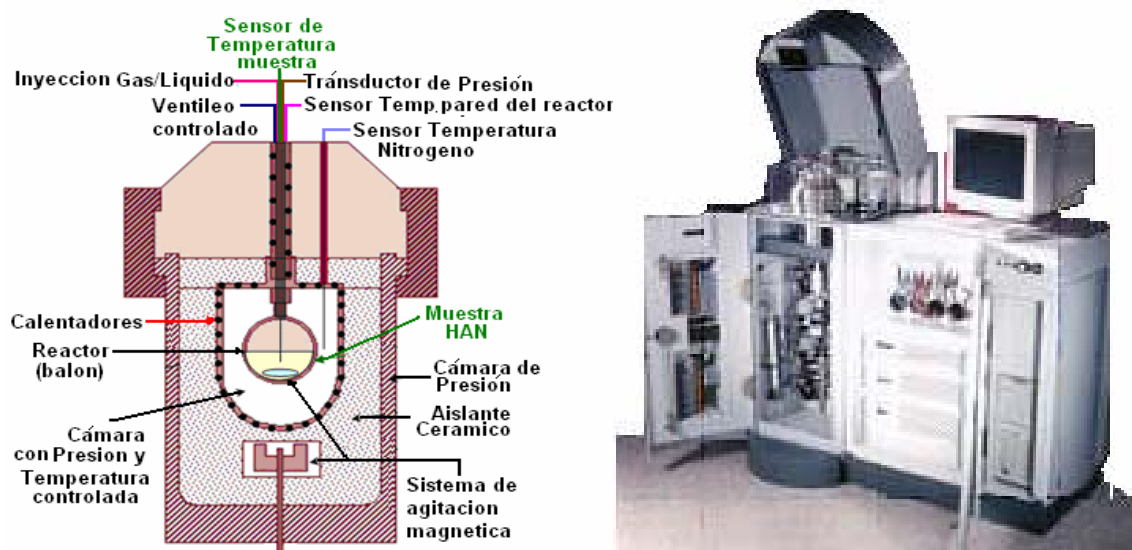
El APTAC (Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter), es una poderosa herramienta capaz de valorar los peligros térmicos de una sustancia química reactiva, que puede minimizar las pérdidas del calor manteniendo el sistema tan aislado de los alrededores como sea posible. El calorímetro APTAC, se puede operar en una variedad de modos de prueba, tales como Calentar-Esperar-Buscar (Heat-Wait-Search; HWS), rampa de calentamiento y el modo isotérmico, con temperaturas de hasta 500°C y con presiones desde el vacío hasta 2,000 psia.

El APTAC, puede rastrear reacciones exotérmicas en tasas de generación de calor desde 0,04 a 400°C/min. A pesar de que el APTAC no mide directamente el calor de reacción, suministra los datos necesarios para su evaluación.

En la figura 6 se encuentra el esquema del APTAC, en donde se aprecia el recipiente (balón), y el termopar revestido de teflón para prevenir el contacto de la solución del nitrato de hidróxilamina con transmisores térmicos metálicos. Vale anotar que debido a que se trabajó con pequeñas cantidades de muestra, no se

hizo necesario el uso de agitador. Una detallada descripción del APTAC puede ser encontrada en la referencia [18].

Figura 6. Calorímetro adiabático APTAC



2.2 DESCRIPCIÓN DEL MODO EMPLEADO - HEAT-WAIT-SEARCH (HWS)

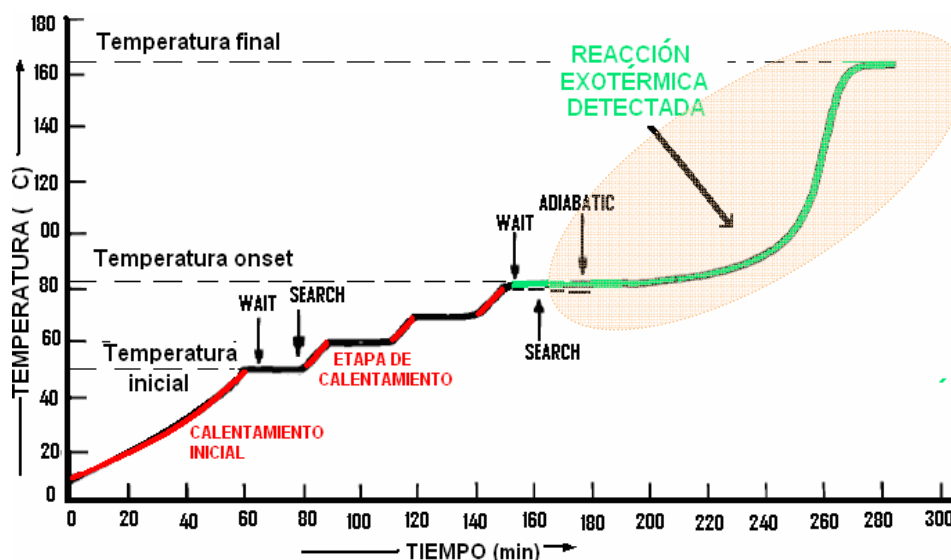
La estrategia Heat-Wait-Search (HWS: Calentar-Esperar-Buscar) fue escogida debido a que en este modo se determina el comportamiento global de descomposición, encontrando información valiosa como la temperatura onset (T_o), Temperatura a la máxima tasa de calentamiento (T_{max}), Temperatura final (T_f), presión máxima (P_{max}) y máximas tasas de calentamiento y presión (dT/dt_{max}), (dP/dt_{max}), respectivamente.

En este modo el sistema es inicialmente calentado (HEAT) a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y conducido a una temperatura inicial preestablecida de 125°C , en donde se le permite al sistema estabilizarse (WAIT) por un periodo de 25 minutos, seguido de una etapa adiabática en donde cualquier actividad exotérmica es controlada.

Durante el periodo de búsqueda (SEARCH), la temperatura del contenedor de gas fue ajustada con el fin de igualarla a la temperatura de la muestra. Si la tasa de auto-calentamiento (dT/dt) a fines del período de búsqueda es mayor que el umbral establecido ($0.04 / \text{min}$) el equipo detecta la reacción exotérmica, manteniéndose en modo adiabático, y la temperatura de la muestra incrementará a razón de la velocidad de la reacción. Si la tasa del auto-calentamiento es menor que el umbral, quiere decir que el equipo no detectó comportamiento exotérmico, entonces se iniciará otra etapa heat-wait-search hasta encontrar una reacción exotérmica, rastreándola o hasta alcanzar una temperatura de seguridad preseleccionada de 250°C , apagándose así el equipo.

En la figura 7 se esquematiza el modo Heat-Wait-Search, apreciándose sus diferentes etapas.

Figura 7. Modo Heat-Search-Wait



2.3 DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

En el presente trabajo, se llevaron a cabo diferentes experimentos con muestras de solución acuosa HAN 24% en peso, de aproximadamente 4 gramos, suministradas por la compañía de productos químicos SACHEM, dichos experimentos fueron realizados siguiendo la norma ASTM E-27, en el calorímetro adiabático APTAC, previamente calibrado y utilizando el modo Heat-Wait Search.

Con el fin de prevenir contaminaciones indeseadas en la muestra, fue necesario limpiar con acetona el balón, los termopares y los tubos de inyección que hacen contacto con la muestra, estos tubos fueron secados mediante la acción de nitrógeno comprimido, el cual fue inyectado al balón vacío antes de cada experimento.

Las mediciones fueron realizadas en balones de vidrio de tamaño nominal de 100 cm³, los cuales proporcionan un ambiente neutral; también se realizaron pruebas en balones de vidrio en presencia de láminas de acero inoxidable SS316L y SS316Ti con áreas superficiales determinadas y por ultimo, se llevaron a cabo experimentos en balones de acero inoxidable y titanio, cuyos tamaños nominales corresponden a 50 cm³ y 130 cm³, respectivamente. La figura 8, muestra el balón de titanio utilizado en las diferentes pruebas en el APTAC.

Figura 8. Balón de titanio empleado en la serie 5.



Con el fin de probar el efecto del acero en la descomposición térmica, se permite clasificar la etapa experimental en 5 series:

SERIE 1

Pruebas realizadas con HAN 24% w/w en balón de vidrio

SERIE 2

Pruebas realizadas con HAN 24% w/w en balón de vidrio en presencia de una lámina de acero inoxidable (SS316L)

SERIE 3

Pruebas realizadas con HAN 24% w/w en balón de vidrio en presencia de una lámina de acero inoxidable con titanio (SS316Ti)

SERIE 4

Pruebas realizadas con HAN 24% w/w en balón de acero Inoxidable (SS316L)

SERIE 5

Pruebas realizadas con HAN 24% w/w en balón de titanio

Cada serie constó de 3 experimentos, de aproximadamente 10 horas cada uno, realizados bajo las mismas condiciones.

