

Claudi Mans Teixidó
Catedrático de Ingeniería Química de
la Universidad de Barcelona
cmans@ub.edu

A vueltas con Los Alfaques

Reflexionar sobre los fenómenos químicos que provocaron el grave accidente de Los Alfaques en 1978 es el objetivo de este artículo del profesor Claudi Mans. Una triste experiencia de la que pueden y deben extraerse importantes enseñanzas para científicos e ingenieros, y en general, para los estudiosos de la seguridad.

La revista *Química e Industria* tiene una tirada de unos 15.000 ejemplares. Imaginemos que cada ejemplar es leído por una persona. Según afirma Stephen Hawking¹ cada vez que en un texto aparece una ecuación se reduce a la mitad el número de lectores. Por tanto, es fácil de contar que en un artículo en el que haya n ecuaciones, la cantidad final de lectores L_f está relacionada con la cantidad inicial L_i por la expresión

$$L_f = \frac{L_i}{2^n} \quad (1)$$

A partir de aquí quedan 7.500 personas leyendo. A ellas va dedicado lo que sigue.

Los hechos

El 11 de julio de 1978 un camión cargado con propileno² explotó en la carretera N-340 cerca del *camping Los Alfaques*, en la comarca del Montsià, provincia de Tarragona, con un resultado de más de 200 muertos. Esta triste catástrofe sigue siendo una fuente de conocimientos para los químicos e ingenieros químicos, y en general, para los estudiosos de la seguridad. El camión tenía un volumen de cisterna de 44,4 m³ y una

carga medida de 23.619 kg, que supondremos que era de propileno puro³. La cisterna estaba autorizada a transportar sólo 19.350 kg. Estaba, pues, sobrecargada.

³ Los detalles técnicos pueden verse en Mans, C. (1985), "La explosión del camping Els Alfaques". *Ingeniería Química*, noviembre, 349-351.

—¿Por qué explotó, pregunto?

En este momento los siete mil lectores calláis, miráis a otro lado, buscáis afanosamente un papel...

—A ver, tú. Sí, tú, que estás leyendo 'Química e Industria', responde.

Y tú, con voz dubitativa, respondes:

—Porque aumentó la presión.



El binomio calor-vaporización no se produce siempre en un camión cisterna.

¹ Hawking, Stephen (1988): *Historia del tiempo*. Editorial Crítica.

² El nombre propileno, nombre comercial del propeno, tiene su origen en el nombre del ácido propiónico (o propanoico), CH₃-CH₂-COOH. Viene de las palabras griegas π, primer, y π, grasa: es el ácido graso más corto que se conocía. De propiónico se originó el radical propil- y el resto de derivados. No tiene nada que ver con la palabra *propileo*, portal de honor de los edificios monumentales griegos, como la Acrópolis.

—¿Y por qué aumentó la presión?

—Porque... porque hacía calor.

Y la respuesta, que es cualitativamente correcta, cuantitativamente es muy ambigua.

—¿Y por qué aumenta la presión cuando hace calor?

—Bien, ya se sabe, $PV = nRT$. Si n y V son constantes, al aumentar T aumenta P .

¡Error! ¡Desastre! En la cisterna no hay un gas, sino un líquido en equilibrio con su vapor. El propileno, como el amoníaco, como el cloro, como el butano, se transporta a presión media y a temperatura un poco fría o a temperatura ambiente, porque la temperatura crítica del propileno está por encima de la temperatura ambiente, y por simple presión puede licuar, aún a temperatura ambiente. Puesto que es un equilibrio líquido-vapor, la ecuación de estado de los gases no se puede aplicar al conjunto, y la presión que hay en la cisterna es siempre la presión de vapor a la temperatura correspondiente, que a 0°C es de unos 5,5 bar.

Sigo preguntando:

—¿Hay algún otro mecanismo que...?

Los 3.750 que quedáis miráis nuevamente la mesa, el techo, la mosca... Al final, uno dice, medio afirmando medio interrogando:

—Si aumenta la temperatura, aumenta la presión de vapor, ¿no?

—Bien, sí, es cierto, cualitativamente cierto, pero cuantitativamente no es suficiente. La cisterna podía soportar una presión de 50 bar, la acababan de probar. Con el calor que hacía —era un julio tórrido— como máximo la temperatura de la cisterna habría podido llegar a 50°C, y a esta temperatura, la presión de vapor del propileno es de unos 9 bar, mucho menor que 50. Para llegar a romper la cisterna por presión de vapor debería haberse llegado a más de 90°C, imposible del todo. ¿Otra explicación?

