



Documentación

NTP 379: Productos inflamables: variación de los parámetros de peligrosidad

Substances inflammables: variation des paramètres de danger

Flammable substances: variation of danger parameters

Redactor:

Emilio Turmo Sierra
Ingeniero Industrial

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

Los parámetros de peligrosidad de los productos inflamables que se encuentran en los manuales corresponden a sustancias puras y a unas condiciones normalizadas de ensayo. La composición del producto y las propias condiciones ambientales determinarán los límites de peligrosidad que habrá que identificar para evaluar y controlar el riesgo en su manipulación.

Introducción

Los parámetros de peligrosidad de los productos combustibles e inflamables afectan a una gran diversidad de procesos industriales y a operaciones de transporte y almacenamiento, comunes a todos ellos. A efectos de peligrosidad se suele distinguir entre líquido combustible e inflamable, basándose en el concepto de punto de inflamación o destello. Así según la Instrucción Técnica Complementaria MIE APQ-001 referente a almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles, se define como líquido combustible aquél que tiene un punto de inflamación igual o superior a 38 °C y líquido inflamable el que lo tiene inferior a 38 °C. Este criterio de clasificación viene a definir una peligrosidad mayor cuando a temperatura ambiente ya se pueden desprender vapores en cantidad suficiente para arder (inflamables), mientras que la peligrosidad es menor cuando a temperatura ambiente no llega a desprender esa cantidad mínima necesaria (combustibles).

Los conceptos revisados en esta nota técnica son básicos como introducción a los procesos de combustión en incendios y explosiones y para la adopción de medidas de prevención en operaciones con productos inflamables tales como almacenamiento, transporte, carga y descarga, trasvases, túneles de secado, instalaciones eléctricas en atmósferas explosivas, etc.

Temperatura de inflamación o destello (Flash point, Point d'éclair)

Es la temperatura mínima a la cual un líquido inflamable desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire que rodea la superficie del líquido o en el interior del recipiente empleado. En los ensayos para determinar ese punto se suele emplear una pequeña llama como foco de ignición. El líquido se calienta lentamente desde una

temperatura supuestamente inferior y a incrementos crecientes de temperatura se aplica una llama de prueba a la cámara de vapor. El punto de inflamación es la temperatura a la cual se observa un destello (flash) al aplicarse la llama o fuente de ignición.

Los ensayos están normalizados en vaso cerrado y en vaso abierto. Los de vaso cerrado pueden hervir como referencia de peligro para aquellos procesos realizados dentro de recipientes y los de vaso abierto para operaciones de manipulación, trasvases con recipientes abiertos, derrames, etc. La temperatura de inflamación en vaso abierto es un poco superior a la de vaso cerrado. La temperatura de inflamación o destello de un líquido inflamable o combustible se suele encontrar en manuales especializados sobre incendios o explosiones o sobre características de peligrosidad de productos.

En caso de no disponer de la temperatura de inflamación t_i de hidrocarburos en vaso cerrado, se puede estimar de forma orientativa a partir del punto de ebullición t_e mediante la siguiente fórmula:

$$t_i = 0,683 t_e - 71,7$$

siendo:

t_i = temperatura de inflamación, ° C

t_e = temperatura de ebullición inicial, ° C

La temperatura de inflamación o destello de un líquido inflamable es una propiedad fundamental en relación con el peligro de incendio y explosión.

Si la temperatura de un líquido está por debajo de su punto de inflamación, no puede existir suficiente concentración de vapor inflamable para que pueda ocurrir la ignición. Sin embargo debe observarse que en el caso de formarse nieblas de líquidos inflamables, pueden inflamarse al entrar en contacto con una fuente de ignición, por debajo de su punto de inflamación. Estas nieblas se pueden originar por enfriamiento de vapores o por medios mecánicos como en pulverizaciones o rociados. Se conoce un caso de accidente con lesiones de quemaduras, al encender un cigarrillo mientras se realizaba una operación de rociado de herbicida mediante una bomba de pulverización en una mañana fría de invierno. A pesar de que la temperatura ambiente era inferior al punto de inflamación del líquido, la llama de la cerilla generó la suficiente energía calorífica para crear una mezcla inflamable de vapor a partir de las minúsculas gotículas de la niebla pulverizada. Lo mismo puede ocurrir con espumas aunque estén por debajo de su punto de inflamación.

Efecto de la presión sobre la temperatura de inflamación

Los valores de las temperaturas de inflamación, normalmente están determinados a nivel del mar y la variación de la presión atmosférica tiene influencia sobre los mismos. Un aumento de presión eleva el punto de inflamación y una disminución de la presión lo reduce. Esta segunda situación debe tenerse más en cuenta, ya que en zonas de mayor altitud, la concentración inflamable se alcanza con más facilidad.

En la tabla se exponen los valores de la temperatura de inflamación del tolueno a diferentes presiones.

Tabla 1: Efecto de la presión sobre la temperatura de inflamación (destello) del tolueno

Presión total (kPa)	Presión de vapor saturado del tolueno en el L.I.I.* (kPa)	Punto de inflamación en vaso cerrado, calculado del tolueno, °C
75	0,912	-0,5
101,325 (1 atm)	1,22	4,2
200	2,43	16,0

* L.I.I. (Límite inferior de inflamabilidad) = 1,2% v/v, sin existir diferencias significativas a las presiones especificadas

Temperatura de inflamación (destello) de disoluciones de productos orgánicos en agua