Estos experimentos proveen información utilizada para la creación de un modelo cinético de la descomposición global del HAN. Es por eso, que fue necesario optar por un método que orientó el tratamiento de datos obtenidos a partir del calorímetro adiabático, dicho método fue el desarrollado por Townsend⁶, con fundamento matemático descrito en el anexo D.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los datos obtenidos, correspondientes a cada serie de experimentos, utilizando el calorímetro APTAC en el modo Heat-Wait-Search, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la descomposición del HAN 24% en peso, medidas en el APTAC; modo (HWS)

HAN 24 % en peso	SERIE				
	1	2	3	4	5
Masa [g]	3.66±0.01	3.64±0.01	3.67±0.01	4.83± 0.01	4.81± 0.01
Ton [°C]	170±3	155 ±6	165±3	131±7	155±4
Tf [°C]	186±2	178±4	187±4	158±1	178±3
ΔTab [°C]	17±2	21±2	19±3	27±6	20±4
T _{max} [°C]	183±2	174±4	180±4	154±1	167±2
(dT/dt) _{max} [°C/min]	500.4±37.1	494.7±246.4	484.2±24.5	427.8±7.8	264.±83.4
P _{max} [kPa]	237±43	230±43	256±33	144±4	210±22
(dP/dt) _{max} [kPa/min]	18±6	205±81	80±42	41±18	23±13
TMR (min)	592±23	643±64	822±23	492±39	552±48

- Pruebas realizadas en balón de vidrio (50.00 g, 100 mm)
- Pruebas realizadas en balón de vidrio (50.00 g, 100 mm) en presencia de una placa de acero inoxidable SS316L (1,85 g)
- Pruebas realizadas en balón de vidrio (50.00 g, 100 mm) en presencia de una placa de acero inoxidable SS316Ti (0,92 g)
- Pruebas realizadas en balón de acero inoxidable SS316L (50.00 g, 100 mm)
- Pruebas realizadas en balón de Titanio (34.00 g, 130 mm)

3.1 CORRECCIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR Y DETERMINACIÓN DEL CALOR DE REACCIÓN

Debido a que el sistema no es completamente adiabático, ya que parte del calor liberado por la reacción es utilizado para calentar el sistema balón-muestra-lámina, surge la necesidad de calcular el grado de adiabaticidad definido como el inverso

de la inercia térmica (Φ), cuyo fundamento se explica en el anexo D. De esta manera, se realiza una corrección a los datos obtenidos, con el fin de calcular el cambio de temperatura en condiciones adiabáticas corregido ($\Delta T_{ab(cdo)}$) y así calcular los parámetros cinéticos y el calor de reacción para cada una de las series de experimentos. La tabla 2, presenta los factores de inercia térmica y la corrección de (ΔT_{ab}), correspondientes a cada serie.

Tabla 2. Factores de inercia térmica y su efecto en el (ΔT_{ab}).

	SERIE				
	1	2	3	4	5
Φ	1.73±0.01	1.72±0.01	1.73±0.01	1.70±0.01	1.46±0.01
$(\Delta T_{ab})_{\text{corregido}}$ [°K]	30±2	36±4	32±6	47±14	31±8

Para dicho cálculo se trabajó con las capacidades caloríficas de cada material involucrado, siendo estos los siguientes:

$$\bar{C}_v(HAN) = 4.18J \frac{J}{g^{\circ}C}, \quad \bar{C}_v(vidrio) = 0.7J \frac{J}{g^{\circ}C}, \quad \bar{C}_v(Acero - inoxidable) = 0.5J \frac{J}{g^{\circ}C}$$

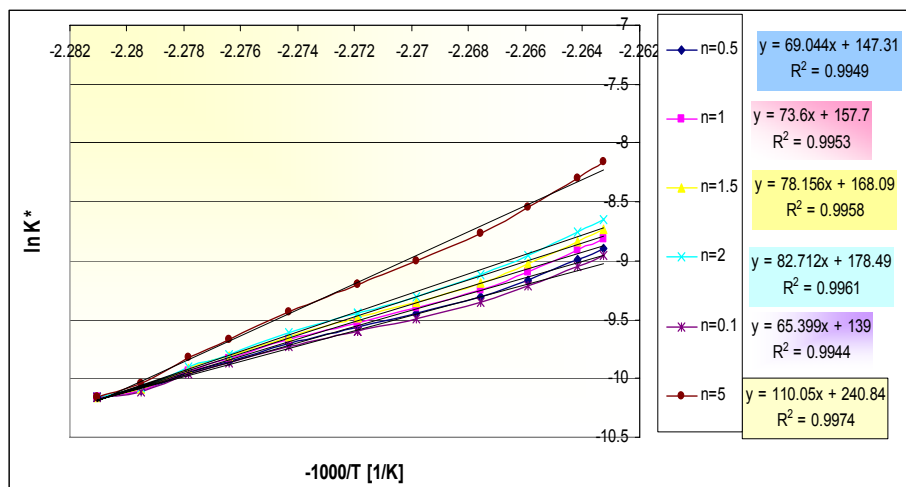
3.2 ANÁLISIS DESCOMPOSICIÓN DEL HAN

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ARRHENIUS

Con el propósito de evaluar los parámetros de Arrhenius, característicos de la descomposición global del HAN, se asume que esta obedece a un reacción de n-énismo orden y que el sistema es adiabático. De esta manera se hace posible determinar la energía de activación (E_a) y el factor de choque (A), a partir de una pseudo constante k^* , usando el método desarrollado por Townsend⁶. Dichos parámetros fueron estimados a partir de la línea recta producto de la curva $\ln(k^*)$

vs $(-1000/T)$ y suponiendo varios ordenes de reacción. Lo anterior se representa en la figura 9.

Figura 9. Evaluación del comportamiento cinético a diferentes ordenes de reacción.



La anterior gráfica, demuestra que a mayores ordenes de reacción, la curva es cada vez más pendiente y más lineal. Esto quiere decir, que a mayores ordenes de reacción, la aproximación se vuelve cada vez más exacta, presentando valores de energía de activación más altos.

Con el fin de comparar experimentos llevados a cabo en este trabajo, así como la descomposición del HAN con diversas sustancias estudiadas también por el método de Townsend⁶, se asume que la reacción es de primer orden, presentando ésta una muy buena aproximación. Los resultados del análisis cinético para el comportamiento del HAN, se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis cinético del HAN 24%,

HAN 24% w/w	Replicas	Ea* [kJ/mol]	Ln(A* [s ⁻¹])	ΔHrx [KJ/mol]
(n=1)	3	189±55	730±180	126±10

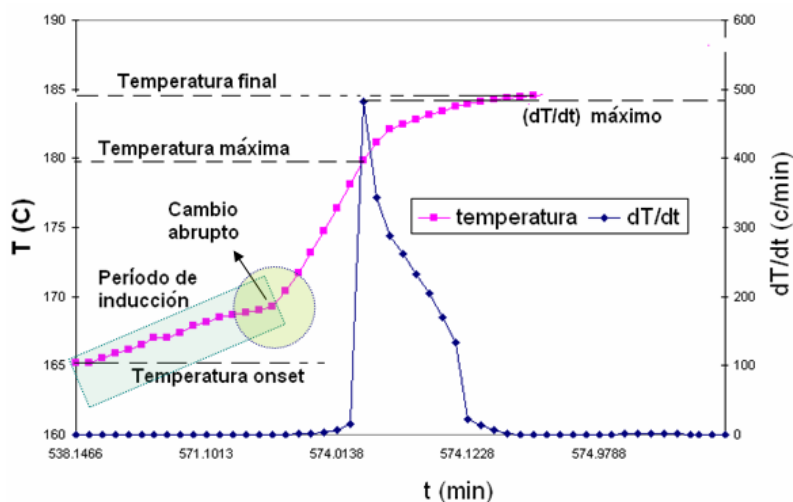
En donde n representa el orden de la reacción, E_a^* la energía de activación aparente y para fines prácticos, $\ln A$ representa el factor de choque.

3.2.2 COMPARACIÓN DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL HAN CON OTROS MIEMBROS DE LA FAMILIA DE LA HIDRÓXILAMINA

Con el fin de analizar el comportamiento reactivo del HAN, se hace énfasis en la descomposición de éste, sin presencia de acero, de manera que se pueda comparar con otras sustancias químicamente riesgosas como es el caso del HA (hidróxilamina).

