

170



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ARRESTATORES PARA FLAMA  
EN LA PROTECCIÓN DE  
EQUIPOS INDUSTRIALES

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**I N G E N I E R O Q U Í M I C O**

**P R E S E N T A :**

**SANDRO ZÚÑIGA BARRIENTOS**

28 6702



MÉXICO, D.F.



EXÁMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

AÑO 2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

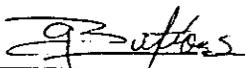
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| Presidente   | PROF. ALEJANDRO ANAYA DURAND        |
| Vocal        | PROF. JOSÉ ANTONIO ORTÍZ RAMÍREZ    |
| Secretario   | PROF. JESÚS ARTURO BUTRÓN SILVA     |
| 1er Suplente | PROF. SERGIO TREJO MARTÍNEZ         |
| 2º Suplente  | PROF. RAMÓN E. DOMÍNGUEZ BETANCOURT |

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Bibliotecas de la Universidad Nacional Autónoma de México,  
Instituto Mexicano del Petróleo y Biblioteca personal del  
Dr. Jesús Arturo Butrón Silva.



---

PROF. JESÚS ARTURO BUTRÓN SILVA  
Asesor del tema



---

SANDRO ZÚNIGA BARRIENTOS  
Sustentante

# Gratias:

El amor de Dios me ha acompañado siempre en la forma de los seres que me aman, gracias mi Dulce Señor, por contar con mis adorados padres:

María Elena Barrientos Romero

y  
José Zúñiga Torres

y mi querida hermanita:

Perla B. Zúñiga Barrientos,

al lado de ellos he encontrado la felicidad y el anhelo que me impulsan a ser mucho mejor cada día.

Un afecto especial para mi amada abuelita:

Joaquina Romero González,

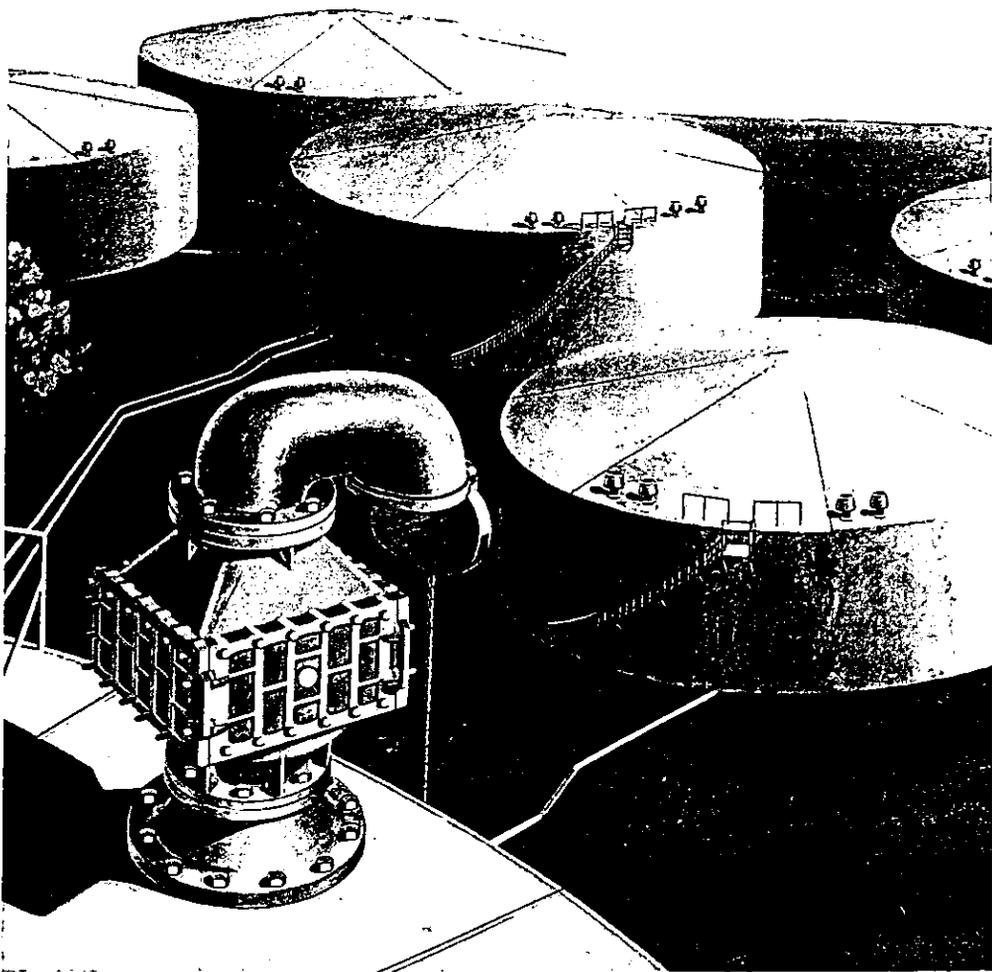
con su bendición y cariño incondicional me ayuda continuamente a seguir el camino del bien.

No puedo olvidar la ilusión y el amor sincero,  
generados por y para una linda mujer,  
cuya ternura y dulces besos no tienen límites,  
cara esencia de mi ser: **Tú.**

# Reconocimientos especiales:

Al Maese **Jesús Arturo Butrón Silva**, su ejemplo ha representado en mi existir la mejor lección de Integridad, Perseverancia y Éxito, ¡Gracias amigo mío!

A todos los preceptores con quienes he tenido el gusto de saciar mi gran sed con sus conocimientos a lo largo de mi formación académica, un enorme abrazo, que sólo puede demostrarles de una manera humilde, la inmensa alegría y gratitud que quiero transmitirles.



# CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| Prefacio  | i  |
| I. Termodinámica Química de los Hidrocarburos.            | 1  |
| Principios de la Termodinámica Química.                   | 1  |
| Entropías.  | 7  |
| Calores de Formación.                                     | 8  |
| Energías Libres de Formación.                             | 9  |
| Conclusión.   | 11 |
| Bibliografía.   | 12 |
| II. Características de Inflamabilidad de Gases y Vapores. | 13 |
| Introducción.   | 13 |
| Límites de Inflamabilidad.                                | 16 |
| Límites de Explosividad en Mezclas.                       | 20 |
| Efectos de los Gases Inertes sobre los Límites.           | 23 |
| Límites de Explosividad con relación a la Temperatura.    | 23 |
| Temperatura de Ignición.                                  | 23 |
| Ignición.   | 24 |
| Formación de Mezclas Explosivas.                          | 25 |
| Deflagración y Detonación.                                | 31 |
| Presión de Explosión.                                     | 33 |
| Parámetros de la Deflagración.                            | 38 |
| Velocidad Fundamental de la Flama.                        | 39 |
| Teoría de la Velocidad de Combustión.                     | 41 |
| Deflagración en Recipientes Cerrados.                     | 42 |
| Bibliografía.   | 44 |
| III. Cinética de la Flama y Combustión.                   | 46 |
| Introducción.   | 46 |
| Antecedentes.   | 46 |
| Elementos de la Cinética Química.                         | 48 |
| Cinética Química de las Reacciones de Combustión.         | 50 |
| Gases Combustibles Sencillos Químicamente: Hidrógeno.     | 57 |
| Combustibles Químicamente Complejos: Hidrocarburos.       | 63 |
| Bibliografía.   | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| IV. Medidas Preventivas.   | 74  |
| Inertización.  | 74  |
| Arrestadores para Flama.   | 76  |
| Venteos para Alivio de Presión.  | 76  |
| Interruptor para Contrapresión   | 77  |
| Válvula para Aislamiento   | 80  |
| Sistema para Extinción por Aislamiento                                       | 82  |
| Bibliografía.  | 83  |
| V. Arrestadores para Flama por Deflagración y Detonación.                    | 84  |
| Introducción.  | 84  |
| Tipos de Arrestadores para Flama.  | 87  |
| Bibliografía.  | 102 |
| VI. Fenómeno de Deflagración en Tuberías.                                    | 103 |
| Bibliografía.  | 108 |
| VII. Diseño de los Arrestadores para Flama.                                  | 109 |
| Efectos de Enfriamiento.   | 109 |
| Diseño de los Arrestadores para Flama.                                       | 113 |
| Parámetros Clave en el Diseño.   | 115 |
| Bibliografía.  | 125 |
| VIII. Regulación, Prueba y Certificación en Equipos Arrestadores para Flama. | 126 |
| Construcción.  | 126 |
| Comportamiento.  | 127 |
| Identificación.  | 129 |
| Instrucciones.   | 130 |
| Método de Prueba.  | 132 |
| Espectro de Presión en la Propagación para la Flama.                         | 134 |
| Restricción de Flujo del Lado Protegido.                                     | 135 |
| Presión de Operación.  | 136 |
| Temperatura.   | 139 |
| Gas Combustible y Radio de Equivalencia.                                     | 140 |
| Prueba de Resistencia a la Combustión.                                       | 142 |
| Prueba de la Presión Hidrostática.   | 143 |
| Desarrollos Futuros en el Campo de la Evaluación y Certificación.            | 144 |
| Bibliografía.  | 146 |

|   |     |
|---|-----|
| IX. Consideraciones Finales para los Arrestadores para Flama. | 147 |
| Criterios de Selección.                                       | 147 |
| Instalación.  | 152 |
| Operación.  | 154 |
| Mantenimiento de los Arrestadores para Flama.                 | 155 |
| Fallas en los Arrestadores para Flama.                        | 158 |
| Aplicaciones de los Arrestadores para Flama.                  | 161 |
| Aplicaciones Especiales y Alternativas de Protección.         | 164 |
| Bibliografía.   | 166 |
| X. Conclusiones.  | 167 |

## PREFACIO

Las flamas y el fuego han jugado un papel muy importante en la vida del hombre desde tiempo inmemorial, se puede considerar, incluso, que la Historia del Hombre comienza a partir del descubrimiento del fuego.

La civilización actual se basa principalmente en el empleo de algún combustible para producir energía, un ejemplo de esto lo tenemos en la producción de energía eléctrica partiendo de combustibles, donde se aprovecha menos de 30% de la energía total del combustible, sin embargo, es una característica de nuestra sociedad y parece que no hemos aprendido maneras verdaderamente eficientes para este propósito; empleamos gas L.P. o natural para cocinar en nuestros hogares; los motores de combustión interna constituyen un elemento importante de nuestra economía y por citar un último ejemplo, tenemos esos modernos transbordadores espaciales que recorren enormes distancias donde no hay gravedad, gracias a los combustibles.

A pesar de todas estas ventajas, existen muchos efectos indeseables de la combustión. La "gran civilización" que se ha desarrollado gracias a la combustión también ha sido amenazada por esta: los incendios en nuestros bosques destruyen la vegetación y la fauna, sin mencionar los desastres producidos en San Juanico y Cactus.

Se ha desarrollado una gran cantidad de novedosos materiales y se elaboran constantemente métodos de diseño considerando el riesgo del fuego en los complejos industriales y residenciales. La posibilidad de algún incendio incontrolable en las áreas industrializadas de nuestra Gran Ciudad se imagina catastrófica. Lo más importante y más inmediato por hacer, es tratar de controlar la contaminación del aire antes de que este planeta llegue a ser inapropiado para la vida, así como afrontar los problemas relacionados con los medios eficientes y seguros para disposición de los residuos.

Cabe resaltar que la gran parte de estos efectos indeseables de la combustión, son de gravedad y resultado de nuestro modo de vida durante esta época altamente tecnológica. Así, estos y otros problemas creados por la tecnología, tendrán que ser resueltos por la tecnología misma y es el ingeniero quien debe proveer las herramientas suficientes para seguir y controlar la evolución del uso de los combustibles y sus consecuencias, además de brindar las técnicas adecuadas para una combustión más eficiente. El ingeniero de hoy tiene este compromiso profesional y social para manejar los problemas provenientes de la combustión.

El presente trabajo abordará una parte pequeña, pero importante para la seguridad de la INDUSTRIA y SU PERSONAL: los Arrestadores para Flama, que son un tipo especial de Intercambiador de Calor, pues enfrían la flama, evitando de este modo que la combustión continúe, antes de que se convierta en una detonación. Los arrestadores para flama diseñados y fabricados adecuadamente, rigurosamente probados y correctamente aplicados, son equipos de seguridad muy efectivos, no obstante y desafortunadamente, la experiencia ha demostrado que a menudo el personal responsable de la selección y uso de los arrestadores para flama no se encuentra bien informado acerca de los requerimientos básicos y las limitaciones de estos.

El objetivo de esta tesis es dar a conocer las características más importantes de estos equipos, que llegan a considerarse como cajas negras y aparatos muy sencillos, sin tomar en cuenta la ciencia que soporta su funcionamiento. Se han consultado todas las fuentes disponibles de información, para ofrecer al lector un enfoque desde el punto de vista del ingeniero y el técnico mexicanos, pensando en la dificultad que se tiene actualmente en nuestro país para acceder a publicaciones que aborden a profundidad y con objetividad dichos tópicos.

En los primeros capítulos, se desarrolla la Termodinámica Química y la Cinética Química de los Fenómenos de Combustión, tomando algunos ejemplos comunes en la industria. En los subsecuentes capítulos se exponen los aspectos generales y particulares de los Arrestadores para Flama, sus tipos, diseño, legislación vigente, mantenimiento, aplicaciones y otros.

# I

## TERMODINAMICA QUIMICA DE LOS HIDROCARBUROS.

### I.1 PRINCIPIOS DE TERMODINAMICA QUIMICA.

Las propiedades termodinámicas fundamentales de un sistema son la PRESION (P), el VOLUMEN (V), la TEMPERATURA (T), la ENERGIA INTERNA (E) y la ENTROPIA (S) y la ENTALPIA (H).

La PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA trata de la conservación de la energía y la materia y establece que para un SISTEMA que participa en un PROCESO, el cambio de energía en el sistema es:

$$dE = dQ - dW \quad (I.1)$$

$dQ$  : Calor neto absorbido por el sistema de sus alrededores.

$dW$  : Trabajo neto cedido por el sistema a sus alrededores.

$dE$  : Incremento, algebraico, neto de energía del sistema.

En palabras sencillas, el incremento neto de energía en el sistema es igual a la energía cedida al sistema menos la energía que el sistema entrega al entorno. Cuando el proceso se realiza a presión constante, se tiene:

$$dW = d(PV) = PdV \quad (I.2)$$

y para este caso especial, la primera ley queda:

$$dE = dQ - d(PV) \quad (I.3)$$

$$d(E + PV) = dQ \quad (I.4)$$

Debido a que la combinación de propiedades (E + PV) se presenta frecuentemente en las deducciones termodinámicas, se ha creído conveniente definirla como:

$$H = E + PV \quad (I.5)$$

ENTALPIA o CONTENIDO DE CALOR. Considerando esta nomenclatura, la primera ley de la termodinámica, para el caso especial de un proceso llevado a presión constante, se define como:

$$dH = dQ \quad (I.6)$$

Es decir, la disminución en el contenido de calor de un sistema realizando un proceso a presión y temperatura constantes, representa al calor emitido por el sistema durante el proceso.

La SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA se ocupa de la disminución en la calidad de la energía disponible para realizar un trabajo útil, que es el resultado que tienen todos los sistemas de aproximarse a un estado de equilibrio final o de MAXIMA PROBABILIDAD. De acuerdo con la segunda ley, cuando un sistema participa en un proceso reversible, es decir, un proceso en el cual la fuerza o la presión que se opone, difiere de la fuerza o la presión que se aplica, en una cantidad infinitesimal solamente, el cambio en la ENTROPIA del sistema se define, entonces por:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (I.7)$$

$$dQ = TdS \quad (I.8)$$

T : Temperatura absoluta.

dS : Incremento neto en la entropía del sistema

Para cualquier proceso llevado en forma reversible, la combinación de la primera y la segunda leyes de la termodinámica, lleva a la ecuación siguiente:

$$dE = dQ - dW = TdS - dW \quad (I.9)$$

Ahora bien, el trabajo desarrollado por el sistema se puede desdoblar en dos partes:

$$dW = PdV + dW' \quad (I.10)$$

PdV : Trabajo realizado contra las paredes circundantes.

dW' : Todos los demás tipos de trabajo realizados por el sistema. En general, dW' representa todo el trabajo que se puede obtener para propósitos útiles.

Combinando las ecs. (I.9) y (I.10) se obtiene la siguiente ecuación para un proceso reversible:

$$dW' = -(dE + PdV - TdS) \quad (I.11)$$

es decir, se puede obtener trabajo útil de un sistema sujeto a un proceso determinado solamente si  $dW'$  es positivo. En este caso, el sistema se puede manejar de tal forma que proporcione trabajo útil, que equivale a decir que el sistema se encuentra removido a alguna distancia de su estado de equilibrio, al que tenderá en forma natural y que, durante este pasaje espontáneo del sistema, desde su estado inicial a su estado de equilibrio, se puede obtener trabajo útil. Cuando  $dW'$  es negativo para un determinado proceso, se puede proporcionar trabajo útil al sistema para producir el cambio previsto; un cambio de este tipo se realiza en sentido contrario al del equilibrio, en una dirección "forzada", al revés de la que se presenta en forma natural. Cuando  $dW'$  es cero para el cambio deseado, el sistema no absorbe ni entrega trabajo útil y debe estar, desde luego, en su estado de equilibrio. La condición anterior se puede usar como un criterio general de equilibrio para cualquier sistema con respecto a un proceso determinado. Esto quiere decir que el sistema está en equilibrio con respecto al cambio previsto siempre que:

$$dW' = -(dE + PdV - TdS) = 0 \quad (I.12)$$

Además, si el proceso reversible se lleva a presión y temperatura constantes, entonces:

$$TdS = d(TS) \text{ y } PdV = d(PV) \quad (I.13)$$

de tal forma que, para este caso especial, la ec. (I.11) se convierte en:

$$dW' = -d(E + PV - TS) \quad (I.14)$$

debido a que esta combinación, i.e.  $(E + PV + TS)$ , se presenta a menudo en termodinámica, se ha considerado conveniente definirla como otra variable:

$$F = E + PV - TS \quad (I.15)$$

F : Energía libre del sistema.

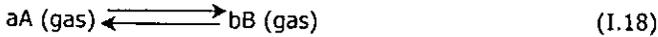
La ecuación (I.14) quedará entonces como:

$$dW' = -d(E + PV - TS) = -dF \quad (I.16)$$

La disminución de la energía libre en cualquier sistema representa, para un proceso que transcurre a presión y temperatura constantes, la energía DISPONIBLE para realizar trabajo útil. Para un proceso en estas condiciones se tiene, entonces, el importante criterio para la evaluación del equilibrio:

$$dW' = -dF = 0 \quad (I.17)$$

Considérese la siguiente reacción sencilla que se presenta a presión y temperatura constantes:



Entonces, para A y B que se hallan en un estado "s", se tiene:

$$\Delta F^s = bF_B^s - aF_A^s \quad (I.19)$$

De la misma forma, para A y B, en otro estado "e" se tiene:

$$\Delta F^e = bF_B^e - aF_A^e \quad (I.20)$$

Restando la ec. (I.20) de la ec. (I.19) resulta:

$$\Delta F^s - \Delta F^e = b(F^s - F^e)_B - a(F^s - F^e)_A \quad (I.21)$$

que representa la diferencia en el cambio de la energía libre para los dos conjuntos de condiciones.

Cuando se somete una sustancia a un proceso reversible que se realiza a presión y temperatura constantes, la ec. (I.9) se transforma en:

$$dE = TdS - PdV \quad (I.22)$$

si se combinan las ecs. (I.22) y (I.15), se obtiene la relación:

$$dF = VdP - SdT \quad (I.23)$$

Si, por otra parte, la sustancia es un gas ideal y el proceso transcurre a temperatura constante, entonces:

$$dF = VdP = \left( \frac{RT}{P} \right) dP = RTd(\ln P) \quad (I.24)$$

Cuando se integra la ec. (I.24) entre los estados "e" y "s", se tiene:

$$F^s - F^e = RT \ln \left( \frac{P^s}{P^e} \right) \quad (I.25)$$

Sustituyendo la ec. (I.25) en la ec. (I.21) produce:

$$\Delta F^s - \Delta F^e = bRT \ln \left( \frac{P^s}{P^e} \right)_B - aRT \ln \left( \frac{P^s}{P^e} \right)_A \quad (I.26)$$

$$= RT \ln \left( \frac{P_B^b}{P_A^a} \right)^s - RT \ln \left( \frac{P_B^b}{P_A^a} \right)^e \quad (I.27)$$

siendo:

$$Q = \frac{P_B^b}{P_A^a}, \quad (I.28)$$

el "cociente propio de las presiones", en la ec. (I.27) se puede escribir como:

$$\Delta F^s - \Delta F^e = RT \ln Q^s - RT \ln Q^e \quad (I.29)$$

Si se considera el estado "s" como el estado normal, con:

$$P_A = P_B = 1 \quad (I.30)$$

entonces:

$$RT \ln Q^s = 0 \quad (I.31)$$

siguiendo las reglas usuales de nomenclatura para designar los estados normales o de referencia, se escribirá:

$$\Delta F^s = \Delta F^0 \quad (I.32)$$

De la misma forma, el estado "e" se identifica como el estado de equilibrio. En este caso los cocientes propios de presión serán la CONSTANTE DE EQUILIBRIO y el cambio de energía libre será cero, de esta forma se puede escribir:

$$Q^e = K \quad (I.33)$$

y

$$\Delta F^e = 0 \quad (I.34)$$

Haciendo las sustituciones adecuadas, la ec. (I.29) quedará como:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K \quad (I.35)$$

que es la conocida ecuación que relaciona la constante de equilibrio con el cambio normal de energía libre. De las definiciones de F y H, se puede escribir para cualquier reacción:

$$\Delta F = \Delta(E + PV - TS) = \Delta(H - TS) \quad (I.36)$$

Si la reacción se realiza a temperatura constante, entonces:

$$\Delta F = \Delta H - TS \quad (I.37)$$

Cuando los reactivos y productos se hallan en sus estados normales:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (I.38)$$

La ec. (I.38), también se puede escribir como

$$K = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \quad (I.39)$$

Para un proceso en que se tiene un número y tipo de átomos establecido, la ec. (I.39) muestra que los átomos que participan tenderán hacia las configuraciones moleculares que tengan la entropía más grande, i.e., el mayor número posible de estados y, al mismo tiempo, hacia las configuraciones moleculares que tengan la energía mínima, esto quiere decir, que se favorece la formación de moléculas en las cuales las energías de unión entre los átomos sea la mayor.

En la reacción necesaria para la producción de una sustancia dada, es muy importante conocer la constante de equilibrio. Para la mayoría de las reacciones en que toman parte los hidrocarburos, no es posible la determinación directa de la constante de equilibrio y es necesario calcularla por medio de los cambios de entropía y entalpía que ocurren durante el proceso.

Los valores del cambio de entropía,  $\Delta S^0$ , en general, se pueden obtener de los valores de las entropías de los reactivos y los productos determinados de cada caso por medio de:

- a) La aplicación del Principio de Nernst para medir los calores de transición, de fusión y vaporización y los calores específicos a muy bajas temperaturas.
- b) Los cálculos de mecánica estadística empleando datos espectroscópicos y moleculares.

Los valores del cambio de la entalpía,  $\Delta H^0$ , se pueden obtener, generalmente, por mediciones calorimétricas de las reacciones en condiciones apropiadas.

## I.2 ENTROPIAS.

### I.2.1 CALCULO DE LA ENTROPIA POR MEDIO DEL PRINCIPIO DE NERNST.

Para el cálculo de la entropía por medio del la Principio de Nernst, se necesita la ecuación proporcionada por la Segunda Ley, es decir:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.40)$$

que al ser integrada produce la relación:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{dQ}{T} \quad (1.41)$$

$S_0$  : Entropía de la sustancia en el cero absoluto. En la realidad, las mediciones nunca se pueden llevar hasta el cero absoluto y el investigador comienza a la temperatura  $T_*$ , con valores de la integral por debajo de  $T_*$  obtenidos de la extrapolación.

Agregando este hecho a la ec. (I.41), se puede escribir:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{dQ}{T} + \int_0^{T_*} \frac{dQ}{T} \quad (1.42)$$

El último término de la ec. (I.42) se deriva por completo de las observaciones experimentales de la capacidad térmica y los calores de transición, fusión y vaporización; el valor del segundo término de la ec. (I.42) se obtiene extrapolando, desde  $T_*$  hasta el cero absoluto, los valores de la capacidad térmica hechos por arriba de  $T_*$ , con ayuda de alguna ecuación teórica, generalmente la ecuación de DEBYE para el calor específico de los sólidos. La extrapolación desde  $T_*$  hasta 0 K tiene en cuenta la entropía asociada a la energía térmica de la sustancia a  $T_*$ , la temperatura de medición más baja posible. El término  $S_0$  representa, por lo tanto, la entropía de la sustancia en el cero absoluto calculada por sus condiciones cuánticas a la temperatura  $T_*$ .

Una definición sencilla del Principio de Nernst es la siguiente [1], [2]:

"Si a la temperatura más baja de medición,  $T_*$ , la sustancia se encuentra en un estado cuántico puro (excepto por la energía térmica expresada por la extrapolación desde  $T_*$  hasta 0 K), entonces  $S_0$  se puede hacer igual a Cero".

Cuando se cumple esta condición, la ec. (I.42) se convierte en:

$$S_T = \int_0^{T^*} \frac{dQ}{T} + \int_{T^*}^T \frac{dQ}{T} \quad (I.43)$$

y la entropía a la temperatura T, viene determinada por observaciones calorimétricas. Es claro que T\* se debe hacer tan baja como sea posible para que al extrapolar se reduzca el error al mínimo. Para la mayoría de los hidrocarburos, T\* se puede obtener a las temperaturas del hidrógeno líquido, i.e., de 10 a 20 K.

Para una sustancia que se comporta de acuerdo con el Principio de Nernst, es decir un gas a la temperatura T y que tiene dos formas cristalinas estables, la entropía del gas a la temperatura T, se puede establecer como:

$$S_T(g) = \int_0^{T^*} \frac{dQ}{T} + \int_{T^*}^{T_{tr}} C_p(C, II) d \ln T + \left( \frac{\Delta H}{T} \right)_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C_p(C, I) d \ln T + \frac{\Delta H}{T} + \int_{T_f}^{T_v} C_p(l) d \ln T + \left( \frac{\Delta H}{T} \right)_v + \int_{T_v}^T C_p(g) d \ln T \quad (I.44)$$

Los términos del lado derecho de la ec. (I.44) representan, respectivamente, la entropía extrapolada desde 0 a T\*, el incremento entropía de la forma cristalina II desde T\* a la temperatura de transición de la forma cristalina II a la forma cristalina I, el incremento de entropía de la forma cristalina I de la temperatura de transición a la temperatura de fusión, a la temperatura de vaporización, la entropía de vaporización y el incremento de entropía del gas desde la temperatura de vaporización a la temperatura dada T.

### I.3 CALORES DE FORMACION

#### SERIES HOMOLOGAS

Para cualquier serie de moléculas homólogas, [Y—R], que se forman con un grupo "Y" atado al final de un radical ALQUILO normal "R", el CALOR DE FORMACION de la molécula en el estado gaseoso a una temperatura dada, partiendo de sus ESTADOS NORMALES, se puede representar por una relación como:

$$\Delta H_f = A + B_n + \Delta \quad (I.45)$$

A : Constante para la serie homóloga caracterizada por el grupo "Y".

B : Constante para todas las series independientemente del grupo "Y".

n : Número de átomos de Carbono en el radical alquilo.

Δ : Término por desviación que decrece de manera significativa del primer término, al segundo, tercero y al cuarto y es casi cero a partir del quinto.

Cuando se ha determinado con exactitud el término "B" a partir de un número suficiente de compuestos de una serie, se puede usar para otras series. Por lo tanto la evaluación de los calores de formación de todos los miembros de CUALQUIER serie homóloga requerirá de la medición de los primeros tres o cuatro miembros de la serie [3].

## OLEFINAS

En el caso de los isómeros de mono-olefinas, parece que, con relación al contenido de energía, el incremento en la estabilidad de la molécula se obtiene por:

- Colocando la doble ligadura en el centro de la cadena más larga
- Teniendo la mayor cantidad de radicales alquilo agregados a los átomos de Carbono con la doble ligadura y
- Haciendo más compacta la molécula, i.e. , aumentando las ramas en las cadenas laterales, procurando no introducir inestabilidad por la proximidad entre átomos de hidrógeno.

