Análisis de la Sensibilidad Paramétrica y del Comportamiento Dinámico de la Hidrólisis del Isocianato de Metilo

Juan C. Ojeda⁽¹⁾, Edison GilPavas^(1,3), Izabela Dobrosz-Gómez^(2,3) y Miguel Á. Gómez^(1,3)

(1) Depto. de Ingeniería Química y (2) Depto. de Física y Química; Univ. Nacional de Colombia, Sede Manizales, Campus Palogrande, Cra 27 64 – 60, Apartado Aéreo 127, Manizales, Caldas, Colombia (e-mail: jcojedat@unal.edu.co, idobrosz-gomez@unal.edu.co, magomez@unal.edu.co)

(3) Universidad EAFIT, Grupo de Investigación en Procesos Ambientales, Medellín, Colombia (e-mail: egil@eafit.edu.co)

Recibido Oct. 28, 2015; Aceptado Ene. 18, 2016; Versión final Feb. 5, 2016, Publicado Oct. 2016

Resumen

En este trabajo se combinan el análisis de sensibilidad paramétrica y el análisis dinámico para determinar las condiciones de inestabilidad térmica de la reacción de hidrólisis de isocianato de metilo, una reacción altamente exotérmica que demostró tener una elevada sensibilidad térmica (desastre de Bhopal-India, 1984). Para la simulación del sistema reactivo, se consideró un reactor de mezcla en estado transiente. El análisis de sensibilidad paramétrica define condiciones críticas de operación y con el análisis dinámico se determina rigurosamente las regiones de inestabilidad térmica, los puntos de bifurcación del sistema, y el comportamiento oscilatorio del mismo. Las ecuaciones diferenciales se solucionaron con el software Matcont®. Se demostró cómo las condiciones fuera de control (runaway) y el comportamiento cíclico de la temperatura del sistema reactivo dependen de la temperatura del fluido de servicio y de los parámetros adimensionales l (transferencia de calor al medio) y f (flujo adimensional), y se determinaron sus valores críticos: $l_c=752.39$ y $f_c=1.57$.

Palabras clave: inestabilidad térmica; comportamiento oscilatorio; hidrólisis isocianato de metilo; sensibilidad paramétrica; análisis dinámico

Parametric Sensitivity and Dynamic Analysis of the Hydrolysis of Methyl Isocyanate

Abstract

In this work, parametric sensitivity and dynamic analysis were combined to determine the thermal instability conditions inherent in the methyl isocyanate hydrolysis reaction. This highly exothermic reaction tragically proved to be very sensible to temperature changes in the so-called Bhopal disaster in 1984. A stirred tank reactor in transient state was considered for simulating the reactive system. First, critical operational conditions were defined from the parametric sensitivity analysis. Subsequently, in a rigorous way, the dynamic analysis determined the thermal instability regions, Hopf bifurcations, and the thermal oscillatory behavior of the reactive system. The Matcont® software was used to solve the differential equations set. It was demonstrated that runaway conditions and the periodic solutions of temperature are closely related with the cooling temperature and the dimensionless parameters (f -dimensionless flow and l -heat transfer term) and their critical parameters were obtained: $l_c=752.39$ and $f_c=1.57$.

Keywords: thermal instability; oscillatory behavior; methyl isocyanate hydrolysis; parametric sensitivity; dynamic analysis