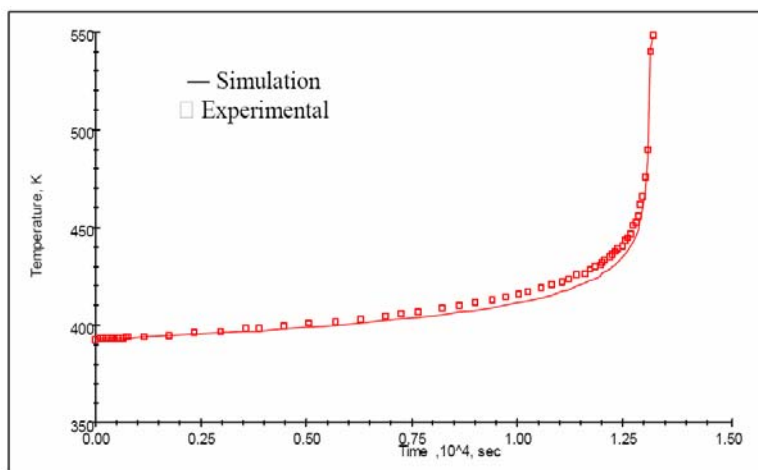
En la figura 10, se representa un experimento de la serie 1, en donde se observa que la descomposición del HAN, sin presencia de acero, ocurre en dos etapas; la primera es la etapa de inducción, en donde la reacción se lleva a cabo de una manera lenta, seguida de un cambio abrupto en donde la reacción se acelera conduciendo el sistema a la etapa de explosión. Lo cual indica que el HAN presenta un comportamiento característico de las reacciones autocatalíticas.

Figura 10. Curva de descomposición del HAN 24% w/w



La descomposición del HAN, sin presencia de acero (figura 10), comienza alrededor de 165°C seguida de un suave incremento de temperatura hasta aproximadamente 170°C, punto en el cual la temperatura incrementa rápidamente hasta alcanzar un punto máximo alrededor de 185°C, distinguiéndose claramente las dos etapas ya descritas. El anterior fenómeno no ocurre en la descomposición de la Hidróxilamina (HA), representada en la figura 11, en donde la temperatura comienza a incrementar inmediatamente después de la temperatura onset siguiendo una curva suave hasta alcanzar un punto máximo.

Figura 11. Descomposición de la hidróxilamina (HA) 50%, utilizando el calorímetro APTAC, en el modo Heat-Wait-Search (HWS)



Fuente: Adiabatic calorimeter studies of Hydroxylamine Compounds²⁰ (MKOPSC)

Previos estudios¹³ demuestran que la descomposición del HA presenta una energía de activación aparente de 29 Kcal/mol, mientras que la energía de activación aparente del HAN sin presencia de catalizador, evaluadas en este trabajo, corresponde a valores alrededor de 156 Kcal/mol. La siguiente tabla permite comparar las energía de activación aparente del HAN, con otros miembros de la hidróxilamina.

Tabla 4. Comparación de la energía de activación aparente para varios miembros de la familia de la hidróxilamina.

	HAN	HA ¹³ Hidróxilamina	HH ¹³ Hidrocloruro de Hidróxilamina	HS ¹³ Sulfato de Hidróxilamina	HOSA ¹³
Ea* (Kcal/mol)	174	29	25	43	31
Ton (°C)	170	136	145	152	160
(dT/dt) _{max} [°C /min]	500	4.5	0,59	0.11	1.41
P _{max} [kPa]	237	338	99	188	191
TMR (min)	592	87	101	325	328

De esta manera podemos observar que el HAN, presenta valores elevados de energía de activación aparente, comparados con otros miembros de la familia de hidróxilamina. Esto quiere decir que el HAN requiere mayor energía para llevar a cabo la reacción de una manera significativa.

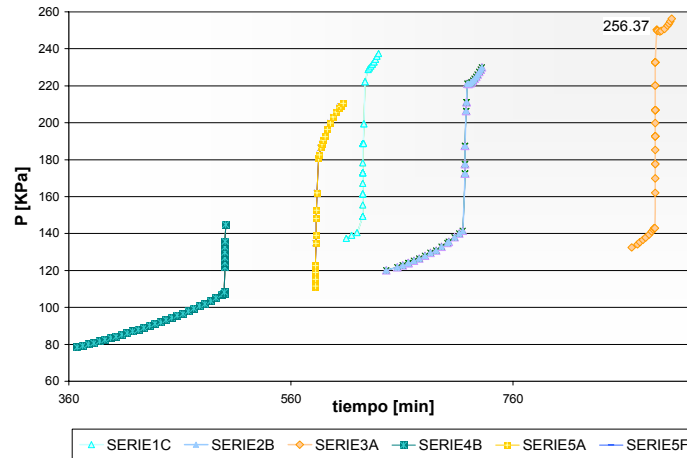
Lo anterior conlleva a que desafortunadamente el HAN no sea clasificado como un material de riesgo, esto no lo excluye de ser un material peligroso debido a que presenta un comportamiento autocatalítico, el cual puede conducir rápidamente el sistema a condiciones de reacción descontrolada, de manera que no se pueda tomar medidas correctivas una vez supere el punto de no retorno. Lo anterior puede ser observado mediante los valores de (dT/dt), en donde el HAN presenta elevadas tasas de calentamiento.

3.3 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PRESIÓN

El tener un perfil de Presión vs. tiempo, es de gran importancia para la evaluación de riesgo de falla del material, en donde se encuentra almacenada la sustancia analizada, siendo en este caso el acero inoxidable. Por esta razón, se presenta la figura 12, en donde se aprecia el aumento en la presión en los diferentes

sistemas correspondientes a cada serie. Lo anterior, debido a la producción de gases en la descomposición del HAN.

Figura 12. Comparación de la variación de presión para las diferentes series.



La máxima presión, dada por la serie 3 y cuyo valor es de 256.37 KPa, puede ser análoga a un valor de esfuerzo dado por la siguiente correlación correspondiente a esferas.

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{2t} \quad (6)$$

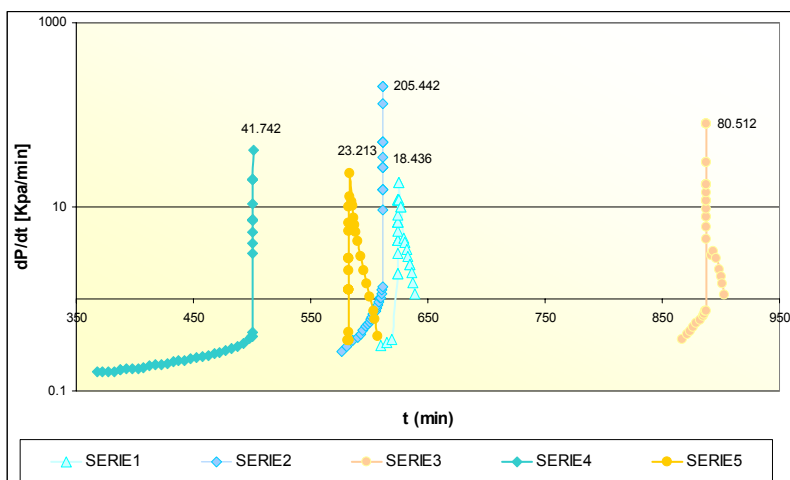
Siendo P, r y t los valores referente a presión, radio y espesor de la esfera. El valor estimado de σ , equivalente a una presión de 256.37 KPa, dentro de una esfera (r=3 cm, t= 3 mm); corresponde aproximadamente a 1282 Kpa.

Lo anterior a manera de ejemplo, ya que el esfuerzo análogo a la presión generada en las pruebas, al ser comparado, con el esfuerzo de fluencia del acero ($\sigma_Y=290$ Mpa), es realmente desconsiderable. Sin embargo al presentarse este fenómeno a gran escala, es decir en tanques grandes de acero inoxidable, se puede tener en cuenta este análisis con el fin de diseñar una estrategia de control

ligada a un sistema de válvulas de alivio, para evitar un sobre-presurización. Otro aspecto a tener en cuenta, es la geometría del tanque, ya que este por tener forma cilíndrica, presenta mayor vulnerabilidad en los vértices.

Por otra parte, también es posible analizar la tasa de crecimiento de la presión respecto al tiempo. En la figura 13, se aprecia la velocidad en la cual aumenta, brindando información referente a la rapidez con la cual se generan los productos gaseosos. De manera que se puede pensar que el sistema alcanza velocidades de producción de gases aun mucho más altas que las detectadas por el equipo y que debido a la rápida variación éste no los detecta.