Todos callan como timbas. El profesor, luciendo:

—Pues lo que pasó fue que, a medida que se iba calentando la cisterna, el volumen de líquido iba aumentando hasta que toda la cisterna se llenó de líquido.

—¿Cómo, qué dice? Cuando se calienta un líquido se vaporiza, ¿no? y usted dice que el vapor ¡desapareció!

"Distingo", que dicen que dicen los jesuitas en las controversias intelectuales. Al calentar un líquido, se vaporiza si en el sistema no hay limitación de volu-

men. Pero en un recipiente cerrado, como la cisterna, al calentar pasan tres cosas a la vez: que la presión de vapor aumenta, que el vapor se dilata y que el líquido también se dilata. Y la combinación de factores hace que puedan pasar cosas sorprendentes. Habrá que escribir ecuaciones, lo lamento. El razonamiento requiere un soporte matemático, porque creo que lo veremos con mayor claridad.

O, al menos, eso espero.

El modelo matemático

En la cisterna cerrada, la masa total m del propileno es constante, y es la suma del que está como líquido, m_L y del que está como gas o vapor, m_G

$$m = m_L + m_G \quad (2)$$

Con el volumen pasa lo mismo:

$$V = V_L + V_G \quad (3)$$

Por definición, las densidades del líquido y del gas en equilibrio, d_L y d_G , son respectivamente:

$$d_L = \frac{m_L}{V_L} \quad \text{y} \quad d_G = \frac{m_G}{V_G} \quad (4) \text{ y } (5)$$

y, combinándolo todo⁴,

$$V_G = \frac{V \cdot d_L - m}{d_L - d_G} \quad (6)$$

⁴ Preguntaré la demostración de la ecuación (6) el próximo día en clase.

3rd EuChemS Chemistry Congress

Chemistry – the Creative Force

29.08. – 02.09.2010 · NÜRNBERG · GERMANY

Topics:

- Innovative Materials
- Resources and Environment
- Supramolecular Systems
- Synthetic Methods and Catalysts
- Molecular Life Sciences
- Analysis, Manipulation and Emulsion
- Advances in Organic and Inorganic Chemistry
- Sustainability in Chemistry Education

Chairmen:

- François Diederich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich/CH
- Andreas Hirsch
University Erlangen-Nürnberg/D

www.euchems-congress2010.org

Contact: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. / Congress Team, P.O. Box 90 04 40, 90444 Frankfurt am Main, Germany
Phone: +49 69 7917 356-305, E-mail: euchems-congress2010@gtzh.de

GDCh **bü** **DGKL**

► Discutiremos la expresión (6) con los 117 lectores que aún siguen.

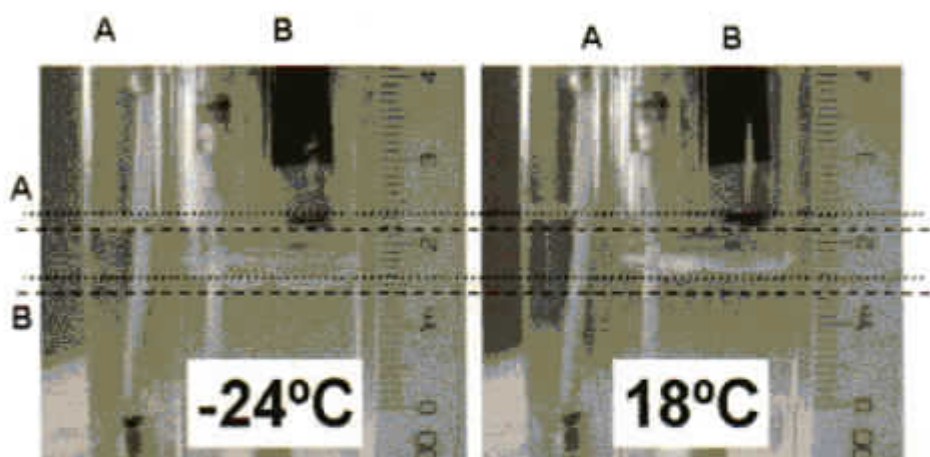
El numerador es positivo: el producto $V \cdot d_L$ sería la masa total de una cisterna totalmente llena de líquido, que sería mayor que la masa m que realmente se ha cargado en la cisterna. También el denominador es positivo: el líquido tiene más densidad que el vapor. El volumen de vapor V_G dependerá en cada caso concreto de los valores numéricos de las diferentes variables.