Los datos disponibles del punto de inflamación en la bibliografía son de productos puros. En el caso de disoluciones de productos orgánicos en agua se emplea la Ley de Raoult para estimar sus temperaturas de inflamación. Los pasos a seguir se pueden ver con un ejemplo en donde entra el concepto de los límites de inflamabilidad todavía no expuesto y que está íntimamente ligado con la temperatura de inflamación, de tal forma que otra definición de esta última se expresa así: "La temperatura de inflamación o destello en vaso cerrado es la temperatura a la cual la concentración de vapor sobre un líquido inflamable es igual al límite inferior de inflamabilidad del vapor". El límite inferior de inflamabilidad del alcohol metílico (metanol CH_3OH) es 6,70 % expresado en porcentaje de volumen de vapor de alcohol metílico sobre el volumen total de aire más vapor de alcohol metílico. Este porcentaje nos indica que la presión parcial del vapor saturado de alcohol metílico en un espacio con aire y vapor de alcohol metílico a una atmósfera de presión total (101,325 kPa) según la Ley de Dalton de las presiones parciales debe ser $6,7 \cdot 101,325/100 = 6,79$ kPa. Si consideramos una disolución al 75 % en peso, se calcula la fracción molar del alcohol metílico en la disolución, sabiendo que su masa molecular (CH_3OH) es 32 y la del agua (H_2O) 18:

$$\text{Fracción molar } \text{CH}_3\text{OH} = \text{moles } \text{CH}_3\text{OH} / (\text{moles } \text{CH}_3\text{OH} + \text{moles } \text{H}_2\text{O}) = (75/32) / [(75/32) + (25/18)] = 0,628$$

Según la Ley de Raoult, la presión parcial de vapor aportada por el alcohol metílico a su temperatura de inflamación como producto puro, sería $6,79 \cdot 0,628 = 4,26$ kPa con lo cual se estaría a una concentración de vapor inflamable del $4,26 \cdot 100/101,325 = 4,21\%$, inferior a la necesaria del L.I.I. 6,70% para que se produzca inflamación. Dicho en otras palabras, la disolución debe estar a una temperatura, superior, tal que la presión de vapor p_v del alcohol metílico considerado en estado puro a esa temperatura incógnita superior, vendría disminuida por la fracción molar, de forma que se cumpliría:

$$6,7 \cdot 101,325/100 = 6,79 \text{ kPa}$$

$$p_v \cdot 0,628 = 6,79 \text{ kPa}$$

$$p_v = 10,8 \text{ kPa}$$

Este valor de la presión de vapor 10,8 kPa corresponde a 17,0 °C según la curva o tabla de la presión de vapor del alcohol metílico en función de la temperatura.

Esto nos indica que 17,0 °C es la temperatura de inflamación o destello en vaso cerrado de la disolución de alcohol metílico propuesta, mientras que la del alcohol metílico puro es 11,1 °C.

En estos cálculos se ha despreciado el efecto de la presión del vapor de agua por ser pequeña a esas temperaturas, pero para temperaturas de inflamación altas se tendría que considerar. En este caso la concentración de vapor de agua sería apreciable y junto con la concentración de vapor inflamable desplazarían un cierto volumen de aire, con lo que habría escasez de éste último para iniciar la inflamación. La mezcla de vapor inflamable y aire estaría por encima del límite superior de inflamabilidad. Con porcentajes elevados de vapor de agua, el alcohol metílico y muchos productos orgánicos no son inflamables y no tendrían temperatura de inflamación en vaso cerrado. Si por cualquier causa entrase aire en la cámara de vapor del recipiente (p.e.: abriendo la tapa) variarían las condiciones y se tendría que determinar la temperatura de inflamación en vaso abierto de esa mezcla.

El método expuesto de cálculo sirve para disoluciones que obedecen la Ley de Raoult. Ésta se cumple para un componente que se aproxima al 100% en la disolución. Antes de aplicar esta ley se debe verificar que la disolución tiene un comportamiento ideal. Como regla práctica se puede decir que si la fracción molar de un compuesto orgánico en una disolución es igual o mayor que 0,8, se cumple esta ley con un error máximo del 7 %, excepto en casos extremadamente raros.

Una situación peligrosa a remarcar se tiene cuando una pequeña concentración de un compuesto volátil está mezclada con otra de elevado punto de inflamación, dando lugar a una mezcla con bajo punto de inflamación. Esto se ve claramente por ejemplo con una mezcla de 2% en peso de acetaldehído (aldehído acético CH_3CHO , temperatura de inflamación - 38 °C) en etilen glicol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Este último tiene una elevada temperatura de inflamación, 111,1 °C, siendo su límite inferior de inflamabilidad en aire 4,0 % y su masa molecular 62,1. Se supone que la mezcla es ideal. La fracción molar del acetaldehído (masa molecular = 44,1) en la disolución es:

$$\text{Fracción molar } \text{CH}_3\text{CHO} = (2/44,1) / [(2/44,1) + (98/62,1)] = 0,028$$

Aplicando la Ley de Raoult a la temperatura que correspondería al punto de inflamación y teniendo en cuenta que la presión de vapor del etilen glicol es despreciable por ser muy poco volátil, se haría el mismo razonamiento que en el ejemplo del alcohol metílico:

$$p_v \cdot 0,028 = 4.101,325/100 \quad p_v = 144,75 \text{ kPa}$$

Este valor de la presión de vapor corresponde a una temperatura de 29 °C en la curva o tabla de las presiones de vapor del aldehído acético en función de la temperatura y ésta es precisamente la temperatura de inflamación de la mezcla en vaso cerrado, valor muy inferior a 111,1 °C del etilen glicol.

Temperatura de autoignición o autoinflamación (Ignición temperature)

Es la temperatura mínima, a presión de una atmósfera, a la que una sustancia en contacto con el aire, arde espontáneamente sin necesidad de una fuente de ignición. A esta temperatura se alcanza la energía de activación suficiente para que se inicie la reacción de combustión. Este parámetro recibe también el nombre de temperatura o punto de

autoencendido, temperatura de ignición espontánea o autógena y hasta puede aparecer solamente como temperatura de ignición. Es conveniente asegurarse la no-confusión con la temperatura de inflamación o destello, especialmente si no se dispone de ambos valores determinados por ensayo ó por tablas. En caso de no disponer de ellos se observará que la temperatura de autoignición tiene unos valores muy superiores a la de inflamación y para una mayoría de compuestos se encuentra entre 200 y 700 °C. Este parámetro nos sirve de referencia para operaciones sin fuente puntual de ignición pero con una elevación importante de la temperatura, tales como tratamientos térmicos, intercambiadores de calor con aceites térmicos, motores eléctricos protegidos, etc.