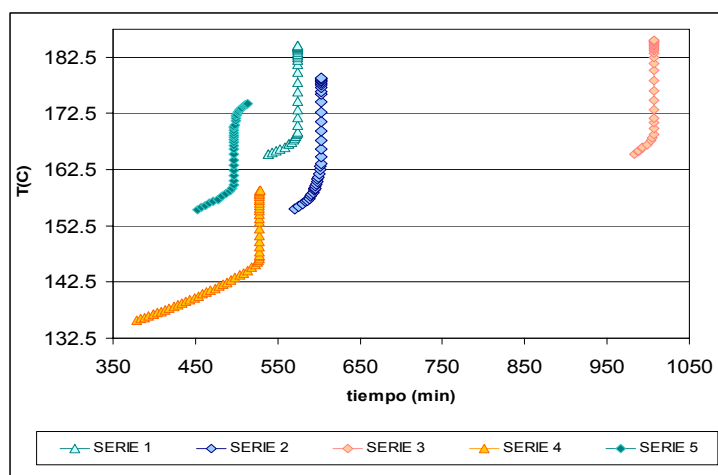
Figura 13. Curvas de velocidades de presión respecto al tiempo



3.4 ANÁLISIS SOBRE LA INFLUENCIA DEL ACERO Y EL TITANIO EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL HAN

En la figura 14, se observa el efecto del titanio y el acero sobre la descomposición del HAN, en donde el acero demuestra mayor poder catalizador comparado con el Titanio, siendo el acero capaz de disminuir la temperatura onset, hasta un 24%.

Figura 14. Comparación de los perfiles de temperatura del HAN 24% en peso, correspondientes a cada serie.



La influencia de un catalizador heterogéneo en una reacción, puede ser evaluada a través del SVR (Surface-Volume-Ratio), siendo éste la relación: área superficial del catalizador; volumen de la muestra en contacto con el catalizador. La tabla 5, presenta el valor del SVR, correspondiente a cada serie y su efecto en la disminución en la temperatura onset.

Tabla 5. Efecto del SVR sobre la temperatura onset.

HAN 24% w/w	SERIE				
	1	2	3	4	5
Vmuestra (cm³)	3.7±0.1	3.6±0.1	3.7±0.1	4.8± 0.1	4.8± 0.1
Catalizador	NA	SS316L	SS316Ti	SS316L	Titanio
SVR (cm⁻¹) ±0.001	NA	0.024	0.022	0.430.	0.47
T_{on} [°C]	170±3	155 ±6	165±3	131±7	155±4
% Disminución en la T_{on}	NA	9	3	24	9

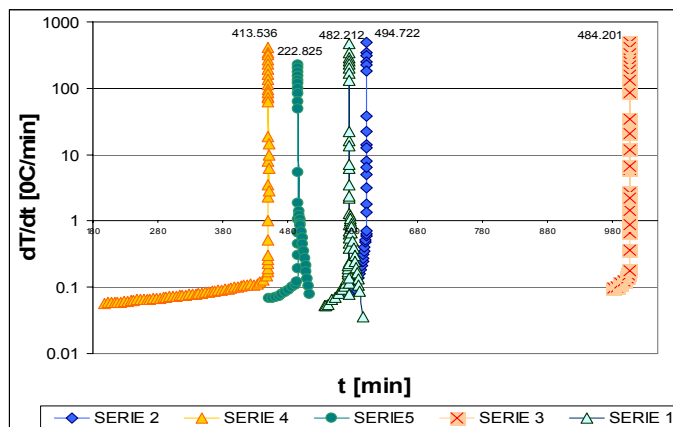
El efecto del catalizador también puede ser apreciado en la figura 14, en donde las laminas de acero inoxidable SS316L y SS316Ti, provocan una disminución en la

temperatura onset menores a las obtenidas mediante las pruebas realizadas en balones de acero inoxidable y titanio. Esto debido a la diferencia de las áreas superficiales de dichos materiales, en contacto con la solución de HAN. Lo anterior, proporciona una idea referente a los efectos de escala, los cuales tienen importantes implicaciones para escalamiento de procesos desde el laboratorio a la industria y/o al modificar un proceso, incrementando la cantidad de reactivos o el tamaño del tanque de almacenamiento.

La escala a la cual se lleva a cabo una reacción, puede tener un efecto significativo en la probabilidad de que ocurra una reacción runaway, ya que el calor producido por el sistema, incrementa con el volumen del mismo, mientras que el calor removido depende del área superficial disponible para la transferencia de calor, por lo tanto, si la razón entre volumen y área superficial incrementa, el enfriamiento puede llegar a ser ineficiente.

A pesar, que las pruebas realizadas en el balón de titanio, demuestran su capacidad de disminución de la temperatura onset en la descomposición del HAN de hasta un 9%, estas presentan tasas de incremento de la temperatura mucho menores respecto a las pruebas con vidrio, tal como se aprecia en la figura 15.

Figura 15. Tasas de auto-calentamiento obtenidas en la descomposición de HAN 24%, correspondientes a cada serie de experimentos.

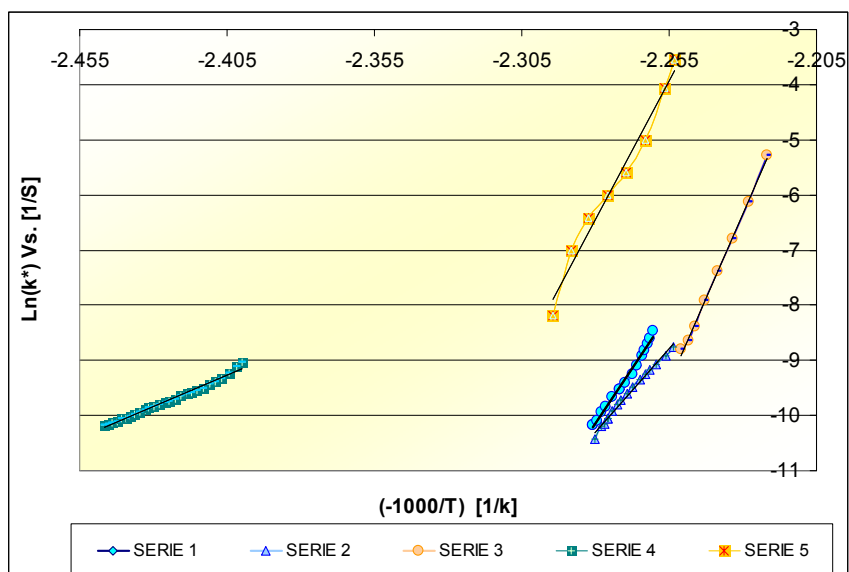


Los valores de la tasas de calentamiento representan una información valiosa, ya que el aumento súbito en la velocidad de reacción, representado por líneas al parecer casi rectas de la figura 15, indican que los puntos máximos corresponden a pequeñas explosiones dentro del sistema.

3.4.1 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR EN LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

Al igual como se explicó en la sección 3.2 de este capítulo, se determinan los parámetros de Arrhenius característicos de la descomposición global del HAN, asumiendo una reacción de primer orden, encontrando así la energía de activación aparente (E_a^*) y el factor de choque (A), característico de cada serie de experimentos, usando el método desarrollado por Townsend⁶. La figura 16, muestra el efecto del acero y el titanio en la descomposición del HAN, mediante las curvas $\ln(k^*)$ vs $(-1000/T)$.

Figura 16. Comparación del comportamiento cinético del HAN 24% en peso, para las diferentes series de experimentos.



La tabla 6, presenta los resultados obtenidos a partir del análisis cinético utilizando el método de Townsend⁶ descrito en el apéndice D.

Tabla 6. Parámetros cinéticos correspondientes a cada serie.

	SERIE				
	1	2	3	4	5
$\ln(A^* [s^{-1}])$	189±55	174±3	227±43	36±12	198±23
$Ea^* [kJ/mol]$	730±180	667±3	869±161	156±42	741±88
ϕ	1.73±0.01	1.72±0.01	1.73±0.01	1.70±0.01	1.46±0.01
$(\Delta Tab)_{corr} [^{\circ}K]$	30±2	36±4	32±6	47±14	31±8
$\Delta H_{rx} [kJ/mol]$	126±10	148±16	132±25	188±50	119±29

En la anterior tabla, se puede observar que las energías de activación aparente, correspondiente a las pruebas realizadas en el balón de acero inoxidable, disminuyen considerablemente comparadas con las obtenidas en las otras pruebas. Lo anterior, comprueba la influencia del acero en la cinética de descomposición global del HAN, aumentando de esta manera el riesgo, debido a que se hace más fácil alcanzar la energía necesaria para que la reacción comience a ser considerable.

3.5 DETERMINACIÓN TEMPERATURA DE NO RETORNO.

La siguiente tabla muestra la temperatura de no retorno calculada a partir del método de Townsend, para las diferentes series, observándose que esta es muy cercana a la temperatura onset. Por lo anterior se concluye que la mejor manera de evitar una explosión es no permitir que el sistema comience la descomposición.

Tabla 7. Temperatura de no retorno correspondiente a las diferentes series

SERIE	1	2	3	4	5
$T_{NR} (^{\circ}C)$	176±10	156±6	166±5	141±7	159±8

4. CONCLUSIONES

A partir de los accidentes previamente analizados, se concluye que estos ocurren debido a:

- 1) Inadecuado entendimiento del proceso químico y termodinámico.
- 2) Inadecuado diseño para remoción de calor
- 3) Inadecuados sistemas de control de seguridad
- 4) Inadecuado procedimiento operacional, incluyendo entrenamiento del personal.