INTRODUCCIÓN

Los análisis de sensibilidad paramétrica y de estabilidad dinámica de los sistemas reactivos exotérmicos se deben realizar *a priori* a la puesta en marcha del reactor. Esto con el fin de predecir su estabilidad térmica y establecer las condiciones límite de operación. Por razones de seguridad, vida útil del catalizador, selectividad del proceso, y/o daños en el equipo, se debe evitar operar el proceso reactivo a condiciones que puedan conllevar a una operación inestable y/o posteriormente a un runaway térmico (Balakotiah *et al.*, 1995). Lamentablemente, este no fue el caso para el tanque 610 de la empresa Union Carbide, en Bhopal, India. Este equipo fue originalmente diseñado para almacenar isocianato de metilo (ICM), un producto intermedio en la producción de carbaril, compuesto usado en la manufactura de pesticidas. De hecho, la posibilidad (riesgo) de que el ICM sufriera una reacción de hidrólisis nunca se consideró seriamente. De haberlo hecho, se habría evitado la tragedia conocida como el desastre de Bhopal, uno de los peores accidentes de la industria química (Kletz, 1999; Eckerman, 2005). Debido a un error en la planta, horas antes del accidente, el tanque 610 operó como un reactor de potencial peligro. El ICM había entrado en contacto con agua generándose una reacción extremadamente exotérmica. Subsecuentemente, la entalpía de la reacción provocó la elevación desmedida de la temperatura y el cambio de fase de líquido a vapor de los reactivos y productos. La presión en el sistema se disparó y la explosión del tanque fue inevitable. Se generó un derrame descontrolado de vapor de ICM, un gas altamente tóxico, causando la muerte de miles de personas y con efectos irreversibles en los habitantes de Bhopal de los que aún en la actualidad no ha podido recuperarse (Ball, 2011; D'Silva *et al.*, 1986; Abbasi y Abbasi, 2005; Eckerman, 2005; Mishra *et al.*, 2009).

Existen muchas hipótesis sobre las causas del desastre y cómo pudieron evitarse. Por ejemplo: el mantenimiento inapropiado del tanque 610 por parte de la empresa, la falta de supervisión por las autoridades de la India, falta de medidas de seguridad, ubicación inapropiada de la planta, falta de información sobre la toxicidad y efectos del ICM, error del personal de operación, almacenamiento de una gran cantidad de ICM en un mismo deposito, etc... (Varma y Varma, 2005; Ball, 2011; Abbasi y Abbasi, 2005; Eckerman, 2005). Evidentemente, hizo falta un estudio a profundidad de las propiedades de ICM y su espontaneidad de reacción con sustancias tan comunes como el agua. Además de la importancia que tenía el control de temperatura (en regímenes estables térmicamente) mediante un fluido de servicio.

Con el objetivo de reducir, prever, o evitar este tipo de accidentes, cada día se generan nuevos modelos, para el análisis de la sensibilidad térmica y de la estabilidad dinámica de sistemas reactivos exotérmicos. Una de las herramientas más simples consiste en analizar los perfiles de temperatura y la posibilidad de formación de los denominados “puntos calientes” (metodología clásica de análisis de *runaway*). Para esto, los balances de materia y energía se parametrizan, se fijan las condiciones de operación, y se especifican los parámetros a evaluar. Luego, se analiza la geometría de los perfiles de temperatura, se establecen criterios de estabilidad y se define las condiciones críticas en las cuales el reactor se encontraría fuera de control (Morbidelli y Varma, 1988; Varma *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 2016; Copelli *et al.*, 2014; Luo *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2005; Adler y Enig, 1964; van Walsenaere y Froment, 1970). Un criterio interesante que se define y aplica es el coeficiente de sensibilidad paramétrica, en el cual su magnitud identifica la sensibilidad de la temperatura con respecto a un parámetro y a unas condiciones definidas (Jiang, J. *et al.*, 2011; Ojeda *et al.*, 2014; Das *et al.*, 2015; Jayakumar *et al.*, 2011). Existen otras metodologías que permiten complementar la anterior y analizar el comportamiento dinámico del sistema reactivo: condiciones de inestabilidad, puntos de bifurcación, puntos límite y comportamiento cíclico de las variables (Elnashaie y Uhlig, 2007; Mahecha-Botero *et al.*, 2005; Ball, 2011; Ball y Gray, 2013; Ball, 2013).

Con fin de asegurar una operación estable, en el desarrollo de este trabajo se pretende determinar los puntos y regiones clave (como los nombrados anteriormente) realizando el análisis dinámico de las condiciones de estabilidad térmica, obtenidas del análisis de sensibilidad, de la reacción de hidrólisis de ICM.