La temperatura de autoignición de hidrocarburos en aire disminuye al aumentar su masa molecular. Así por ejemplo:

Metano	537 °C
n-butano.....	405 °C
n-decano.....	208 °C

La temperatura de autoignición de hidrocarburos en aire disminuye al aumentar el tamaño del recipiente.

- Temperatura de autoignición del tolueno 580 °C en recipiente de 0,05 l.
- Idem del tolueno 480 °C en recipiente de 15 l.
- Idem del metanol 475 °C en recipiente de 0,05 l.
- Idem del metanol 375 °C en recipiente de 15 l.

La temperatura de autoignición puede disminuir sustancialmente ante la presencia de catalizadores como polvo de óxido de hierro, ante atmósferas ricas en oxígeno y ante presiones elevadas.

Energía mínima de ignición (E.M.I.)

Este parámetro indica la energía mínima necesaria para iniciar la combustión de una mezcla inflamable. Depende de la concentración del combustible en el aire. Los valores más bajos de la energía mínima de ignición se dan en las proximidades de la concentración estequiométrica y giran alrededor de 0,25 mJ a la presión del nivel del mar (1 atm). Algunos son inferiores como el del hidrógeno con un valor de 0,017 mJ.

La concentración de oxígeno y la presión afectan a la energía mínima de ignición de mezclas de vapores o gases combustibles. El aumento de O₂ reduce drásticamente la E.M.I. A la presión de 1 atmósfera (101,325 kPa) la menor E.M.I. de 0,26 mJ en aire, se reduce 0,002 mJ en oxígeno. Al disminuir la presión aumenta la E.M.I., en una proporción tal que reduciendo la presión a la mitad, la E.M.I. aumenta cinco veces.

A efectos comparativos, una persona con una capacidad eléctrica de 200 pF (200 · 10⁻¹² F) y cargada con electricidad estática a una tensión de 15 kV podrá originar una chispa con una energía igual a:

$$CV^2 / 2 = 200 \cdot 10^{-12} \cdot 15000^2 / 2 = 0,0225 \text{ J} = 22,5 \text{ mJ.}$$

Como se observa, esta energía es más que suficiente para la ignición de una mezcla de vapores o gases inflamables con aire. De ahí la importancia de las medidas adoptadas para evitar la generación de cargas electrostáticas en las personas que trabajan en ambientes con líquidos y gases inflamables. La generación de cargas electrostáticas como es sabido, también ocurre en el transporte, trasvase, agitación, etc. de muchos líquidos inflamables.

Ver **NTP 225 "Electricidad estática en el trasvase de líquidos inflamables"**

Límites de inflamabilidad

Definen las concentraciones mínimas y máximas del vapor o gas en mezcla con el aire, en las que son inflamables. Se expresan en tanto por ciento en el volumen de mezcla vapor de combustible-aire. Reciben también el nombre de límites de explosividad, ya que según las condiciones de confinamiento, cantidad, intensidad de la fuente de ignición, etc. varía la velocidad de la combustión y es común que se origine una explosión. Aunque ambos términos son intercambiables para vapores y gases inflamables, es más usual el de límites de inflamabilidad para estos dos y el de límites de explosividad para polvos combustibles.

Los valores del límite inferior y superior de inflamabilidad nos delimitan el llamado Rango o Campo de Inflamabilidad o Explosividad.

Límite inferior de inflamabilidad o explosividad (L.I.I. o L.I.E.)

Se define como la concentración mínima de vapor o gas en mezcla con el aire, por debajo de la cual, no existe propagación de la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición. Por ejemplo el límite inferior de inflamabilidad del vapor de acetona en el aire es aproximadamente 2,6% en volumen. Esto significa que en 100 volúmenes de mezcla vapor de combustible-aire hay 2,6 % de vapor de acetona y $100 - 2,6 = 97,4$ % de aire.

El límite inferior de inflamabilidad está relacionado con el punto de inflamación, de forma que este último se puede definir también como la temperatura mínima a la que la presión del vapor del líquido puede producir una mezcla inflamable en el límite inferior de inflamabilidad. En otras palabras, la temperatura mínima a la que se puede producir una concentración inflamable. La relación entre estos parámetros para la acetona y el alcohol etílico, se ve claramente en la figura 1.