## I.4 ENERGÍAS LIBRES DE FORMACION

### EMPLEO DE LA FUNCION ENERGIA LIBRE

La FUNCION ENERGIA LIBRE:  $[(F - E_0)/T]$ , es la propiedad termodinámica más fácil de calcular por medio de la mecánica estadística, pues tiene solamente una función de partición. Para un gas en su estado normal, se tiene:

$$\frac{F^0 - E_0^0}{T} = \frac{F^0 - H_0^0}{T} = R(1 - \ln \sum \Delta_i) \quad (I.46)$$

Además, para una reacción particular, se puede calcular  $(F^0 - E_0)/T$  como la suma de los valores de la Energía Libre de los reactivos:

$$\Delta \left( \frac{F^0 - H_0^0}{T} \right) = \sum_{\text{PRODUCTOS}} \left( \frac{F^0 - H_0^0}{T} \right) - \sum_{\text{REACTIVOS}} \left( \frac{F^0 - H_0^0}{T} \right) \quad (I.47)$$

Adicionalmente, se puede ver que:

$$\Delta \left( \frac{F^0 - H_0^0}{T} \right) = \frac{\Delta F^0}{T} - \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (I.48)$$

Combinando las ecs. (I.38) y (I.49) se tiene:

$$\frac{\Delta F^0}{T} = -R \ln K = \frac{\Delta H_0^0}{T} + \Delta \left( \frac{F^0 - H_0^0}{T} \right) \quad (I.49)$$

El valor de  $(H_0^0 / T)$  para cualquier reacción se obtiene del valor de  $H^0$  para 298.15 K (25° C), corregido a 0 K (-273.15° C), usando los valores del contenido de calor a 298.15 K (25° C) corregidos a 0 K (-273.15° C) para todas las moléculas que son parte de la reacción.

$$\Delta H_0^0 = H_{298.15}^0 - \Delta(H_{298.15}^0 - H_0^0) \quad (I.50)$$

donde, como de costumbre,

$$\Delta(H_{298.15}^0 - H_0^0) = \sum_{\text{PRODUCTOS}} (H_{298.15}^0 - H_0^0) - \sum_{\text{REACTIVOS}} (H_{298.15}^0 - H_0^0) \quad (I.51)$$

## I.5 CONCLUSION

Las moléculas de hidrocarburos más sencillas han tomado gran importancia en las industrias química y petrolera. Se ha encontrado que:

- a) Las moléculas de hidrocarburos tienen propiedades significativamente diferentes, aún entre isómeros.
- b) Estas diferencias en las propiedades hacen que algunas moléculas sirvan de manera importante para algunas aplicaciones particulares, en tanto que otros isómeros son prácticamente inútiles para fines prácticos.
- c) Se pueden separar y purificar una gran cantidad de hidrocarburos constituyentes del petróleo por medio de procesos y operaciones unitarios de gran eficiencia, i.e., destilación, extracción, absorción, adsorción, cristalización, etc., en general presentes en las gasolinas, naftas y kerosinas.
- d) Con los catalizadores apropiados, estos hidrocarburos, incluyendo las parafinas que con anterioridad se consideraron como extraordinariamente inertes a la temperatura atmosférica, se pueden hacer participar, aún a la temperatura atmosférica y menores, como ocurre en algunos procesos de polimerización, copolimerización (hule butilo), alquilación, isomerización, hidrogenación, hidratación, oxidación, cracking, etc.

Con el objeto de que los procesos anteriores se puedan realizar bajo condiciones de máxima economía, productividad y SEGURIDAD y para que la investigación no sea muy costosa para reacciones y procesos nuevos, es necesario contar con valores confiables de las constantes termodinámicas importantes de los reactivos y productos. El gran problema que se presenta al investigador y al técnico que trabajan de una u otra manera con las propiedades termodinámicas de los hidrocarburos es

- a) Promover la adquisición de mejores datos experimentales con mayor confiabilidad [2],[5],[8] y
- b) Desarrollar métodos que permitan el empleo de los datos obtenidos, en aplicaciones técnicas útiles.

## BIBLIOGRAFIA

1. LEWIS, G. N. and RANDALL, H. "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" McGraw-Hill Book Co. 1961.
2. JEANS, J. "Dynamical Theory of Gases" Macmillan Co. 1962.
3. RICE, F. O. and RICE, K. K. "The Aliphatic Free Radicals" Johns Hopkins Press, 1935.
4. MINKOFF, G.J. and TIPPER, C.F.H. "Chemistry of Combustion Reactions" Butterworths. 1962.
5. MEUNIER, J. "Gazeification et Oxydation des Combustibles" Masson et Cie. 1958.
6. LEWIS, B. and VON ELBE, G. "Combustion, Flames and Explosion of Gases" Academic Press, Inc. 1967.
7. GLASSTONE, S. "Termodinámica para Químicos" Aguilar, S.A. 1955.
8. BOURION, F. "Thermochimie" Gaston Doin, Editeur. 1944.
9. LOEB, L.B. "The Kinetic Theory of Gases" Dover Publications Inc. 1961.

# II

## CARACTERÍSTICAS DE INFLAMABILIDAD DE GASES Y VAPORES.

### INTRODUCCION

a) Impedir los desastres que causan los incendios y las explosiones, requiere de un conocimiento previo de las características de inflamabilidad del material en cuestión:

- Límites Inferior y Superior de Inflamabilidad
- Velocidades de Reacción

La información que se encuentra en los manuales y revistas técnicas especializadas, en general se reporta para unas condiciones específicas de temperatura y presión diferentes a las que tendrán en la operación de una planta en la práctica, v. gr., la cantidad de aire necesaria para disminuir la concentración de vapor combustible a un límite seguro, en un proceso que trabaja, por ejemplo, a 150° C y 4.5 kg/cm<sup>2</sup> M., debe calcularse de acuerdo con la inflamabilidad del material precisamente a esa presión y temperatura. Como sucede con frecuencia, los datos se encuentran en otras condiciones; sin embargo se dispone de algunas técnicas y metodologías que permiten hacer una estimación adecuada de los riesgos que se presentan en el proceso. La información desarrollada puede servir como base para el diseño y selección del equipo de seguridad para protección del personal, las instalaciones y el ambiente.

b) El término COMBUSTION se da a un número muy grande de procesos naturales o no, tan variados como el incendio en un bosque, en una fábrica, la flama de una vela, la explosión de una nube de gas o la detonación de una carga de explosivo sólido; nos enfrentamos pues, a una gran cantidad de fenómenos con una naturaleza muy diversa. Se puede observar, sin embargo, que la mayoría de las

combustiones son en última instancia reacciones exotérmicas en FASE GASEOSA. Si al principio del proceso el material se encuentra en estado líquido o sólido, la combustión comienza con la vaporización del producto, seguida de una reacción en fase gaseosa que genera energía. Existen, sin embargo, excepciones importantes a esa regla, por ejemplo, las combustiones del coque o diamante que se realizan en fase sólida.

- c) FUEGO es la evidencia física de la oxidación de un comburente, generalmente el oxígeno, por una estructura molecular o elemento químico causada por el estímulo de la energía aplicada (en la inmensa mayoría de los casos es el calor), o por algún efecto catalítico que conduce a la separación o desintegración de la molécula o átomo en sus componentes, con emisión de energía en forma de calor y otras formas de energía radiante (u ondas electromagnéticas), que pasan al ambiente a la velocidad de la luz.
- d) INCENDIO es el efecto en gran escala de la acción de agentes comburentes (Fuego), considerándose que se tiene el suficiente material para que la reacción sea sustentada por un largo periodo de tiempo.
- e) LIQUIDO INFLAMABLE es un líquido cuya temperatura de inflamación es menor a 60° C y presenta una presión de vapor no mayor de 2.81 kg/cm<sup>2</sup> a 37.8° C.
- f) LIQUIDO COMBUSTIBLE es un líquido cuya temperatura de inflamación es menor, igual o superior a 60° C y se pueden clasificar como sigue:

CLASE I: Con temperaturas de inflamación (T<sub>i</sub>) menores a 22.8° C que, a su vez se pueden subdividir en:

CLASE I A: Con temperaturas de inflamación menores a 22.8° C y temperaturas de ebullición menores a 37.8 ° C.

CLASE I B: Con temperaturas de inflamación menores a 22.8° C y temperaturas de ebullición superiores a 37.8 ° C.

CLASE I C: Líquidos con temperaturas de inflamación iguales o mayores de 22.8° C y temperaturas menores de 37.8° C.

CLASE II: Comprende líquidos con temperaturas de inflamación entre 37.8° C y 60° C.

CLASE III: Son líquidos cuyas temperaturas de inflamación están por encima de 60° C y se subdividen en:

CLASE III A: Líquidos cuyas temperaturas de inflamación son mayores a 60° C e inferiores a 93.4° C.

CLASE III B: Líquidos cuyas temperaturas de inflamación son superiores a 93.4° C.

- g) TEMPERATURA DE INFLAMACION (FLASH POINT) es la temperatura mínima a la que un líquido emite vapor en cantidad suficiente para formar una mezcla con el aire capaz de experimentar ignición cuando se aproxima una flama u otra fuente de ignición. Se entiende claramente, que la mezcla debe estar comprendida entre los Límites Inferior y Superior de Explosividad.
- h) TEMPERATURA DE IGNICION (FIRE POINT) es la temperatura más baja a la que un líquido, colocado en un recipiente abierto, desprende vapor en una cantidad tal que puede sostener la combustión continua. Esta temperatura es, generalmente, unos cuantos grados mayor a la temperatura de inflamación.
- i) LIMITES DE INFLAMABILIDAD (IGNICION O EXPLOSIVIDAD)
- j) VAPORES son la fase gaseosa de una sustancia, cuya formación puede deberse a la disminución de la presión local o el aumento de la temperatura, causante de un incremento de presión que llega a superar la presión del medio.
- k) TEMPERATURA DE AUTOIGNICION es la temperatura a la que se debe calentar una mezcla combustible/comburente para que se inflame espontáneamente.

## II.1 LIMITES DE INFLAMABILIDAD

Una mezcla combustible/aire puede arder dentro de una gama amplia de concentraciones, cuando se someten a temperaturas suficientemente elevadas o se expone a una superficie catalítica a temperatura ambiente. Empero, las mezclas homogéneas combustible/aire son INFLAMABLES, esto es, pueden propagar flama libremente dentro de límites determinados de composición. Tómese el siguiente caso, el metano en cantidades pequeñas mezclado con aire y en contacto con una superficie caliente se oxida con facilidad, pero la flama se propagará únicamente desde la fuente de ignición, a la temperatura y presión atmosféricas cuando la mezcla contenga por lo menos 5% y no más de 15% v/v. La mezcla más diluida se conoce como LIMITE INFERIOR DE EXPLOSIVIDAD (O INFLAMABILIDAD) "LIE", en tanto que la mezcla concentrada es el LIMITE SUPERIOR DE EXPLOSIVIDAD (O INFLAMABILIDAD) "LSE".

En la práctica, los límites de Inflamabilidad de un sistema combustible/aire, son afectados por la temperatura, la presión, dirección de propagación de la flama, campo gravitacional y ambiente de trabajo. Los límites se obtienen experimentalmente, determinando las composiciones extremas entre mezclas inflamables y no inflamables [9], en otras palabras:

$$LIE = 0.5 (C_{MN} + C_{II}) \quad (II.1)$$

$$LSE = 0.5 (C_{MI} + C_{IN}) \quad (II.2)$$

LIE; LSE : LIMITES SUPERIOR E INFERIOR DE EXPLOSIVIDAD A LA PRESION Y TEMPERATURA ESPECIFICAS.

$C_{MN}$ ;  $C_{IN}$  : Son la concentración mayor e inferior de Combustible/Comburente No inflamables.

$C_{MI}$ ;  $C_{II}$  : Concentración Combustible/Comburente que SON inflamables.

La velocidad con que se propaga una flama a través de una mezcla inflamable depende de factores como temperatura, presión y composición de la mezcla. Existe un mínimo y un máximo en los límites de inflamabilidad cercanos a la mezcla estequiométrica.

Los aparatos para la determinación de los límites de inflamabilidad se han normalizado, originalmente fueron diseñados para operar a presión y temperatura ambiente, posteriormente se modificaron para hacer determinaciones a presiones reducidas. En el límite de la composición, las mezclas son básicamente independientes de la capacidad de la fuente de energía e indican la capacidad de la flama para propagarse más allá de la fuente de ignición y se pueden definir como los límites de inflamabilidad.

Se necesitan chispas de mayor energía para establecer los límites de IGNICION. Se puede considerar que cuando la capacidad de la fuente de energía es suficiente, las mezclas que se encuentran justo en la vecindad de los límites de

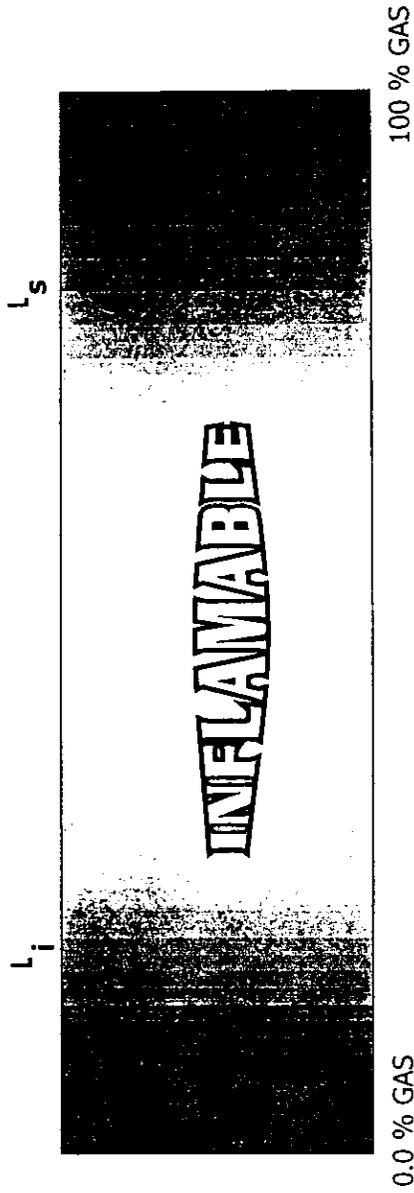


Fig. II.1. Límites de Inflamabilidad

inflamabilidad, pueden encenderse y formar casquetes de flamas, que solamente se propagan a distancias muy cortas, desde la fuente de ignición a través de una mezcla uniforme.

Para entender mejor este fenómeno, obsérvese la Fig. II.2, en donde conforme se aumenta la temperatura, el límite inferior disminuye y el superior aumenta, por tanto, si existe una elevación de la temperatura del vapor, aun las mezclas no inflamables pueden propagar la flama a distancias pequeñas desde la fuente. Esto es, si se eleva la temperatura lo suficiente de una mezcla no inflamable, se puede convertir en inflamable, por ejemplo, el punto "A" al calentarse la mezcla, pasa al punto "B" que, como se observa, está claramente dentro de la zona de inflamabilidad. Las mezclas inflamables pueden quedar comprendidas en alguna de las tres zonas siguientes:

1. A la izquierda de la curva de mezclas saturadas vapor/aire, zona marcada como "NEBLINA", ya que son mezclas constituidas por gotitas muy pequeñas suspendidas en la fase gaseosa.
2. Colinda con la curva de mezclas saturadas.
3. Colinda con la zona derecha de la curva.

En la práctica surgen complicaciones cuando la propagación de la flama y los límites de explosividad se determinan en tubos pequeños debido al calor que se transfiere a las paredes del tubo, desde el frente de las llamas, por radiación, conducción y convección, la flama puede enfriarse al contacto con las paredes que la rodean. De acuerdo con lo anterior, las determinaciones deben realizarse en aparatos diseñados de tal manera que se minimice el efecto refrigerante de las paredes. Un tubo vertical con diámetro interior de 50 mm, es adecuado para la obtención de los límites de mezclas de hidrocarburos a la temperatura y presión del ambiente; pero no lo es para la obtención de los límites de compuestos halogenados y otros compuestos no parafínicos o a bajas presiones y/o temperaturas. Si se consideran las dificultades que se presentan para diseñar un aparato adecuado, no debe sorprender que los datos que aparecen en la literatura técnica sobre los límites de explosividad, presenten diferencias, que en algunos casos, son sustanciales.

Después de un meticuloso estudio [10], se ha deducido que aún cuando existen los límites fundamentales, no hay evidencia experimental de que se hayan medido con precisión. En una publicación más reciente [15] se llegó a la misma conclusión, de acuerdo con estos resultados, los límites de explosividad obtenidos en un aparato de dimensiones apropiadas y una fuente de energía no deben considerarse como absolutos, hasta que la existencia de los límites se haya corroborado. Sin embargo y hasta que se hayan determinado experimentalmente, conforme a condiciones semejantes a las de operación, se podrán usar en el diseño y cálculo de instalaciones que presenten riesgos de explosión y/o incendio.

En la industria son más importantes las mezclas inflamables de vapores/gases heterogéneos en una fase (gas) o fases múltiples (gas/líquido/sólido), que las

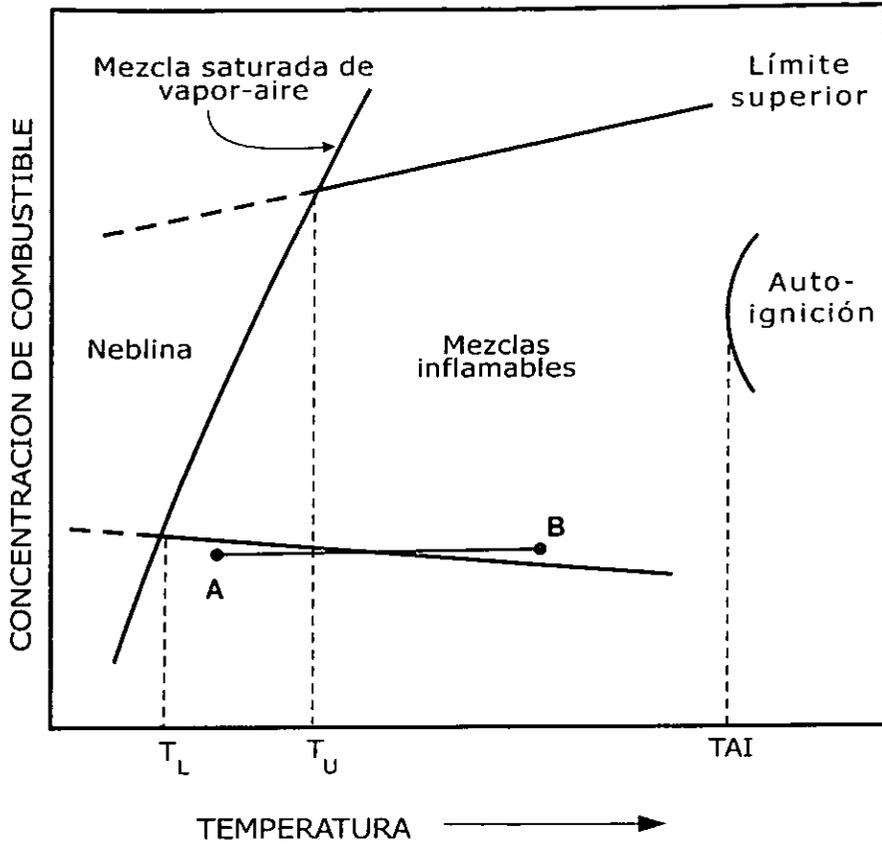


Fig. II.2. Efecto de la temperatura en los límites de inflamabilidad de un vapor combustible y aire, a una presión inicial constante [16].

mezclas homogéneas en fase gaseosa. Por desgracia, el conocimiento de este tipo de mezclas está muy limitado; sin embargo, es importante reconocer que las mezclas heterogéneas pueden arder en concentraciones que normalmente no son inflamables en mezclas homogéneas, v. gr., un litro de CH<sub>4</sub> puede formar en el aire una mezcla explosiva de aproximadamente 100 litros (Véase la Fig. II.3), aún cuando la misma mezcla no sería inflamable (1% v/v) si estuviera bien mezclada y a la temperatura ambiente. Este es un concepto importante, ya que la estratificación puede ocurrir con cualquier gas o vapor combustible, tanto en mezclas estacionarias como en mezclas en movimiento.

En los casos de neblinas, rocíos y espumas (mezclas heterogéneas), la propagación de la flama se presenta cuando se tienen concentraciones "promedio" aún por debajo del LIE. Aquí el término "promedio" no tiene un significado preciso al definir la composición de una mezcla en un sistema heterogéneo.

## II.2 LIMITES DE EXPLOSIVIDAD DE MEZCLAS

Para calcular los límites de mezclas de gases y/o vapores Le Chatelier propuso una ecuación [12] que se puede generalizar como:

$$\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} + \frac{n_3}{N_3} + \dots = 1 \quad (\text{II.3})$$

N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, ... (LIE)<sub>i</sub> de cada gas (o vapor)  
 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, ... Porcentaje de cada gas en la mezcla

Esta ecuación es una manera de decir que las mezclas de (LIE)<sub>i</sub> son a su vez, mezclas de (LIE)<sub>i</sub>. Para los cálculos es más útil emplear la ecuación.

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2} + \frac{p_3}{N_3} + \dots} \quad (\text{II.4})$$

L: (LIE)<sub>i</sub> de la mezcla  
 p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub>, ... porcentaje de cada gas (o vapor) en la mezcla exenta de aire (y/o gases inertes).

Ejemplo: El (LIE) en aire de un gas natural que tiene la siguiente composición:

CH<sub>4</sub> 80% (N 5.3%)                      C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 15% (N 3.22%)  
 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 4% (N 2.37%) y                    C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 1% (N 1.86%) es el siguiente:

$$L = \frac{100}{\frac{80}{5.3} + \frac{1.50}{3.22} + \frac{4.0}{2.37} + \frac{1.0}{1.86}} = 4.55$$

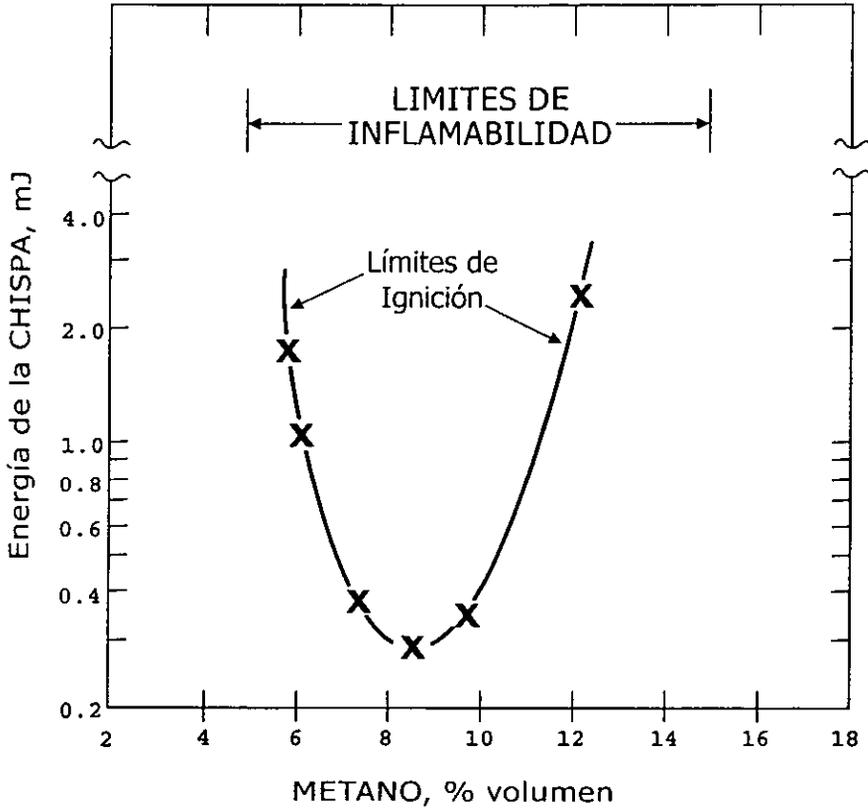


Fig. II.3. Curva de ignición y límites de inflamabilidad para mezclas de metano-aire a presión atmosférica y a 26° C [16].

Este resultado se aproxima al obtenido experimentalmente. La ec. (II.4) se usa para calcular el (LSE) de una mezcla, empleando los valores de los (LSE)<sub>i</sub> y los porcentajes de cada componente.

La exactitud de la ecuación de Le Chatelier se ha comprobado en mezclas de AIRE con gas de hulla, gas natural y gas de agua. En otros sistemas los resultados no son muy buenos, v.gr. mezclas de H<sub>2</sub>/acetileno, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S; H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> y mezclas que contienen CS<sub>2</sub>.

### II.3 EFECTOS DE LOS GASES INERTES SOBRE LOS LIMITES

De igual manera que los Límites de Explosividad de un gas (o vapor) combustible se aproximan más en el aire que en el oxígeno puro, son más estrechos en mezclas de aire con diluyentes no combustibles, como  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  etc. que en aire.

La ecuación de Le Chatelier se puede emplear para el cálculo de los Límites de mezclas combustibles en otros tipos de atmósferas diferentes al aire, teniendo presente las limitaciones señaladas líneas arriba. Por consiguiente, es posible calcular los límites de mezclas combustibles en atmósferas con contenidos mayores de  $N_2$ ,  $CO_2$ , He, Ar y  $H_2O$  a los de la atmósfera. Se han hecho cálculos para una gran variedad de mezclas industriales [8], [11] como gases de alto horno, escapes de automóviles, grisú, tratamientos térmicos, etc. Los resultados concuerdan con los datos de experiencia.

Una forma de evitar el riesgo de EXPLOSION/FUEGO en los procesos industriales ejecutados a temperaturas bajas, es manteniendo el porcentaje de  $O_2$  en un sistema cerrado por debajo de un límite de seguridad a temperaturas elevadas, sin duda el porcentaje será inferior; sin embargo, se tienen pocos datos para diferentes mezclas empleadas en la industria [1]. Si se va a abrir un sistema cerrado, o se va a apagar con aire, la posibilidad de que se forme, aunque sea temporalmente, una mezcla explosiva y proceder a purgar con un gas inerte o bien, a ventilar el local o equipo [2].

### II.4 LIMITES DE EXPLOSIVIDAD CON RELACION A LA TEMPERATURA.

La Temperatura de Inflamabilidad de los líquidos combustibles son datos técnicos muy útiles que guardan una relación estrecha con el Límite Inferior de Explosividad (LIE). Existen varios métodos para determinar la temperatura de inflamación de un material combustible.

### II.5 TEMPERATURA DE IGNICION

En un tiempo se pensó que la Temperatura de Ignición de un material combustible fuese una constante característica de la sustancia de forma análoga a las Temperaturas de Fusión o de Ebullición, cosa que no se ha visto en la realidad. La temperatura a la que es necesario calentar una mezcla de material combustible y aire para que se inflame espontáneamente, es función no sólo de la velocidad de reacción, sino también de la presión, volumen, tiempo, la relación estequiométrica entre el combustible y el comburente, la acción catalítica de las paredes del recipiente y otros parámetros de menor significación. Acaso sea posible determinar la temperatura mínima a que se efectúa una reacción exotérmica en una mezcla de composición conocida, encerrada en un vaso exento de efectos catalíticos y llegar a

la conclusión de que estando aislada térmicamente la mezcla se calentaría poco a poco desde la temperatura ambiente hasta su temperatura de ignición. Sin embargo, un experimento de este tipo no conduciría a ningún resultado práctico, por lo que se ha decidido determinar las temperaturas a que se efectúa la inflamación en condiciones bien definidas [4].

## II.6 IGNICION

Varios autores han estudiado los procesos relacionados con la ignición provocada con chispas y la ignición espontánea. En general, se puede considerar que muchas mezclas inflamables pueden encenderse por medio de chispas con un contenido de energía relativamente pequeño (i.e. 1.0 a 100 mJ), pero con una intensidad muy grande (mayor a 1 MW/cm<sup>3</sup>). Sin embargo, cuando la fuente de energía es difusa, tal como se presenta en la descarga de una placa, la energía necesaria para la ignición puede ser extremadamente grande. Todavía queda mucho por estudiar en este campo, sobre todo en las variaciones que se presentan en las descargas eléctricas.

Cuando una mezcla inflamable se calienta a una temperatura elevada, se inicia una reacción que se desarrolla con suficiente rapidez como para encender la mezcla. El tiempo que transcurre entre el instante en que la temperatura de la mezcla se eleva y en el que aparece la flama, se le denomina "retardo de ignición" y corresponde al periodo de inducción en cinética química. El periodo de inducción, como es de esperarse, es menor a medida que la temperatura inicial de la mezcla es mayor. De acuerdo con la Teoría de Semenov [6] éstos valores se pueden relacionar por medio de la ecuación:

$$\log \tau = \frac{0.22E}{T} + B \quad (II.5)$$

$\tau$  : Retardo de la ignición, s

E : Energía de Activación de la reacción, cal/mol

T : Temperatura, K

B : Constante

En la literatura especializada [12], [13] se encuentran dos tipos de temperaturas de ignición, i.e., en la primera el efecto de la temperatura en el periodo de inducción es menor a 1.05 s. Esta información se puede aplicar a sistemas en los que el tiempo de contacto entre la superficie calentada y el flujo de la mezcla combustible es muy corto. La ec.(II.5) en estas circunstancias es de poca utilidad, ya que únicamente proporciona los periodos dentro de un intervalo de temperaturas en las que se produce la autoignición; si la temperatura se reduce suficientemente, la ignición no se produce. Desde el punto de vista de la seguridad, la Temperatura

Mínima de Ignición (TMI), se determina con un aparato calentado uniformemente y de tamaño suficiente para reducir los efectos refrigerantes de las paredes.

## II.7 FORMACION DE MEZCLAS EXPLOSIVAS

En la práctica, las mezclas heterogéneas se forman cuando se juntan dos o más gases o vapores. Considérese un mezclador simplificado como el mostrado en la Fig. II.4 que consta de dos cámaras 1 y 2 conteniendo los gases "A" y "B" respectivamente. La cámara 2 está separada de la 1 por una pared con un orificio "O". En el tiempo " $t_0$ ", se aplica una fuerza "F" al pistón 3 que empuja al gas "A" distribuyéndose uniformemente a través de la cámara 2 tan pronto pasa por el orificio "O". La Fig. II.5 es un diagrama de composición. El movimiento del pistón termina en el tiempo " $t_f$ ". En el intervalo  $\Delta t$  se puede tener una gran variedad de composiciones en la cámara 2. Esta situación se expresa por medio del diagrama de la Fig. II.6. El intervalo  $\Delta t$  durante el cual la mezcla de composición determinada en la cámara 2, es función de la velocidad con la que se agrega el gas "A", el tamaño relativo de las dos cámaras y la eficiencia del agitador.