SISTEMA REACTIVO

La hidrólisis de ICM para la formación de metilamina y dióxido de carbono se representa mediante la ecuación (1) (D'Silva *et al.*, 1986):

Se ha reportado que, al mismo tiempo, puede ocurrir una reacción secundaria en serie entre el ICM y la amina para formar urea (Ball, 2011):

Sin embargo, debido a la indisponibilidad de datos cinéticos, en este trabajo solo se estudia la inestabilidad térmica generada por la reacción (1). Los datos cinéticos y fisicoquímicos de esta reacción se encuentran resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos de inestabilidad térmica del proceso de hidrólisis de iICM - accidente de Bhopal (Ball, 2011)

Punto de ebullición del ICM a 1 atm	$T^s = 39.1^\circ\text{C}$
Densidad del ICM a 20°C	$\rho = 0.9599 \text{ g/cm}^3$
Calor específico ICM (298 K)	$C_p = 1959 \text{ J/(kgK)}$
Entalpía de la reacción 1	$\Delta H_{rxn} = -80.4 \text{ kJ/mol}$
Factor de frecuencia de primer orden de la reacción 1	$A = 4.13 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
Energía de activación de la reacción 1	$E_a = 65.4 \text{ kJ/mol}$
Masa de ICM en el tanque	$m = 41 \text{ ton}$
Temperatura inicial del tanque	$T_0 = 13^\circ\text{C}$

MODELO MATEMÁTICO

Para el caso de estudio se puede asumir que, en el tanque 610, en un intervalo de tiempo determinado, su volumen reactivo permanece prácticamente constante y que en su interior no existen gradientes de concentración una vez se genera la reacción química. Adicionalmente, se rechazan los gradientes espaciales dentro del reactor (paradigma del reactor de mezcla completa, o CSTR de sus siglas en inglés). Por lo tanto, para su modelamiento, el tanque 610 se considerará como un CSTR en el que ocurre una reacción homogénea y que se encuentra expuesto al aire a temperatura ambiente (que actúa como medio refrigerante). Así, los balances de materia y energía en estado transiente tendrán la siguiente forma:

$$m \frac{dc}{dt} = -mAe^{-E_a/RT}c + F(c_0 - c) \quad (3)$$

$$mC_{p,0} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_{rxn})mAe^{-E_a/RT}c + F(C_{p,0}T_a - C_pT) - L(T - T_a) \quad (4)$$

Donde c es la concentración de ICM (mol/kg), t es el tiempo (s), R es la constante de los gases ideales (kJ/mol K), F es el flujo másico (kg/s), T es la temperatura (K), y L es el coeficiente de transferencia de calor (W/K). Los subíndices 0 y a indican alimentación y ambiente, respectivamente.

Los balances se encuentran sujetos a las siguientes condiciones iniciales:

$$t = 0, \quad c = c_0, \quad T = T_0 \quad (5)$$

Por conveniencia numérica y para el respectivo análisis de los resultados de inestabilidad se definen las variables y parámetros adimensionales de la Tabla 2:

La constante A' corresponde al factor de frecuencia modificado y se define como $A' = Ae^{-1/\theta_s}$, θ_s corresponde a una temperatura de escalamiento adimensional que se define como $\theta_s = RT_s/E_a$, con T_s igual a 292 K. Así, reescribiendo los balances de materia y energía de manera adimensional se obtiene,

$$\frac{du}{d\tau} = -ue^{1/\theta_s - 1/\theta} + f(1 - u) \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = e^{1/\theta_s - 1/\theta}u + \varepsilon f(\gamma\theta_a - \theta) - \ell(\theta - \theta_a) \quad (7)$$

Cuyas condiciones iniciales adoptan la siguiente forma:

$$\tau = 0, \quad u = 1, \quad \theta = \theta_0 \quad (8)$$

Para estudiar la estabilidad térmica del sistema se resuelven simultáneamente las ecuaciones (6) y (7), con las condiciones iniciales (8), para valores de $f, \varepsilon, \gamma, \ell$, y θ_a definidos. Se utilizó inicialmente el software MatLab® para la solución del problema de valor inicial. Luego, con las condiciones de estabilidad, se usó la herramienta Matcont® (MatLab®) para la identificación de las condiciones inestables, puntos de bifurcación, y comportamiento oscilatorio.