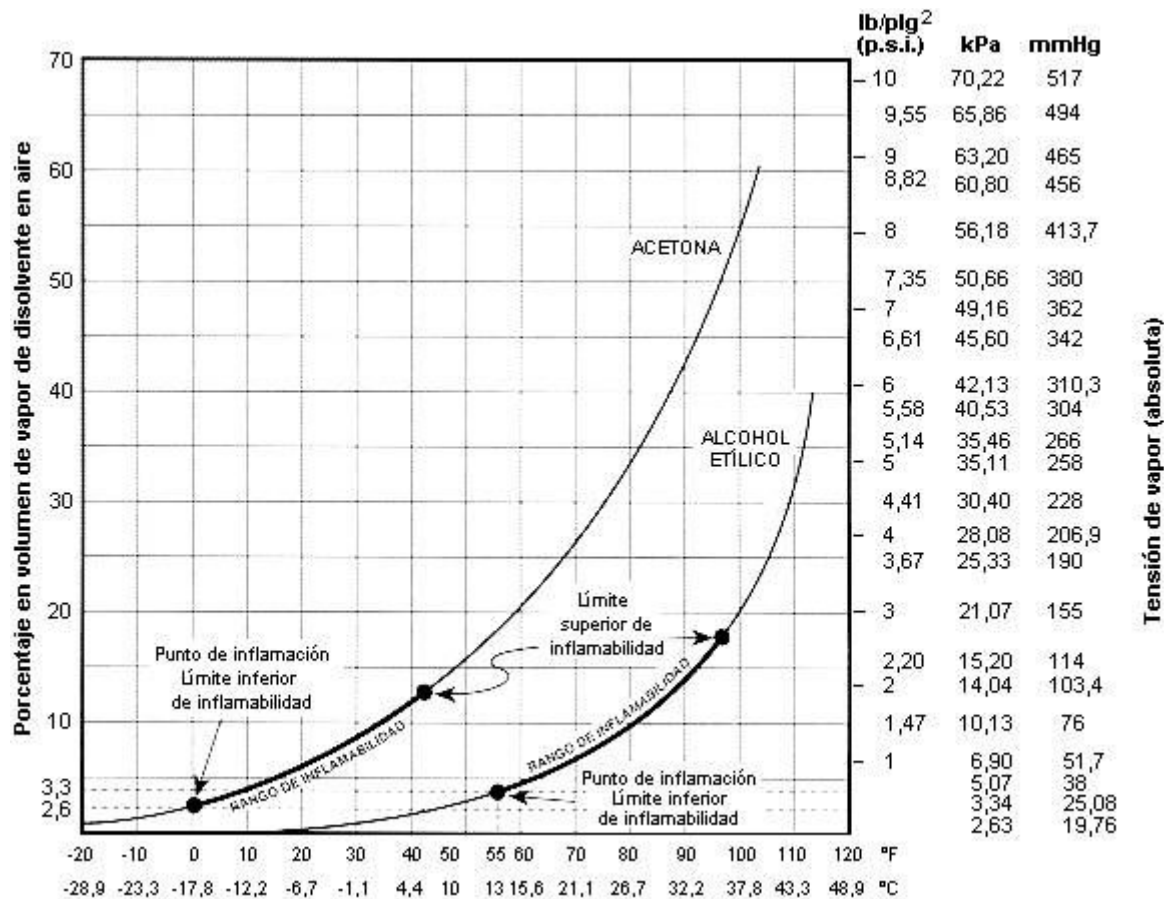


Fig. 1: Relación entre el punto de inflamación, límites de inflamabilidad, temperatura y tensión (presión) de vapor de la acetona y del alcohol etílico. Resultados obtenidos en recipiente cerrado a presión atmosférica normal en equilibrio de fase líquida y sus vapores con el aire.

Se ha observado que al aumentar las masas moleculares, los límites interiores de inflamabilidad decrecen. Basándose en la masa, los límites inferiores de inflamabilidad de los hidrocarburos están aproximadamente a 45 mg por litro de aire en las condiciones normales de 0 °C y 1 atm (101,325 kPa). Otros compuestos orgánicos como los alcoholes y otros que contengan oxígeno dan valores superiores, como en el caso del alcohol etílico (etanol C₂H₅OH) que necesita 70 mg por litro de aire. El hidrógeno tiene un valor muy inferior y otras sustancias de baja masa molecular tienen valores ligeramente inferiores.

Una consecuencia de lo anterior es que los caudales de ventilación para reducir las concentraciones de masas iguales de hidrocarburos distintos, a unos porcentajes determinados de los límites inferiores de inflamabilidad son aproximadamente iguales.

Límite inferior de inflamabilidad de mezclas inflamables (Regla de Le Châtelier)

Para calcular el límite inferior de inflamabilidad de mezclas de vapores o gases inflamables se puede aplicar la regla de Le Chatelier:

$$L.I.I. (mezcla) = 100 \% / [(C_1/L.I.I._1) + (C_2/L.I.I._2) + \dots + (C_n /L.I.I._n)]$$

siendo:

C₁, C₂, ..., C_n = concentración de cada combustible respecto al total de

combustibles en porcentaje de volumen. Cumpliéndose $C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100$

$L.I.I._1, L.I.I._2, \dots, L.I.I._n$ = Límite inferior de inflamabilidad de cada combustible %
v/v

Esta regla es aplicable para mezclas de vapores o gases de compuestos similares. Así entre otras mezclas, funciona bien para calcular los límites inferiores de inflamabilidad de mezclas de disolventes, conteniendo metil etil cetona y tetrahidrofurano. Sin embargo, la regla no se cumple particularmente bien para los límites inferiores de inflamabilidad de algunas mezclas de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y disulfuro de carbono (CS_2). Por lo tanto, la regla de Le Châtelier se debe aplicar con discreción, especialmente para compuestos de estructura química distinta.

Límite superior de inflamabilidad o explosividad (L.S.I. o L.S.E.)

Se define como la concentración máxima de vapor o gas en aire, por encima de la cual, no tiene lugar la propagación de la llama, al entrar en contacto con una fuente de ignición.

La prevención de explosiones se puede conseguir operando fuera del rango de inflamabilidad en procesos con aire. Sin embargo, son más seguros los procesos que se desarrollan por debajo del límite inferior de inflamabilidad, adoptando un factor de seguridad 4 ó 5 que equivale a estar en el 25 ó 20% del L.I.I., que los que se desarrollan por encima del límite superior de inflamabilidad, ya que en caso de fuga, pérdida o disminución de combustible podría aumentar el contenido de aire y se situarían dentro del campo de inflamabilidad. Otro caso distinto son los procesos en que no interviene el aire y el espacio de vapor está ocupado al cien por cien por vapores o gases combustibles. A pesar de todo, por encima del límite superior de inflamabilidad pueden aparecer llamas frías, las cuales resultan de una reacción relativamente lenta y apenas visible. Son debidas a la descomposición de hidroperóxidos, los cuales se han formado por oxidación a baja temperatura. Las llamas frías no están asociadas normalmente con fuentes de ignición breves como las chispas.