Mediante el análisis de la descomposición del HAN 24% en peso, usando el calorímetro adiabático APTAC, en el modo HWS, se puede concluir que el HAN presenta un comportamiento fuertemente autocatalítico, en donde inicialmente pequeñas cantidades de calor son liberadas incrementando así la temperatura suavemente. Después del periodo de inducción, la concentración del auto catalizador alcanza un determinado nivel, produciendo así un incremento significativo en la velocidad de reacción.

A pesar, que la descomposición del HAN, requiere de una energía de activación muy alta, este debería ser considerado como sustancia peligrosa debido a su comportamiento fuertemente autocatalítico, valores elevados de calor de reacción y sus antecedentes en eventos indeseados.

El análisis de la descomposición del HAN 24% en peso, utilizando el APTAC en el modo HWS, demuestra que el acero inoxidable presenta un poder catalizador alcanzando una disminución en la temperatura onset de hasta un 24%.

5. RECOMENDACIONES

Con el fin de evitar en lo posible accidentes en donde se involucre el HAN, se recomienda incorporar detalladas hojas de seguridad en donde se incluyan procedimientos y condiciones límites de operación estandarizados, referentes al almacenamiento y manipulación del HAN, tales como los que se presentan en el anexo E.

En la actualidad se recomienda el uso de hidracina (N_2H_2)², con el fin de controlar la concentración de ácido nitroso, ya que este actúa como catalizador en la descomposición del HAN, sin embargo la hidracina presenta propiedades peligrosas además de tener un potencial para la formación de explosivos, luego se recomienda la búsqueda de inhibidores de formación de ácido nitroso alternativos.

Debido a que en la mayoría de los accidentes en donde se involucra el HAN, este ha sido utilizado como agente reductante, surge la necesidad de realizar estudios detallados, referentes a agentes reductantes de plutonio alternativos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. HARLOW, Donald G, FELT, Rowland E y otros. Technical Report on Hydroxylamine Nitrate, U. S. Department Of Energy. Office of Environment, Safety and Health. February 1998. 23 p.
- [2]. RUSSELL, Ed. Reaction of Hydroxylamine Nitrate in Dilute HNO₃. Westinghouse: Savannah River Laboratory, October 1972. p.
- [3]. Bliss, R y Ermold, L. Lessons Learned from Purex Chemical Makeup Reaction Event. Memorandum. Hanford: January 30, 1990. p
- [4]. Elmgreen, R. Occurrence Report SR-WSRC-FCAN. Westinghouse: Savannah River Co. February 10, 1997. p
- [5]. Richland, Washington. Accident Investigation Board Report on the May 14, 1997, Chemical Explosion at the Plutonium Reclamation Facility, Hanford Site, July 26, 1997. p
- [6]. TOWNSEND and J.C. TOU. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. En *Termochimica Acta*, 37 (1980) pp.1-30.
- [7]. ScienceLab.com. Material Data Sheet, Hydroxylamine Nitrate – 18%. Houston. Octubre 2005. <http://www.dillonchem.com/productspecs/HAN1.pdf>.
- [8]. McKIBBEN, J. M. The Chemistry of the PUREX Process. En *Radiochemica Acta* 36. (1984) pp. 3–15.

[9]. MARSH, S. F. Macroporous polyvinylpyridine resin for separating plutonium using nitrate anion exchange solvent. Solvent Extr. Ion Exch. Vol. 7, no. 5 (1989) pp. 889-908.

[10]. ELOIRDI, Rachel, ROSSIGNOL, Sylvie y otros. Design and use of a batch reactor for catalytic decomposition of propellants. En Journal of Propulsion and Power (2003) vol.19, No. 2, pp. 213-219.

[11]. CHERVIN, S. y BODMAN G. Phenomenon of autocatalysis in decomposition of energetic materials. En Thermochemica (2002) pp. 56-66

[12]. Health & Safety Executive. Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway. HSE publications. Octubre 1997.
<http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.htm>

[13]. Browning, Jackson B. Union Carbide: Disaster at Bhopal. Browning, Jackson B. "Union Carbide: Disaster at Bhopal" Bhopal WWW URL:
<http://www.bhopal.com/>(May 15, 1998)

[14]. Mechanical Properties; Stainless Steel: Tube Methods.
<http://www.tubemethods.com/mpss.htm>

[15]. OXLEY, J. C y BROWER, K. R. Thermal decomposition of hydroxylamine nitrate. En Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 872 (1988), pp. 63-70.

[16]. GOWLAND, R. J y STEDMAN, G. Kinetics and product studies on the decomposition of hydroxylamine in nitric acid. En Inorganic Nuclear Chemistry Vol. 43, No. 11, (1982), pp. 2859-2862

[17]. BARNEY, G. S. Hydroxylamine nitrate reduction of plutonium (IV): Iron catalysis. January 15, 1971, pp. 4-6. En Technical Report on Hydroxylamine Nitrate, U.S. DOE. February 1998. 23 p.

[18]. CHIPPETT, S y RALBOVSKY, P. The APTAC: a high pressure. Low thermal inertia, adiabatic calorimeter. En International Symposium on Runaway Reactions, Pressure Relief Design and Effluent Handling. AIChE, 1998, 81-108.

[19]. CISNEROS, Lizbeth. Adiabatic calorimetric studies of hydroxylamine compounds. B.S., ITESM, Monterrey, México. Agosto 2002. p. 219.

ANEXO A: FICHA DE SEGURIDAD DEL NITRATO DE HIDRÓXILAMINA,

Material Safety Data Sheet

Hydroxylamine Nitrate - 18% MSDS



Health	2
Fire	0
Reactivity	0
Personal Protection	J

Section 1: Chemical Product and Company Identification

Product Name: Hydroxylamine Nitrate - 18%	Contact Information:
Catalog Codes: SLH2218	Sciencelab.com, Inc. 14025 Smith Rd. Houston, Texas 77396
CAS#: Mixture.	US Sales: 1-800-901-7247 International Sales: 1-281-441-4400
RTECS: Not applicable.	Order Online: ScienceLab.com
TSCA: TSCA 8(b) inventory: Hydroxylamine nitrate; Water	CHEMTREC (24HR Emergency Telephone), call: 1-800-424-9300
Cl#: Not available.	International CHEMTREC, call: 1-703-527-3887
Synonym:	For non-emergency assistance, call: 1-281-441-4400
Chemical Name: Not applicable.	
Chemical Formula: Not applicable.	

Section 3: Hazards Identification

Potential Acute Health Effects:
Hazardous in case of skin contact (irritant), of eye contact (irritant). Slightly hazardous in case of ingestion, of inhalation. Non-corrosive for skin. Non-sensitizer for skin. Non-permeator by skin.

Potential Chronic Health Effects:
Non-corrosive for skin. Non-irritant for skin. Non-sensitizer for skin. Non-permeator by skin. Non-irritating to the eyes. Non-hazardous in case of ingestion. Non-hazardous in case of inhalation.
CARCINOGENIC EFFECTS: Not available.
MUTAGENIC EFFECTS: Not available.
TERATOGENIC EFFECTS: Not available.
DEVELOPMENTAL TOXICITY: Not available.

Section 4: First Aid Measures

Eye Contact:

Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with running water for at least 15 minutes, keeping eyelids open. Cold water may be used. Do not use an eye ointment. Seek medical attention.

Skin Contact:

After contact with skin, wash immediately with plenty of water. Gently and thoroughly wash the contaminated skin with running water and non-abrasive soap. Be particularly careful to clean folds, crevices, creases and groin. Cold water may be used. Cover the irritated skin with an emollient. If irritation persists, seek medical attention.

Serious Skin Contact:

Wash with a disinfectant soap and cover the contaminated skin with an anti-bacterial cream. Seek medical attention.

Inhalation: Allow the victim to rest in a well ventilated area. Seek immediate medical attention.

Serious Inhalation: Not available.

Ingestion:

Do not induce vomiting. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. If the victim is not breathing, perform mouth-to-mouth resuscitation. Seek immediate medical attention.

Serious Ingestion: Not available.

Section 5: Fire and Explosion Data

Flammability of the Product: Non-flammable.

Auto-Ignition Temperature: Not applicable.

Flash Points: Not applicable.

Flammable Limits: Not applicable.

Products of Combustion: Not available.

Fire Hazards in Presence of Various Substances: Not applicable.

Explosion Hazards in Presence of Various Substances:

Highly explosive in presence of open flames and sparks, of heat.
Explosive in presence of shocks.

Fire Fighting Media and Instructions: Not applicable.

Special Remarks on Fire Hazards: Not available.

Special Remarks on Explosion Hazards: Not available.

Section 6: Accidental Release Measures

Small Spill:

Dilute with water and mop up, or absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and dispose of according to local and regional authority requirements.