En la práctica, las mezclas explosivas se pueden formar accidentalmente o por necesidades del proceso. En el primer caso, se recomienda reducir la concentración del combustible rápidamente agregando aire o gas inerte en cantidades suficientes para producir mezclas no explosivas.

Las mezclas explosivas se encuentran en muchos procesos químicos y operaciones físicas. Estas incluyen el venteo de tanques de almacenamiento que contienen gases o vapores combustibles, secado de productos orgánicos, recuperación de disolventes, etc. Cuando se presenta alguna estratificación, no es suficiente añadir el gas inerte a una velocidad tal que la mezcla entera se halla por debajo del "LIE" sino que deben tomarse algunas precauciones especiales para evitar la formación de mezclas explosivas. Cuando se manejan procesos intermitentes [5], deben considerarse las presiones parciales cercanas a las presiones parciales de vapor que puedan condensarse momentáneamente, al añadir otros materiales y las mezclas que estaban por encima del "LSE", se conviertan en EXPLOSIVAS. Se presenta un efecto similar cuando la mezcla se hace en recipientes más fríos que la mezcla, si parte de los vapores se condensan en la línea de muestra, entonces el análisis puede ser erróneo y aparecer como segura una mezcla que queda dentro de los límites de explosividad.

También se puede formar una mezcla explosiva a temperaturas más bajas que la temperatura de explosión de un material combustible, cuando parte del material se atomice en el aire o se forme una neblina o espuma.

Con partículas muy finas (menores a  $10 \mu$ ), la concentración del combustible en el "LIE" es la misma que se presenta en una mezcla uniforme vapor/aire. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de la gota, el "LIE" tiende a disminuir. Estudiando este problema [13] se ha encontrado que las gotas más grandes tienden

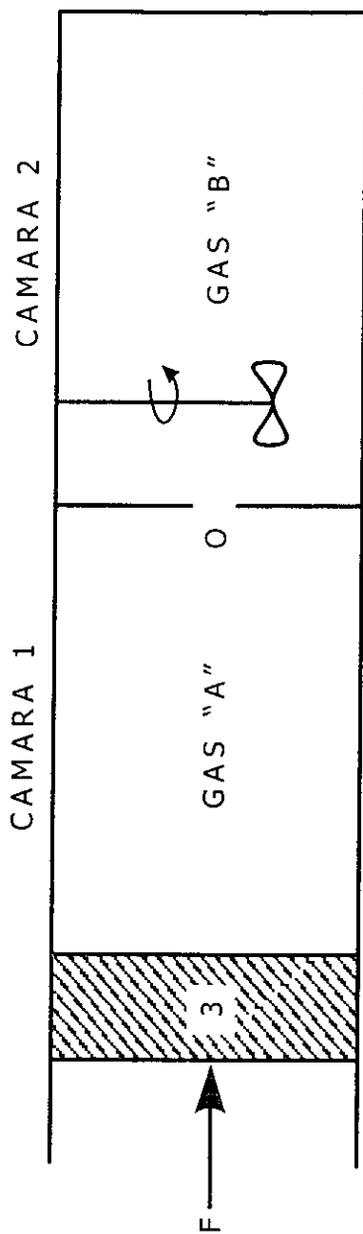


Fig. II.4. Esquema de una cámara para mezclado de gas [14].

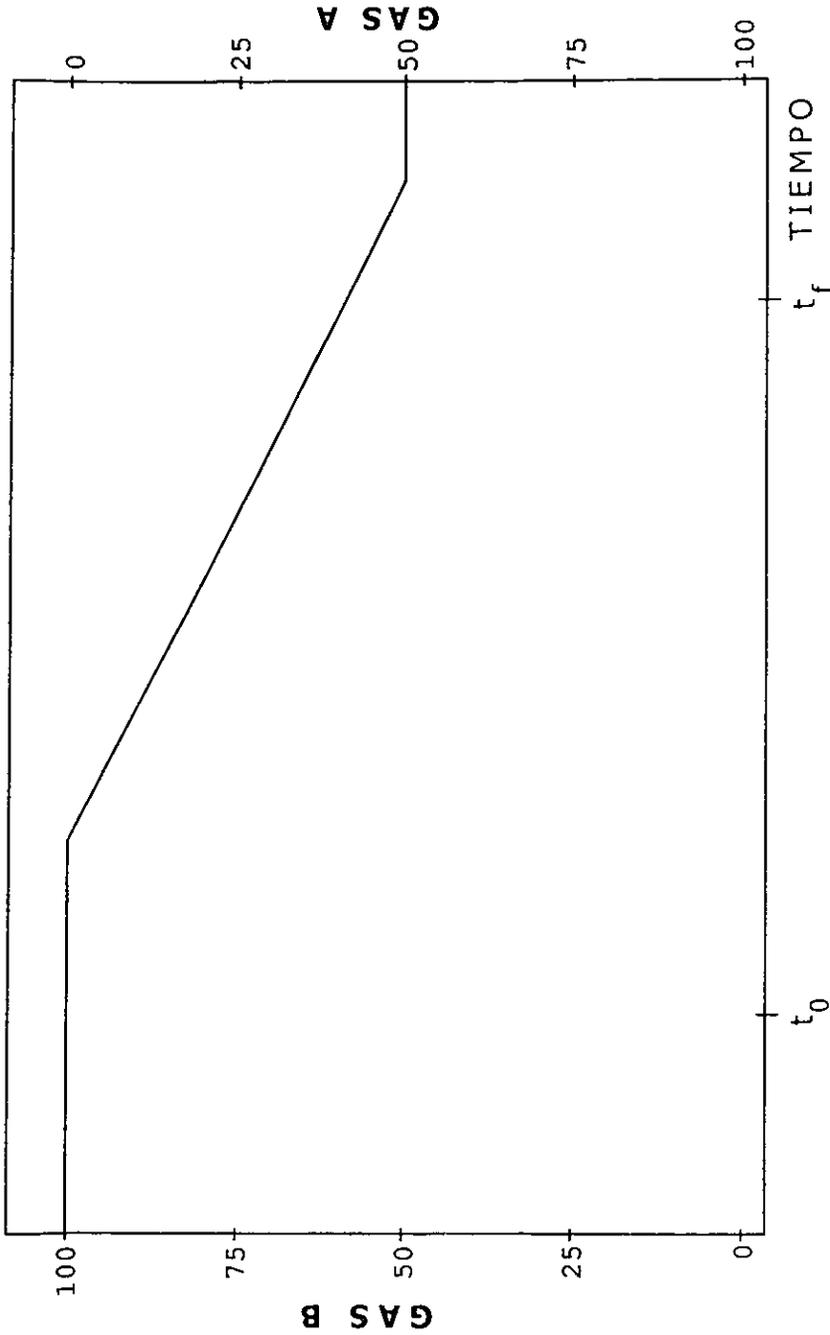


Fig. II.5. Composición del gas con mezclado instantáneo de los gases "A" y "B" [14].

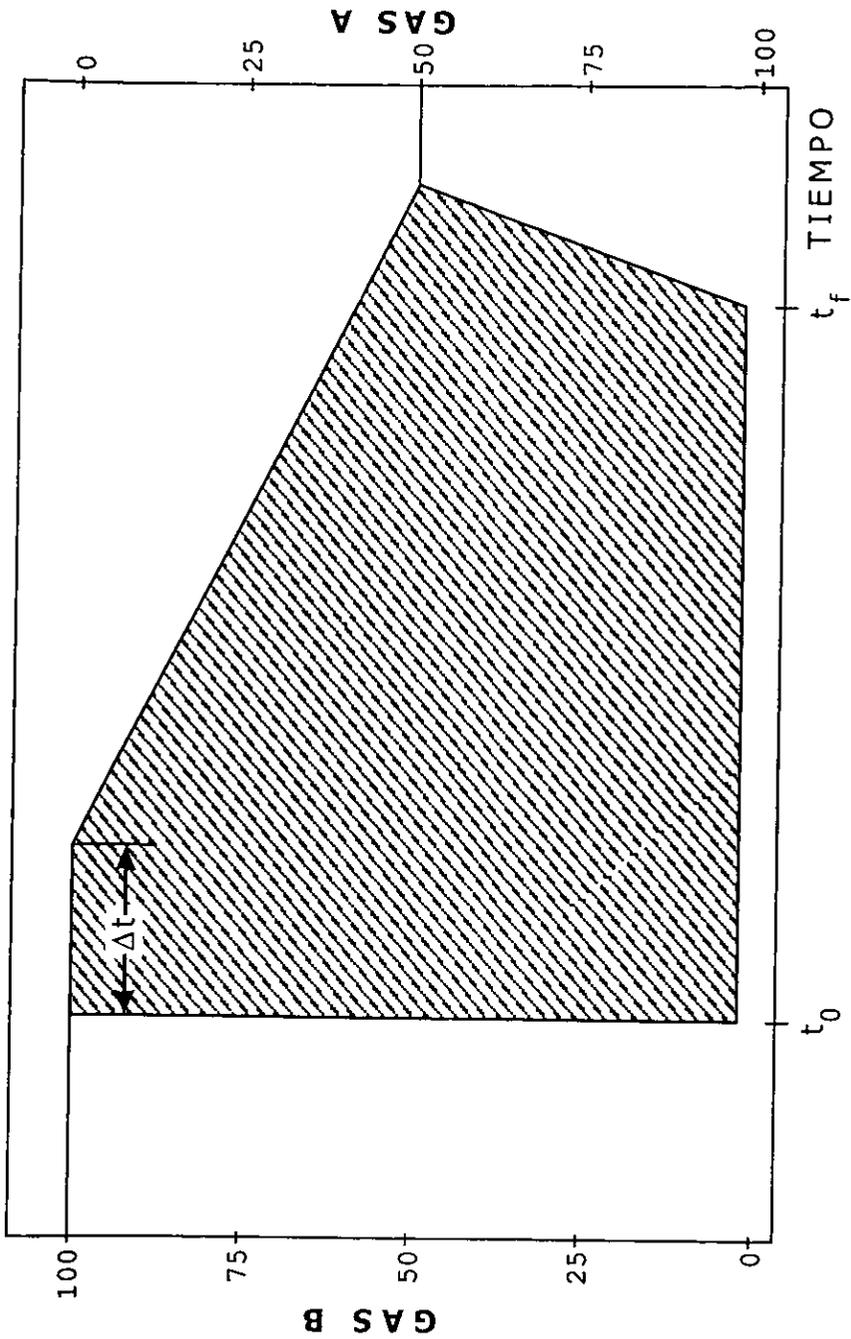


Fig. II.6. Composición del gas con mezclado retardado [14].

a caer en el frente de la flama y como resultado de la concentración en el frente de la flama, se aproxima al valor encontrado en el (LIE), para mezclas de gotas finas y vapores. En los rocíos, el movimiento de las gotas afecta la composición de la mezcla y por lo tanto, los límites de explosividad, dando por resultado un comportamiento muy complejo. Los efectos del tamaño de las gotas se pueden observar en la Fig. II.7.

Se han obtenido datos para vapores y neblinas de kerosina, tetralina, rocío de kerosina y la diamida de metileno [2].

Las flamas en las mezclas de vapor rocío/aire se pueden presentar cuando se desintegra la espuma formada por un líquido inflamable, así, cuando se inflaman las burbujas, facilitan la propagación de la flama. El incremento de la presión " $\Delta p$ " desarrollado en un recipiente cerrado, cuando se quema una capa de espuma de espesor " $h_e$ ", es proporcional a " $h_e$ " e inversamente proporcional a " $h_a$ ", o sea la altura del espacio vapor encima del líquido antes de la espuma [5], es decir:

$$\Delta p \propto \frac{h_e}{h_a} \quad (II.6)$$

Se han registrado presiones superiores a 2.0 kg/cm<sup>2</sup> en la combustión de espumas en recipientes pequeños cerrados. Se ha encontrado, también, que existe un riesgo adicional, en la producción de espumas con el aumento de aire enriquecido con O<sub>2</sub> al reducirse la presión, debido a que el O<sub>2</sub> es más soluble que el N<sub>2</sub> en la mayoría de los líquidos, así que la presencia de espumas en un líquido combustible representa un riesgo de explosión.

La espuma inflamable puede formarse a partir de un líquido no inflamable si es generada por una mezcla de vapor inflamable en lugar de aire, al estudiarse este problema [16], se encontró que la explosividad de las mezclas CH<sub>4</sub>/aire en espumas acuosas, son afectadas por la humedad de la espuma y por el tamaño de la burbuja.

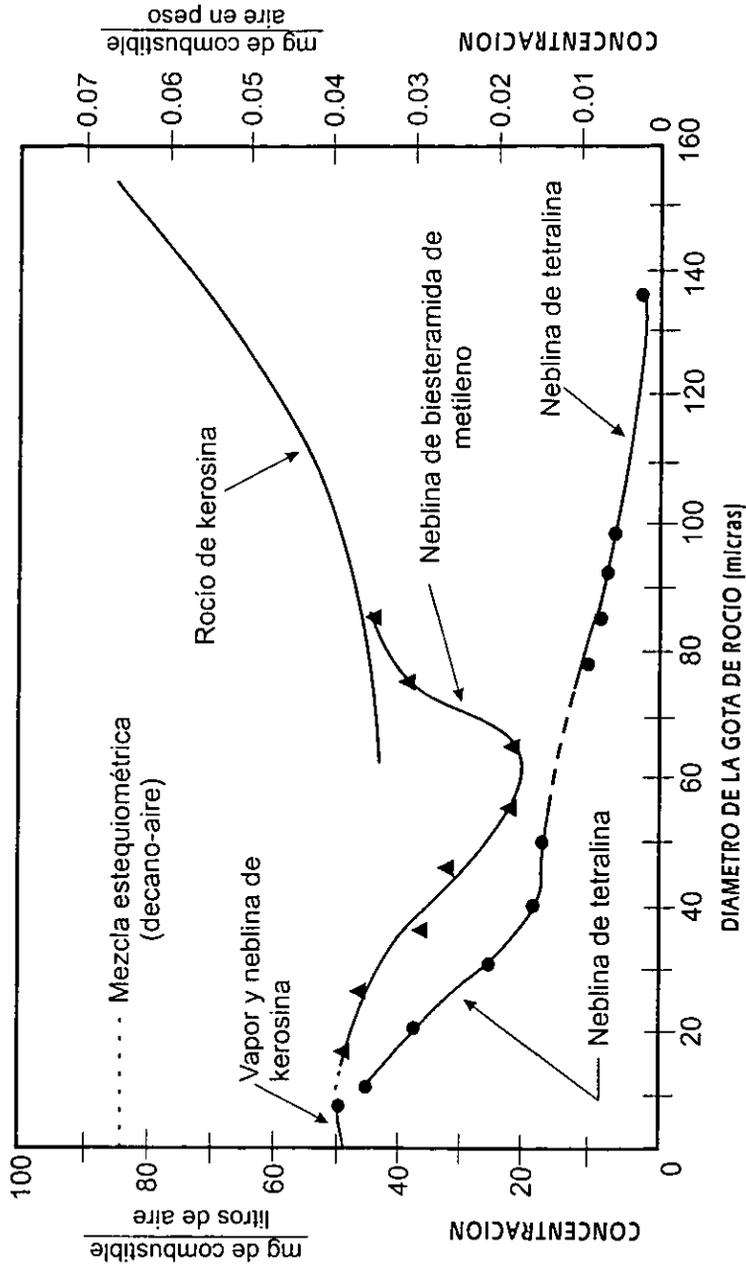


Fig.11.7. Variación en el Límite Inferior de Inflammabilidad para varios combustibles como una función del tamaño de la gota de rocío [6].

## II.8 DEFLAGRACION Y DETONACION

La velocidad de propagación de una flama debida a una mezcla inflamable de gases o vapores puede ser de unos pocos metros por segundo o de varios miles de metros por segundo. La velocidad depende principalmente, de la composición de la mezcla, pero se puede modificar por otros factores. Algunas mezclas que transmiten la flama lentamente bajo determinadas condiciones, en otras se vuelven sumamente explosivas. De ahí la imposibilidad de diferenciar las mezclas INFLAMABLES de las EXPLOSIVAS, términos que ordinariamente se consideran sinónimos.

Quando se enciende una mezcla inflamable, la llama que resulta, si no se extingue, podrá unirse a la fuente de ignición o propagarse a partir de ella; si se propaga, la velocidad puede ser SUBSONICA, el fenómeno, se dice, es una DEFLAGRACION, si por el contrario, la velocidad de propagación es SUPERSONICA, se trata de una DETONACION. En el primer caso, las ondas de presión tienden a igualar la velocidad del sonido en todo el trayecto del equipo o instalación en que se efectúa la reacción de combustión, de modo que la caída de presión por la reacción (frente de la flama) es relativamente pequeña. En el segundo caso, la velocidad de igualación de presiones será menor a la velocidad de propagación, por lo que se tendrá una reducción notable en la presión del frente de la llama; es más, en la mayoría de las mezclas de vapor combustible/aire y a temperatura ambiente, la relación de presiones entre la presión máxima y la presión inicial en el recipiente será, en el primer caso de 8 a 1 aprox. y en el segundo caso excederá a 40:1 aprox.

El aumento de presión es muy grande cuando se produce una DETONACION, que es posterior al aumento de presión provocado por una DEFLAGRACION, la distancia necesaria para que una deflagración se convierta en detonación, depende de la mezcla inflamable, la temperatura, la presión, tipo del recipiente (o continente) y de la energía de la fuente de ignición. Con una fuente de ignición poderosa, se puede producir una detonación inmediata a la ignición, aún en un recipiente abierto; sin embargo, cuando se trata de mezclas de vapores inflamables, la energía de ignición necesaria para iniciar una detonación es, en la mayoría de los casos, muchas veces más grande que la necesaria para producir una deflagración.

### II.8.1 DEFLAGRACION

Cuando se produce una deflagración en un recipiente esférico con volumen V y con un sistema de ignición central, el aumento aproximado de Presión  $\Delta P$ , en un instante "t", después de la ignición viene dado por [11]:

$$\Delta P = K P_i S_i \cdot t^3 P_m \quad (II.7)$$

$$P_m = P_i \frac{n_q T_q}{n_i T_i} = P_i \frac{M_i T_q}{M_q T_i} \quad (II.8)$$

K : Constante.

$S_i$  : Velocidad de Combustión.

$P_i$  : Presión inicial.

$P_m$  : Presión máxima.

$T_i$  : Temperatura inicial.

$n_i$  : Número de moles de vapor en la mezcla inicial.

$n_q$  : Número de moles de gases en la mezcla quemada.

$M_i$  : Peso molecular promedio de la mezcla inicial.

$M_q$  : Peso molecular promedio de la mezcla quemada.

$T_q$  : Temperatura de los productos de combustión.

El proceso se considera adiabático.

Con otro tipo de recipientes o con sistemas de ignición excéntricos, la pared afectará el frente de la flama antes de que la combustión sea completa, por lo que la presión calculada será diferente de la real. Además, aún en los recipientes esféricos, el frente de la flama no es en realidad esférico, ya que la pared del recipiente tenderá a alterar la flama antes de que la combustión sea total.

### II.8.2 DETONACION

La relación de presiones ( $P_2/P_1$ ) a través del frente de la detonación se puede representar por [11]:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{k_2 + 1} (k_1 M_1 + 1) \quad (II.9)$$

$k_2$  : Relación de calores específicos de los gases quemados.

$k_1$  : Relación de calores específicos de la mezcla original.

$M_1$  : Número de Mach de la onda detonante respecto a la inicial y es función de la temperatura (T) y el peso molecular ( $W_1$ ) de las mezclas inicial y final según la relación

$$\frac{k_1 M_1^2 + 1}{k_1 M_1^2} = \frac{(k_2 + 1)^2 T_2 W_1}{k_2 T W_2} \quad (\text{II.10})$$

## II.9 PRESION DE EXPLOSION

La presión generada por una deflagración o detonación es muchas veces la necesaria para demoler una estructura (edificios, reactores, etc.). Como se vio anteriormente, una deflagración puede crear aumentos excesivos de presión 8:1 y en una detonación la relación de presiones es en el orden de 40:1. Si se considera que una estructura ordinaria puede quedar demolida por presiones diferenciales de solo 0.15 a 0.25 kg/cm<sup>2</sup>, no es de sorprender que aún estructuras de concreto armado, hayan sido demolidos por una deflagración.

Los estudios realizados [2] con gran detalle sobre los daños causados por las ondas de una explosión considerando las evidencias de ingeniero y la metalurgia.

Cuando una detonación causa que falle un recipiente, se forma una onda de Choque, que se puede propagar hacia el exterior con una velocidad determinada por las características del medio que la transmite y la energía disponible.

Si se conoce la velocidad de la onda de choque "v", la sobrepresión resultante viene dada por:

$$P - P_s = P_s \left( \frac{2k}{k-1} \right) \left( \frac{v}{a} - 1 \right) \quad (\text{II.11})$$

k : Relación de calores específicos.

a : Velocidad del sonido en el medio por el que se desplaza la onda de choque.

El potencial de daño calculado se puede ver en las TABLAS II.1, y II.2 [17].

| Condiciones de Falla por Sobrepresión en Materiales Frágiles |  | Sobrepresión Kg/cm <sup>2</sup> |
|--|--|---------------------------------|
| Ventanas de vidrio   | Generalmente se rompen. Falla ocasional de marcos. | 0.04 a 0.07                     |
| Paredes de asbestos-cemento corrugado                        | Se desintegra.                                     | 0.04 a 0.15                     |
| Paredes de madera  | Fallas en estructuras. Destrucción de las paredes. | 0.07 a 0.15                     |
| Muros de concreto o tabique ligero                           | Fractura general de la pared.                      | 0.15 a 0.25                     |
| Muros de tabique recocido con 20 cm de espesor               | Rupturas, fracturas en fallas por flexión.         | 0.50 a 0.60                     |

**TABLA II.1. [6]**

| Area o equipo  | Presión (psi) | Consecuencia                                       |
|--|---------------|--|
| Cuarto de Control: Construcción de concreto.             | 0.5           | Ruptura de ventanas.                               |
|  | 1.0           | Deformación de la estructura.                      |
|  | 1.5           | Derrumbe del techo.                                |
|  | 3.5           | Derrumbe de muros de concreto.                     |
|  | 10.0          | Derrumbe de la estructura.                         |
| Torre rectangular: Estructura de concreto.               | 5.5           | Fractura de la estructura de concreto.             |
|  | 7.0           | Derrumbe de la estructura y la torre.              |
| Torre octagonal: Estructura de concreto.                 | 7.0           | Fractura de la estructura.                         |
|  | 7.5           | Ruptura de encaje de la torre y caída de la misma. |
| Torre fraccionadora: Montada sobre pedestal de concreto. | 4.5           | Allojamiento de tuercas de anclaje.                |
|  | 7.0           | Caída de la torre.                                 |
| Torre de regeneración: Estructura de acero.              | 5.0           | Deformación de la columna.                         |
|  | 7.0           | Caída de la torre.                                 |
| Torre de regeneración: Estructura de concreto            | 8.5           | Fractura de la estructura.                         |
|  | 16.0          | Derrumbe de la estructura y la torre.              |
| Reactor rectangular de cracking: Estructura de concreto. | 8.0           | Fractura de la estructura.                         |
|  | 12.0          | Derrumbe de la estructura y la torre.              |

**TABLA II.2. Efecto de Nubes Explosivas. [6]**

| Area o equipo   | Presión (psi) | Consecuencia  |
|---|---------------|---|
| Deisobutanizador: Montado sobre pedestal y zapatas.                     | 9.5           | Caída del reactor.  |
| Unidad para recuperación de vapor: Con estructura rectangular de acero. | 6.0           | Derrumbe de la estructura.  |
| Horno de tubos fijos.   | 1.5           | Desplazamiento ligero de su posición original.                    |
|   | 6.0           | Caída de la chimenea.   |
|   | 6.5           | Derrumbe del horno.   |
| Edificio de mantenimiento.  | 0.3           | Caída de techo de asbesto corrugado.                              |
|   | 3.0           | Deformación de la estructura.                                     |
|   | 5.0           | Derrumbe de muros de tabique, deformación seria de la estructura. |
|   | 6.0           | Derrumbe de la estructura.  |
| Torre para enfriamiento de agua.  | 0.3           | Caída de lumbresas de asbesto corrugado.                          |
|   | 3.5           | Derrumbe de la torre.   |
| Tuberías: Soportadas por estructura de acero.                           | 3.5           | Deformación de la estructura.                                     |
|   | 6.0           | Derrumbe de la estructura y rompimiento de la tubería.            |

TABLA II.2. Efecto de Nubes Explosivas (Continuación).

| Area o equipo   | Presión (psi) | Consecuencia   |
|---|---------------|--|
| Tuberías: Soportadas por estructura de concreto.            | 3.5           | Fracturas en la estructura.  |
|   | 5.0           | Derrumbe de la estructura y rompimiento de líneas.                           |
| Tanques para almacenamiento: Techo cónico y techo flotante. | 1.5           | Levantamiento de tanques vacíos.   |
|   | 3.5 a 6.5     | Levantamiento de tanques llenos o medio llenos, dependiendo de su capacidad. |
| Tanques para almacenamiento esféricos.                      | 7.0           | Deformación de la estructura en tanques llenos.                              |
|   | 7.5           | Deformación de la estructura en tanques vacíos.                              |
|   | 9.0           | Derrumbe de tanques llenos.  |
|   | 9.5           | Derrumbe de tanques vacíos.  |

**TABLA II.2. Efecto de Nubes Explosivas (Continuación).**

## II.10 PARAMETROS DE LA DEFLAGRACION

### II.10.1 COMPOSICION DE LA MEZCLA

Cuando se produce la ignición de una mezcla inflamable en el extremo de un tubo que tiene cerrado su otro extremo, con frecuencia la flama se propaga primero a velocidad uniforme, característica de una mezcla dada en un tubo de diámetro determinado. Por lo tanto, la "velocidad de movimiento uniforme" es útil como base para comparar la explosividad de varias mezclas. Debe notarse que para algún vapor particular, cuando se quema con aire, arden más rápidamente a medida que la composición de las mezclas se aproxima a los límites de explosividad y que cada vapor inflamable tiene una velocidad característica.

Algunas de las mezclas explosivas más peligrosas, como etileno/aire, acetileno/aire, etc. en las relaciones adecuadas, producen flamas DEFLAGRANTES que se aceleran desde el punto de la ignición en la extremidad del tubo y pueden convertirse en DETONACIONES si el tubo es suficientemente largo.

### II.10.2 MOVIMIENTO DEL MEDIO

El movimiento del medio es un factor que a menudo tiene gran importancia en la velocidad de propagación de una deflagración y, por consiguiente, en su violencia. El movimiento puede ser preexistente u ocasionado por la misma flama:

1. El movimiento preexistente del medio sin remolinos, es decir, con flujo laminar, se agrega a la velocidad de la flama en una mezcla en estado de reposo.
2. Es muy común el movimiento debido a la expansión de la mezcla que arde. Si se produce la ignición de una mezcla explosiva no confinada, la expansión debida al calor de la flama puede ser entre 5 y 10 veces al volumen original y contribuye a acelerar la flama. Teniendo en cuenta este efecto se ha deducido la velocidad fundamental de la flama.

Se observa un efecto de expansión cuando se inflama una mezcla en la extremidad cerrada de un tubo que tiene abierto su otro extremo. La flama se propaga entonces mucho más rápidamente que cuando se produce la ignición en el extremo abierto de un tubo cerrado por su extremo. Por igual razón, si se inflama una mezcla explosiva de magnitud limitada, v.gr.,  $\text{CH}_4$ /aire que se halla estacionada en alguna galería de una mina, lanza una flama en un trecho mucho mayor que el ocupado por una mezcla antes de la ignición.

3. Si la velocidad de la flama no es muy alta, el movimiento debido a la convección causada por los productos calientes de la combustión es importante en sus efectos. La convección tiende a formar un remolino en los gases ascendentes, lo que se comprueba por la deformación de la superficie de la flama.

4. La turbulencia del medio explosivo tiende a ensanchar el frente de la flama y por consiguiente, a aumentar el grado de combustión por unidad de tiempo. La turbulencia puede ser producida por un ventilador, a tal grado que una mezcla que de otra suerte ardería reposadamente puede romper el recipiente de vidrio. La turbulencia debida a la entrada rápida de una mezcla Gasolina/aire permitió la realización práctica del motor de explosión interna. La turbulencia ocasionada por obstáculos que suponen al deslizamiento libre de la flama, pueden aumentar mucho su velocidad y su violencia; v.gr. la velocidad a flujo laminar de una flama de 10% CH<sub>4</sub>/aire en un tubo liso de 30 cm de diámetro fue de 1.70 m/s solamente; en cambio se alcanzaron velocidades de 300 a 600 m/s en diversas partes del tubo provisto con una serie de anillos de acero que dejaban un orificio de 10 cm de diámetro a intervalos de 30 cm. La turbulencia producida por una detonación de una carga explosiva de alto poder en una mezcla de 9% CH<sub>4</sub>/aire, produjo una velocidad de la flama de 1950 m/s.
5. En circunstancias favorables, v.gr., en un tubo liso, aparece la resonancia acústica durante el paso de la flama y hace que vibre. El flujo laminar de la flama en un tubo abierto en el extremo de ignición es seguido por un periodo de vibración que puede persistir hasta que la flama llega al extremo del tubo y puede originar una onda detonante si la mezcla es muy explosiva (reactiva) [17].