Efecto de la temperatura y la presión sobre la peligrosidad de un líquido inflamable

Tal como se ha visto existe relación entre el punto de inflamación y el límite inferior de inflamabilidad, de forma que combinando el efecto de la temperatura y la presión se tiene un gráfico como el de la figura 2 que nos da la variación del límite inferior de inflamabilidad según la temperatura y la presión. Este gráfico es aplicable únicamente a líquidos o gases inflamables en equilibrio y en el interior de un recipiente cerrado.

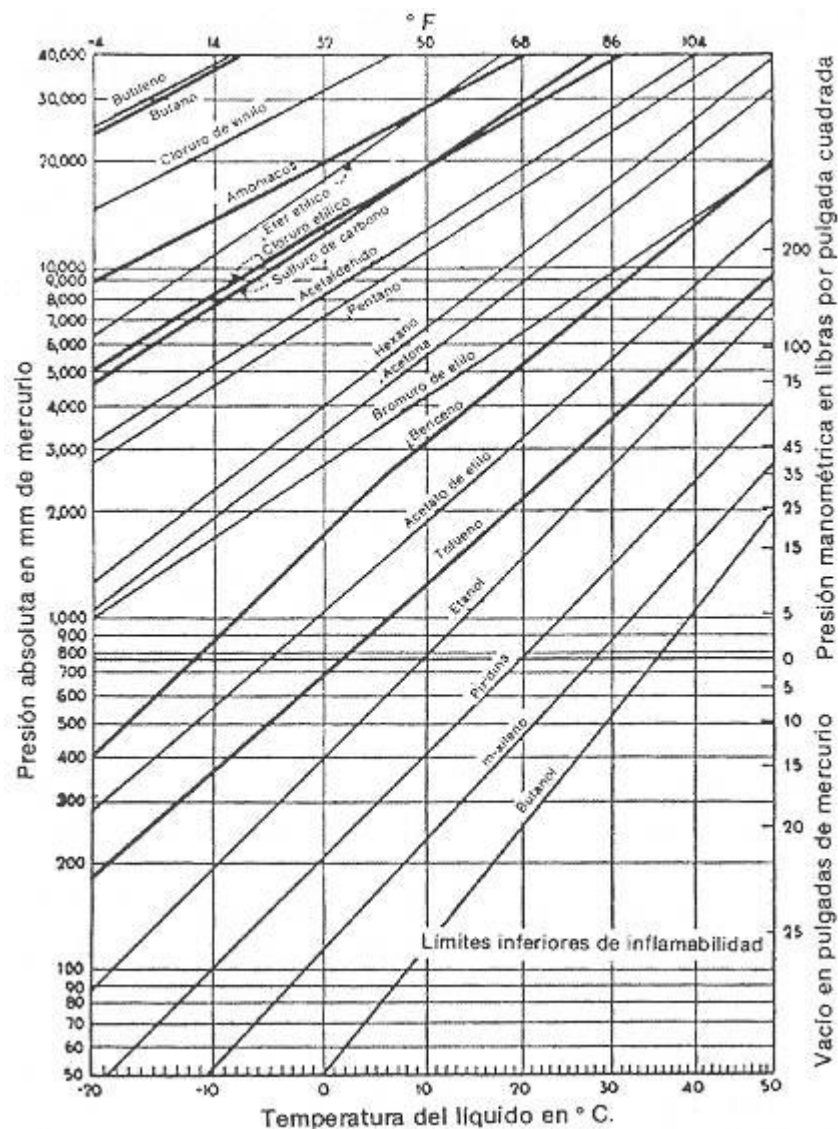


Fig. 2: Variación del límite inferior de inflamabilidad según la temperatura y la presión.

Para interpretar el gráfico se puede tomar la línea del alcohol etílico (etanol) y observar que el punto de corte con la línea horizontal de 760 mmHg (1 atm) se da aproximadamente a unos 10 °C que indica la temperatura de inflamación a la presión atmosférica. Las mezclas de vapor y aire serán demasiado pobres para entrar en ignición a temperaturas inferiores y a presiones superiores a los valores indicados por la línea correspondiente para cada producto. Así por ejemplo, el alcohol etílico a 5 °C y 760 mmHg o a 20 °C y 2000 mmHg no daría suficientes vapores para alcanzar el límite inferior de inflamabilidad. Las condiciones representadas por puntos a la izquierda y por encima de las respectivas líneas son por lo tanto no inflamables. Las abscisas de los puntos en que las líneas de cada producto cortan a la línea horizontal correspondiente a la presión absoluta de una atmósfera (760 mmHg), indican la temperatura de inflamación (destello) a la presión atmosférica normal.

De forma similar en la figura 3 se representa el gráfico de la variación del límite superior de inflamabilidad según la temperatura y la presión.