Large Spill:

Absorb with an inert material and put the spilled material in an appropriate waste disposal. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and allow to evacuate through the sanitary system.

Section 7: Handling and Storage

Precautions:

Keep away from sources of ignition. Do not breathe gas/fumes/ vapour/spray. Take precautionary measures against electrostatic discharges. Wear suitable protective clothing. If you feel unwell, seek medical attention and show the label when possible. Avoid contact with skin and eyes.

Storage:

No specific storage is required. Use shelves or cabinets sturdy enough to bear the weight of the chemicals. Be sure that it is not necessary to strain to reach materials, and that shelves are not overloaded.

Section 8: Exposure Controls/Personal Protection

Engineering Controls:

Provide exhaust ventilation or other engineering controls to keep the airborne concentrations of vapors below their respective threshold limit value.

Personal Protection: Splash goggles. Lab coat. Gloves.

Personal Protection in Case of a Large Spill:

Splash goggles. Full suit. Boots. Gloves. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

Exposure Limits: Not available.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Physical state and appearance: Liquid.

Odor: Not available.

Taste: Not available.

Molecular Weight: Not applicable.

Color: Not available.

pH (1% soln/water): Neutral.

Boiling Point: The lowest known value is 100°C (212°F) (Water).

Melting Point: Not available.

Critical Temperature: Not available.

Specific Gravity: The only known value is 1 (Water = 1) (Water).

Vapor Pressure: The highest known value is 17.535 mm of Hg (@ 20°C) (Water).

Vapor Density: The highest known value is 0.62 (Air = 1) (Water).

Volatility: Not available.

Odor Threshold: Not available.

Water/Oil Dist. Coeff.: Not available.

Ionicity (in Water): Not available.

Dispersion Properties: See solubility in water.

Solubility: Easily soluble in cold water.

Section 10: Stability and Reactivity Data

Stability: The product is stable.

Instability Temperature: Not available.

Conditions of Instability: Not available.

Incompatibility with various substances: Not available.

Corrosivity: Non-corrosive in presence of glass.

Special Remarks on Reactivity: Not available.

Special Remarks on Corrosivity: Not available.

Polymerization: No.

Section 11: Toxicological Information

Routes of Entry: Eye contact.

Toxicity to Animals:

LD50: Not available.

LC50: Not available.

Chronic Effects on Humans: Not available.

Other Toxic Effects on Humans:

Hazardous in case of skin contact (irritant).

Slightly hazardous in case of ingestion, of inhalation.

Non-corrosive for skin. Non-sensitizer for skin. Non-permeator by skin.

Special Remarks on Toxicity to Animals: Not available.

Special Remarks on Chronic Effects on Humans: Not available.

Special Remarks on other Toxic Effects on Humans: Not available.

Section 12: Ecological Information

Ecotoxicity: Not available.

BOD5 and COD: Not available.

Products of Biodegradation:

Possibly hazardous short term degradation products are not likely. However, long term degradation products may arise.

Toxicity of the Products of Biodegradation: The product itself and its products of degradation are not toxic.

Special Remarks on the Products of Biodegradation: Not available.

Section 13: Disposal Considerations

Waste Disposal:

Section 14: Transport Information

DOT Classification: Not a DOT controlled material (United States).

Identification: Not applicable.

Special Provisions for Transport: Not applicable.

Section 15: Other Regulatory Information

Federal and State Regulations: TSCA 8(b) inventory: Hydroxylamine nitrate; Water

Other Regulations: Not available. or of its ingredients

Other Classifications:

WHMIS (Canada): Not controlled under WHMIS (Canada).

DSCL (EEC): R41- Risk of serious damage to eyes.

HMIS (U.S.A.):

Health Hazard: 2

Fire Hazard: 0

Reactivity: 0

Personal Protection: j

National Fire Protection Association (U.S.A.):

Health: 2

Flammability: 0

Reactivity: 0

Specific hazard:

Protective Equipment:

Gloves.

Lab coat.

Not applicable.

Splash goggles.

Section 16: Other Information

References: Not available.

Other Special Considerations: Not available.

Created: 10/09/2005 05:47 PM

Last Updated: 10/09/2005 05:47 PM

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall ScienceLab.com be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if ScienceLab.com has been advised of the possibility of such damages.



ANEXO B

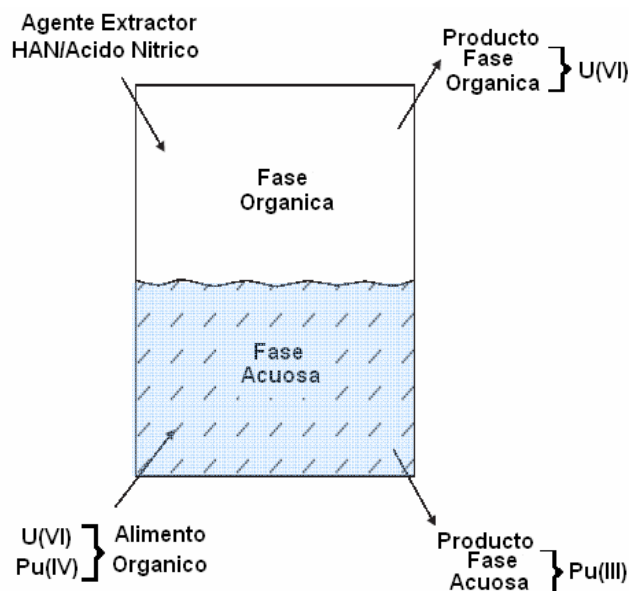
USOS DEL HAN

El Nitrato de hidróxilamina (HAN) es utilizado principalmente como agente reductor en procesamiento de material nuclear y descontaminación de equipos. El Ejército de Los Estados Unidos, actualmente investiga el uso de concentraciones más altas de HAN como agente oxidante en mezclas de líquidos propulsores para la fabricación de armas. A continuación se mencionaran en detalle algunos de los principales usos del HAN.

- HAN COMO AGENTE REDUCTOR EN EL PROCESO PUREX

HAN fue incorporado en muchas plantas nucleares en los comienzos de los años setenta principalmente para la reducción de Pu(IV) a Pu(III) en soluciones de ácido nítrico en el proceso PUREX (Plutonium-Uranium Extraction). El uso de HAN en el proceso de PUREX se ilustra en la siguiente figura.

Figura B1. Separación Uranio-Plutonio mediante proceso PUREX



El plutonio (IV) y el uranio (VI) son extraídos inicialmente a partir de una solución de ácido nítrico contenida dentro de un agente extractor orgánico tal como fosfato de tributil (TBP) en una parafina diluyente tal como dodecano. La solución orgánica que contiene Pu (IV) y U (VI) es contactada con una fase acuosa que contiene ácido nítrico y HAN. El HAN reduce el Pu (IV) a Pu (III). El Pu (III) no es soluble en la fase orgánica, pero es soluble en la fase acuosa. U (VI) se queda en la fase orgánica. El Pu es así extraído de la fase acuosa, separándolo del U. La reducción del Pu (IV) oxida el HAN al óxido nitroso, nitrógeno, y ácido nítrico.

- PURIFICACIÓN DE PLUTONIO A PARTIR DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

EL HAN es utilizado también en la purificación de plutonio a partir de resinas de cambio de iónico. En este método, el plutonio (IV) en una solución fuerte de ácido nítrico puede ser absorbido preferentemente en una resina de intercambio iónico, mientras que el uranio y otras impurezas no se absorben a ella. Después de que la resina se lava con el ácido, esta se puede mezclar con ácido nítrico y HAN para recuperar el plutonio.

- FABRICACIÓN DE LÍQUIDOS PROPULSORES DE ARMAS

El ejército de Los Estados Unidos ha estado interesado en HAN en altas concentraciones como agente oxidante en una mezcla de líquido propulsor de armas. HAN concentrado es mezclado con TEAN (nitrato de tri-etanol-amonio) con el fin de producir un equilibrio óptimo de la combustión de oxígeno. La fórmula nitrato amónico menos de 1.0% peso, libre del ácido del exceso 0,001 a 0,05% en peso y Fe <2,0 ppm, es almacenado seguramente en durante 5 años. Una formulación particular, XM46, ha sido sujeto de investigación por parte del Ejército de los Estados Unidos. La composición de este propulsor está acerca de 60% HAN, 20% TEAN, 20% agua.

ANEXO C: PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE

Debido a que los tanques de acero inoxidable (SS316L), son comúnmente utilizado para el almacenamiento del HAN, vale la pena mencionar alguna de sus propiedades.