La frecuencia de las vibraciones de la flama se pueden deducir de las fotografías tomadas por una cámara con cilindro giratorio o de los registros manométricos. Ambas concuerdan con las frecuencias fundamentales (y algunas veces con las armónicas) calculadas para una columna de gas de la misma longitud del tubo, si se tienen en cuenta las diferencias de las propiedades acústicas de los productos calientes que avanzan siguiendo a la flama y del gas frío, sin arder que está frente a ella y, por lo tanto, son pruebas visuales de un movimiento general en la columna de gas [18]. Las vibraciones de un tubo de pocos metros de longitud se pueden amortiguar cerrando parcialmente la extremidad abierta con una plancha metálica o un tapón de fibra de vidrio, pero el cierre total permite que se produzca la resonancia. En un tubo largo de 32 m de largo y 30 cm de diámetro, las vibraciones no se amortiguaron al cerrar el extremo abierto, sino más bien se intensificaron.

Cuando el tubo está abierto por el extremo opuesto al de ignición o cuando está abierto en ambos extremos, generalmente se producen vibraciones en la columna de gas, que pueden ser violentas en el primer caso. Las vibraciones se ponen en evidencia por el movimiento oscilatorio de la flama.

## II.11 VELOCIDAD FUNDAMENTAL DE LA FLAMA

Se han hecho determinaciones de la velocidad de una flama plana que se propaga en una mezcla tranquila, esto es, en la que no hay movimiento de masa. Esta es la velocidad básica de transmisión de la flama de una capa a otra en una mezcla inflamable, exenta de complicaciones debidas a movimientos de la masa, i.e.,

flujo o turbulencias; su interpretación físico-química es, quizá, el problema principal en la teoría de la flama.

Mallard y Le Chatelier [7] opinaron que la velocidad normal en una deflagración se puede observar en la propagación de flamas no aceleradas por turbulencia, ni por la expansión de los gases de combustión, en tubos suficientemente amplios para eliminar el efecto de enfriamiento de las paredes. Esto puede suceder si la flama corre en un plano con ángulo recto respecto a la pared del tubo, lo cual no sucede en la práctica. Muchos investigadores [6] a [10] han deducido las velocidades de combustión de muchas mezclas por mediciones efectuadas en el cono interno de la flama de un mechero de Bunsen. Se han realizado otras mediciones de la velocidad produciendo flamas planas.

#### a) VELOCIDADES NORMALES DEDUCIDAS DE FLAMAS EN TUBOS

Los registros fotográficos del movimiento uniforme de flamas en mezclas  $\text{CH}_4/\text{aire}$  en tubos horizontales de varios diámetros, indican que la velocidad aumenta al aumentar el diámetro del tubo y que, al parecer, no alcanza el máximo ni aún en tubos de 24 cm de diámetro. Puesto que la superficie de la flama en un tubo es mayor que la sección transversal del tubo, la velocidad observada de la flama en el tubo es mayor que la velocidad fundamental e igual a [7]:

$$V_F = \frac{\text{AREA DE LA FLAMA}}{\text{AREA DE SECCIÓN TRANSVERSAL DEL TUBO}}$$

La velocidad real es, en la práctica, el doble (y aún mayor) de la velocidad fundamental. La deformación creciente de la flama al aumentar el diámetro del tubo hace que aumente la relación entre las áreas de flama y de la sección transversal del tubo; así pues, la flama se propaga tanto más rápidamente cuando mayor es el diámetro del tubo.

#### b) VELOCIDADES NORMALES DEDUCIDAS DEL CONO DE UN MECHERO DE BUNSEN

El método de medición de Gouy [9] se funda en la determinación de la velocidad de flujo de una mezcla gaseosa inflamable desde el orificio de un mechero de Bunsen, con relación al tamaño del cono interno de la flama. La flama es estacionaria y los gases están en movimiento, no obstante lo cual, la medición da la velocidad de la flama en relación con el medio. Se puede demostrar que en cualquier punto de la flama, la velocidad, en relación con el medio, es igual (en dirección vertical) a la velocidad de los gases, multiplicada por el seno del ángulo entre la superficie de la flama y el eje del mechero o bien, que la velocidad es igual al volumen de gas que sale por unidad de tiempo dividido entre el área total de la flama.

c) VELOCIDADES FUNDAMENTALES A PARTIR DE FLAMAS EN BURBUJAS DE JABON

El método ideado por Stevens [9], seguido por Fioch [10] y otros [13], se basa en mediciones de la velocidad de flama en una mezcla explosiva encerrada en una burbuja de jabón e inflamada por una chispa eléctrica en el centro. La pompa no ofrece resistencia medible a la expansión de los gases y su contenido arde con una cubierta expansiva de flama que se fotografía con una cámara de cilindro giratorio o cinematográfica. La velocidad se deduce de la superficie de la flama y mediante una corrección por la expansión térmica, se reduce a la velocidad fundamental de la flama.

Este método es particularmente útil para mezclas de combustión rápida, v. gr., de combustible, con  $O_2$ , en los cuales no son muy adecuados los otros métodos. No es tan útil en mezclas de combustión lenta ya que el fenómeno de difusión deforma la flama y dificulta la determinación de las velocidades. Por lo anterior, no se tienen muchos datos para fundar una comparación de resultados entre este y otros métodos. Se ha demostrado; sin embargo, que hay una buena concordancia [13] entre los resultados obtenidos en el intervalo de mezclas de  $CO/O_2$  de (31% a 91% CO) entre los métodos del mechero de Bunsen y el de la burbuja de jabón.

d) VELOCIDADES FUNDAMENTALES OBSERVADAS CON LLAMAS PLANAS

Se ha desarrollado un mechero de gas con 6 cm de diámetro [10] en el que se forma una flama plana con corriente uniforme y sin remolinos. En el experimento se mantuvieron ardiendo mezclas de  $C_3$ /aire y  $C_4$ /aire en sus LIE a régimen laminar de aprox. 5 cm/s.

## II.12 TEORIA DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTION

Suponiendo que la propagación de la flama en DEFLAGRACION se determina por la conducción de calor desde la capa en combustión de la mezcla a la capa contigua sin arder. Se han propuesto ecuaciones para relacionar la velocidad de combustión con la conductividad térmica y la temperatura de ignición. En los intentos recientes para analizar el fenómeno, se ha desechado la idea de que la temperatura de ignición es un factor que rige la velocidad de la flama y se han buscado otros parámetros, v.gr., velocidad de reacción, la importancia relativa de la conducción de calor y la difusión de átomos y radicales libres.

## II.13 DEFLAGRACION EN RECIPIENTES CERRADOS

Los factores que gobiernan el movimiento de la flama en un recipiente cerrado son muy semejantes a los que lo determinan en uno abierto, pero el análisis del fenómeno es más complicado por las razones siguientes:

- a) La presión gas en que se propaga la flama crece progresivamente durante la combustión y esto calienta al gas que está delante de la flama, por lo que la velocidad de combustión es función de la temperatura y la presión.
- b) La flama se propaga por la mezcla que se mueve con velocidad que varia considerablemente durante el desarrollo de la flama.

Por ejemplo, en las condiciones geométricas más simples, es decir, la ignición por medio de una chispa eléctrica en el centro de un recipiente esférico, la flama se propaga de manera aproximadamente esférica (salvo en mezclas de combustión muy lenta) que en el periodo inicial desarrolla poca presión, pero un gran movimiento radial, hacia el exterior del medio, en la superficie de la flama y en un estado más avanzado aumenta rápidamente la presión (debido a una superficie mayor), pero origina una expansión radial mucho menor en la superficie de la flama.

En la TABLA II.3 se presentan algunos ejemplos de las presiones producidas por la explosión de gases combustibles comunes mezclados con aire. Las mezclas fueron en cada caso las que produjeron la presión máxima y son un poco más concentradas que las mezclas estequiométricas para la combustión total, esto es, las mezclas que producen el calor máximo y la temperatura mayor.

En recipientes no esféricos, las presiones que se alcanzan generalmente son menores a las que se muestran en la TABLA II.3, pero hay una excepción de importancia práctica; cuando un recipiente esta dividido en compartimentos (como sucede en algunas cajas de equipo A PRUEBA DE EXPLOSION) y están comunicados por un orificio por el cual puede pasar la flama. En estas circunstancias, la explosión que se origina en un compartimiento puede arrojar algo de la mezcla sin quemar al segundo compartimiento, de tal suerte que cuando la flama pasa a este, inflama una mezcla que se encontraba previamente a mayor presión. La explosión en el segundo compartimiento es más rápida debido a que se ha ocasionado mayor turbulencia y es posible que la contrapresión por el orificio no sea suficiente para mantener una presión igual en los dos compartimientos durante la explosión del segundo. En tales condiciones se han desarrollado presiones de más de 16 kg/cm<sup>2</sup> para mezclas CH<sub>4</sub>/aire.

Para cualquier combustible, la presión máxima que se puede alcanzar y la tasa de aumento de la presión son considerablemente más altos con mezclas de oxígeno que con mezclas de aire.

| Sustancia química | Fórmula                        | LIE (% Vol.) | LSE (% Vol.) | Concentración Estequiométrica (% Vol.) | T <sub>p</sub> (K) | T <sub>v</sub> (K) | P <sub>v</sub> (bar) |
|-------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--|--------------------|--------------------|----------------------|
| Metano            | CH <sub>4</sub>                | 5.0          | 15.0         | 9.47                                   | 2,226              | 2,588              | 8.97                 |
| Acetileno         | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | 2.5          | 100          | 7.72                                   | 2,539              | 2,919              | 9.95                 |
| Eteno             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 2.7          | 36.0         | 6.54                                   | 2,369              | 2,687              | 9.37                 |
| Etano             | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 3.0          | 12.4         | 5.64                                   | 2,259              | 2,590              | 9.02                 |
| Propeno           | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 2.4          | 11.0         | 4.44                                   | 2,334              | 2,700              | 9.63                 |
| Propano           | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 2.1          | 9.5          | 4.02                                   | 2,267              | 2,632              | 9.51                 |
| n-Butano          | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 1.8          | 8.4          | 3.12                                   | 2,270              | 2,635              | 9.59                 |
| benceno           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 1.3          | 7.9          | 2.77                                   | 2,342              | 2,706              | 9.58                 |
| n-Hexano          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 1.2          | 7.4          | 2.16                                   | 2,273              | 2,639              | 9.67                 |
| n-Octano          | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 0.95         | 7.0          | 1.65                                   | 2,275              | 2,642              | 9.72                 |

**TABLA II.3. Resumen de Datos de Combustión para Combustibles Representativos [15].**

## BIBLIOGRAFIA

1. BONE, W.A. and TOWNEND, D. T. "Flame and Combustion in Gases" Longmans, Green and Co. 1937.
2. DRYSDALE, D. "An introduction to Fire Dynamics" John Wiley and Sons, 1987.
3. ELLIS, O. C. and KIRBY, W. A. "Flame" Methuen and Co. 1936.
4. GARDINER, W. C. "The Chemistry of Flames" Scientific American. Feb. 1982. P. 86-95.
5. HENKEL, M. H., HUMMEL, H. and SPAULDING, W.P. "Theory of Flames: Part II". IB10. Pp. 127-135.
6. HIRSCHFELDER, J. O. and CURTISS, C. F. " Theory of Propagation of Flames" 3<sup>rd</sup> Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, 1943. Pp. 121-127.
7. JEANS, J. "Dynamical Theory of Gases" MacMillan Co. 1962.
8. JOUGET, E. "Mécanique des Explosifs" Octave Doin et Fils, Editors, 1917.
9. KANURY, A. M. "Introduction to Combustion Phenomena" Gordon and Breach Science Publishers, 1975.
10. LAPIDUS, L., ROSEN, J. B. and WILHEM, R. H. "Flame Propagation Rates" I & ECh. July 1957. Pp. 1181-1186.
11. LEWIS, B. and von ELBE, G. "Combustion Flames and Explosion of Gases" John Wiley and Sons, Co. 1962.
12. MINKOFF, G.J. and TIPPER, C. F. H. "Chemistry of Combustion Reactions" Butterworths, 1962.
13. PRICE T. W. and POTTER, J. H. "Flame Velocities in Carbon Monoxide/Oxygen Mixtures" ASME Trans. Jan. 1953. Pp. 91-96.
14. SMITH, M. L. and STINSON, K. W. "Fuels and Combustion" McGraw-Hill Book Co. 1952.

15. WEHNER, J. F. "Flame Processes: Theoretical and Experimental Advances in Chemical Engineering".
16. ZABETAKIS, M. G.; SCOTT, G. S. and JONES, G. W. "Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air" I & ECh. Sept. 1951. P. 2120-2124.
17. BUTRON, J. A. "Explosiones Debidas a Nubes de Vapor No Confinadas (UVCE)" Asociación Mexicana de Higiene y Seguridad A. C.; Agosto 1995.

# III

## CINETICA DE LA FLAMA Y LA COMBUSTION.

### INTRODUCCION

La cinética, como se entiende aquí, procura identificar las reacciones químicas elementales entre los átomos, radicales libres y moléculas que se presentan durante las combustiones lenta y rápida de los gases combustibles, la predicción de las velocidades de la reacción total y las condiciones para la ignición (inflamabilidad, explosividad) de los combustibles gaseosos a partir del conocimiento de las velocidades de reacción y los efectos de las reacciones elementales bajo diferentes condiciones externas. Los bien conocidos defectos de los métodos actuales para probar los combustibles, particularmente los que se emplean para los motores a explosión interna y en la seguridad de los procesos, son debidos a esta falta de conocimiento; en la medida en que se ponga remedio a lo anterior, se darán herramientas de trabajo para los técnicos que trabajan en las industrias química y petrolera, así como para la seguridad en la operación de las plantas. Aún cuando los avances realizados en los últimos años han sido considerables, en un trabajo de extensión del presente, solo se pueden mencionar algunos de los resultados más importantes desde el punto de vista de la operación y seguridad de las plantas de proceso químico.

### III.1 ANTECEDENTES

La cinética química clásica aborda el estudio de las reacciones químicas bajo condiciones ideales, las cuales, generalmente implican una temperatura que es constante en tiempo y en espacio, además de que las concentraciones de las sustancias reaccionantes son constantes en espacio.

La labor de la cinética macroscópica es estudiar las reacciones químicas en sentido macroscópico bajo las condiciones reales en las que están ocurriendo, ya sea en la naturaleza o en la industria, donde los efectos que acompañan los procesos físicos son superpuestos en el dominio de los procesos químicos. Los más importantes de estos procesos físicos son la difusión de los reactivos iniciales y los productos de reacción y la evolución y dispersión de calor.

Esto es, el tema específico de la cinética macroscópica es la investigación de los papeles de difusión, transferencia de calor y convección.

El estudio de tan complejos procesos incluye la transferencia de calor y material, así como transformaciones químicas tiene un triple propósito.

En primer lugar, se examina la ocurrencia de los procesos químicos bajo aquellas condiciones que tienen un valor práctico. Las disciplinas de importancia práctica están basadas en la cinética macroscópica, por ejemplo, LA TEORÍA DE COMBUSTIÓN, la teoría de los procesos de disolución y la teoría de los procesos catalíticos en ingeniería química.

En segundo lugar, el estudio de la cinética macroscópica nos brinda métodos valiosos para descubrir los verdaderos mecanismos cinéticos de los procesos químicos, el estudio directo se hace dificultoso por la evolución de calor. En este caso, el estudio de los procesos térmicos y de difusión tienen por objeto comprender su influencia y de ese modo aislar la cinética química en su forma elemental. Los métodos para investigar la cinética de las reacciones altamente exotérmicas con respecto a las condiciones térmicas han llegado a ser particularmente importantes. El estudio de la cinética de las reacciones de combustión con respecto a los límites de explosión, las velocidades de propagación de las flamas y la cinética de las reacciones exotérmicas heterogéneas con respecto a las condiciones críticas de ignición y extinción.

En tercer lugar, al estudiar la cinética macroscópica de las reacciones químicas también se pueden obtener información de valor sobre las leyes relativas a los procesos de transferencia de calor y material por sí mismos y en particular, los procesos de difusión convectiva los cuales son a menudo estudiados en asociación con los procesos químicos.

Las principales divisiones de la cinética macroscópica son:

1. **La cinética de difusión** en la cual se estudia el papel de la difusión en la marcha de las reacciones químicas heterogéneas para los casos donde se puede omitir la influencia de los efectos térmicos.
2. **La teoría de combustión**, la cual examina el papel de la transferencia de calor sobre la trayectoria de las reacciones homogéneas exotérmicas.

3. **La teoría de las reacciones heterogéneas exotérmicas** en la que se apoyan la mayoría de los casos complejos donde la difusión y transferencia de calor son de importancia fundamental.

De este modo, la cinética macroscópica resulta de la síntesis de dos disciplinas científicas: La cinética química por una parte y la teoría de los procesos de difusión y transferencia de calor por el otro.

## III.2 ELEMENTOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

### III.2.1 La Velocidad de una Reacción

Todas las reacciones químicas están divididas en dos categorías: Homogéneas, que se llevan a cabo en una sola fase y heterogéneas que se dan en la superficie de separación entre fases.

La velocidad de una reacción homogénea es entendida como la cantidad de sustancia reaccionando en una unidad de volumen por unidad de tiempo. Esta misma cantidad representa el cambio en la concentración de la sustancia por unidad de tiempo, por ejemplo, la derivada de la concentración con respecto al tiempo.

La velocidad de una reacción heterogénea está definida como la cantidad de sustancia reaccionante por unidad de superficie en una unidad de tiempo; esta no es más grande directamente relacionada con el cambio en la concentración.

En ambos casos, las velocidades de reacción son funciones de la temperatura y de la concentración de las sustancias participantes en la reacción.

### III.2.2 Reacciones Simples y Complejas

Todas las reacciones (sin tomar en cuenta las homogéneas o heterogéneas) se pueden dividir en reacciones simples y complejas.

Se llaman reacciones simples a aquellas cuyas velocidades dependen solamente de las concentraciones de los materiales iniciales y no de las concentraciones de los productos formados. Las reacciones complejas se refieren a aquellas en que sus velocidades dependen de las concentraciones de los materiales iniciales y finales o (más frecuentemente) de los productos intermedios de las reacciones.

Las concentraciones de los productos intermedios son generalmente difíciles de determinar y se encuentran sujetos a variaciones considerables en el tiempo, que fomenta una dependencia aparente de la velocidad de reacción en el tiempo.

### III.2.3 El Orden de una Reacción y la Energía de Activación

La dependencia de la velocidad de reacción sobre las concentraciones de las sustancias participantes en esta son usualmente descritas por una ley de potencias fenomenológica que tiene la siguiente forma:

$$W = kC_A^{m_A} \cdot C_B^{m_B} \cdot \dots, \quad (\text{III.1})$$

donde  $W$  es la velocidad de reacción y  $C_A, C_B, \dots$  son las concentraciones de las sustancias A, B, ... participantes en la reacción.

El coeficiente  $k$ , el cual depende exclusivamente de la temperatura, se llama la constante de velocidad o constante de rapidez y el exponente  $m$  es el orden de la reacción. Hay una distinción entre el orden de la reacción con respecto a un reactivo individual (p.e., el orden de la reacción con respecto a la sustancia A es  $m_A$ ) y el orden global, el cual es igual a la suma de todos los exponentes:

$$m = m_A + m_B + \dots. \quad (\text{III.2})$$

Para reacciones en fase gaseosa, el orden global es también llamado el orden con respecto a la presión total.

La dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura se define en términos de la expresión de Arrhenius:

$$K = ze^{-E/RT}. \quad (\text{III.3})$$

$T$  es la temperatura absoluta,  $R$  es la constante de los gases,  $E$  y  $z$  son constantes las cuales son características para la reacción química dada. La cantidad  $E$  es llamada la energía de activación y  $z$ , el factor de frecuencia.

En el caso de una reacción simple, las cantidades  $C$  que aparecen en la ec. (III.1) representan las concentraciones de los reactivos iniciales solamente. En el caso de una reacción compleja, la ecuación (III.1) incluirá también las concentraciones de los productos de reacción, algunas veces los productos finales, pero en la mayoría de los casos productos intermediarios.

### III.3 CINÉTICA QUÍMICA DE LAS REACCIONES DE COMBUSTIÓN

Las reacciones de combustión están caracterizadas por la generación de grandes cantidades de energía. Sólo en algunos casos aislados, esta energía es convertida directamente en el equilibrio en energía térmica de los productos finales de reacción. En la mayoría de los casos, los productos intermediarios activos como radicales, átomos libres, moléculas lábiles (por ejemplo, peróxidos), los cuales soportan el exceso de energía química, son los primeros en ser formados, únicamente en las etapas posteriores de la reacción estos son convertidos en productos estables finales. Estos intermediarios dejan su huella sobre el mecanismo global de la reacción y la cinética de los procesos más comunes de combustión. Las reacciones verdaderamente importantes para propósitos prácticos contienen cadenas cinéticas muy complejas. El mecanismo químico y la cinética de tales reacciones aún no han sido elucidados definitivamente en muchos casos, al estudiarlos, las dificultades conectadas con su cinética compleja y aquellas inherentes a la teoría de combustión por sí misma están superpuestas una sobre otra.

En las reacciones que envuelven moléculas orgánicas complejas, el número de posibles intermedios llega a ser muy grande. Las reacciones de combustión más importantes de este tipo, desde el punto de vista industrial son los procesos de oxidación de los altos hidrocarburos. Para dirigir tales procesos sobre una vía química particular es posible sólo referirse al procesamiento de catalizadores de alta especificidad. En ausencia de estos factores de dirección, los procesos se diversifican hasta llegar a un punto en que su descripción cuantitativa se hace impracticable. Para los tipos de procesos complejos, puede ser una gran ventaja usar esquemas modelo cinéticos, los que describen aproximadamente lo complejo y envuelven la combinación de muy diversas reacciones elementales a través de una secuencia de etapas sucesivas. Cada una de estas etapas reemplaza un grupo completo de reacciones paralelas y sucesivas: Las sustancias participantes en ellas no están definidas específicamente y sólo están representadas simbólicamente. En cada etapa se selecciona una ecuación cinética simple, la cual expresa aproximadamente la cinética. Para tal propósito se muestra un ejemplo de este esquema modelo para más adelante aplicarlo a la oxidación de los hidrocarburos.

### III.3.1 La Reacción de Hidrógeno y Oxígeno

La oxidación del hidrógeno es usualmente empleada como modelo de reacción con cadenas ramificadas. Su mecanismo químico ha sido muy extensivamente; el mecanismo que es aceptado hoy generalmente para la oxidación del hidrógeno es el que fue primeramente propuesto por Lewis y von Elbe [12].

El esquema de reacción básico sigue consideraciones químicas sencillas. Si tenemos átomos libres de hidrógeno u oxígeno excitados en una mezcla de  $H_2 + O_2$ . Es obvio que se llevará a cabo una reacción en cadena:



Las reacciones (III.4) y (III.5) forman la cadena básica. Esta cadena es similar a primera vista a la reacción de cloro o bromo con el hidrógeno, pero difiere de estas por un punto extremadamente importante: Ninguno de los productos es un producto terminal. Aquí en lugar de moléculas estables, se forman los radicales hidroxilo OH, que toman parte en una reacción subsecuente:



Como resultado de estas reacciones, la concentración de átomos libres de hidrógeno se eleva en una progresión geométrica. Los átomos libres y los radicales son intermedios activos de corta vida de los productos de reacción. Estos desaparecen rápidamente (se recombinan) sobre las paredes del recipiente o el bulto. Estas reacciones en cadena de rápida terminación sobre las paredes o el bulto son escritas como

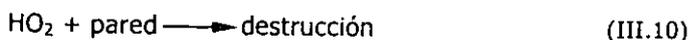


donde M es una tercera partícula arbitraria. Las reacciones correspondientes para un átomo de oxígeno pueden ser ignoradas para una primera aproximación, desde donde la probabilidad de propagación en cadena para este es demasiado alta. Como puede verse en la reacción (III.8), la terminación de cadena en el seno no conduce a una molécula estable, sino a un peróxido de tipo radical  $HO_2$ , el cual todavía contiene energía química superflua y es un intermedio activo de larga vida. Este radical puede participar en reacciones de propagación de cadena lenta:

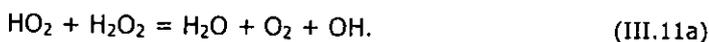


A causa de este tipo de reacción, es posible que llegue a existir un lento incremento en la velocidad del proceso total con el tiempo. Desde punto de vista de la cinética del proceso global, las reacciones (III.9) y (III.9a) son equivalentes cada una a un peróxido radical inactivo que puede llegar a convertirse en una partícula activada y de este modo propiciar una reacción en cadena. La selección entre ellas puede ser hecha sólo con base en un análisis directo de la mezcla reaccionante para la concentración de peróxido de hidrógeno presente.

Para describir la cinética completamente se debe introducir todavía otra degradación del radical peróxido sobre la superficie de las paredes del recipiente (terminación de cadena lenta):



y el proceso autocatalítico de propagación de cadena:



Las reacciones (III.4)-(III.11) pueden ser usadas para explicar todos los aspectos referentes a la cinética de reacción y los límites de inflamación. A muy bajas presiones, la ramificación de cadena está limitada por una terminación rápida sobre la reacción vía paredes (III.7). Aumentando la presión total se previene que los átomos de hidrógeno se aproximen a la pared y esto también explica el límite inferior de inflamación de la cadena. En la región entre los límites superior e inferior (la península de inflamación), la concentración de los átomos de hidrógeno se eleva exponencialmente con el tiempo. Con un incremento adicional en la presión, la ramificación de las cadenas está limitada por su terminación rápida por colisiones ternarias en el bulto [ec. (III.8)]. Esto explica el límite superior de ignición de la cadena. Por arriba del límite superior, la energía química se acumula en el radical inactivo peróxido  $\text{HO}_2$ . La velocidad del proceso global depende entonces de las reacciones (III.9) y (III.10), las que los convierten en especies más activas. En particular, la reacción (III.11) explica el fenómeno de autocatálisis para los productos finales de reacción, p.e., agua. Este fenómeno fue observado por arriba del límite superior por Chirkov.

Con un incremento adicional de la presión, se observa el también llamado tercer límite de inflamabilidad; su carácter puede diferir de acuerdo al estado de la superficie de las paredes del recipiente de reacción. Por otra parte, la velocidad de la reacción autocatalítica se incrementa marcadamente con la presión y esto puede dirigir a una explosión térmica. Por otra parte, un aumento en la presión hace sobresalir la importancia de los papeles que desempeñan las reacciones (III.9) y (III.11) en comparación con la reacción lenta de terminación de cadena (III.10); esto puede llevar al tercer límite de inflamabilidad de cadena. Sin embargo este último se observa sólo bajo las condiciones en que la reacción de terminación (III.10) es tan intensiva que no permite la inflamación térmica. La velocidad del lento proceso de terminación es fuertemente influenciada por la composición de las paredes del

recipiente. En especial, las superficies protegidas con varios recubrimientos (cloruro de potasio, bórax, etc.) pueden causar la destrucción de los radicales HO<sub>2</sub> que ocurre a una alta velocidad. En recipientes tratados con estas sales, el tercer límite de inflamabilidad de cadena no es enmascarado por una explosión térmica y puede observarse experimentalmente.

### III.3.2 La Reacción del Monóxido de Carbono con Oxígeno

El monóxido de carbono no solamente es un importante componente de gases combustibles industriales o como productor de gas o gas de agua, también juega una parte muy importante como intermediario en la combustión de combustibles sólidos carbonáceos y de hidrocarburos gaseosos y líquidos, como veremos más adelante, para la cinética de reacción de las flamas de hidrocarburos, incluso en exceso de aire, es un hecho que la oxidación de CO demuestra ser el factor determinante.

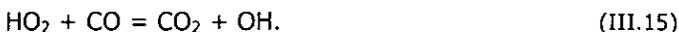
En este mecanismo de reacción, una pequeña cantidad de vapor de agua como impureza representa un papel muy importante. La combustión del monóxido de carbono seco es muy dificultosa y no es de valor técnico. En presencia de vapor de agua, el mecanismo para la oxidación de CO demuestra estar íntimamente relacionado con el mecanismo de la oxidación del oxígeno. La principal reacción en cadena que toma lugar a través de la participación de radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno es



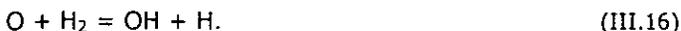
La reacción elemental de terminación de cadena es la misma que ocurre en la oxidación del hidrógeno:



Esta puede ser seguida por una reacción lenta de propagación en cadena



Con una concentración de hidrógeno lo suficientemente alta, también es posible una rápida ramificación con el mismo mecanismo como ocurre con la oxidación del hidrógeno:



La velocidad estacionaria de la reacción depende del mecanismo de generación de cadena, el cual aparentemente está asociado con las reacciones heterogéneas en la superficie de las paredes. De estas reacciones, cuyo mecanismo detallado es irrelevante, resulta en la disociación de agua a radicales hidroxilo (probablemente vía peróxido de hidrógeno). Su velocidad es proporcional a la

concentración de agua y no depende de la concentración de oxígeno. Desde que el oxígeno participa en la reacción de ramificación (III.13) y la reacción de terminación de cadena (III.14), la velocidad de la reacción general no depende del oxígeno cuando está presente en altas concentraciones. Esta conclusión la obtuvieron Barskii y Zel'dovich a través del análisis de datos experimentales de las velocidades de propagación de flama [3].