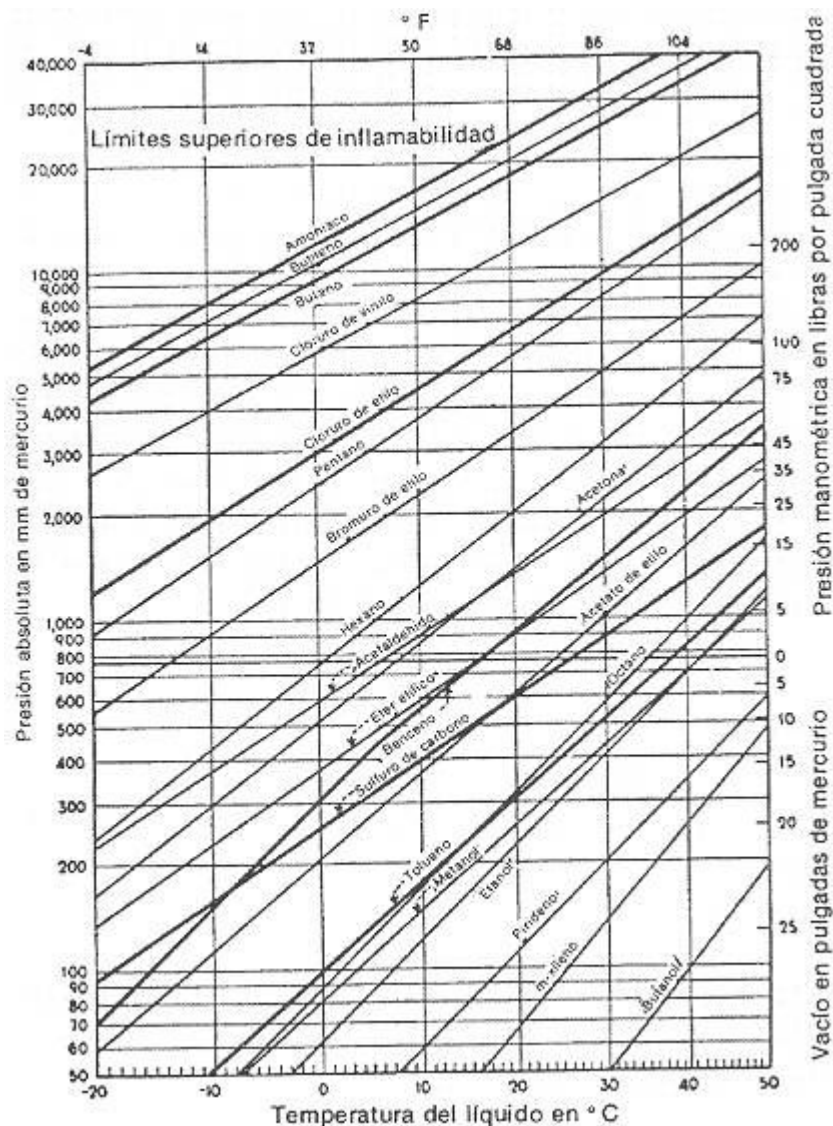


Fig. 3: Variación del límite superior de inflamabilidad según la temperatura y la presión.

Igualmente este gráfico es aplicable solamente a los líquidos o gases inflamables en equilibrio en el interior de un recipiente cerrado. Las mezclas de vapor y aire son demasiado ricas para inflamarse a temperaturas más altas o presiones más bajas que los valores indicados por las líneas correspondientes a cada producto. Así por ejemplo, para el mismo alcohol etílico considerado anteriormente a una presión absoluta de 1 atm (760 mm), el límite superior de inflamabilidad corresponde aproximadamente a 42 - 43 °C. Como se ve, el gráfico indica la temperatura y la presión a que ocurre la concentración máxima de inflamabilidad (límite superior de inflamabilidad).

Al aplicar estos gráficos debe tenerse en cuenta que representan condiciones de equilibrio y que los valores existentes en una fase del proceso o manipulación pueden ser diferentes antes de que se alcance el equilibrio. Por ejemplo, al introducir un líquido a una temperatura inferior a la que está el recipiente receptor a presión con aire, se puede creer que la mezcla vapor-aire resultante estará a una concentración mayor que el límite superior de inflamabilidad de acuerdo con el gráfico, lo cual no ocurrirá hasta que pase cierto tiempo y se haya producido suficiente evaporación para alcanzar el punto de equilibrio. Mientras tanto, esta mezcla puede ser inflamable o explosiva.

También debe recordarse que la presión que se origina en el interior de un recipiente depende de la presión inicial de la mezcla vapor-aire. A mayor presión inicial, se tiene

mayor presión de explosión final y viceversa.

Los gráficos anteriores son útiles para tratar de situar un proceso en la zona de condiciones no inflamables, en el campo de variación de temperaturas indicado.

Cálculo de los límites de inflamabilidad en condiciones diferentes a las ambientales

Los límites de inflamabilidad encontrados en tablas y manuales de propiedades físico-químicas se han obtenido en condiciones ambientales de temperatura y presión. Respecto a otras condiciones se puede establecer lo siguiente:

Los límites inferiores de inflamabilidad en aire disminuyen aproximadamente un 8% con un incremento de temperatura de 100 C.

Los límites superiores de inflamabilidad aumentan un 8 % con un incremento de temperatura de 100 °C.

En general para una temperatura determinada t (°C) se puede expresar:

$$L.I.I._t = L.I.I._{25\text{ }^{\circ}\text{C}} - (0,8.L.I.I._{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-3}) \cdot (t - 25)$$

$$L.S.I._t = L.S.I._{25\text{ }^{\circ}\text{C}} + (0,8.L.S.I._{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-3}) \cdot (t - 25)$$

En la tabla 2 se muestran los valores calculados y los experimentales del límite inferior de inflamabilidad en aire para el tolueno y hexano a 200 °C.

Tabla 2: Límites inferiores de inflamabilidad en aire calculados y experimentales a 200 °C

	Tolueno % V/V	Hexano % V/V
Calculado	1,07	1,08
Experimental	1,07	1,14

La presión afecta ligeramente al límite inferior de inflamabilidad. Generalmente es constante al descender la presión desde la presión atmosférica hasta 5 kPa, por debajo de la cual no se propaga la llama. El efecto de presiones elevadas sobre el límite inferior de inflamabilidad también es pequeño y al aumentar la presión disminuye ligeramente el límite inferior de inflamabilidad.

Respecto al límite superior de inflamabilidad, una presión elevada lo aumenta considerablemente. Así, para varios hidrocarburos saturados y para presiones absolutas entre 0,1 MPa (1bar) y 20,7 MPa:

$$L.S.I._p \approx L.S.I. + 20,6 (\log p + 1)$$

siendo

p = presión absoluta en megapascales (MPa)

L.S.I. = límite superior de inflamabilidad a 0,101 MPa (1 atm)

Concentración mínima de oxígeno. Inertización (Minimum Oxygen Concentration, M.O.C.)

Al realizar ensayos de combustión con mezclas decrecientes en contenido de oxígeno, llega un momento en que no se propaga la llama. Se dice entonces que se ha llegado a la concentración mínima de oxígeno, la cual se puede por tanto definir como el porcentaje mínimo de oxígeno en la mezcla considerada, capaz de propagar la llama. Este porcentaje, igual que en los límites de inflamabilidad, se expresa en porcentaje de volumen de la mezcla. La mezcla normalmente puede ser vapor combustible - N₂ - aire, vapor combustible - vapor de H₂O - aire, vapor combustible - CO₂ - aire.