Tabla 2: Definición de las variables y parámetros adimensionales

Relación concentración final y concentración inicial de ICM	$u = \frac{c}{c_0}$
Temperatura del sistema reactivo adimensional	$\theta = \frac{RT}{E_a}$
Tiempo adimensional	$\tau = A't$
Parámetro de Flujo adimensional	$f = \frac{F}{mA'}$
Temperatura medio refrigerante adimensional	$\theta_a = \frac{RT_a}{E_a}$
Parámetro de Transferencia de calor al medio	$\ell = \frac{LE_a}{mA'c_0(-\Delta H_{rxn})R}$
Parámetro de generación de calor	$\varepsilon = \frac{C_p E_a}{c_0(-\Delta H_{rxn})R}$
Parámetro de Relación capacidad calorífica	$\gamma = \frac{C_{p,0}}{C_p}$

RESULTADOS

Inicialmente, se considera que la reacción de hidrólisis de ICM ocurrida en el accidente de Bhopal se llevó a cabo en un tanque que no fue diseñado para este propósito. La temperatura recomendada para el almacenamiento de ICM está en el intervalo de temperatura entre 273-277 K. Sin embargo, el día del accidente, por problemas de refrigeración de la unidad, la temperatura oscilaba entre los 285-287 K. Por tal motivo, el análisis de sensibilidad paramétrica será enfocado en el parámetro de transferencia de calor (ℓ) y la temperatura adimensional de enfriamiento (θ_a).

La Figura 1 muestra los perfiles de concentración y temperatura adimensionales para la hidrólisis de ICM, incluyendo algunas de las condiciones del accidente de Bhopal. En ella, se ilustra la sensibilidad del sistema reactivo con respecto al término de transferencia de calor (ℓ). Se puede observar varios máximos de temperatura con diferentes magnitudes (comportamiento típico de los procesos altamente exotérmicos). Dicha magnitud depende principalmente de la velocidad de reacción (condiciones de la reacción), coeficiente de transferencia de calor, área de transferencia de calor, entre otras. Además, la temperatura se vuelve más sensible en algunos perfiles. Un caso representativo es cuando $\ell=1587.4$, si este valor se reduce en 0.1, la temperatura se dispara súbitamente (generación de puntos calientes o runaway térmico) y se obtiene una conversión total del reactivo. Esto lo define como parámetro crítico de la transferencia de calor.

Fig. 1: Perfiles de concentración y temperatura adimensionales del sistema reactivo a diferentes valores del parámetro de transferencia de calor (ℓ), $f = 1.7$, $\gamma = 1$, $\varepsilon = 10$ y $\theta_a = 0.0371$.

A las condiciones del incidente de Bhopal, f tenía un valor de 700, el cual se encuentra muy por debajo del valor crítico $f_c=1587.4$). Esto significa que el sistema inevitablemente estaría fuera de control térmico. Consecuentemente, existiría una elevación desmedida de la temperatura, un cambio de fase de reactivos y productos, y una sobrepresión del sistema reactivo. Con el propósito de identificar las condiciones de estabilidad térmica del sistema reactivo bajo criterios dinámicos, se realizó un análisis detallado de los balances adimensionales con respecto a sus parámetros. Iniciando con el estado estacionario estable a condiciones fijas.

La Figura 2 muestra la evolución de los perfiles de concentración y temperatura para la hidrólisis de ICM a las condiciones del incidente de Bhopal. Cabe señalar que los balances de materia y energía fueron resueltos a una temperatura fija del fluido de servicio $\theta_a=0.0371$ ($T_a=292K$). La temperatura del sistema alcanza un punto caliente cuando $\tau=0.0427$ (criterio clásico de *runaway*). De igual forma, la conversión obtiene su máximo valor (la relación de concentraciones es mínima). Sin embargo, poco después, el sistema alcanza un estado estacionario, en el cual la temperatura es moderadamente superior a la temperatura inicial. Esta solución es utilizada como punto de partida para el desarrollo de los diagramas de bifurcación mostrados más adelante. Los resultados del análisis dinámico se presentan en las Figuras 3 y 4.

Fig. 2: Perfiles de conversión (a) y temperatura (b) en el proceso de hidrólisis de ICM. Ilustración de su sensibilidad a la formación de un punto caliente (condiciones de runaway). $f = 1.7$, $\ell = 700$, $\varepsilon = 10$ y $\theta_a = 0.0371$.