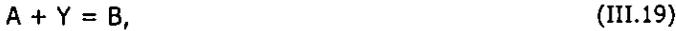
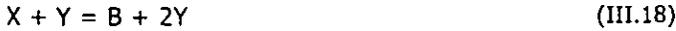
### III.3.3 La Inflamación en dos etapas y un Esquema Modelo para la Oxidación de los Altos Hidrocarburos

Para la mayoría de los combustibles de importancia industrial (hidrocarburos con distintos átomos de carbono en la molécula) el número de productos intermediarios de oxidación es tan grande que resulta completamente improbable que el proceso pueda tomar lugar con un sencillo esquema cinético definido. En estos casos, el mecanismo completo de la reacción de combustión debe incluir un vasto número de etapas paralelas y sucesivas. Con nuestro presente nivel de conocimiento, una descripción cinética abundante del proceso está completamente fuera del contexto. En tales casos, debemos limitarnos a la descripción cualitativa del mecanismo de cinética refiriéndonos a un esquema modelo. Cada reacción en este esquema es una reflexión simbólica de un grupo completo de procesos elementales y cada símbolo químico en las ecuaciones de las reacciones denota un grupo completo de sustancias que juegan un papel cinético similar.

La característica más remarcable asociada con la combustión de altos hidrocarburos es la inflamación de dos etapas descubierta y estudiada por Neiman y sus colaboradores. La descripción de este fenómeno es la siguiente: En un rango definido de temperaturas y presiones aparece una flama fría en la que la reacción de oxidación no se desarrolla completamente; se ha encontrado que los productos de oxidación de la flama fría contienen una gran concentración de aldehídos, peróxidos orgánicos y otros compuestos orgánicos que contienen oxígeno. La compleja estructura de estos productos inmediatamente indica la imposibilidad de describir la oxidación con un esquema cinético específico. La región de oxidación de la flama fría está limitada por la presión y por la temperatura. Con un rango particular de temperaturas, la cinética global de las reacciones tiene un coeficiente de temperatura negativo, de acuerdo con esto, la presión crítica de ignición disminuye con la temperatura. De esta forma, una flama fría es un proceso de combustión auto-inhibido. Por otra parte, con un rango específico de valores para las condiciones iniciales, la inflamación de flama fría ocurre, luego la flama fría cambia espontáneamente a una flama caliente (que es la razón del término "inflamación en dos etapas").

El patrón entero del fenómeno descrito anteriormente puede ser explicado con un esquema cinético modelo, en este esquema toman parte dos productos activos intermediarios: X y Y. Por activo consideremos cualquier producto cuya velocidad de formación se incremente con un aumento en su concentración —sin tomar en cuenta el mecanismo de aceleración real, ya sea una reacción de cadena con cadenas ramificadas o cualquier otro proceso autocatalítico. La principal característica del

esquema que se presenta es que el producto X se formado autocatalíticamente a partir de los reactivos originales y el producto Y, también automáticamente, a partir del producto X. El esquema de reacción puede ser expresado simbólicamente con las siguientes ecuaciones:



donde A representa los compuestos reactivos iniciales y B los productos finales de reacción. Cada uno de los procesos (III.17) y (III.18), por supuesto, no puede tomar lugar en un simple paso, sino con una secuencia de reacciones, p.e. una cadena ramificada.

Una característica interesante de este esquema es la naturaleza periódica de los procesos que toman parte en una flama fría. La forma particular de la región de inflamación para los hidrocarburos observada por Neiman [10] y otros investigadores es abundantemente explicada por el esquema presentado si se introduce una reacción adicional de descomposición no autocatalítica del producto X en este:



Entonces, las ecuaciones cinéticas de velocidad tienen la forma de:

$$\frac{d(X)}{dt} = k_1(A)(X) - k_2(X)(Y) - k_4(X), \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{d(Y)}{dt} = k_2(X)(Y) - k_3(Y). \quad (\text{III.22})$$

Con valores pequeños de (Y), el límite para una ignición de flama fría es dado aproximadamente por la condición

$$k_1(A) = k_4. \quad (\text{III.23})$$

Esta condición también da un límite inferior de temperatura de la región de oxidación de la flama fría. La influencia de las dimensiones del recipiente de reacción y de las impurezas del gas inerte se explica fácilmente si se asume que la reacción (III.20) se realiza parcial o completamente en las paredes del recipiente.

Para valores grandes de  $(Y)$ , la derivada  $d(X)/dt$  cambia su signo acercándose a la presión crítica:

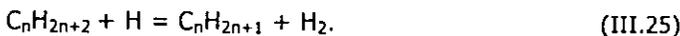
$$(Y) = \frac{k_1}{k_2} A. \quad (III.24)$$

El proceso asume una naturaleza periódica y la concentración varía alrededor de un valor crítico. Si la energía de activación de la reacción (III.18) es mayor que la de la reacción (III.17), la concentración crítica  $(Y)$  disminuye con la temperatura. Esto significa que cuando se eleva la temperatura el grado de avance del proceso de oxidación de la flama fría disminuye y la flama fría degenera. Algunas ocasiones este fenómeno es llamado el límite superior de temperatura de la región para la oxidación de flama fría, pero según investigaciones anteriores [6], este no tiene la naturaleza de una condición crítica.

El modelo cinético expuesto describe la naturaleza del fenómeno observado durante la ignición espontánea de hidrocarburos. Para flamas calientes, se requieren modelos químicos para el proceso completamente diferentes.

### III.3.4 La Cinética de Reacción de las Flamas de Hidrocarburos y la Combustión del Monóxido de Carbono

La velocidad de propagación de flama es determinada en la etapa final de la reacción, donde se detecta la temperatura máxima de combustión. La teoría de combustión de los hidrocarburos es enormemente simplificada por el hecho de que la etapa final en diferentes combustibles hidrocarburos es la misma. Esto consiste en la combustión del monóxido de carbono formado en la etapa inicial que es preservado dentro de la zona de reacción hasta la última etapa. Las mediciones de Friedman et al. [13] nos muestran que mientras los hidrocarburos están presentes en la mezcla, la oxidación de CO se da alrededor de cinco o seis veces más lentamente que en una flama de monóxido de carbono puro. Esta acción inhibitoria de los hidrocarburos durante la oxidación de CO puede ser explicada de acuerdo con Sokolik [7], asumiendo que los átomos de hidrógeno que participan en la cadena para la oxidación del CO son destruidos por las moléculas de hidrocarburos para formar radicales alquilo vía reacciones del siguiente tipo:



Tales reacciones exotérmicas se desarrollan con una probabilidad más alta que el proceso endotérmico



que forma parte del mecanismo de cadena en la oxidación del monóxido de carbono. Consecuentemente, los hidrocarburos terminan la oxidación de cadena del CO. Como resultado, el monóxido de carbono formado durante la combustión se acumula en el

sistema hasta que los hidrocarburos han desaparecido completamente. De este modo, sigue la etapa final en la combustión del monóxido de carbono, cuya duración es determinada por el tiempo total de reacción en la zona de la flama. Así, se encuentra que la velocidad de propagación de todas las flamas de los hidrocarburos se determina a través de la cinética de una reacción general: La reacción del monóxido de carbono. Las características cinéticas de la etapa final de la combustión del CO son muy similares en todas las flamas de hidrocarburos.

### III.4 GASES COMBUSTIBLES SENCILLOS QUIMICAMENTE: HIDROGENO.

De acuerdo con la teoría cinética de los gases [4], [11], se sabe que las moléculas de un gas se encuentran en un movimiento rápido (agitación térmica) y chocan frecuentemente entre ellas. De esta manera, en el aire, las moléculas de oxígeno chocan con las de nitrógeno algo así como un billón de veces por segundo, pero no se produce ninguna reacción química como efecto de estas colisiones. Esto es lo que podía esperarse de una simple "inspección termodinámica" ya que las moléculas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> son más estables que sus compuestos, pero la estabilidad de una mezcla de, por ejemplo, hidrógeno y cloro no se "espera" que sea muy estable termodinámicamente, ya que el producto de la reacción, i.e. HCl, es más estable que la mezcla de moléculas H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>. Aún así, tal mezcla puede permanecer casi sin cambio por un tiempo indefinido si se conserva bajo ciertas condiciones; esto es, una molécula de H<sub>2</sub> puede sufrir millones de colisiones con moléculas de Cl<sub>2</sub> sin formar HCl. Sin embargo, si se produce un número moderado de átomos de hidrógeno y cloro, v.gr., pasándolos por algún sistema de iluminación (o producción de radiaciones de alguna longitud de onda determinada que pueda disociar la molécula de Cl<sub>2</sub>), se arranca la reacción, la cual puede alcanzar proporciones explosivas y completarse en un tiempo tan corto que no se puede medir. La razón de esta efectividad de los átomos de cloro es su habilidad para reaccionar con otras moléculas de H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>, para formar, no solamente HCl sino con otros átomos para continuar el proceso:



Este tipo de reacción se conoce como REACCION EN CADENA, en donde un solo átomo parece tener la habilidad de desarrollar la reacción de todas las moléculas de algún recipiente conteniendo H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>, pero no es este el caso, por que la cadena se puede ROMPER removiendo el átomo, de manera notable por superficies como las paredes del recipiente donde los átomos pierden su efectividad por un fenómeno de ADSORCION, además, puede suceder que se combinen nuevamente dos átomos para formar, nuevamente, una molécula neutra.

Si se cambia el cloro por oxígeno en la mezcla, se presenta de inmediato una disparidad importante; porque, a diferencia del átomo de cloro, el átomo de oxígeno producido en la reacción



posee no una sino dos valencias libres y el producto [OH·] no es una molécula neutra, como es el caso del HCl, sino un radical libre que tiene una valencia libre. De aquí que, por las reacciones subsecuentes:



el átomo original de hidrógeno que entró en la reacción con una molécula de  $\text{O}_2$  no se ha recuperado solamente, sino que se han formado dos átomos de hidrógeno con capacidad para comenzar dos nuevas cadenas; la cadena, por lo tanto, es RAMIFICADA y aún cuando se sabe  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  chocan sin reaccionar, de inmediato envuelve a la mezcla gaseosa por completo de forma explosiva, a menos que se presenten suficientes procesos de rompimiento de la cadena y todas las ramas, incluyendo la original, sean suprimidas. Esta última condición se presenta a temperaturas y presiones moderadas donde, por experiencia, se pueden mezclar  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  sin peligro y pueden, en la mezcla, pasarse a un recipiente evacuado previamente. Por encima de los  $400^\circ\text{C}$ ; sin embargo, esta última operación conduce invariablemente a una explosión; las temperaturas elevadas incrementan considerablemente la fracción de las colisiones "exitosas" de H y  $\text{O}_2$ , etc. y los "acarreadores de la cadena" O, H y OH· no se adsorben en las paredes del recipiente con la velocidad necesaria para evitar la producción de cadenas. Esta afirmación se puede establecer debido a que se puede pasar una cantidad pequeña de la mezcla en un recipiente evacuado y caliente sin que se presente una explosión o alguna reacción entre los elementos, cuando hay relativamente pocas moléculas en el recipiente, i.e., cuando la presión es baja, ocurren pocas colisiones relativamente, de los acarreadores de cadenas con el  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ , comparadas con las colisiones que se producen en las paredes, en particular cuando el recipiente es pequeño y delgado, donde las cadenas se pueden romper más fácilmente. Cuando el número de moléculas, o la presión exceden un límite crítico, PRIMER LIMITE EXPLOSIVO, las relaciones se invierten, la mezcla explota. Es evidente que este límite será mayor a medida que el recipiente se haga más estrecho y empacando el recipiente con fragmentos de algún material inerte, se puede suprimir por completo la posibilidad de una explosión (v.gr. "botellones" conteniendo acetileno). El límite depende también de la naturaleza de la superficie del recipiente ya que la cadena se rompe solamente cuando en la zona de contacto con el "acarreador", la superficie de la pared tiene suficiente capacidad adsorbente. Las superficies, aún del mismo material, difieren mucho unas de otras en este aspecto y pueden sufrir cambios de naturaleza aún poco clara que impiden una investigación sistemática del primer límite de explosión.

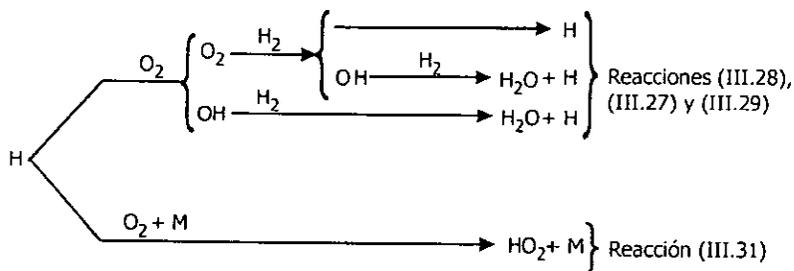
Existe una presión crítica por encima del primer límite de explosión, el SEGUNDO LIMITE DE EXPLOSION, por arriba del cual la mezcla no puede explotar por sí misma; esto permite la preparación de mezclas por encima de  $400^\circ\text{C}$ , agregando al recipiente primero el  $\text{H}_2$  y después el  $\text{O}_2$  en cantidades que hagan que la presión quede por encima del segundo límite de explosión o calentando el recipiente lleno con la mezcla a baja temperatura. La mezcla reacciona lentamente para formar agua, pero no explota a menos que se reduzca la presión por debajo del

segundo límite de explosión debido a que se supone la existencia de un mecanismo para la destrucción de los átomos de hidrógeno en la reacción.



M: es cualquier tipo de molécula,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , o moléculas de algún inerte en el sistema. El "tercer cuerpo".

M sirve como receptor de energía y como estabilizador en la unión de H y  $O_2$ ; es necesario porque cuando chocan H y  $O_2$  sin la presencia simultánea del "tercer cuerpo" en el lugar de la colisión se apartan nuevamente después de una unión muy breve debido a la inhabilidad de la energía de unión para autodisiparse excepto cuando todas las energías en conjunto sean capaces de provocar la reacción (III.27). Las dos trayectorias de reacción de los átomos de hidrógeno, una conduce a la cadena vía la reacción (III.28) seguida de la (III.27) y (III.29), la otra en rompimiento por vía de la reacción (III.31), se puede esquematizar como sigue:



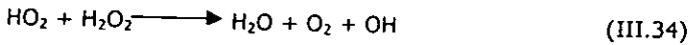
Sin considerar otras reacciones, el esquema muestra que a presiones INFERIORES al segundo límite de explosión, más de un tercio de los átomos de H siguen la rama superior y la mezcla explota; a presiones SUPERIORES al límite, las moléculas en recipiente se encuentran tan juntas que la posibilidad de un encuentro simultáneo de un H y una  $O_2$  y el "tercer cuerpo" es tan grande, que más de dos tercios de las especies siguen la trayectoria inferior; los átomos de hidrógeno (H) desaparecen con el tiempo y la mezcla no explota. Las relaciones cuantitativas entre las dos trayectorias de reacción, que fijarían el límite de explosión a la presión en la cual exactamente Una tercera parte de los átomos de H siguen la trayectoria superior y los dos tercios la trayectoria inferior y la ramificación y el rompimiento de las cadenas se balancean mutuamente y son modificadas por reacciones adicionales; independientemente de que aún a esta presión algunos átomos H (aunque sea en una fracción inapreciable) se destruyen en la superficie, parece que el radical  $HO_2$ , un acarreador de cadena, puede anular el efecto de ruptura de cadena de la reacción (III.31) que forma otro H (e incidentalmente,  $H_2O_2$ ) en la reacción.



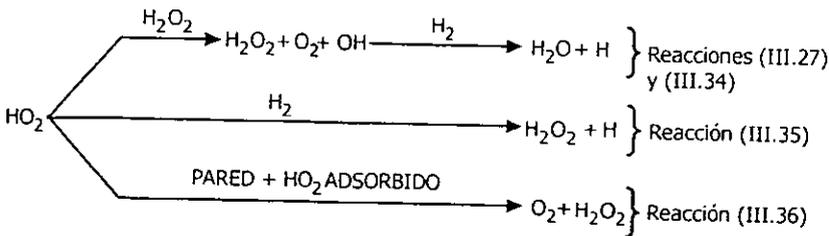
Esto sucede realmente, pero en el segundo límite de explosión no interfiere mucho con el efecto de ruptura de cadena de la reacción (III.31) debido a que ocurre con baja frecuencia y la mayoría de los radicales HO<sub>2</sub> llegan a la pared donde son absorbidos. Las zonas de adsorción en la superficie son cubiertas rápidamente con radicales HO<sub>2</sub>, pero la continua provisión desde la fase gaseosa es procesada por la reacción de superficie:



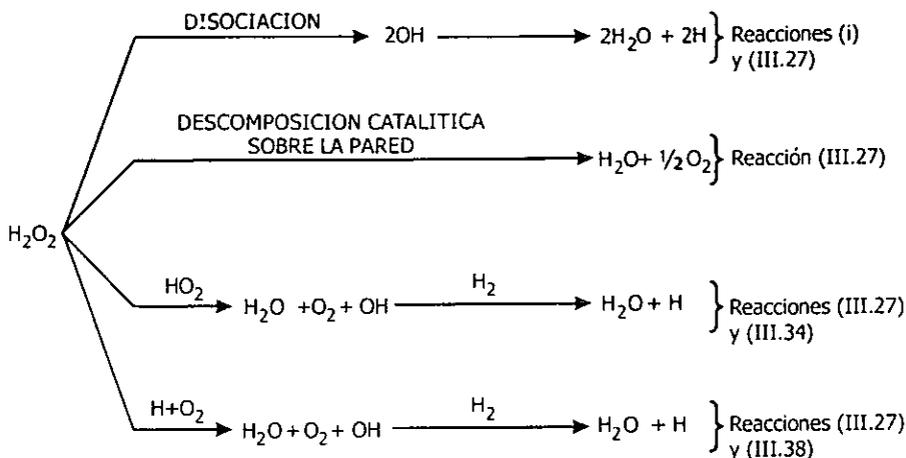
cuyos productos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se regresan a la fase gaseosa. Así pues, el radical HO<sub>2</sub> sirve como un vehículo eficiente para transportar los acarreadores de cadena H hacia la pared para que sean destruidos. Algunas superficies (notablemente el cuarzo limpio, varios tipos de vidrio limpiados con ácido bórico) no retienen adecuadamente los radicales HO<sub>2</sub> y permiten que una fracción sustancial de estos radicales regrese a la fase gaseosa donde tendrán otra posibilidad de reaccionar con H<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H; en este tipo de recipientes, la eficiencia de la reacción de rompimiento (III.31) es menor que en recipientes que tienen una eficiencia de 100% y competir con la trayectoria de ramificación una fracción mucho mayor de átomos H deben seguir la trayectoria (III.31), i.e., las moléculas deben estar muchos más próximas y el segundo límite es, por lo tanto, más alto para superficies ineficientes que para superficies eficientes. Existe otra reacción de HO<sub>2</sub> que modifica marcadamente el límite de explosión aún en recipientes con superficies eficientes:



Cuando esta es la reacción predominante por la cual se destruye el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como es el caso bajo ciertas condiciones, se puede constatar que de cada tres H transformados en HO<sub>2</sub> por la reacción (III.31), dos de ellos son destruidos permanentemente por medio de la reacción (III.33) y uno se recupera en la reacción (III.34) ya que en la reacción (III.27) OH produce H. Esto reduce la eficiencia de ruptura de cadenas de la reacción (III.31) de tal forma que en el límite de explosión sean tres cuartos de H, en lugar de los dos tercios, sigan esta trayectoria y la presión sea mayor que en las condiciones donde se destruye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> predominantemente en algunas reacciones como la (III.38), esto es, en una reacción donde se destruye H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin regenerar un H a partir de HO<sub>2</sub>. Las tres trayectorias abiertas a un radical HO<sub>2</sub> se pueden esquematizar como sigue:

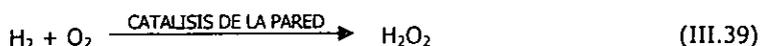


El producto intermedio,  $H_2O_2$ , puede seguir cualquiera de las cuatro trayectorias de reacción siguientes:



La disociación, reacción (i) se presenta cuando una molécula de  $H_2O_2$  choca con alguna otra molécula con energía suficiente para descomponerse en dos radicales OH. También es posible que se descomponga en  $H_2O$  y O, pero el resultado podría ser la misma, ya que los átomos de oxígeno, forman una molécula adicional de  $H_2O$  y dos H de acuerdo a las reacciones (III.29) y (III.27). La descomposición catalítica del  $H_2O_2$  (g), reacción (III.37) es un hecho conocido [7], [8]. La reacción (III.34) y la reacción (III.38) se considera que ocurre en lugar de la (III.33) siempre que haya  $H_2O_2$  presente como el tercer cuerpo en lugar de una colisión entre H y  $O_2$ .

Los tres esquemas forman un grupo interdependiente de reacciones, es decir, es un MECANISMO DE REACCION que se pone en movimiento repentino por medio de algunos acarreadores de cadena formados espontáneamente por disociación térmica de  $H_2$ ,  $O_2$ , o con mayor potencial quizá, del  $H_2O_2$  formado por la acción catalítica de la superficie del recipiente:



y conduce a una explosión a presiones por debajo del segundo límite explosivo, como se explicó anteriormente. Por encima de este límite de acumula  $H_2O_2$  hasta que es destruido tan pronto como se produce; entonces se forman acarreadores de cadenas al sistema por medio de la reacción (i), en tanto su concentración (presión parcial) permanece estacionaria porque a medida que se acumulen más cadenas, habrá más moléculas de  $H_2O_2$  que se forman por medio de las reacciones (III.32) y (III.33) o se destruyen por los mecanismos de las reacciones (III.34) y (III.38) por segundo y viceversa. Las cadenas siguen cualquiera de las trayectorias de reacción y son

destruidas finalmente en la pared de acuerdo a la reacción (III.33). Su número también permanece estacionario cuando se destruyen tantas cadenas como las que se forman y el agua se forma a una velocidad constante durante el primer 10% aprox. del consumo de los reactivos  $H_2$  y  $O_2$ . A medida que se consumen los reactivos decrece el número de cadenas de una manera correspondiente y al final la velocidad declina lentamente. Cuando la difusión de  $HO_2$  hacia la pared o su destrucción en la pared, es impedida por alguno de los mecanismos siguientes:

- 1) Aumento de la presión, agregando  $H_2$ ,  $O_2$  o algún gas inerte.
- 2) Aumento de las dimensiones del recipiente.
- 3) Envenenando la superficie.

el incremento de radicales  $HO_2$  es interceptado por el  $H_2$  en la reacción (III.32), particularmente cuando se agrega hidrógeno, provocando un aumento en la velocidad de formación de  $H_2O$  y en último extremo una EXPLOSION, que puede considerarse como el TERCER LIMITE DE EXPLOSION. El producto de la reacción,  $H_2O$ , envenena por sí misma la superficie de ciertos materiales, particularmente el cuarzo limpio, varios vidrios limpios y el ácido bórico. En estos recipientes la velocidad de reacción aumenta progresivamente a medida que se acumula el agua hasta que ocurre una explosión o se agotan los reactivos  $H_2$  y  $O_2$  entonces se revierte la tendencia. Cuando se agrega vapor de agua al comienzo de la reacción, la velocidad es alta desde el principio. Aparentemente las moléculas de  $H_2O$  bloquean la adsorción y la destrucción de radicales  $HO_2$  en la superficie, siendo adsorbidos ellos mismos en números correspondientes a su concentración en la fase gaseosa. El efecto es característico de las superficies que aún en un estado de no-envenenamiento tienen una EFICIENCIA DE ROMPIMIENTO DE CADENAS "E", definida como la inversa del número de veces que un acarreador de cadena debe en promedio, tocar la superficie antes de ser destruido y es menor que la relación  $(\lambda/d)$ ; ( $\lambda$ : trayectoria libre media de una molécula entre dos colisiones;  $d$ : diámetro del recipiente). Estas superficies permiten que los acarreadores de cadena en su cercanía, escapen hacia la fase gaseosa, a medida que "E" es más pequeño, mientras que solo escapa una fracción despreciable desde la superficie cuando "E" es grande comparada con  $(\lambda/d)$ . Las superficies del último tipo pueden adsorber mucho veneno sin un aumento apreciable en la velocidad de reacción debido a que  $(\lambda/d)$  es, en general del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  y "E" puede disminuir desde la unidad hasta  $10^{-3}$  o menos sin que se pueda apreciar algún efecto en la velocidad de ruptura de cadenas. Este tipo de superficies se obtienen cubriendo el cuarzo o vidrio con alguna sal resistente a las altas temperaturas y a la presencia de  $H_2$  y  $O_2$ , pero cuya naturaleza química no sea importante, así se ha encontrado que KCl,  $KBO_4$ ,  $BaCl_2$ , tienen la misma eficiencia. Las velocidades de reacción en las que los recipientes cubiertos con sales no aumentan durante el curso de la reacción, no son sensibles al efecto del agua agregada al principio y son, desde luego, mucho menores a las velocidades de los recipientes limpios de cuarzo, vidrio, etc. Además, son razonablemente iguales para los varios recubrimientos salinos bajo condiciones idénticas, las diferencias se pueden atribuir a las diferencias en las eficiencias catalíticas en la descomposición

del  $H_2O_2$  sobre la superficie, reacción (III.37) y en un grado menor en la reacción de la formación de  $H_2O_2$ , reacción (III.39). Estas dos últimas reacciones tienen consecuencias solo cuando las cadenas son cortas y, por tanto, bajo condiciones de baja velocidad de reacción difieren un tanto para los diferentes recubrimientos salinos. En los recipientes de  $HBO_4$  y limpios, las velocidades de reacción no son solamente mayores y auto-acelerables, sino que se presentan erráticos, cambiando de experimento a experimento debido a lo difícil que es controlar los cambios de la superficie. Pocos investigadores han podido realizar experimentos reproducibles en estos recipientes.

La exclusión de los mecanismos de reacción de otras reacciones químicamente posibles no quiere decir que no puedan ocurrir, sino que son tan poco frecuentes que en realidad no son de consecuencia. Las reacciones que si son importantes se seleccionaron anteriormente porque por medio de la teoría cinética de los gases proporcionan ecuaciones que, después introducir ciertos valores numéricos, describen correctamente la dependencia de los LIMITES DE EXPLOSION y las velocidades de reacción sobre las variables experimentales, i.e., presión, temperatura, diámetro del recipiente, composición de la mezcla, naturaleza de la superficie y debido a que no se tienen alternativas plausibles que proporcionan relaciones adecuadas. No se conoce todavía ningún método por el cual se puedan estudiar los acarreadores de cadenas de forma independiente unos de otros.

En lo que sigue, la presión "p" es medida en mm Hg, la temperatura "T" en K, el diámetro del recipiente "d" en cm y la composición de la mezcla en fracciones real "f" de los diferentes componentes. El número total de moléculas en un centímetro cúbico "M", se obtiene por medio del número de LOCHMIDT en la ecuación [7]:

$$M = 2.7 \times 10^{19} \left( \frac{273}{T} \right) \left( \frac{p}{760} \right) = 9.7 \times 10^{18} \left( \frac{p}{T} \right) \text{cm}^{-3} \quad \text{(III.40)}$$

En la reacción a régimen permanente, donde se forman y destruyen el mismo número de cadenas, el número de  $HO_2$  formado y distribuido por segundo y por centímetro cúbico de recipiente, es igual.

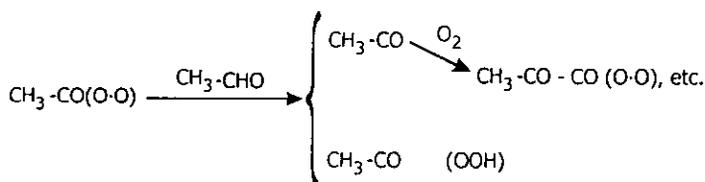
### III.5 COMBUSTIBLES QUÍMICAMENTE COMPLEJOS: HIDROCARBUROS

El número imaginable de reacciones entre una mezcla de oxígeno y compuestos orgánicos gaseosos es, desde luego, muy grande. Cuando se hace un estudio sistemático de las reacciones de mayor interés práctico que incluya el estudio de los mecanismos de reacción debe hacerse de acuerdo con las bases siguientes:

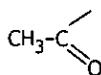
1. El mecanismo debe ser capaz de proporcionar evidencia experimental que describa la formación de los productos de la reacción, la dependencia de la conversión de estos productos de las variables experimentales y otros resultados de la cinética de la o las reacciones.

2. Se acepta que las reacciones en fase gaseosa son del tipo en CADENA y que las moléculas de oxígeno no reaccionan directamente con los hidrocarburos, aldehídos, alcoholes, etc. Por ejemplo, se ha demostrado que [12] se suprime la reacción en cadena llenando un tubo de reacción con pedacería de vidrio, el propano y el oxígeno no reaccionan apreciablemente sino hasta que se eleva la temperatura hasta el punto en que ocurre el rompimiento (cracking) del propano. Se ha observado un comportamiento similar para el formaldehído [8].