Tabla C1. Composición química del acero inoxidable SS316L

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
(%peso)	62.045-72%	16-18%	10-14%	2-3%	2%
Elemento	N	S	C	Si	P
(%peso)	0.1%	0.03%	0.03%	0.75%	0.045%

Tabla C2. Propiedades del acero inoxidable (SS316L)

Propiedades	Valor	Observaciones
Propiedades Físicas		
Densidad	7.99 g/cc	
Propiedades Mecánicas		
Hardness, Rockwell B	79	
Tensile Strength, Ultimate	558 <u>Mpa</u>	
Tensile Strength, Yield	290 <u>Mpa</u>	0.2% YS
Elongación at Break	50%	in 2 <u>inches</u>
Modulus of Elasticidad	193 <u>Gpa</u>	tensión
Modulus of Elasticidad	77 <u>Gpa</u>	torsión
Propiedades Eléctricas		
Resistividad Eléctrica	7.40E-05 <u>ohm-cm</u>	
permeabilidad Magenetic	Max 1.02	H = 200 Oersteds, Annealed
Propiedades Térmicas		
CTE, linear 20°C	16 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	0 a 100°C
CTE, linear 20°C	19.9 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	a 871°C
Capacidad Calorífica	0.5 J/g-°C	0°C a 100°
Conductividad Térmica	16.2 W/m-K	100°C
Conductividad Térmica	21.4 W/m-K	500°C
Otras Propiedades		
Melt temperatura	1371- 1399 <u>°C</u>	

ANEXO D

FUNDAMENTO MATEMÁTICO Y CINÉTICO PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS, BASADO EN EL PRINCIPIO DE TOWNSEND PARA LA EVALUACIÓN DE RIESGO TÉRMICO.

❖ PRINCIPIO GENERAL

Al estudiar la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, se reconoce que la constante de velocidad incrementa exponencialmente con la temperatura. Lo anterior se representa mediante la ecuación de Arrhenius

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

En donde k , representa la constante de velocidad de la reacción a una determinada temperatura, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación de la reacción y R es la constante de los gases.

Para una reacción de orden n , con un único reactante, la velocidad de reacción se representa de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (2)$$

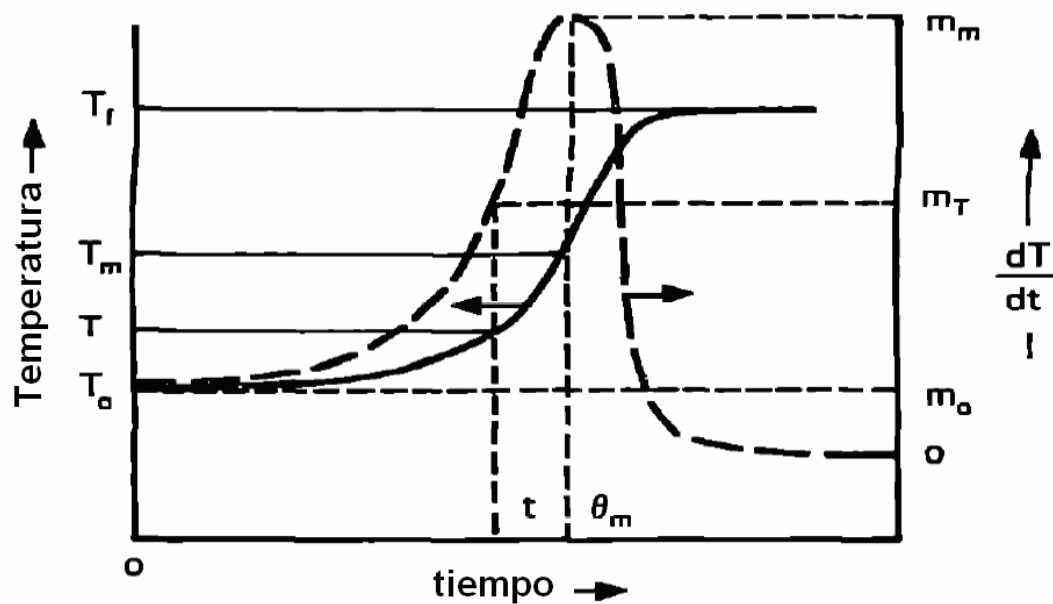
En donde C representa la concentración del reactivo en un tiempo t .

Para una reacción exotérmica llevada a cabo en condiciones adiabáticas, el calor producido por la reacción a una temperatura inicial T_0 , tendrá como resultado un incremento de la temperatura, el cual acelerará la reacción, tal como se muestra

en las ecuaciones (1) y (2). No obstante, un aumento en la velocidad de reacción involucra una disminución en la concentración del reactivo, por lo tanto, se espera que la velocidad de reacción decrezca, una vez el sistema alcance un valor máximo de temperatura T_{max} , y finalmente disminuya a cero cuando la reacción haya concluido a una temperatura T_f .

La curva típica, temperatura vs. Tiempo, para un sistema de reacción adiabática, se representa en la figura 3.

Figura D3. Perfiles de temperatura, tasa de autocalentamiento, característicos de una reacción adiabática.



Para una determinada temperatura T , alcanzada en un tiempo t , la concentración del reactivo puede ser relacionada a la temperatura del sistema como lo representa la siguiente ecuación.

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} C_0 \quad (3)$$

En donde ΔT_{ab} , representa el incremento de la temperatura en condiciones adiabáticas ($T_f - T_0$), y C_0 es la concentración inicial del reactivo.

El calor de reacción ΔH_r , puede ser evaluada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_r = M \bar{C}_V \Delta T_{AB} \quad (4)$$

Siendo M , la masa del reactivo y \bar{C}_V , la capacidad calorífica promedio, correspondiente al rango de temperatura experimentado., después de diferenciar la ecuación (2), respecto al tiempo

La diferenciación de ecuación (3) respecto al tiempo seguida de la sustitución de la misma en la ecuación (2), conlleva la ecuación (5), la cual relaciona las cantidades térmicas medidas con el evento cinético.

$$m_T = \frac{dT}{dt} = k \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB} C_0^{n-1} \quad (5)$$

En donde m_T es conocido como la tasa de autocalentamiento, medido experimentalmente a una determinada temperatura T y tiempo T .

Reordenando la ecuación (5), se tiene:

$$k^* = C_0^{n-1} k = \frac{m_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB}} \quad (6)$$

En donde k^* representa la pseudo-constante de reacción, correspondiente a una temperatura T . Sustituyendo la ecuación (1) dentro de la ecuación (6), se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{Ln}k^* = \text{Ln}C_0^{n-1}A - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

Por lo tanto se espera que la curva $\text{Ln} K^*$ vs. $1/T$ corresponda a una línea recta, proveniente de un orden de reacción correctamente escogido. De esta manera se pueden evaluar los parámetros cinéticos de Arrhenius, E_a y A , a partir de la curva apropiada.

❖ TEMPERATURA DE NO RETORNO (T_{NR})

La temperatura de no retorno (T_{NR}), puede ser determinado a partir de las dos siguientes expresiones:

(1) Velocidad inicial de calor liberado, por el sistema, a una temperatura T_o .

$$M\bar{C}_V A e^{-E/RT_o} \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \quad (8)$$

(2) La velocidad de calor transferido, desde el sistema hacia un intercambiador de calor a una temperatura T_E .

$$Ua(T_o - T_E) \quad (9)$$

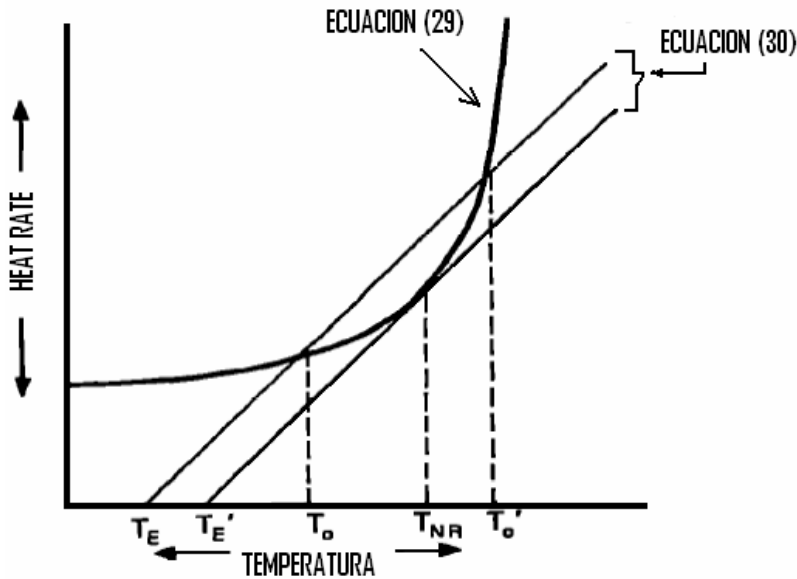
En donde 'U' representa el coeficiente global de transferencia de calor y 'a' el área de transferencia.