En la Figura 3(a) se presenta el diagrama de bifurcación a diferentes valores de θ_a y f . La región que encierra la curva de bifurcaciones (marcador estrella) y los puntos límite (marcador triángulo) siempre será inestable y de comportamiento oscilatorio, con ciclos de diferentes amplitudes (similares a los reportados por Ball, 2011). El estado estacionario estable de la temperatura cuando $f_c=1.5700103$ es tangente a la curva de bifurcaciones, por lo tanto, se puede definir como el valor crítico del parámetro de flujo. Por debajo de este valor la temperatura del sistema es estable y moderada para cualquier valor de θ_a . Por encima de la curva de bifurcaciones la temperatura recupera la estabilidad, pero tiene una magnitud mucho mayor.

La Figura 3(b) muestra otra perspectiva de análisis. En este nuevo plano geométrico, la región de inestabilidad y comportamiento oscilatorio se visualiza mejor como el área encerrada por la curva de bifurcaciones. Dentro de esta región, cada par de bifurcaciones para un mismo valor del parámetro f , corresponde al intervalo de θ_a en el cual se desarrolla la envolvente de soluciones periódicas (ciclos). Incluso se observa que se pueden generar oscilaciones de temperatura que alcanzan un máximo de $\theta=0.06166$ ($T\approx 485K$), valor muy por encima de la temperatura de saturación del ICM (312.25 K). Claramente, a estas condiciones el sistema se encuentra en fase gaseosa, a una elevada presión y en consecuencia es eminente una explosión. Cabe resaltar que no solo la detonación de esta bomba fue la causante de las trágicas muertes en el accidente de Bhopal, sino la liberación del ICM en forma de vapor a la ciudad (Mishra *et al.*, 2009; Abbasi y Abbasi, 2005; Eckerman, 2005). A su vez existe un régimen estable denotado por el marcador triangular, el cual se presenta en cortos tiempos de residencia (elevados flujos), comúnmente se lo conoce como puntos de inflexión o puntos límite (Elnashaie y Uhlig, 2007). La región en la que la curva de bifurcaciones y los puntos límite son muy similares y en algunos casos se solapan, no se presenta el clásico *runaway* sino que predomina un comportamiento oscilatorio inestable o existe un tránsito entre este último y la estabilidad térmica. EL valor crítico de f es representado por el valor mínimo de la curva de bifurcaciones.

Fig. 3: Diagramas de bifurcación: (a) térmica y (b) dinámica. Variación de los puntos Hopf y los puntos límite en función de dos parámetros (f y θ_a) para el proceso de hidrólisis de ICM., $\ell = 700$ y $\varepsilon = 10$

Así mismo, se realizó un análisis bifurcacional variando los parámetros θ_a y l . Para este caso, el parámetro de transferencia de calor tiene un valor crítico de ($l_c = 752.3942$). Por encima de este punto, la temperatura se encuentra en un estado estacionario estable y tiene una magnitud moderada; mientras que por debajo de él, existe una amplia región en la que el sistema se encuentra fuera de control térmico y surge la envolvente de soluciones periódicas o comportamiento oscilatorio (área encerrada entre la curva de bifurcaciones y los puntos límite-Figura 4(a) o el área encerrada por la curva de bifurcaciones-Figura 4(b)). Además, en la Figura 4(a) se puede observar que por encima de la curva de bifurcaciones nuevamente se recupera la estabilidad térmica, pero a un valor más elevado de la temperatura. Cabe resaltar que el valor crítico de l determinado por el análisis dinámico es menos conservador que el estimado por el análisis de sensibilidad paramétrica ($l_c = 1587.4$). Sin embargo, considerando el evidente comportamiento oscilatorio, el criterio dinámico es el más apropiado.