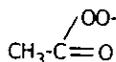
3. Cuando una molécula orgánica ha perdido un átomo de hidrógeno y se convierte en un radical con una valencia libre, una molécula de oxígeno se puede asociar con esta valencia libre de manera similar a la reacción (III.31) de la sección precedente donde el  $O_2$  se combina con H para formar el radical peróxido ( $HOO\cdot$ ). Si el radical libre es largo, no se necesita un tercer cuerpo para estabilizar la asociación debido a que la energía de la reacción se puede entre varios grupos de radicales libres. Esto se puede ilustrar por medio de la oxidación fotoquímica del acetaldehído. Las moléculas de este compuesto se pueden dividir en radicales libres con la absorción de luz ultravioleta con longitud de onda adecuada; si el Oxígeno está presente se comienza una reacción en cadena que produce ácido per-acético principalmente, de acuerdo con la reacción en cadena:



en la cual el radical acetilo



alterna con el radical peracético

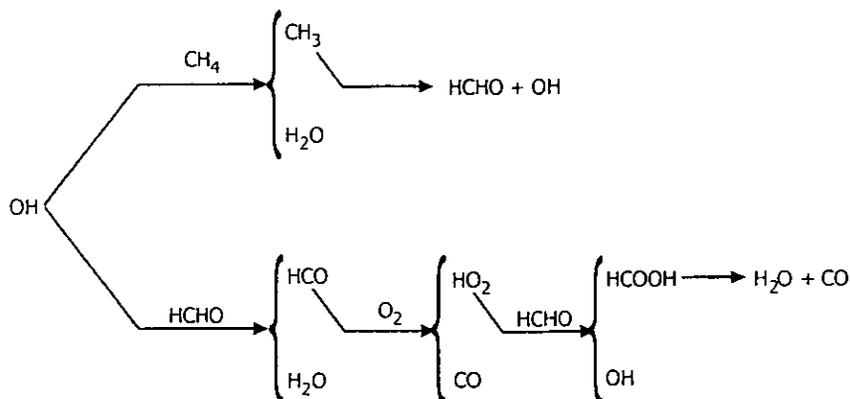


El radical acetilo, parece entonces, lo suficientemente grande como para permitir la asociación de  $O_2$  sin la ayuda del tercer cuerpo. Si un radical más pequeño chocara con  $O_2$ , se produciría una asociación inestable que se podría romper después del rearreglo de los átomos; así, de los estudios de la fotodisociación del  $CH_3I$ , donde se forman radicales  $CH_3\cdot$  y  $O_2$  forman  $OH$  y formaldehído  $HCHO$ ; se ha reportado

también que se pueden obtener radicales formilo HCO con hidrógeno atómico y CO, de acuerdo con la reacción [8].



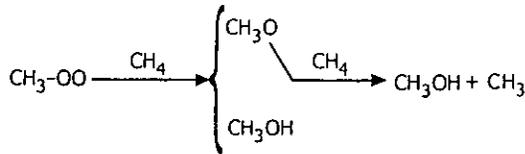
Con base en lo anterior, se ha sugerido el esquema siguiente para el mecanismo de la reacción en cadena entre  $\text{O}_2$  y  $\text{CH}_4$  a baja presión:



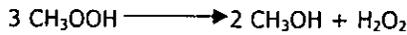
Este esquema está de acuerdo con los resultados experimentales en los que pasaron mezclas de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ , por tubos (experimentos con flujo) o en recipientes (experimentos estacionarios) a presiones menores o ligeramente mayores a la atmosférica y a temperaturas entre  $420^\circ$  y  $700^\circ\text{C}$ . Los productos de oxidación bajo estas condiciones son principalmente  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCHO}$ ; se forman también cantidades pequeñas de  $\text{CO}_2$  que quizá se deban a la autoxidación catalítica del  $\text{HCHO}$  en la superficie [5] y que no se ha incluido en el esquema anterior. No se ha notado la formación de  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  ni de  $\text{HO}_2$ ; sin embargo, si las cadenas se generan por medios fotoquímicos en una mezcla de  $\text{HCHO}$  y  $\text{O}_2$  a la temperatura ambiente, el principal producto será  $\text{HCOOH}$  en lugar de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{HCHO}$  se acumula hasta que las dos trayectorias de reacción de acarreadores de cadena  $\text{OH}$  son igualmente frecuentes; la concentración de  $\text{HCHO}$  entonces permanecerá constante con relación a la concentración de  $\text{CH}_4$ , mientras que el  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  se acumulan constantemente. En estas condiciones la conversión de  $\text{HCHO}$  es, por lo tanto, baja.

La oxidación del  $\text{CH}_4$  se ha estudiado bajo condiciones muy diferentes, en experimentos estacionarios o en flujo realizados en equipo de acero inoxidable a presiones que van desde 10 a  $150 \text{ kg/cm}^2$ , temperaturas entre  $340^\circ$  y  $440^\circ\text{C}$  aproximadamente y mezclas de 8 partes de  $\text{CH}_4$  y una de  $\text{O}_2$  [9]. No ha quedado muy claro el papel que juega la superficie catalítica bajo las condiciones anteriores, pero el carácter de cadena parcial de la reacción sugerido por su aceleración gradual que se percibe en la lenta combustión de los hidrocarburos que se interpreta como un

incremento en el número de cadenas con el tiempo. Se ha encontrado una gran cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y los datos muestran [8] que la conversión de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a  $\text{HCHO}$  es proporcional a la presión de la mezcla. Esto sugiere que, al irse formando el  $\text{HCHO}$  las colisiones BINARIAS entre  $\text{CH}_3$  y  $\text{O}_2$ , se produce  $\text{CH}_3\text{OH}$  como resultado de colisiones TERNARIAS entre  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}_2$  y una tercera molécula como  $\text{CH}_4$ , ya que la relación del número de colisiones ternarias respecto al número de colisiones binarias es proporcional a la presión total. El resultado inmediato de una colisión ternaria  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$  parece ser la formación del radical peróxido de metilo,  $[\text{CH}_3-\text{OO}-]$ ; el  $\text{CH}_3\text{OH}$  se formará a partir de las reacciones subsecuentes [7]:



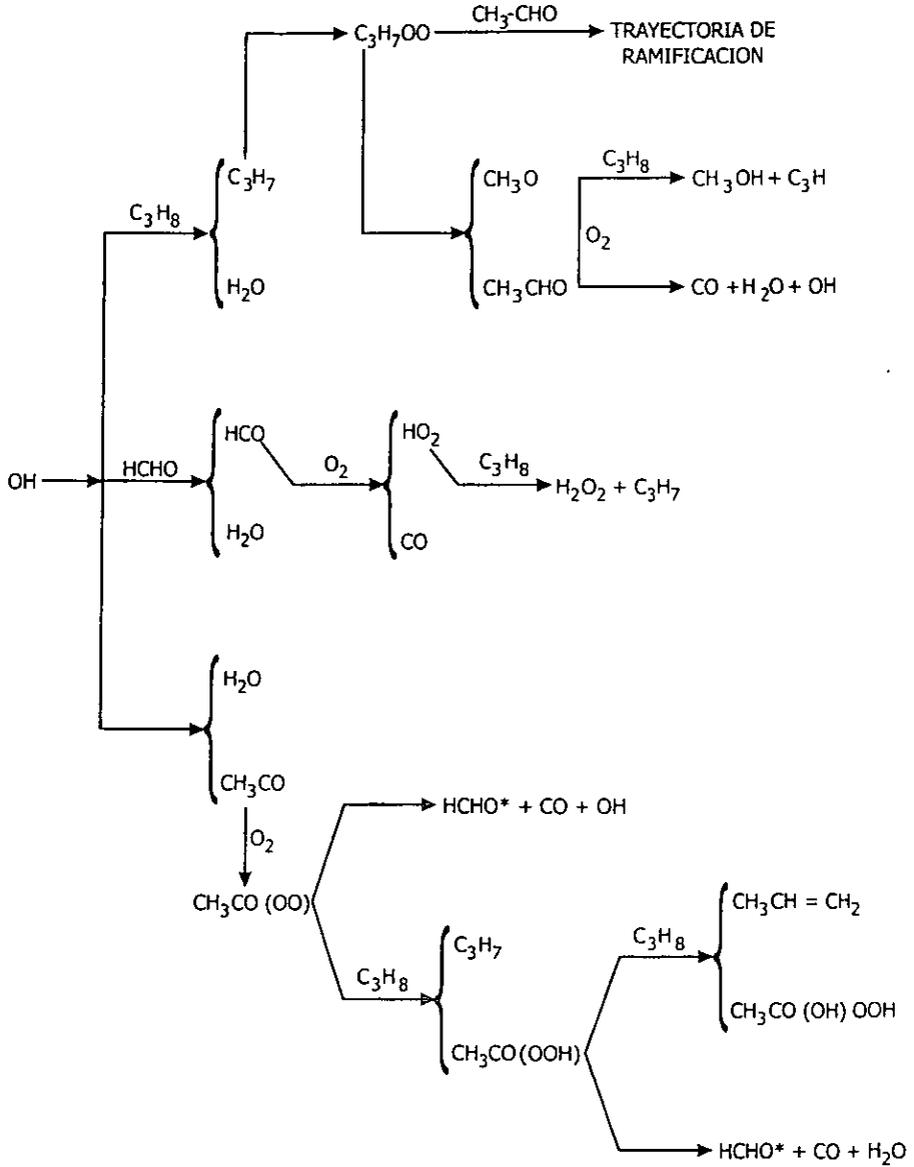
Sin embargo es muy posible que la secuencia de las reacciones sea más complicada. Por ejemplo, el peróxido de metilo  $\text{CH}_3\text{OOH}$  se descompone catalíticamente sobre lecho de Pt, de acuerdo con la reacción total:



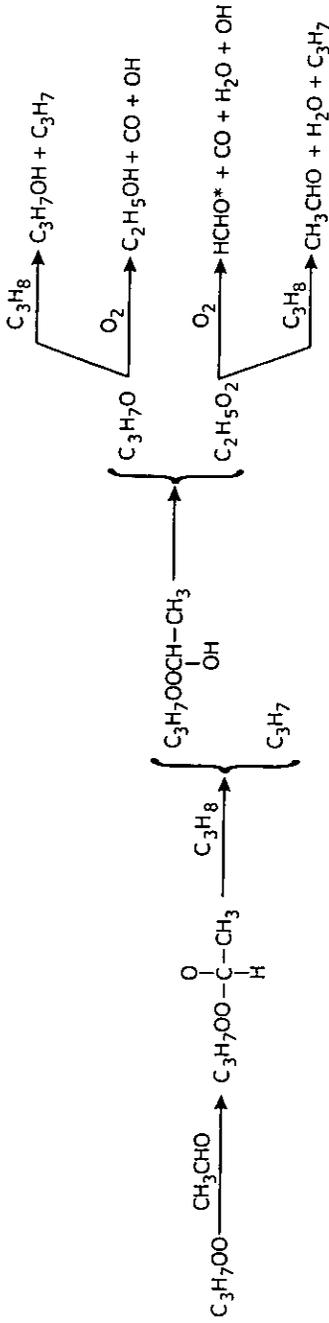
Es posible que el  $\text{CH}_3\text{OOH}$  se forma en la mezcla por  $\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$  pero solamente sus productos de descomposición, entre ellos  $\text{CH}_3\text{OH}$ , se pueden aislar debido a que se trata de un compuesto sumamente inestable [9].

En lo concerniente a hidrocarburos parafínicos, se puede observar que el radical alquilo  $\text{RCH}_2$  toma el lugar del radical  $\text{CH}_3$  del esquema anterior. El radical se puede agregar al  $\text{O}_2$  pero los peróxidos de alquilo son muy inestables, descomponiéndose en  $\text{OH}^-$  y el aldehído  $\text{RCHO}$  [9]. Los aldehídos son destruidos por una reacción en cadena, también aquí se tienen dos reacciones en cadena paralelas, una que produce el aldehído y la otra que lo destruye. Sin embargo, si los per-ácidos y radicales  $\text{HO}_2$  formados en la segunda cadena reaccionan frecuentemente con el hidrocarburo para formar  $\text{RCH}_2$ , que a su vez produce aldehído, una molécula de aldehído destruida es reemplazada frecuentemente por otra recién formada, de esta forma la concentración de aldehído puede no alcanzar el régimen continuo. Esto corresponde, por ejemplo, a los resultados con mezclas de Propano  $\text{C}_3/\text{O}_2$  en la relación 1:1 [12]. Existen otras diferencias entre el modelo para el metano y los hidrocarburos superiores, las que son ilustradas mejor por el esquema que sigue para  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . El esquema resume los resultados de experimentos en condiciones de flujo y estacionarios. Los productos de las reacciones identificados, no de radicales, excepto  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  que aparecen en cantidades pequeñas y deben su origen, posiblemente a la descomposición de algún peróxido.

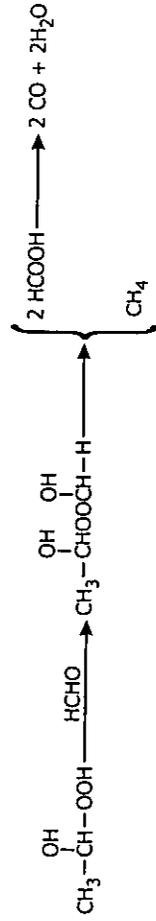
Esquema tentativo de la reacción en cadena entre el propano y el oxígeno:



Trayectoria de ramificación:



Reacciones laterales:

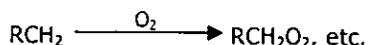


Se forma  $\text{CH}_3\text{OH}$  como producto de la reacción en cadena, su conversión aumenta con el incremento de la relación  $(\text{HC}/\text{O}_2)$  como sucede durante los experimentos estacionarios debido a que se consumen más moléculas de  $\text{O}_2$  que de HC. Se piensa que el radical peróxido de propilo se descompone no en PROPIONALDEHIDO y OH como se ha sugerido antes, sino en acetaldehído y  $\text{CH}_3\text{O}$ , este radical formará  $\text{CH}_3\text{OH}$  mas  $\text{C}_3\text{H}_8$  o  $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ . Se puede suponer una reacción correspondiente para hidrocarburos superiores, desde luego no se consideró  $\text{C}_3\text{H}_6$ , El acetaldehído reacciona de acuerdo a la reacción en cadena similar a la anterior, aunque queda un poco de ácido peracético a las temperaturas del experimento con propano,  $250^\circ$  a  $450^\circ\text{C}$  aprox. y se des- compone en  $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCHO}$ , este último se forma a partir de una molécula excitada  $\text{HCHO}^*$  capaz de emitir luz en el espectro visible [9]. Si la reacción es rápida, las moléculas excitadas de formaldehído se presentan en cantidad tal que produce una luminosidad visible, llamada FLAMA FRIA (COOL FLAME), que se presentan a partir del etano en toda la serie homóloga. El ácido Peracético se considera también que reacciona directamente con  $\text{C}_3\text{H}_8$  para formar Oxi-etil-peróxido y propileno; esta es una suposición en controversia, pues también se piensa en la formación de propileno y  $\text{CH}_4$  como reacciones de descomposición del radical  $\text{C}_3\text{H}_7$ , de acuerdo a la teoría de la disociación de las HC [12]. Las suposiciones que se presenta, sin embargo, están de acuerdo con los datos y se puede extender a otras observaciones. El  $\text{CH}_4$  puede, de acuerdo con lo anterior, formar a partir de una reacción lateral, como se muestra en el esquema, que parece ser típico de los peróxidos de oxi-alquilo.

Un fenómeno peculiar común a los hidrocarburos superiores y otros compuestos con grupos alquilo grandes se ilustra en la Fig. III.1. La velocidad de reacción (parte inferior) no aumenta uniformemente con la temperatura, sino que en un rango cercano a los  $350^\circ\text{C}$  disminuye rápidamente. En correspondencia, la presión en la cual la reacción se convierte en explosiva, produciendo una región "La península" de explosión (parte superior de la gráfica) [2], [5]. Existe también una producción copiosa de  $\text{HCHO}^*$  excitado (Flama Fría) de una gama de temperaturas entre  $280^\circ$  y  $380^\circ\text{C}$  aprox. que desaparece a mayores temperaturas, quizá porque el HCHO se destruye rápidamente. Cuando se revierta la tendencia de la temperatura, la velocidad de reacción indica que la trayectoria de la reacción que produce cadenas adicionales (cadenas ramificadas) que se tornan inefectivas por aumento de la probabilidad de una trayectoria alternativa que no conduce a una cadena ramificada. Las cadenas ramificadas definitivamente rompen la débil unión del peróxido, creando dos valencias libres; se ha sugerido la trayectoria de ramificación siguiente:



y en la trayectoria no ratificadora



Si se presenta en cantidad apreciable una reacción ternaria como la anterior, puede significar, por razones de cinética química, que el incremento de su velocidad de reacción con la temperatura es menor que la de una reacción competidora binaria; esta última entonces debe anular a la primera en alguna temperatura más elevada y

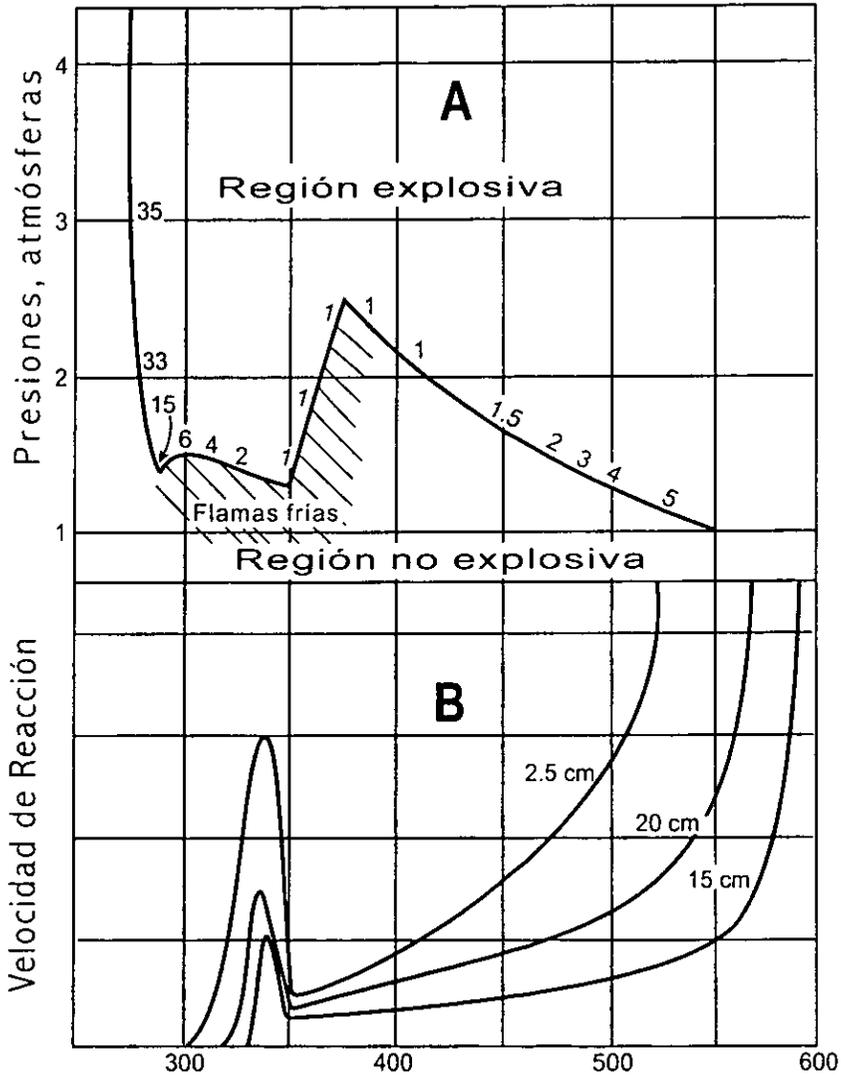


Fig. III.1. **CURVA "A"**. Región de ignición de una mezcla con 3.1 % n-hexano en aire. La superficie achurada representa la región de "flamas frías". Los periodos de inducción en segundos se indican por los números sobre las curvas.

**CURVA "B"**. Velocidades de reacción para una mezcla con 11.1 % de n-pentano en oxígeno a diferentes presiones [8].

la trayectoria de ramificación se hace inefectiva. Se aplica el mismo razonamiento a las trayectorias de reacción ilustrado para el propano; en este caso la trayectoria de ramificación se desarrolla por medio de una reacción binaria y la trayectoria sin ramificaciones por medio de una descomposición unimolecular; la esencia de lo anterior es que la reacción de ramificación es de orden superior. La trayectoria de ramificación que comprende la asociación primaria entre un radical peróxido y una molécula de aldehído se escogen por las consideraciones siguientes:

1. Se sabe que las asociaciones entre peróxidos y aldehídos ocurren con facilidad.
2. Los peróxidos con esta estructura, dos grupos grandes franqueando al grupo (—OO—), aparecen como particularmente sensible a la ruptura [8]. La excepción se tiene cuando existen radicales OH en cada grupo, en este caso, se estabiliza la estructura [5], probablemente debido a la atracción de polo mutua.
3. La adición de cantidades pequeñas de algún aldehído incremento considerablemente la velocidad de reacción (disminuye la presión de explosión) en el proceso de ramificación [7]. El último efecto señala al aldehído como un participante esencial en la reacción de ramificación. Esto es particularmente importante en la mezcla etano/aire, donde la adición de 1% de acetaldehído acentúa profundamente la de, ordinario muy débilmente "península" explosiva. El CH<sub>4</sub>, por otro lado, no presenta la "Península explosiva", en armonía con la dificultad que tiene el radical CH<sub>3</sub> para desarrollarse, bajo condiciones ordinarias de reacción, CH<sub>3</sub>OO que puede producir ramificación por asociación con HCHO. La posibilidad alternativa de producción de ramificaciones a partir de colisiones terciarias entre O<sub>2</sub>, RCH<sub>2</sub> y RCH<sub>3</sub> no explica el comportamiento del CH<sub>4</sub>.

Las irregularidades percibidas en la "península de explosión", no se han estudiado en detalle y son debidas probablemente a los efectos secundarios de superficies, etc. Las cifras a lo largo de la curva de presión de explosión, se refieren al intervalo de tiempo (segundos) entre la admisión de la mezcla gaseosa al recipiente de reacción que permanece a alta temperatura y la explosión; no se tiene todavía correlación de los datos cinéticos.

Extendiendo el esquema del propano a la serie homóloga de n. parafinas, se puede ver que los n. aldehídos correspondientes (con un átomo de carbono menos) son degradados paso a paso a aldehídos de menor peso molecular vía las etapas de per-ácidos despreciando la poco probable reacción de formación del propileno, como se puede justificar las mezclas del muy bajo porcentaje de hidrocarburos, la reacción total en cada paso de la degradación del aldehído se puede escribir como sigue:



de esta manera se produce una molécula de CO por cada O<sub>2</sub> consumido, con excepción del HCHO que se puede escribir (despreciando la formación de algo de HO<sub>2</sub>) como sigue:



Estudiando la reacción entre el n-heptaldehído y un gran exceso de  $\text{O}_2$ , se ha encontrado que [7] existe la igualdad entre el número de moléculas de  $\text{O}_2$  empleados en cada etapa de la reacción y el número de moléculas de CO que se forman (más 1.5 moles de  $\text{CO}_2$  formadas por acción catalítica de las superficies). Con n. octano y usando nuevamente un exceso de  $\text{O}_2$ , se ha encontrado el mismo resultado, observándose que el  $\text{O}_2$  consumido en el primer ataque a la producción de aldehído sobre la molécula de hidrocarburo. La degradación oxidativa de las n-aldehídos está pues, bien cimentada. Esto coloca al frente del problema la estructura de la molécula parafínica. Mientras procede la degradación sobre la cadena hidrocarbonada de una n-parafina hacia la etapa de formaldehído, se encuentra una IMPOSIBILIDAD en las ISO-parafinas, en la unión de un grupo lateral con la cadena principal. La degradación conduce a este punto en una molécula o radical CETONA o ALCOHOL TERCIARIO que es incapaz de producir PER-ACIDOS y por lo tanto, es, presumiblemente, más resistente a la oxidación que un aldehído; tampoco puede entrar en la reacción ramificada propuesta que deberá suprimirse en el curso de la oxidación. Se ha encontrado que la oxidación de las n-parafinas [7] a temperaturas moderadas, se disminuye con alguna regularidad después de la oxidación de algunos átomos de carbono que corresponden aproximadamente con los del grupo alquilo mayor. Además, las iso-parafinas presentan "penínsulas explosivas" mucho menos desarrolladas. Así pues, se cuenta con una liga teóricamente bien fundada entre la estructura molecular de una parafina y su resistencia a la oxidación, que se ve reflejada también en su resistencia al golpeteo (knock) en las máquinas de combustión interna. Los detalles del mecanismo de la degradación oxidativa, no son sin embargo, bien conocidos.

Se ha investigado, por ejemplo [7], la oxidación lenta del 2-5-dimetilhexano, sin encontrarse la cetona esperada, i.e., t-metil.2-hexanona, aunque si se forman cantidades considerables de ACETONA.

Se ha aislado una gran cantidad de productos.

## BIBLIOGRAFIA

1. BUTRON, J. A. "Datos a partir de la Experiencia Profesional".
2. DRYSDALE, D. D. "Chemistry and Physics of Fire" Fire Protection Handbook, 17<sup>th</sup> Edition, 1991.
3. FRANK-KAMENETSKII, D. A. "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics" Plenum Press, 1969.
4. HENKEL, M. J.; SPAULDING, W.P. and HIRSCHFELDER, J. O. "Theory of Flames: Part II". IB 10, P. 127-135.
5. KANURY, A. M. "Introduction to Combustion Phenomena" Gordon and Breach Science Publishers, 1975.
6. McCLURE, F. T. and BERL, W. G. "Combustion" I & ECh . July 1953. P. 1415-1425.
7. MEUNIER, J. "Gazeification et Oxydation des Combustibles" Masson et Cie, Editeurs, 1958.
8. REYNOLDS, T. W. and GERSTEIN, M. "Influence of Molecular Structure of Hydrocarbons on Rate of Flame Propagation" IB 10. P. 190-195.
9. RICE, F. O. and RICE, K. K. "The Aliphatic Free Radicals" Johns Hopkins Press, 1935.
10. SHARIFI, R.; PISUPATI, S. V. and SCARONI, A. W. "Combustion Science and Technology" Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), 4<sup>th</sup> Edition, 1993, Vol. 6. P. 1049-1092.
11. SPALDING, D. B. "Combustion and Mass Transfer" Pergamon Press, 1979.
12. von ELBE, G. "Chemical Kinetics of Hydrocarbon Combustion", 5<sup>th</sup> Symposium on Combustion. 1955. P. 79-85.
13. WOHL, K.; GASLEY, C. and KAPP, N. "Diffusion Flames" IB 10, P. 190-195.

# IV

## MEDIDAS PREVENTIVAS.

### IV.1 INERTIZACION

En principio, el riesgo de explosión de un gas se puede eliminar quitando, ya sea la mezcla inflamable o las fuentes de ignición, aunque esto no siempre es práctico.

En muchas operaciones industriales se trabaja con mezclas que quedan dentro de los límites de explosividad [1] y en muchos casos también se tienen real o potencialmente fuentes de ignición, por lo que es necesario tomar precauciones para disminuir o evitar, en lo posible, el daño que pueda resultar si ocurre una ignición accidental. Una de las técnicas es el empleo de SUPRESORES DE PRESION [2], aparatos que actúan en forma sumamente rápida y que además, permiten agregar un material inerte a una velocidad tal que neutraliza la reacción (short-stop) antes de que se provoque un daño al equipo. En la Fig. IV.1 se muestra como varía la presión con y sin la protección; en este caso, la presión aumenta aproximadamente con el CUBO del tiempo. El material inerte se añade cuando la presión excede un valor determinado. En la ec. IV.1 esto ocurre en el tiempo "t<sub>i</sub>", cuando el mecanismo de protección acciona una carga explosiva que hace funcionar la descarga del material inerte, como se puede ver en la Fig. IV.1, la presión aumenta instantáneamente, por encima de la presión en que se carece la protección y de inmediato se reduce, a medida que la reacción de combustión se neutraliza con el inerte [1].

$$A = \frac{4.23 \times 10^{-4} R V (m)^{0.5}}{P_D} \quad (IV.1)$$

A: Área para venteo, m<sup>2</sup>

V: Volumen inicial de la mezcla explosiva, m<sup>3</sup>

m: Peso molecular equivalente de la mezcla

R: Aumento máximo de presión, kg/cm<sup>2</sup>s

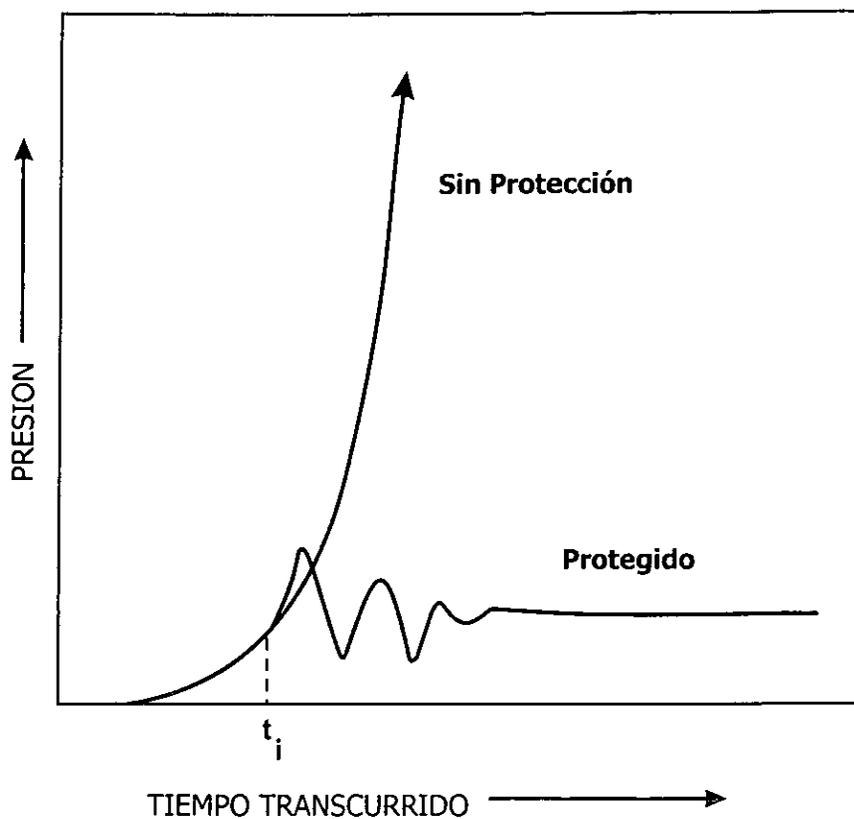


Fig. IV.1. Variación de la presión después de la ignición de una mezcla inflamable en recipientes con y sin protección.