En el equilibrio térmico, la velocidad de calor liberado es igual a la velocidad de transferencia de calor. Lo anterior se representa por medio de la siguiente ecuación:

$$M\bar{C}_V A e^{-E/RT_o} \Delta T_{AB} C_o^{n-1} = Ua(T_o - T_E) \quad (10)$$

Tal como lo muestra la figura 4, cuando $T_o < T_{NR}$, existen dos soluciones numéricas para la ecuación. Por lo tanto es posible evitar una reacción descontrolada, manteniendo las temperaturas del sistema químico y el intercambiador de calor, menores a T_o' y T_E , respectivamente.

Figura D4. Curvas de velocidad de calor liberado y removido vs. Temperatura



Si la T_o corresponde a un valor equivalente a T_{NR} , una única solución numérica es posible. En este punto, la pendiente de la curva correspondiente al calor liberado, es igual a la pendiente del calor transferido. De esta manera se tiene:

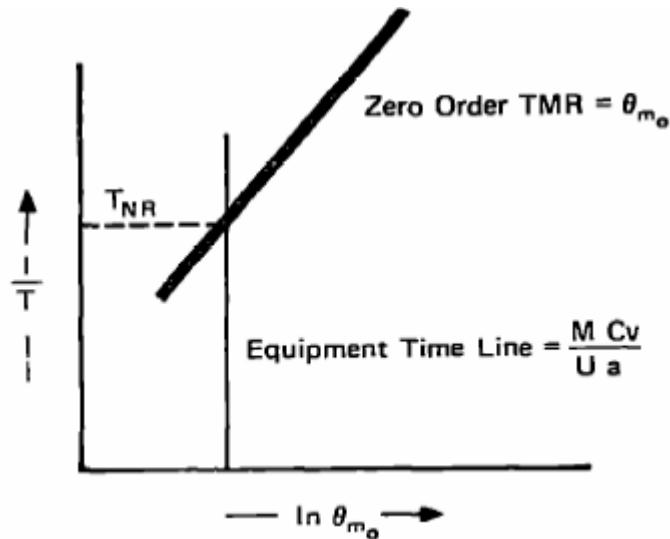
$$M\bar{C}_V A e^{-E/RT_o} \left(\frac{E}{RT_o^2} \right) \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \Big|_{T_o=T_{NR}} = Ua \quad (11)$$

Siendo:

$$\frac{MC_V}{Ua} = \theta_{T_{NR}} \quad \text{Ó} \quad \theta_{m_o} \text{ a } T_{NR} \quad (12)$$

La cantidad MC_V/Ua , representa la línea de tiempo para determinado equipo, y la cantidad $\theta_{T_{NR}}$, representa el tiempo de máxima tasa a la temperatura T_{NR} , por lo tanto T_{NR} puede ser gráficamente determinado a partir de la intersección de las dos líneas, tal como se muestra en la figura 5.

Figura D5. Determinación gráfica de la temperatura de no retorno T_{NR}



❖ CORRECCIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE CALOR

Las anteriores ecuaciones han sido desarrolladas para un sistema mantenido en condiciones adiabáticas, en donde todo el calor liberado es aprovechado por el sistema químico, sin embargo debido a la naturaleza del sistema de control de un calorímetro adiabático, parte del calor producido por la reacción es consumido por el balón. De esta manera se hace necesario realizar un balance de energía tal como el representado por la ecuación (13).

$$M\bar{C}_V \Delta T_{AB} = (M\bar{C}_V + M_b \bar{C}_{Vb}) \cdot \Delta T_{AB,s} \quad (13)$$

En donde M_b y C_{vb} representan la masa y calor específico del balón, y $\Delta T_{AB,s}$ representa el incremento en la temperatura obtenido en el experimentalmente, Por lo tanto:

$$\Delta T_{AB} = \phi \cdot \Delta T_{AB,s} \quad (14)$$

En donde,

$$\phi = 1 + \frac{M_b \bar{C}_{Vb}}{M\bar{C}_V} \quad (15)$$

La letra ϕ , representa la inercia térmica y su inverso corresponde al grado de adiabaticidad.

El incremento de la temperatura adiabática ΔT_{AB} , y el calor de reacción pueden ser entonces calculados a partir de $\Delta T_{AB,s}$ determinado experimentalmente mediante el uso de las ecuaciones (4) y (14).

De la misma manera se hace posible corregir la concentración y la tasa de autocalentamiento, tratados en las ecuaciones (3) y (5), quedando así, de la siguiente manera.

$$C = \frac{T_{f,s} - T}{\Delta T_{AB,s}} \quad (16)$$

y

$$m_{T,s} = k \left(\frac{T_{f,s} - T}{\Delta T_{AB,s}} \right)^n \Delta T_{AB,s} C_o^{n-1} \quad (17)$$

Donde los subscritos 's' reflejan que son medidas experimentales.

❖ ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PRESIÓN

Es posible deducir el tipo de sistema (gaseoso, híbrido, o vapor de presión controlado) que representa la reacción de descomposición estudiada.

A partir de la termodinámica se conoce que la curva $\ln P^{\text{sat}}$ vs. $1/T$, corresponde a aproximadamente una línea recta. Si los datos corresponden al modelo, el sistema estará sometido a presión y, en el caso de una reacción descontrolada, la energía necesaria para evaporar el solvente cuando la masa del reactivo busca el equilibrio (P^{sat}) creará una disminución en el desaceleramiento de una runaway. En casos en donde la presión del sistema incrementa es debido al incremento en la temperatura de la masa reaccionante (pero no debido a la producción de gas en la reacción)

Usando la ecuación de Clausius/ Clapeyron, una aproximación para el calor de vaporización, ΔH^{iv} , de la mezcla de la reacción puede ser extraída desde los datos de presión vs. Temperatura, asumiendo que la presión medida, durante los periodos de espera (wait) y búsqueda (search), corresponde a la presión de saturación de la mezcla, P^σ

$$\Delta H^{iv} = -R \frac{d \ln P^\sigma}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (18)$$

❖ ANÁLISIS DEL EFECTO DEL CATALIZADOR

Cuando se trata con un catalizador heterogéneo, es muy importante medir el área superficial del catalizador, por lo tanto la relación: área superficie de contacto del

metal; volumen de la muestra (SVR) es calculada como una medida de la área superficial del catalizador.

$$SVR = \frac{2\pi \cdot rh}{V} \quad (19)$$

Donde V es el volumen de la muestra, r es el radio interno del balón, y h es la altura de la muestra dentro del balón, la cual puede ser calculada mediante la siguiente ecuación.

$$\left(\frac{1}{3}\pi\right)h^3 - (r\pi)h^2 + V = 0 \quad (20)$$

De esta manera es posible evaluar el riesgo de una reacción química, mediante el uso del calorímetro adiabático APTAC, ya que al igual que el calorímetro ARC (Accelerating Rate Calorimeter), empleado por Townsend⁶, se basa en el principio de calorimetría adiabática, desarrollado a finales de los años setenta.

ANEXO E

RECOMENDACIONES PARA EL ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL HAN

Las siguientes recomendaciones necesitan ser incorporadas dentro los documentos de las plantas de reprocesamiento, con el fin de asegurar un adecuado control para la manipulación y almacenamiento de Nitrato de hidróxilamina (HAN).

- ❖ Establecer rigurosos límites y procedimientos estándares de seguridad en documentos apropiados.
- ❖ Pasivar las superficies de los tanques y tuberías, en los cuales se almacenara HAN
- ❖ Almacenar el HAN sin usar, dentro de los tanques originales, conservando el etiquetado de fabrica. Si solo se usan porciones de HAN, evite la contaminación del material y sellar muy bien el tanque para impedir un incremento en la concentración, debido a la vaporización.
- ❖ Controlar la composición química y la adición al sistema de otros productos:
 - Establecer secuencias y controles de mezclado
 - Adicionar únicamente la cantidad requerida
 - Eliminar la adición directa de acido concentrado a la solución
 - Controlar y especificar las condiciones de temperatura para calentamiento de procesos.

- Purgar los tanques de con el fin de obtener un PH neutral y rellenar con agua para tiempos de inactividad prolongados.
 - Confirmar que los tanques vacíos, no contiene trazas de HAN, luego de remover la solución y lavarlos a presión con agua.
-
- ❖ Deshacerse de las sustancias químicas innecesarias.

 - ❖ Proveer de buenos sistemas de alivio.

 - ❖ Establecer y mantener programas de vigilancia para asegurar que los controles necesarios continúen estando en su lugar.

 - ❖ Concienciar a todo el personal acerca de los riesgos potenciales en condiciones fuera de las normales y los controles necesarios para trabajar dentro de los límites seguros.

ANEXO F

NORMATIVIDAD

Tabla F1. Normatividad relacionada al analisis y puesta en marcha del almacenamiento seguro de sustancias con peligro termico.

NORMA	Referente a:
ASTM commite E-27	Thermal Hazard Evaluation
Regulations (Standards - 29 CFR) OSHA	
1910-111	Materials Handling and Storage
1910.0119 ; 1920.0109	Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals; Explosives and Blasting Agents