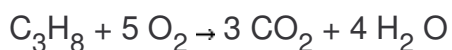
De lo anterior se infiere que una medida de prevención de explosiones se puede conseguir con una disminución de la concentración de oxígeno, cualquiera que sea la concentración del combustible. En el límite inferior de inflamabilidad en aire, la concentración de oxígeno existente supera a la mínima necesaria para la combustión. A partir de las experiencias de combustión realizadas, se ha observado que los productos de los límites inferiores de inflamabilidad por los calores netos de combustión (potencias caloríficas inferiores) son constantes para muchas mezclas de combustible con aire. Debido a la gran proporción de nitrógeno (79,05%) en el aire seco, se puede considerar que el nitrógeno y el aire tienen conductividades térmicas, capacidades caloríficas y masas moleculares similares. Por tanto, si se va sustituyendo parte del aire por nitrógeno, mientras la reacción de combustión del combustible sea completa, se generará la misma cantidad de calor en el límite inferior de inflamabilidad, hasta llegar a la concentración estequiométrica. A partir de ahí cualquier disminución en la concentración de oxígeno originará una menor generación de calor, la cual llegará a un punto en que será insuficiente para propagar la llama. Entonces se estará en la concentración mínima de oxígeno.

Para reducir la concentración de oxígeno normalmente se sustituye parte del aire o todo él por nitrógeno. Otros gases o vapores empleados para la inertización son el CO₂ y el vapor de agua con ciertas limitaciones.

En general los compuestos orgánicos combustibles no propagarán la llama si el contenido de O₂ en la mezcla del compuesto orgánico, gas inerte y aire es inferior a aproximadamente 10,5 y 13 % v/v con nitrógeno y dióxido de carbono respectivamente como gases inertes. Por debajo de la concentración mínima de oxígeno es improbable que puedan formarse llamas frías.

La concentración mínima de oxígeno con nitrógeno como gas inerte se puede calcular con suficiente aproximación a partir del oxígeno requerido para una combustión completa en el límite inferior de inflamabilidad; a partir de ahí cualquier disminución en el contenido de O₂ evitará la ignición.

Así, para el propano C₃H₈ se tendrá:



L.I.I. = 2,2 % v/v C₃H₈ (Código N.F.P.A. 325 M)

Concentración mínima de oxígeno (M.O.C.) = $2,2 \cdot 5 = 11$ % v/v O₂ (11,5 según N.F.P.A. 69 Standard on Explosion Prevention Systems).

En caso de emplear un método de inertización es imperativo asegurarse la adecuada disminución del contenido de O₂. Esto se consigue a menudo operando a una presión ligeramente positiva mediante suministro automático del gas inerte a una presión tarada con un regulador de presión. Se debe tener en cuenta que los tanques de almacenamiento se pueden hundir (implosión) por presión negativa (presión por debajo de la atmosférica) si falla el suministro de gas inerte. Para evitarlo se debería instalar alarmas para avisar de la pérdida de presión en el suministro de gas inerte. También se puede emplear un analizador de oxígeno para regular el flujo de gas inerte y mantener un nivel de oxígeno seguro. El tiempo de operación en los sistemas de toma de muestras y analizador debe ser corto. Se debería utilizar un controlador de circulación de fluidos con alarma para avisar la pérdida del flujo de gas de muestra hacia el analizador. De forma alternativa se puede emplear un analizador de oxígeno portátil para establecer el flujo de gas inerte requerido para estar en un nivel de oxígeno seguro. En este caso se debería instalar un rotámetro (caudalímetro) para medir de forma continua el caudal de gas inerte. Debería también estar equipado con alarma para avisar un posible descenso peligroso del flujo de gas inerte.

Aplicaciones prácticas

Ejercicio 1

Calcular el límite inferior de inflamabilidad de una mezcla de vapores inflamables formada en un proceso de secado a 60 °C que está compuesta por alcohol etílico (2% v/v), tolueno (1,5 % v/v), y el resto aire, conociendo los límites inferiores de inflamabilidad individuales a temperatura ambiente: alcohol etílico (3,3%), tolueno (1,2%).

Solución:

Los valores de los límites de inflamabilidad están dados a 21 °C y 1atm (101,325 kPa) de presión.

1. Se calculan los límites inferiores de inflamabilidad de los dos componentes de la mezcla de vapor a la temperatura del proceso.

Realizando el cálculo y partiendo de unos valores a 21 °C se tendrá:

$$L.I.I._{60\text{ }^{\circ}\text{C}} (\text{alcohol etílico}) =$$

$$= L.I.I._{21\text{ }^{\circ}\text{C}} - (0,8 \cdot L.I.I._{21\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-3}) \cdot (t - 21) =$$

$$= 3,3 - (0,8 \cdot 3,3 \times 10^{-3}) \cdot (60 - 21) = 3,20\%$$

$$L.I.I._{60\text{ }^{\circ}\text{C}} (\text{tolueno}) =$$

$$= L.I.I._{21\text{ }^{\circ}\text{C}} - (0,8 \cdot L.I.I._{21\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-3}) \cdot (t - 21) =$$

$$= 1,2 - (0,8 \cdot 1,2 \times 10^{-3}) \cdot (60 - 21) = 1,16 \%$$

Se observa que la variación del L.I.I. es muy pequeña para este proceso a 60 °C y que los límites de inflamabilidad a temperatura ambiente pueden tener valores algo diferentes según la fuente bibliográfica consultada.