Fig. 4: Diagramas de bifurcación: (a) térmica y (b) dinámica. Variación de los puntos Hopf y los puntos límite en función de dos parámetros (ℓ y θ_a) para el proceso de hidrólisis de ICM., $f = 1.7$ y $\varepsilon = 10$

La dinámica particular de este sistema reactivo muestra que, en ciertos puntos geométricos, se tiene una elevada sensibilidad. Un ejemplo representativo de este caso es cuando el parámetro $f = 4.6$ (los demás parámetros se conservan $\ell = 700$ y $\varepsilon = 10$). La Figura 5(a) muestra el perfil de temperatura adimensional cuando $\theta_a = 0.036167$ ($T_a = 284.4824\text{K}$). Se puede observar que la temperatura alcanza un máximo o punto caliente en $\tau \approx 0.0784$ y $\theta \approx 0.1282$, pero poco después se estabiliza. Mientras que cuando $\theta_a = 0.036168$ ($T_a = 284.4903\text{K}$) la temperatura máxima se alcanza en $\tau \approx 0.0782$ y $\theta \approx 0.1282$, y se presenta un comportamiento inestable y oscilatorio del sistema (Figura 5(b)). A estas condiciones, una perturbación muy pequeña, del orden de 0.01 K, puede generar una inestabilidad térmica consistente.

Fig. 5: Sensibilidad térmica del proceso de hidrólisis de ICM. $f = 4.6$, $\ell = 700$, $\varepsilon = 10$. (a) $\theta_a = 0.036167$ y (b) $\theta_a = 0.036168$

CONCLUSIONES

El estudio combinado de sensibilidad paramétrica y análisis dinámico de la temperatura desarrollados en este trabajo lograron predecir la inestabilidad térmica del contenedor de ICM y en consecuencia el accidente ocurrido en la empresa Union Carbide, en Bhopal, India. Con ayuda de los diagramas de bifurcación realizados con la herramienta computacional Matcont® (Matlab®) se determinaron las regiones en las cuales el sistema se encuentra fuera de control y existen comportamientos oscilatorios de la temperatura. Además, mediante el análisis dinámico, se establecieron los valores de los parámetros críticos del sistema: del parámetro de flujo (inverso del tiempo de residencia, $f_c = 1.5700103$) y del parámetro de transferencia de calor, $l = 752.3942$. Se concluyó que los criterios dinámicos son los más apropiados debido a que permiten caracterizar las soluciones periódicas del plano geométrico operacional de la reacción de hidrólisis de ICM. Claramente los resultados de la dinámica y la elevada sensibilidad de este sistema demuestran el potencial peligro que tiene el depósito inapropiado de sustancias altamente reactivas como el ICM (que incluso puede desencadenar una explosión a temperatura ambiente) y la importancia de un adecuado sistema de refrigeración.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado con el apoyo de la DIMA (Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales) y COLCIENCIAS (Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación. Programa Beca Doctorados Nacionales, Convocatoria 647 de 2014).

REFERENCIAS

- Abbasi, T. y S. Abbasi, The expertise and the practice of loss prevention in the Indian Process Industry: some pointers for the Third World, doi: 10.1205/psep.04210, Process Saf. Environ., (en línea), 83, 413–420 (2005)
- Adler, J. y J.W. Enig, The Critical Conditions in Thermal Explosion Theory with Reactant Consumption, doi: 10.1016/0010-2180(64)90035-5, Combust. Flame, (en línea), 8(2), 97-103 (1964)
- Balakotaiah V.; D. Kodra y D. Nguyen, Runaway limits for homogeneous and catalytic reactors, doi: 10.1016/0009-2509(94)00463-2, Chem. Eng. Sci., 50(7), (en línea), 1149-1171 (1995)
- Ball, R., Oscillatory thermal instability and the Bhopal disaster, doi: 10.1016/j.psep.2011.06.004, Process Saf. Environ., (en línea), 89(5), 317-322 (2011)
- Ball, R. y B.F. Gray, Thermal instability and runaway criteria: The dangers of disregarding dynamics, doi: 10.1016/j.psep.2012.05.008, Process Saf. Environ., (en línea), 91(3), 221-226 (2013)
- Ball, R., Thermal Oscillations in the Decomposition of Organic Peroxides: Identification of a Hazard, Utilization, and Suppression, doi: 10.1021/ie301070d, Ind. Eng. Chem. Res., (en línea), 52(2), 922-933 (2013)