$P_D$ : Presión de diseño,  $\text{kg/cm}^2$

## IV.2 ARRESTADORES PARA FLAMA

Las atmósferas inertes se usan cuando no se puede permitir algún tipo de reacción de oxidación. Sin embargo, cuando en una mezcla explosiva la probabilidad de daño sea pequeña y se puede ventear la mezcla en combustión, se pueden usar ARRESTADORES PARA FLAMA. La selección de estos accesorios se determina de acuerdo con el fluido a manejar y las dimensiones del recipiente o línea (L/D) principalmente.

Los Arrestadores para Flama se clasifican de acuerdo con diferentes criterios que se abordarán a fondo en el siguiente capítulo.

## IV.3 VENTEOS PARA ALIVIO DE PRESION

Desde un punto de vista práctico, es deseable instalar venteos para el alivio de la presión generada por una deflagración, de forma tal que se limite el daño. Se debe pensar que los obstáculos presentados por los accidentes del sistema (codos, restricciones, etc.) van a incrementar la presión, debido a la resistencia al flujo de los gases. Si se localiza un venteo para alivio de presión cerca de la fuente de ignición, se puede disminuir la presión, así la propagación de la flama. Para mantener la presión dentro de límites determinados es preferible usar muchos venteos pequeños o una ranura continua, a uno o varios venteos grandes. Cuando sea posible, se deben localizar lo más cerca posible a la fuente de ignición y deben abrirse antes de que la flama viaje más de 0.5 m.

Debe considerarse el empleo de Arrestadores para Flama en conjunto con el (los) Venteo (s) ya que éstos últimos tienden a reducir la presión generada por la combustión y la velocidad de la flama.

Como guía para estimar el área de venteo necesaria para disminuir la presión de un sistema, se propone la ecuación siguiente [4]:

$$A = \frac{4.23 \times 10^{-4} (RV) (M)^{0.5}}{P} \quad (\text{IV.4})$$

A : Area necesaria para ventear,  $\text{m}^2$ .

V : Volumen inicial de la mezcla explosiva,  $\text{m}^3$ .

M : Peso molecular equivalente.

P : Aumento máximo de Presión,  $\text{kg/cm}^2\text{s}$ .

R : de NFPA.No. 68.

#### IV.4 INTERRUPTOR PARA CONTRAPRESION

El concepto de interruptor para contrapresión incorpora la velocidad de venteo para las presiones de una deflagración con la desviación necesaria del frente de la flama de tal forma que se asegure que la flama no encenderá el material que se transporta por la línea después del interruptor. El objetivo es minimizar el efecto del sistema de tuberías y aislar la explosión. El aislamiento de la explosión es menester para evitar la explosiones secundarias y efectos de presión sobre las estructuras y/o cimentaciones.

Los interruptores para contrapresión han sido diseñados con diferentes configuraciones (Ver Fig. IV.2.). Todos los diseños consisten en un área de descarga y una geometría especial en la tubería que provee caminos alternativos para la propagación de la flama. Para emplear los interruptores para contrapresión en la protección de las líneas contra deflagración se deben considerar las siguientes variables:

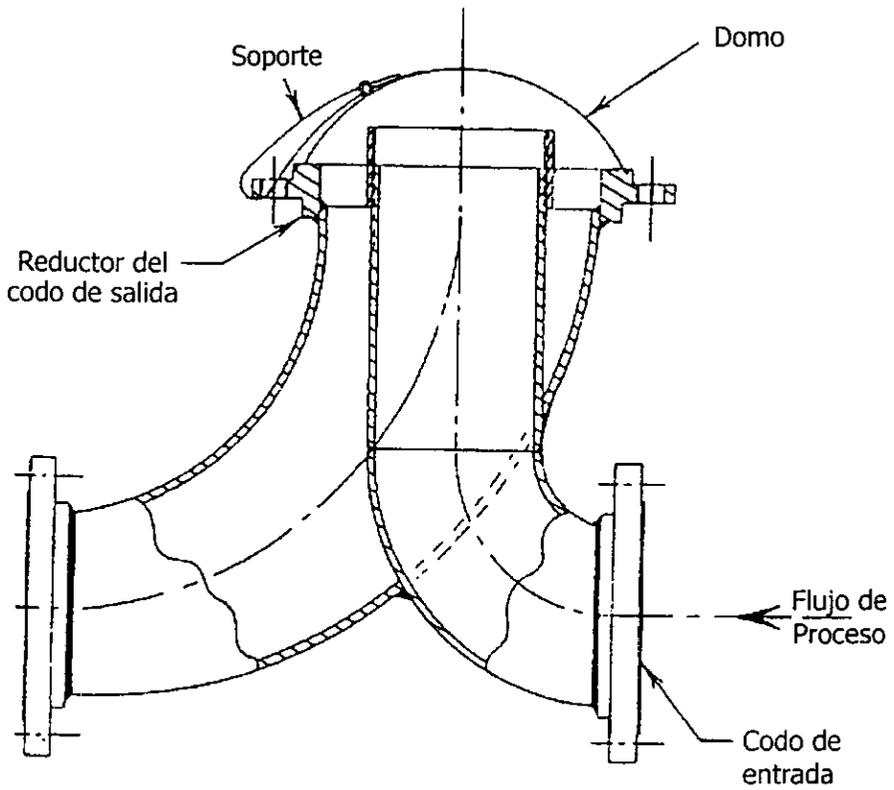


Fig. IV.2. Interruptor para Contrapresión (Configuración A) [1].

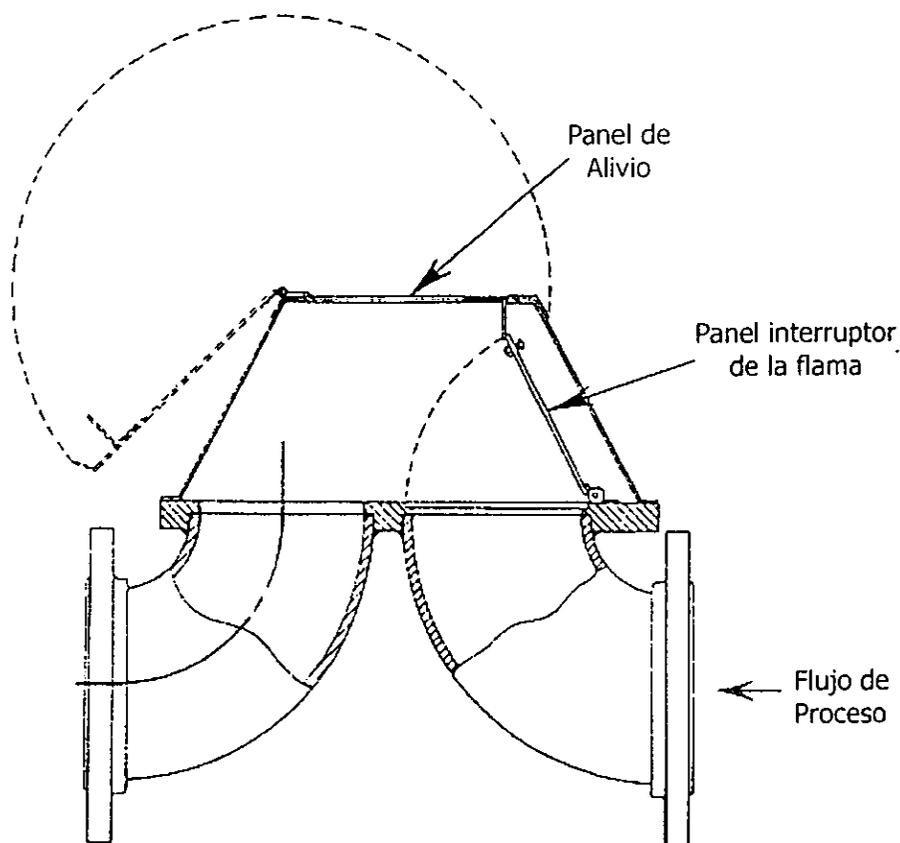


Fig. IV.2. Interruptor para Contrapresión (Configuración B) [1].

- Área de descarga,  $A_{desc}$
- Presión de descarga en el venteo,  $P_{desc}$
- Localización del interruptor de contrapresión con respecto al punto de ignición.

$A_{desc}$  y  $P_{desc}$  son dependientes e los mismos parámetros de operación y de las características el fenómeno explosivo; adicionalmente, debe tomarse en cuenta la velocidad del frente de flama para colocar correctamente el interruptor para contrapresiones en el sistema. De manera más precisa, deberá ser colocado en un punto tal que el frente de presión de la explosión active el venteo del interruptor antes de que llegue a él el frente de la flama, por tanto las velocidades del frente de flama se han de tomar en consideración.

Las ventajas del interruptor para contrapresiones son similares a las de los venteos para el alivio e presión. Las desventajas incluyen el aumento en los costos de bombeo y la falta de líneas para su colocación.

#### IV.5 VALVULA PARA AISLAMIENTO

Una válvula para aislamiento de explosión provee una barrera mecánica contra el frente de flama de una explosión. El objetivo principal de colocar una barrera mecánica en la tubería es el aislar la explosión y proteger el área después de la válvula. La barrera mecánica es una compuerta de acción rápida que es activada desde la detección de la explosión (Ver Fig. IV.3.). Los detectores de explosión son usualmente detectores de presión. Desde el momento en que se cierra la compuerta de la válvula de aislamiento, la tubería en el lado de la ignición queda vulnerable a la sobrepresión generada por la deflagración. En muchas aplicaciones, la válvula para aislamiento de explosiones es usada como suplemento de los venteos de explosión o sistemas de supresión para explosión en los tanques atmosféricos o recipientes. La tubería que se localiza en el lado de la válvula donde no hay ignición está protegido de todos los efectos de las presiones de la deflagración. Las variables de diseño o de mayor importancia son:

- Presiones normales de operación
- Velocidades de flujo de operación y dirección del flujo
- Localización de la válvula con respecto al punto de detección

Las presiones normales de operación tienen relación con la presión de activación de los detectores de presión de explosión. Dado el tiempo de respuesta (cerrado) de la válvula, las velocidades del flujo de operación y las velocidades de propagación de la flama, se pueden determinar la localización de la válvula de aislamiento con respecto al detector y el punto de ignición.

La ventaja principal de la válvula es la certeza para prevenir la propagación de la flama a lo largo de las líneas, la mayor desventaja es los costos iniciales del sistema.

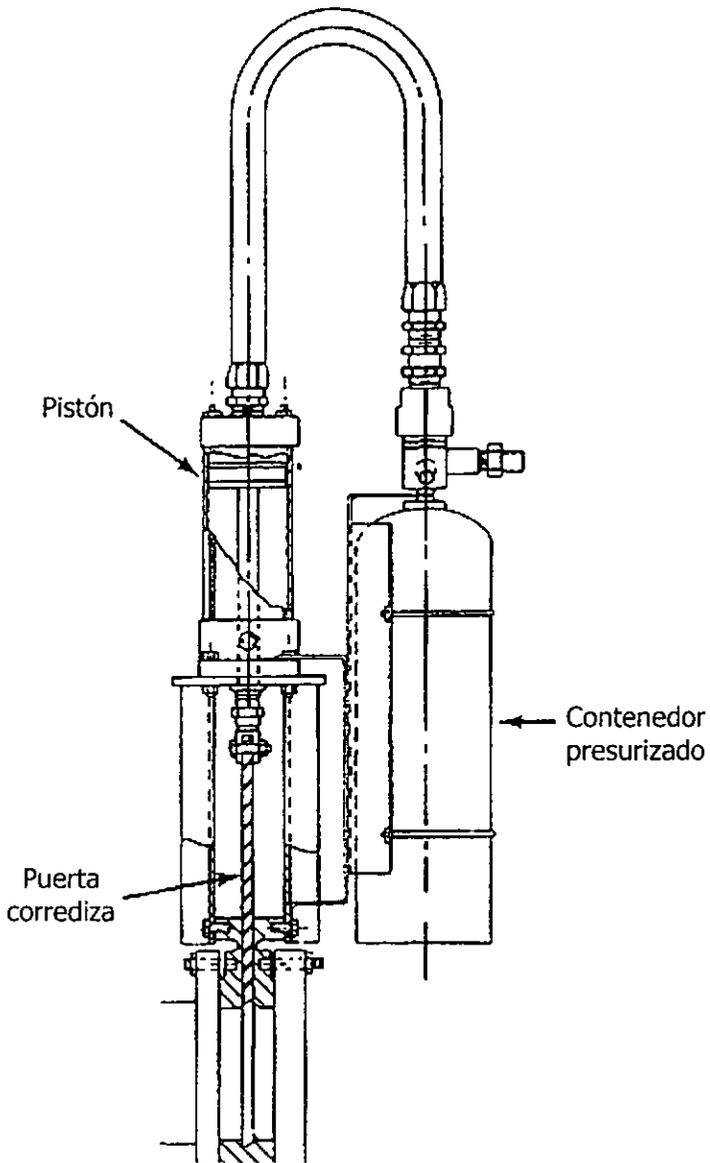


Fig. IV.3. Válvula para Aislamiento.

#### IV.6 SISTEMA PARA EXTINCIÓN POR AISLAMIENTO

Los sistemas para extinción por aislamiento proveen una barrera química en las tuberías, interactuando con el frente de flama propagante y extinguiéndolo. El propósito es prevenir la propagación de la flama a través de las líneas y minimizar la generación de presiones debida a las deflagraciones. El área posterior al sistema de aislamiento queda protegida de los eventos explosivos secundarios. Los sistemas de extinción por aislamiento son usados generalmente en conjunto con los sistemas de supresión de explosiones en los tanques. Del mismo modo que los sistemas de válvula de aislamiento, este sistema necesita detectores de presión de explosión. Las variables de diseño a considerar son:

- Presiones normales de operación
- Velocidades del flujo de operación y dirección del flujo
- Localización del punto de descarga del medio extintor
- Cantidad descargada del extintor
- Duración de la descarga

La duración de la descarga, cantidad descargada, la localización del punto de descarga y las velocidades del flujo de operación tienen que ser consideradas y aunadas a las velocidades de propagación de la flama. Las ventajas de estos sistemas para extinción son la capacidad para prevenir la propagación de la flama y minimizar los efectos de las presiones de la deflagración simultáneamente; la mayor desventaja es el costo inicial.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. BOTURTHA, F. T. "Industrial Explosion Prevention and Protection" McGraw-Hill Book, Co. 1980.
2. FRIEDMAN, R. "Theory of Fire Extinguishment" (FIRE PROTECTION HANDBOOK), 17<sup>th</sup> Edition, 1991.
3. NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION. "Explosion Venting". NFPA No. 68. 1993.
4. RISINGER, J. L. "Fire Protection Fundamentals" (En Fire Protection Manual), Gulf Publishing Co. 1964. P. 1-34.

# V

## ARRESTADORES PARA FLAMAS POR DEFLAGRACION Y DETONACION.

### INTRODUCCION.

Cuando sucede una explosión o un incendio, la acción más importante es prevenir que se extiendan. Para las industrias que manejan, almacenan, transfieren y recolectan materiales peligrosos, una simple chispa o flama imprevistas pueden causar daños serios a la planta y al equipo, sin mencionar el riesgo del daño al personal o la muerte.

Dos sencillos instrumentos especificados e instalados adecuadamente pueden evitar estos escenarios; cuando se aplican correctamente, los ARRESTADORES PARA FLAMAS POR DEFLAGRACIÓN Y DETONACION son muy efectivos (cabe señalar que al primero se le conoce comúnmente como arrestador para flama y al segundo se le llama de manera errónea arrestador para detonación), pues son aparatos pasivos de seguridad que previenen la propagación de un frente de flama —que surge a partir de contrapresiones en quemadores o incineradores, ignición debido a generación de chispas en impulsores o ignición causada por sobrecalentamiento de un catalizador— a lo largo de una tubería o un ducto o bien, a la salida de algún equipo de proceso que trabaje con materiales inflamables. La Fig. V.1 muestra estos equipos de interés.

Un arrestador para detonación NO DETIENE LA ONDA DE CHOQUE —O FRENTE DE PRESION— ASOCIADA CON UNA DETONACIÓN (Choque mecánico muy violento), SÓLO DETIENE EL FRENTE DE FLAMA ASOCIADO CON UNA FLAMA DE TRANSICIÓN DE DEFLAGRACIÓN A DETONACIÓN (Antes de que se convierta en un fenómeno supersónico).

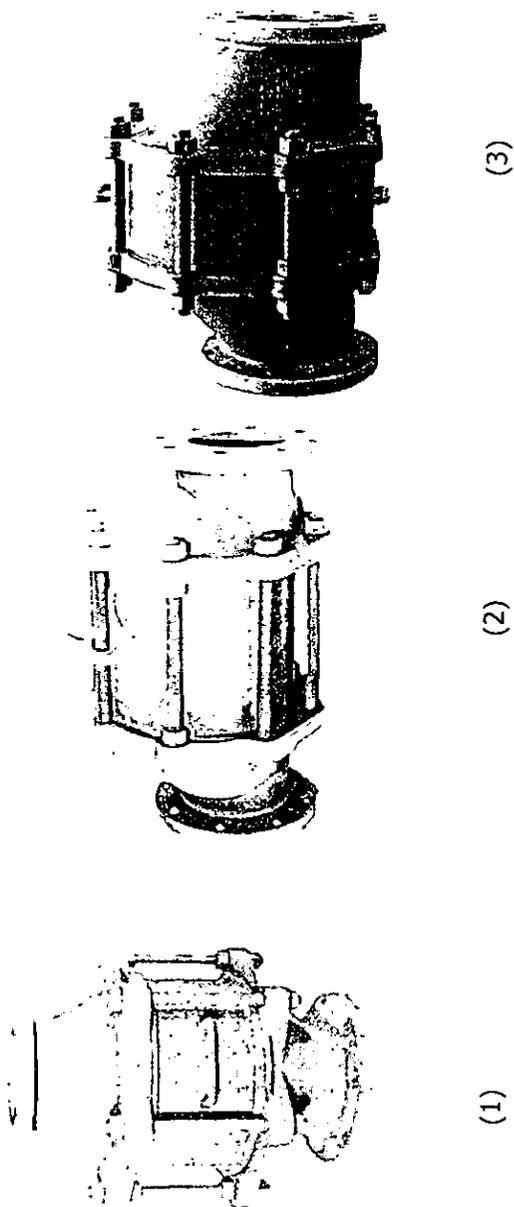


Fig. V.1. Arrestadores para flama para la industria [Fuente: Groth Corp.]:  
(1) Arrestador para flama por deflagración (diseño vertical);  
(2) Arrestador para flama por deflagración (diseño horizontal);  
(3) Arrestador para flama por detonación (diseño horizontal).

La mayor parte de los arrestadores para flama son una unión de pasajes estrechos por los cuales pueden fluir gases o vapores, pero que son lo suficientemente pequeños para no permitir el paso de la flama.

De esto se pueden extraer los siguientes puntos:

- Un arrestador para flama es un aparato permeable al flujo del gas pero impermeable a cualquier flama que pueda sucederse bajo condiciones anticipadas de servicio. Este debe enfriar la flama, así como los productos lo suficientemente para prevenir la reignición a la salida del arrestador.
- La correcta aplicación de un arrestador puede evitar incendios catastróficos o explosiones, proveyendo una barrera a las flamas entre un equipo de riesgo y fuentes potenciales de ignición.
- Los arrestadores no pueden ser diseñados a partir de suposiciones o datos no verídicos y sólo pueden ser probados simulando las condiciones reales de uso. El usuario deberá asegurarse que el arrestador haya sido rigurosamente examinado para cumplir con un propósito específico.

Los arrestadores para flama más comunes se utilizan para la aplicación en mezclas inflamables de gases o vapores con aire. Se pueden requerir arrestadores especiales para el uso con algún otro tipo de oxidante. Existen diseños específicos para materiales inestables que propagan flamas de descomposición.

## V.1 TIPOS DE ARRESTADORES PARA FLAMA.

Los arrestadores para flama se clasifican de acuerdo con muchos criterios, de tal forma que si se quisiera hacer una clasificación verídica y completa se necesitaría un modelo en muchas dimensiones para incluir todo lo que engloba el fenómeno explosivo, sin embargo, el primero y más importante principio a considerar es la velocidad de la flama, ya que los arrestadores para flama sólo serán efectivos cuando trabajen en intervalos entre 1 m/s y 160 m/s, debido a que una deflagración es un fenómeno químico y la detonación un fenómeno físico; existen algunos tipos de arrestadores para flama que podrían ofrecer un buen funcionamiento en el intervalo de transición de deflagración a detonación como los arrestadores con laminilla corrugada y los de plato paralelo, la transición a un fenómeno supersónico dependerá de la geometría del sistema principalmente.

Con base en lo anterior, algunos de los principales tipos de arrestadores para flama son:

- (1) Arrestadores con laminilla corrugada o celular.
- (2) Arrestadores con tela o gasa metálica.
- (3) Arrestadores con plato perforado.
- (4) Arrestadores con plato paralelo.
- (5) Arrestadores de metal sinterizado.
- (6) Arrestadores con paquete de tela metálica.
- (7) Arrestadores con cama empacada.
- (8) Arrestadores con cartucho de metal expandido.
- (9) Arrestadores hidráulicos (o de sello líquido).

La Figs. V.2 – V.7 ilustran algunos de estos tipos de arrestadores y sus diferentes elementos de arresto. Las TABLAS V.1. y V.2. representan dos tipos de clasificación de los arrestadores tomando en cuenta su aplicación.

Los arrestadores para flama se encasillan también de acuerdo con la posición en la cual se instalan en el sistema por:

- (1) Arrestadores para flama en fin de línea.
- (2) Arrestadores para flama en línea.

La Fig. V.8 da ejemplo de las posiciones que ocupan en un sistema los arrestadores para flama.

La mayoría de estos equipos pueden ser diseñados para uso vertical, empero el más generalizado es el arrestador horizontal para flama (Véase la Fig. V.9).

En general, los arrestadores para flama son baratos y pueden instalarse fácilmente, además se pueden reemplazar con facilidad cuando se dañan. Presentan algunos problemas debidos a su fina estructura, estos incluyen grandes caídas de presión y obstrucción. Los arrestadores para flama no son apropiados para polvos.

Las propiedades deseables en un arrestador para flama son:

- Una gran área libre de sección transversal disponible para el flujo de gas.
- Baja resistencia al flujo y libre de obstrucciones.
- Alta capacidad para absorber el calor de la flama.
- Habilidad para soportar un frente de flama violento, de naturaleza subsónica.

#### **V.1.1 ARRESTADORES CON LAMINILLA CORRUGADA.**

Son un importante tipo de arrestador y están disponibles en una gran variedad de diseños. Estos arrestadores tienen alrededor de 80% de área transversal libre, se manufacturan con tolerancias estrechas y son lo suficientemente robustos para aguantar un choque mecánico o térmico y pueden ser hechos para suprimir violentas deflagraciones.

Los arrestadores con laminilla corrugada son construidos enrollando alternativamente capas de lámina de metal corrugado y plano, esto da como resultado, pequeños canales triangulares para el paso de la flama a lo largo del elemento en forma de disco.

La principal ventaja de estos arrestadores es el bajo costo de fabricación para uso en fin de línea. Sabiendo que sólo el 20% de la superficie del arrestador es obstruido, la resistencia al flujo es relativamente baja por lo cual no se necesita un área transversal mucho mayor para la tubería.

Un inconveniente del diseño es la sensibilidad al daño durante su manejo, que puede ser considerado como crítico mientras se realiza el mantenimiento del elemento. El daño puede provocar diferentes inconvenientes, si los canales son ensanchados permitirán la penetración de la flama o bien si estos son colapsados crearán una elevada caída de presión. El tamaño reducido de los canales brinda las condiciones necesarias para el depósito de sólidos, por lo cual es necesario un mantenimiento regular para evitar este evento.

### **V.1.2 ARRESTADORES CON TELA METALICA.**

Estos consisten en capas de gasa metálica (60 mallas o más) y tienen la ventaja del bajo costo, completamente disponibles y gran facilidad de instalación.

Algunas desventajas incluyen su limitada efectividad para las llamas de alta velocidad, tienen un área libre menor y con las finas mallas de alambre esta disminuye a menos del 50%, también tienden a ser menos efectivos y menos robustos; poseen una limitada capacidad para enfriar flamas y no son adecuados para deflagraciones violentas.

### **V.1.3 ARRESTADORES CON PLATO PERFORADO.**

Estos comprenden platos de metal perforado con orificios circulares, tienen una mayor resistencia mecánica y son menos propensos al sobrecalentamiento que los arrestadores de gasa, aunque su resistencia al flujo es alta.

Tienen un área inferior que el de mallas metálicas, pero tienen una capacidad mayor al calor y los choques mecánicos, sin embargo no se recomiendan para deflagraciones fuertes.

### **V.1.4 ARRESTADORES CON PLATO PARALELO.**

Son construidos con platos de metal sin perforar o anillos arreglados lateralmente al flujo del gas y separados uno de otro por un pequeño espacio. Son de relativo bajo costo, robustos y se desmantelan fácilmente para limpieza.

Su principal desventaja es que son pesados, poseen una baja área libre y una alta resistencia al flujo, pero pueden ser diseñados para enfriar deflagraciones agresivas. Son utilizados particularmente para los gases exhaustos de motores de combustión interna.

### **V.1.5 ARRESTADORES DE METAL SINTERIZADO.**

El metal sinterizado es efectivo como elemento de arresto pero ofrece una gran resistencia al flujo del gas, por lo que es frecuentemente usado donde el flujo del gas es pequeño.

Sus usos principales son la protección de las cabezas sensitivas de los detectores de gas para atmósferas inflamables y en arrestadores de contrapresión para equipo de soldadura.

Una ventaja del metal sinterizado es que puede ser producido en gran variedad de formas para la aplicación específica. En común a los otros arrestadores, existe el riesgo de una estabilización de flama en el elemento del

arrestador, la cual puede penetrar lentamente a la matriz sinterizada, de aquí que sea frecuente el empleo de un aparato interruptor activado térmicamente o por la presión.

Los arrestadores sinterizados poseen igualmente una pequeña área libre y alta resistencia al flujo, empero, se pueden manufacturar con muy pequeñas aberturas y también para enfriar violentas deflagraciones.

#### **V.1.6 ARRESTADORES CON PAQUETE DE ALAMBRE.**

Los arrestadores con paquete de alambre o tela metálica se elaboran comprimiendo un envoltorio de alambres, los cuales han sido dispuestos o ensamblados aleatoriamente. Este tipo de arrestadores para flama no tienen características muy reproducibles.

#### **V.1.7 ARRESTADORES CON LECHO EMPACADO.**

Estos son contenedores verticales (torres) llenados con piedrecillas, anillos Rashing o empaques similares con cierta altura y densidad de empaque. El empaque puede ser irrigado con agua o aceite, dependiendo de la compatibilidad. El tamaño del paso no está bien definido. Este tipo de arrestadores ofrecen una elevada resistencia al flujo.

Tiene como ventajas el ser robusto, puede ser desmantelado fácilmente para el mantenimiento y pueden apagar deflagraciones violentas, pero el movimiento del empaque debido a dicha deflagración puede desencadenar una falla o mal funcionamiento del arrestador.

#### **V.1.8 ARRESTADORES CON CARTUCHO DE METAL EXPANDIDO.**

Estos comprenden una hoja de metal expandido enrollado de manera similar a un filtro de cartucho. Sus aberturas tienen forma de diamante en la hoja de metal expandido y no son alineadas durante el rolado, de tal forma que no hay un paso directo de una capa a otra; este diseño tiende a reducir la incidencia de obstrucciones por sólidos suspendidos. Este tipo de arrestadores es preferido para uso en línea con respecto al flujo del gas, ya que el flujo pasa radialmente en dirección del eje del cartucho. Con esto se crea un área superficial de entrada relativamente grande con lo que se reducen los problemas de obstrucción. Otras ventajas incluyen la separación de sólidos y líquidos del contenedor externo situado cerca de la entrada, este diseño nos da una idea para el uso de este arrestador en el servicio para monómero reactivo. Hay desventajas cuando se quiere montar en tuberías de gran diámetro, pues su peso y dimensiones aumentan directamente con las dimensiones de la línea.