2. Se prepara una pequeña tabla con los datos siguientes:

Gas o vapor	% v/v	L.I.I. _{60 °C}
Alcohol etílico	2	3,20
Tolueno	1,5	1,16
Total combustible	3,5	
Aire	96,5	

3. Concentraciones de cada componente combustible sobre el volumen total de combustibles:

$$\text{Alcohol etílico } C_1 = 2 \cdot 100/3,5 = 57,14\%$$

$$\text{Tolueno } C_2 = 1,5 \cdot 100/3,5 = 42,86 \%$$

$$\text{Debiéndose cumplir que } C_1 + C_2 = 100 \%$$

4. Límite inferior de inflamabilidad de la mezcla a 60 °C (Regla de Le Châtelier):

$$\text{L.I.I.}_{60 \text{ °C}} (\text{mezcla}) =$$

$$= 100 \% / [(C_1/\text{L.I.I.}_1(60 \text{ °C})) + (C_2/\text{L.I.I.}_2(60 \text{ °C}))] =$$

$$= 100 \% / [(57,14 / 3,20) + (42,86 / 1,16)] = 1,82 \%$$

Ejercicio 2

Sabiendo que el límite inferior de inflamabilidad del alcohol etílico puro (etanol) es 3,3% v/v, determinar la temperatura de inflamación (destello) a la presión atmosférica de 1 atm de una disolución al 80% en peso de alcohol etílico (etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en agua.

$$\text{Masa molecular } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 46$$

$$\text{Densidad líquido } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 0,8$$

$$\text{Masa molecular } \text{H}_2\text{O} = 18$$

$$\text{Densidad líquido } \text{H}_2\text{O} = 1$$

Solución

La concentración del límite inferior de inflamabilidad 3,3% v/v da lugar a una presión parcial de vapor según la Ley de Dalton igual al 3,3% de la presión total de 1 atm (101,325

kPa ó 760 mmHg)

$$3,3 \cdot 101,325/100 = 3,34 \text{ kPa o su equivalente}$$

$$3,3 \cdot 760/100 = 25,08 \text{ mmHg}$$

Una disolución al 80% en peso representa una fracción molar:

$$(80/46) / [(80/46) + (20/18)] = 0,610$$

Según la Ley de Raoult la presión de vapor que tendría esta disolución a una determinada temperatura sería igual a la presión de vapor del alcohol etílico puro a esa temperatura multiplicado por su fracción molar.

$$p_v \cdot 0,610 = 3,34 \text{ kPa}$$

$$p_v = 3,34 / 0,610 = 5,47 \text{ kPa}$$

$$p_v \cdot 0,610 = 25,08 \text{ mmHg}$$

$$p_v = 25,08/0,610 = 41,11 \text{ mmHg}$$

La temperatura de inflamación (destello) en vaso cerrado es precisamente la temperatura a que corresponde esa p_v .

Consultando una tabla de las presiones de vapor del alcohol etílico en función de la temperatura se obtiene un valor aproximado de 19,5 °C.

Haciendo los mismos cálculos para una concentración en peso del 65 %, que corresponde a un 70 % en volumen, se llegaría a un punto de inflamación en vaso cerrado de 26 °C ($p_v = 60 \text{ mmHg}$), mientras que el valor experimental indicado en el manual del National Fire Protection Association (N.F.P.A.) código 325 M, para el alcohol etílico al 70 % en volumen es 21 °C. La discrepancia es de:

$$(26 - 21) \cdot 100/21 = 23,8 \%$$

En este caso la fracción molar del alcohol en disolución que nos daría la presión de vapor necesaria ($3,3 \cdot 760/100 = 25,08 \text{ mmHg}$) para estar en la concentración del L.I.I. (3,3%) sería:

$$p_v \cdot \text{fracción molar} = 25,08 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Fracción molar} = 25,08/p_v = 25,08 / 60 = 0,418$$

valor muy inferior al 0,8 citado anteriormente en el apartado de "Temperatura de inflamación (destello) de disoluciones de productos orgánicos en agua" .

Comparando los valores estimados por cálculo con los valores reales de ensayos se observan ciertas discrepancias, que se hacen más acusadas conforme disminuye la concentración del componente inflamable (en este caso el alcohol etílico). Al disminuir la fracción molar del componente orgánico inflamable desde 1 a 0,8 la Ley de Raoult sufre

una desviación máxima del 7 % que se puede considerar como límite práctico para que las temperaturas de inflamación estimadas no tengan una desviación superior a ese porcentaje. En esta discrepancia también puede influir la presión de vapor del agua, la cual no se ha tenido en cuenta a las temperaturas consideradas. A ser posible es mejor dar a realizar el ensayo del punto de inflamación a un laboratorio homologado y en caso de no hacerse, se deberá tener en cuenta un porcentaje de variación acorde con las fracciones molares existentes.

Otro aspecto a tener en cuenta al hacer comparaciones, es la forma en que se dan las concentraciones. Conviene indicar si se opera con porcentaje en peso o en volumen para realizar correctamente los cálculos y pasar de concentración en peso a concentración en volumen o viceversa, según convenga. En particular para el alcohol etílico, una graduación del 96% representa un porcentaje del 96% de alcohol etílico puro o absoluto y un 4% de agua, ambos expresados en % de volumen.

En la disolución al 80 % en peso propuesta en este ejercicio, conociendo la densidad del alcohol etílico (0.8 kg/l) y del agua (1 kg/l) se tendrá una concentración en volumen:

$$(80/0,8) / [(80/0,8) + (20/1)] = 0,833 = 83,3 \% \text{ en volumen}$$

Bibliografía

(1) BODURTHA, F.T.

Industrial Explosion Prevention and Protection

Nueva York, McGraw-Hill Book Company, 1980, 167 págs.

(2) NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION

Manual de Protección contra Incendios

Madrid, Editorial MAPFRE, 1978, 1589 págs.

(3) JOHNSTON, J.C.

Estimating flash points for organic aqueous solutions

Chemical Engineering, 1974, November 25, pág. 122

(4) PERRY, R.H. y GREEN, D.

Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6ª Ed.

Nueva York, Mc Graw-Hill, 1984