¿Qué pasa al aumentar la temperatura? La densidad se reduce, es la dilatación de los cuerpos. El valor de d_L se va reduciendo y como V y m son constantes, el numerador se va reduciendo, y también el denominador, pero eso no es importante para la conclusión final. Si la temperatura crece mucho y la cisterna está sobrecargada —que, de hecho, lo estaba— puede darse el caso de que d_L baje tanto que $V \cdot d_L$ se reduzca hasta llegar al valor de m . En este momento el numerador se hace cero: el volumen de vapor en la cisterna se anula y toda la cisterna queda llena de líquido.

Esa conclusión rompe los esquemas. Al calentar, ¿se reduce el volumen de vapor? Hemos de hacer un esfuerzo para imaginarnos un líquido cerrado con un poco de vapor encima; calentamos, el líquido se dilata —y aumenta también un poco la presión de vapor— y “no queda espacio” para el vapor, que no tiene más remedio que ir condensando⁵.

Cada sustancia que se transporte como mezcla en equilibrio gas-líquido tiene definido legalmente un valor máximo por encima del cual no debe llenarse la cisterna. De esta manera se pretende evitar que ni en condiciones extremas la cisterna se quede sin vapor. Legalmente una cisterna de propileno ha de llenarse con líquido como máximo hasta un 53% de su capacidad. Pero la cisterna de los Alfaques estaba sobrecargada, y por tanto había demasiado líquido. Se calculó que la fase vapor desapareció completamente al llegarse a 8°C, con una presión —su presión de vapor— de unos 7 bar. La cisterna era toda líquido. Y al calentarse aún más —sólo un grado más—, el posterior intento de dilatación del líquido contra

⁵ Hay que destacar que esta discusión es válida sólo cuando hay mucho líquido y poco vapor. Si es al revés, pasa justo al contrario: al calentarse se va reduciendo el líquido hasta que todo él pasa a vapor.



Niveles del líquido en dos encendedores de butano A y B, a 18°C (líneas de puntos) y -24°C (líneas de trazos).

las paredes hizo que su presión aumentara mucho más, como sabemos. Se superó la presión máxima que podía soportar la cisterna, se provocó una fisura y reventó.

Y el propileno líquido, a una presión de más de 50 bar y a unos 9°C, se vertió y en contacto con la atmósfera se vaporizó bruscamente y se mezcló con aire. Esta nube inflamable se incendió en contacto con una llama del *camping* próximo, con los catastróficos resultados que todos sabemos.

El experimento

¿No lo crees, lector? Se me ocurrió un experimento muy simple que todo el mundo puede hacer, y que puede ayudar a visualizar este fenómeno. No, ya sé que no tienes ninguna cisterna de propileno en casa, no hará falta.

Compra un encendedor de butano, que sea de los de plástico muy transparente. Ahora mételo en el congelador del refrigerador un par de horas. Sácalo, y rápidamente marca con un rotulador fino el nivel donde llega el líquido, o bien colócalo al lado de una regla graduada vertical y mide su nivel. Deja que se caliente hasta la temperatura ambiente.

Observarás —si todo va bien— que el nivel del butano líquido sube algún milímetro por encima del nivel que tenía antes. Se puede observar en las fotos adjuntas, hechas sin trampa. Al calentarse, aumenta el nivel del líquido, como en el caso del propileno. Obsérvalo en los

meniscos: en la foto tomada con los encendedores A y B a -24°C los meniscos (líneas de trazos) están un poco por debajo de las líneas que señalan los meniscos de los encendedores a 18°C (líneas de puntos). El experimento sale mejor con encendedores llenos, largos y delgados.

Hay, naturalmente, muchos errores experimentales: el recipiente varía ligeramente de dimensiones con la temperatura, y las líneas y las lecturas son imprecisas. De todas formas, cualitativamente el efecto se observa sin duda. Si quieres, puedes hacerlo con más precisión y hacer algunos números. Yo lo he hecho, y sale bastante bien.

Final

A los 117 lectores que habéis leído hasta aquí sólo os falta que grabéis a fuego la idea central: al calentar un sistema cerrado gas-líquido puede aumentar el volumen del líquido si el recipiente está bastante lleno de líquido.

Pero no soy optimista. El que está grabado a fuego es más bien el preconcepto “el calor siempre genera vapor” y no lo perderemos fácilmente. Todos hemos aprobado la asignatura de termodinámica, pero todos decimos aún “¿Qué calor tengo!” en lugar de decir “¿Acumulo energía interna a un ritmo brutal!”, y eso a pesar de que os había advertido del error hace años⁶.

quei

⁶ Ver Mans, C. (1989): “Una clase sobre la energía”. *NPQ* 310/89 (abril), 5-8.