- Copelli, S. y otros cinco autores, On the divergence criterion for runaway detection: Application to complex controlled systems, doi: 10.1016/j.jlp.2013.05.004, J. Loss Prevent. Proc., (en línea), 28, 92-100 (2014)
- Das, S. y otros cuatro autores, Parametric sensitivity of pH and steady state multiplicity in a continuous stirred tank bioreactor (CSTBR) using a lactic acid bacterium (LAB), *Pediococcus acidilactici*, doi: 10.1002/jctb.4740, J. Chem. Technol. Biot., (en línea), (2015)
- D'Silva, D. y otros 4 autores, Studies of methyl isocyanate chemistry in the Bhopal incident, doi: 10.1021/jo00370a007, J. Org. Chem., (en línea), 51(20), 3781–3788 (1986)
- Eckerman, I., The Bhopal Saga—Causes and Consequences of the World's Largest Industrial Disaster, Universities Press, India (2005)
- Elnashaie, S. y F. Uhlig, Numerical Techniques for Chemical and Biological Engineers Using MATLAB®, Springer Science + Business Media, LLC, New York, USA (2007)
- Jayakumar, N.S. y otros tres autores, Modeling the effect of wall capacitance on the dynamics of an exothermic reaction system in a batch reactor, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.09.025, Int. J. Heat Mass Tran., (en línea), 54(1-3), 439-446 (2011)
- Jiang, J. y otros cuatro autores, Investigation on Thermal Runaway in Batch Reactors by Parametric Sensitivity Analysis, doi: 10.1002/ceat.201000517, Chem. Eng. Technol., (en línea), 34(9), 1521–1528 (2011)
- Jiang, J. y otros tres autores, Thermal runaway criterion for chemical reaction systems: A modified divergence method, doi: 10.1016/j.jlp.2015.12.024, J. Loss Prevent. Proc., (en línea), 40, 199-206 (2016)
- Kletz, T., WHAT WENT WRONG?-Case Histories of Process Plant Disasters, Fourth Edition, Gulf Professional Publishing, USA (1999)
- Lu, K.T. y otros tres autores, Critical runaway conditions and stability criterion of RDX manufacture in continuous stirred tank reactor, doi: 10.1016/j.jlp.2004.10.002, J. Loss Prevent. Proc., (en línea), 18(1), 1-11 (2005)
- Luo, K.M. y otros tres autores, Evaluations of kinetic parameters and critical runaway conditions in the reaction system of hexamine-nitric acid to produce RDX in a non-isothermal batch reactor, doi: 10.1016/S0950-4230(01)00027-4, J. Loss Prevent. Proc., (en línea), 15(2), 119-127 (2002)
- Mahecha-Botero, A.; P. Garhyan y S.S.E.H. Elnashaie, Bifurcation, stabilization, and ethanol productivity enhancement for a membrane fermentor, doi: 10.1016/j.mcm.2004.07.012, Math. Comput. Model., (en línea), 41(4-5), 391-406 (2005)
- Mishra, P. y otros 5 autores, Bhopal gas tragedy: review of clinical and experimental findings after 25 years, doi: 10.2478/v10001-009-0028-1, Int. J. Occup. Med. Environ. Health, (en línea), 22(3), 193–202 (2009).
- Morbidelli, M., y A. Varma, A generalized criterion for parametric sensitivity: application to thermal explosion theory, doi: 10.1016/0009-2509(88)87129-X, Chem. Eng. Sci., (en línea), 43(1), 91–102 (1988).
- Ojeda, J.C. y otros 3 autores, Análisis de la Sensibilidad Paramétrica del Proceso de Producción de Ciclo-Trimetileno-Triamina, doi: 10.4067/S0718-07642014000400017, Inf. Tecnol., (en línea), 25(4), 153-162 (2014)
- Van Welsenaere, R.J. y G.F. Froment, Parametric Sensitivity and Runaway in Fixed Bed Catalytic Reactors, doi: 10.1016/0009-2509(70)85073-4, Chem. Eng. Sci., 25(10), (en línea), 1503-1516 (1970)
- Varma, A., M. Morbidelli, y H. Wu, Parametric Sensitivity in Chemical Systems, Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1999)
- Varma, R. y D.R. Varma, The Bhopal Disaster of 1984, doi: 10.1177/0270467604273822, B. Sci. Technol. Soc., (en línea), 25(1), 37-45 (2005)