### **V.1.9 ARRESTADORES HIDRAULICOS (O SELLO LIQUIDO).**

Los arrestadores hidráulicos contienen un líquido, por lo general agua, que funciona para romper la corriente de gas en pequeñas burbujas y así prevenir el paso de la flama. El arrestador puede también incorporar una válvula sin retorno para prever el desplazamiento del líquido durante o después del evento de flama.

Este tipo de arrestadores funciona con un principio completamente diferente a los otros descritos. El arrestador es efectivo sólo si el nivel del líquido es constante y el flujo del gas se mantiene dentro de un rango, en el cual se rompe en burbujas. Los arrestadores hidráulicos son sólo efectivos para prevenir la propagación de la flama en una dirección.

El diseño correcto de estos aparatos debe asegurar la integridad mecánica del recipiente durante el paso de la flama y prevenir el contraflujo sumado a la pérdida del sello líquido previo al paso de la flama.

Este tipo de arrestador es voluminoso y requiere que el nivel de líquido sea mantenido de manera automática o con inspección regular. Con bajos niveles de líquido, estos arrestadores pueden fallar y si se pierde el sello líquido no habrá el efecto de barrera para la propagación de la flama.

Aunque los arrestadores hidráulicos normalmente no son propensos a la obstrucción es esencial que el líquido empleado para el sello no reaccione con los componentes del gas y que se tomen las medidas necesarias para evitar el congelamiento.

### **V.1.10 ARRESTADORES PARA FLAMA EN FIN DE LINEA.**

Este tipo de arrestador para flama es usado donde la fuente potencial de ignición está localizada fuera del recipiente o sistema de flujo que está siendo protegido. Un extremo de la unidad está abierto directamente a la atmósfera o a través de una válvula de alivio, capucha o una corta longitud finalizada en una tubería recta. También se conoce como arrestador para flama para alivio.

### **V.1.11 ARRESTADORES PARA FLAMA EN LINEA.**

Un arrestador para flama que es instalado en un sistema de recorrido que no ventea directamente a la atmósfera. El sistema de flujo entre la fuente potencial de ignición y el arrestador para flama está hecho por longitudes de tubería que exceden las limitaciones de fin de línea y/o contiene curvas, tés, válvulas o cualquier otra restricción de flujo o que generan turbulencia.

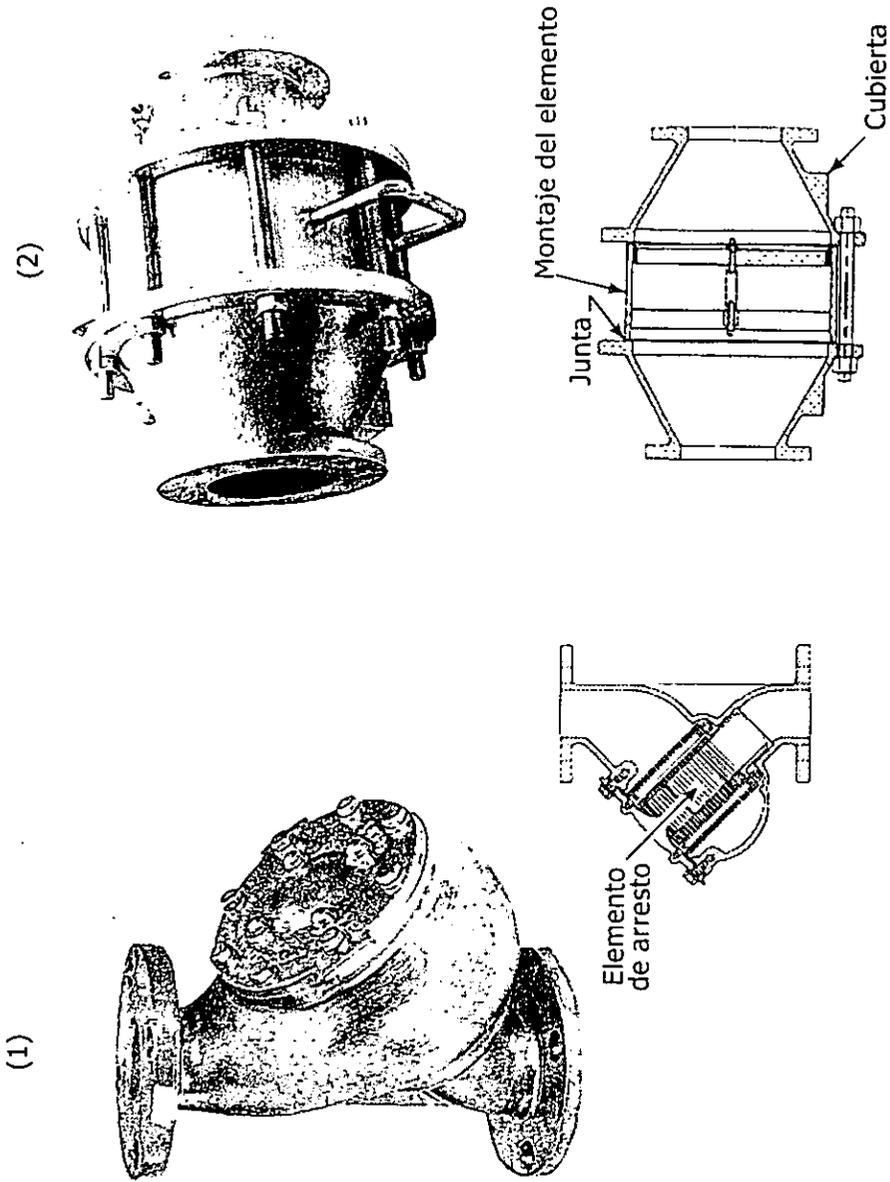


Fig. V.2. (1) Arrestador para flama con plato paralelo.  
(2) Arrestador para flama con laminilla corrugada.  
[Fuente: The Protectoseal Co.]

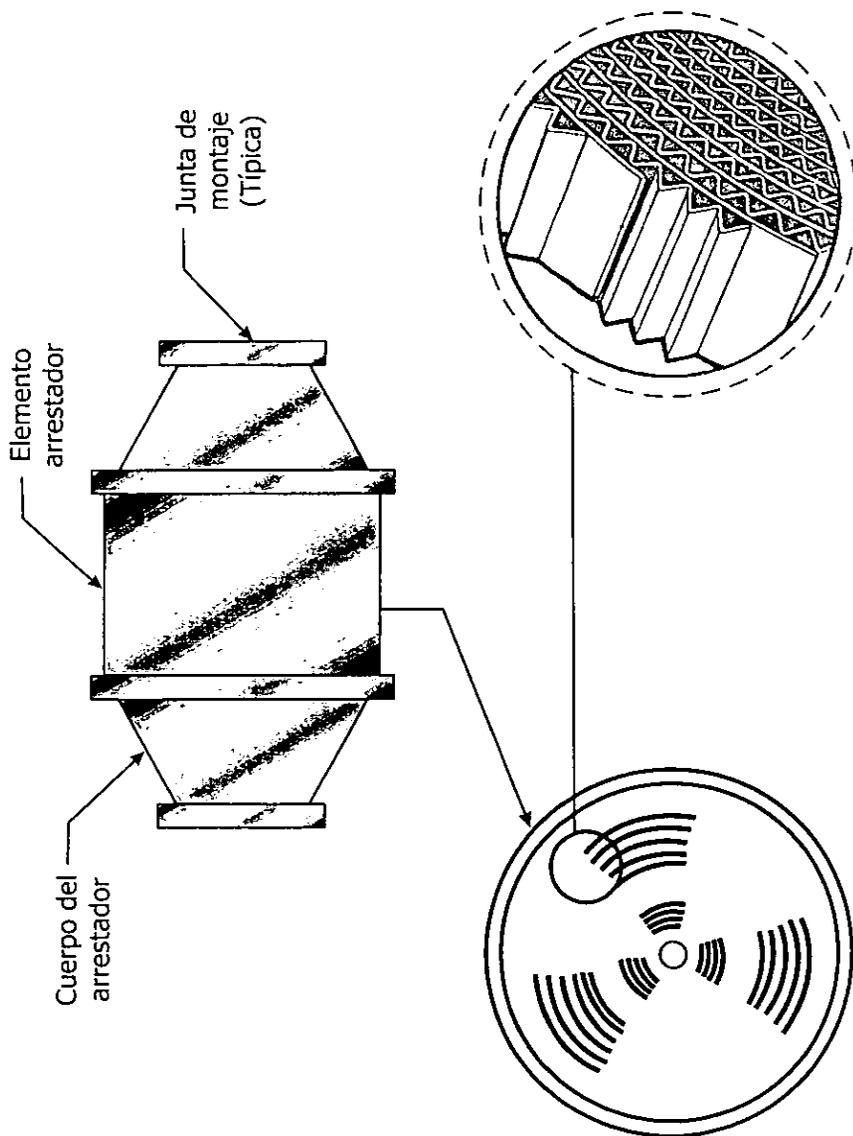


Fig. V.3. Arrestador para flama por detonación (Laminilla corrugada) [3].

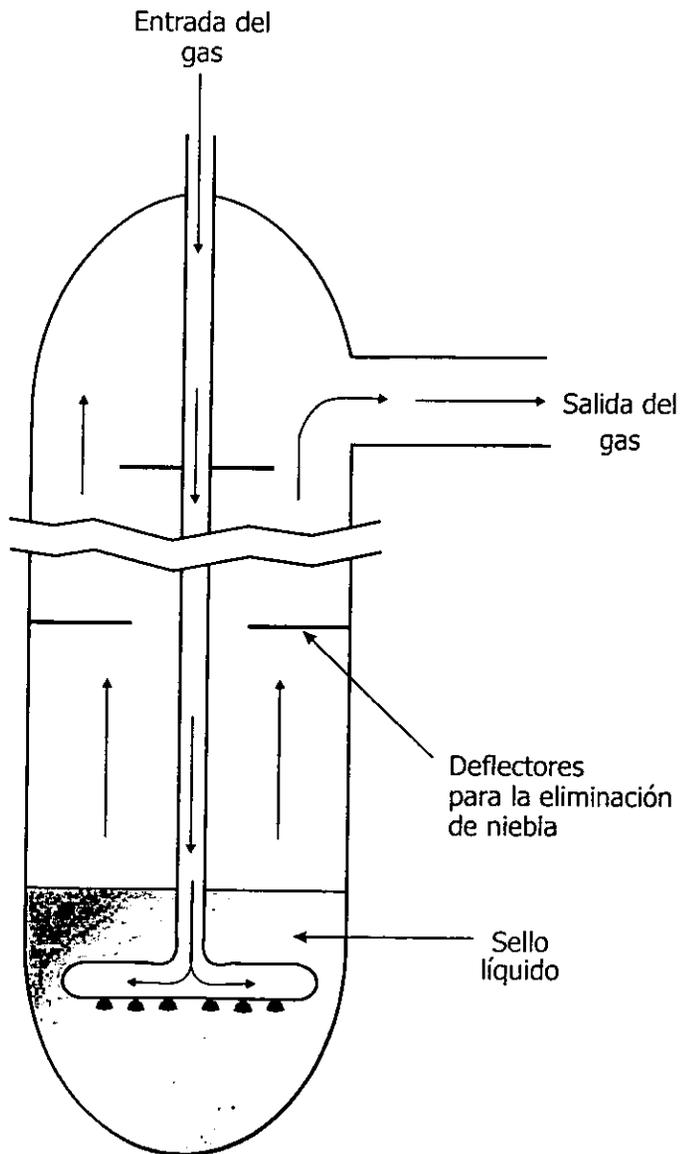


Fig. V.4. Arrestador para flama con sello líquido [1].

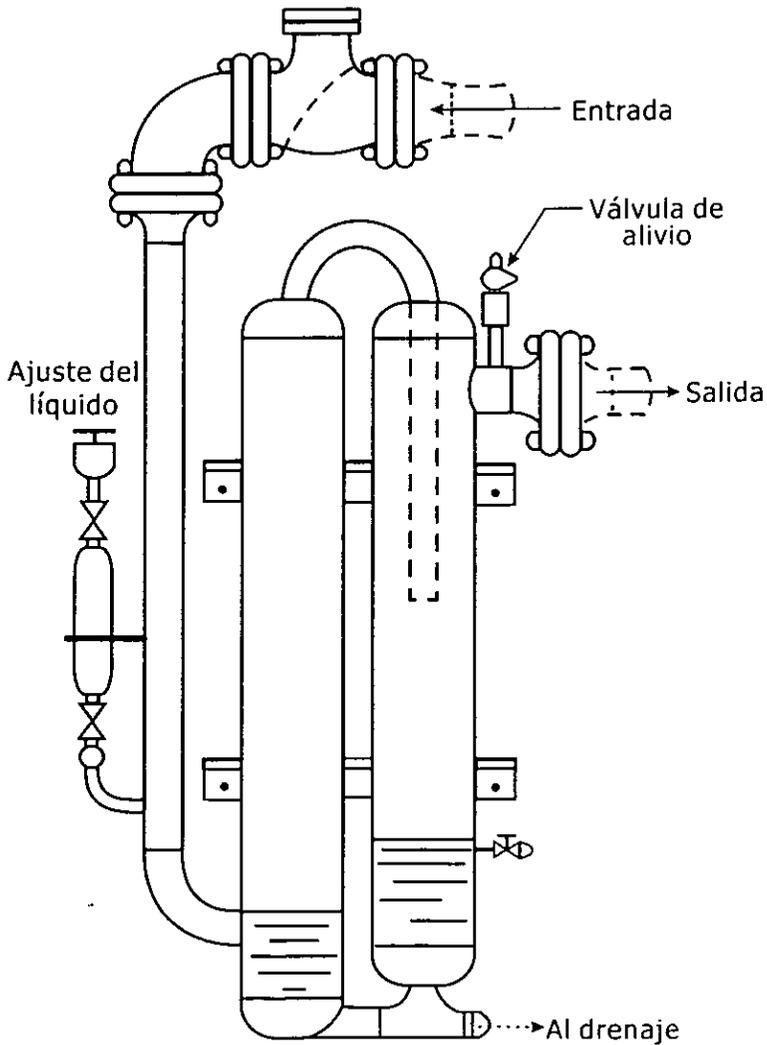


Fig. V.5. Arrestador hidráulico (sello líquido) con válvula de alivio [1].

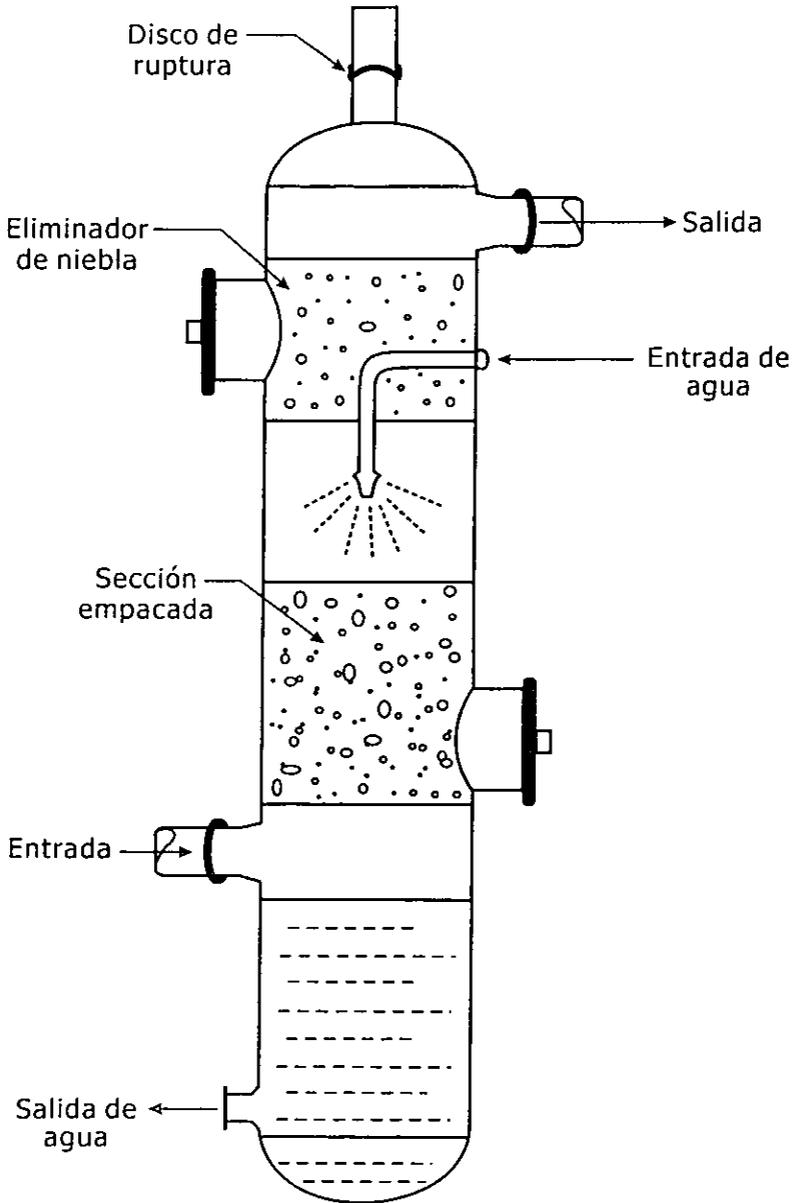


Fig. V.6. Arrestador para flama con lecho empacado [1].

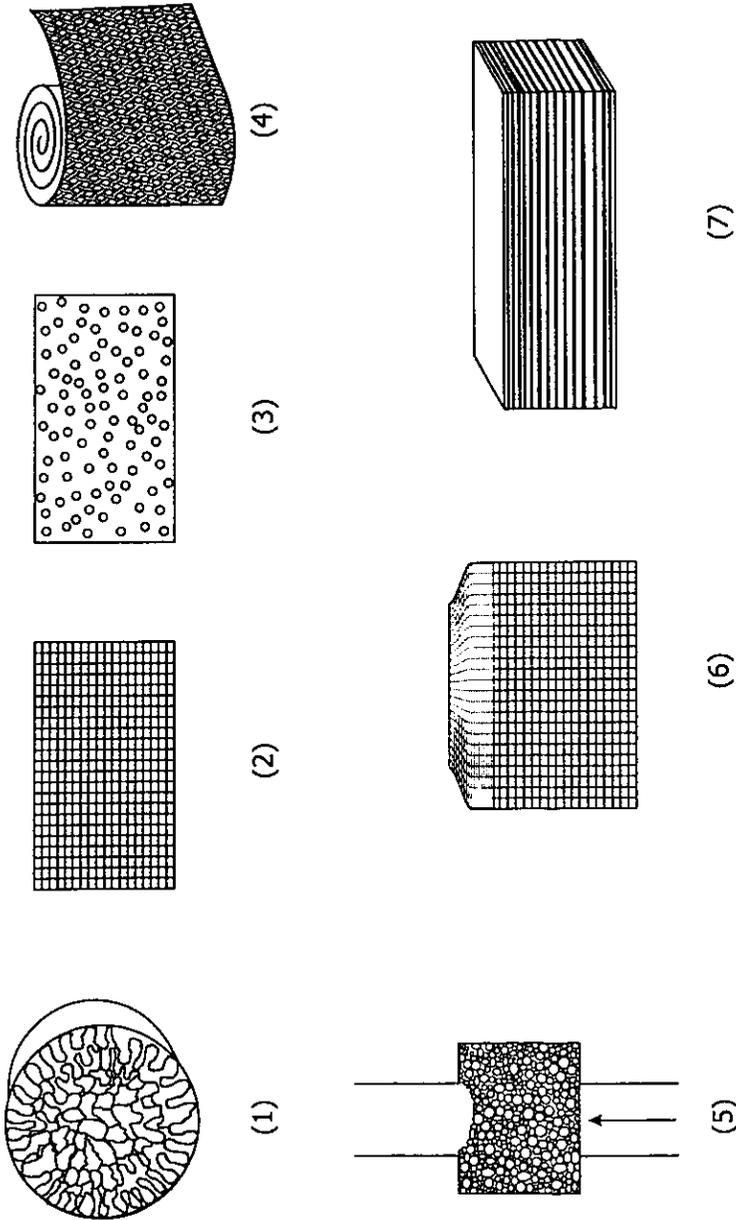


Fig. V.7. Vista de los elementos de los arrestadores para flama [2]:  
 (1) Laminilla corrugada; (2) Malla metálica; (3) Plato perforado;  
 (4) Metal expandido; (5) Lecho empacado; (6) Paquete de malla metálica; (7) Plato paralelo.

| Tipo de arrestador para flama | Fenómeno explosivo |                           |                           |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
|                               | Flamazo (1-10 m/s) | Deflagración (50-160 m/s) | Detonación (600-8000 m/s) |
| Laminilla corrugada           | ✓                  | ✓                         | ✗                         |
| Malla metálica                | ✓                  | ✗                         | ✗                         |
| Plato perforado               | ✓                  | ✗                         | ✗                         |
| Plato paralelo                | ✓                  | ✓                         | ✗                         |
| Metal sinterizado             | ✓                  | ✗                         | ✗                         |
| Paquete de tela metálica      | ✓                  | ✗                         | ✗                         |
| Cama empacada                 | ✓                  | ✓                         | ✗                         |
| Cartucho de metal expandido   | ✓                  | ✓                         | ✗                         |
| Hidráulico                    | ✓                  | ✗                         | ✗                         |

✓ : Recomendado para este servicio.

✗ : No confiable en esta situación.

**TABLA V.1. Clasificación de los arrestadores para flama de acuerdo con la velocidad de flama [5].**

| <b>Tipo de arrestador para flama</b> | <b>Posición y servicio aplicables del arrestador en el sistema</b> |
|--------------------------------------|--|
| Laminilla corrugada                  | En línea o al final de la línea (Flamazo y deflagración violenta)  |
| Malla metálica                       | Final de la línea (Flamazo)  |
| Plato perforado                      | Final de la línea (Flamazo)  |
| Plato paralelo                       | En línea o al final de la línea (Flamazo y deflagración violenta)  |
| Metal sinterizado                    | En línea o al final de la línea (Flamazo y deflagración)           |
| Paquete de tela metálica             | En línea o al final de la línea (Flamazo)                          |
| Cama empacada                        | En línea o al final de la línea (Flamazo y deflagración)           |
| Cartucho de metal expandido          | En línea o al final de la línea (Flamazo y deflagración)           |
| Hidráulico                           | En línea (Flamazo)   |

**TABLA V.2. Tipos de arrestadores para flama y servicio considerando su posición en el sistema [3].**

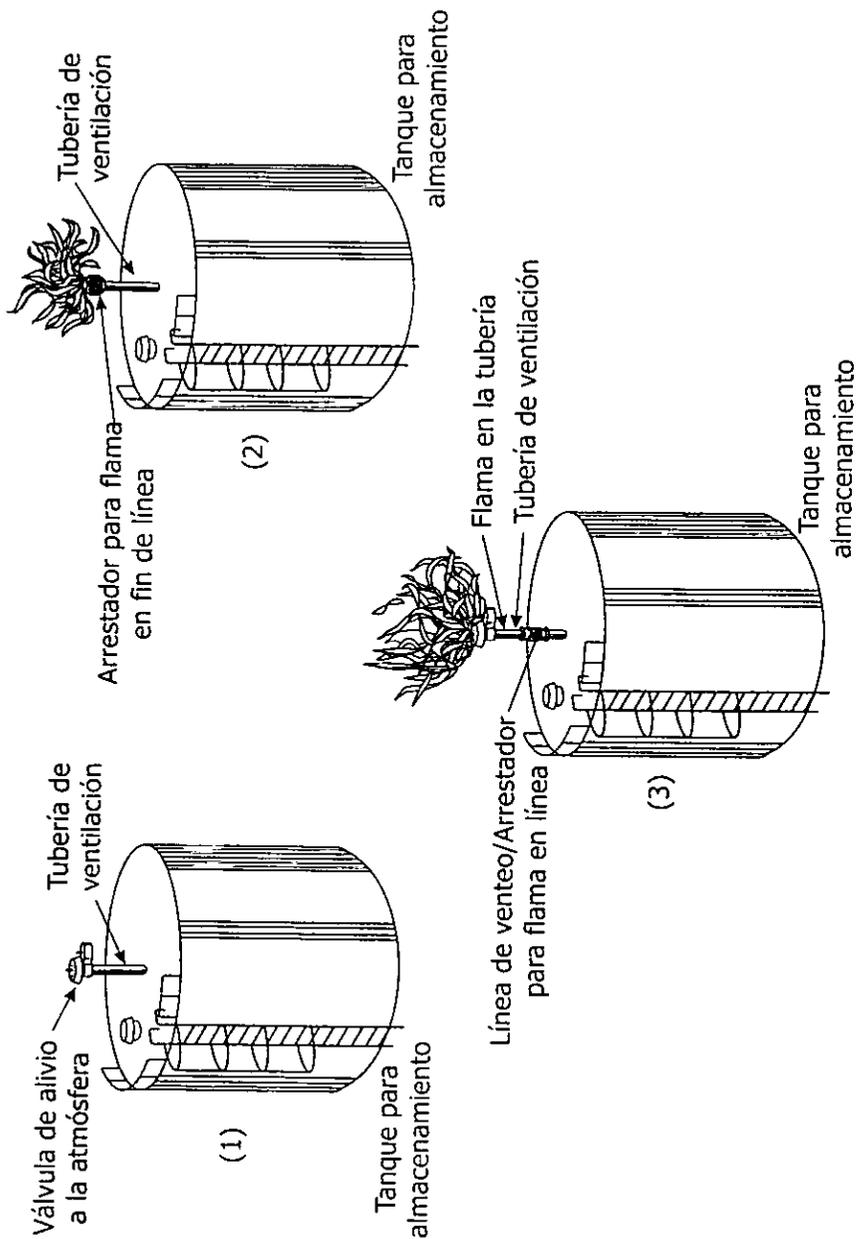


Fig. V.8. (1) Sistema sencillo; (2) Sistema con deflagración no confinada (Arrestador para flama en fin de línea); (3) Sistema con deflagración confinada (Arrestador para flama en línea) [Fuente: The Protectoseal Co.].

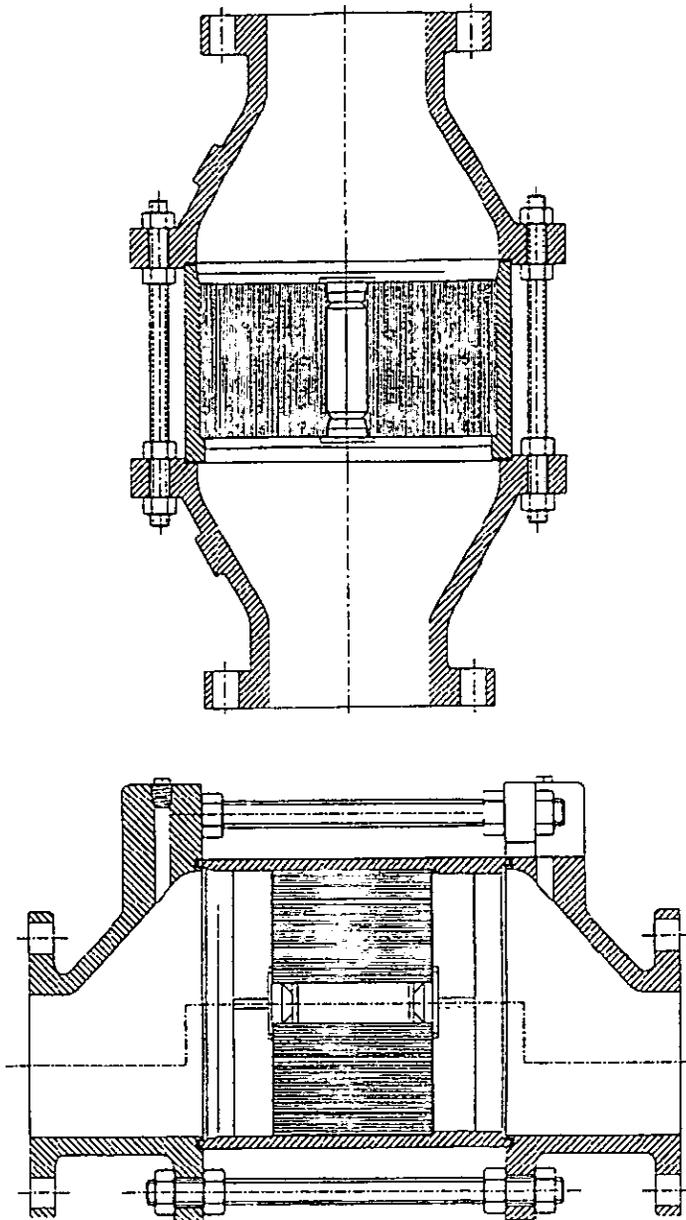


Fig. V.9. Arrestadores para flama individuales para montaje en tanques o tuberías (Diseño vertical y diseño horizontal).  
[Fuente: Groth Corp.]

## BIBLIOGRAFIA

1. BROSCKA, G. L.; GIJNSBURGH, I.; MANCINI, A. and WILL, R. G. "A Study of Flame Arrestors in Piping Systems" Plant/Operation Progress. Vol. 2, No. 1, Jan. 1983. P. 5-12.
2. HOWARD, B. W. "Process Safety Technology and the Responsibility of Industry" Chemical Engineering Progress. Sept. 1988. P. 25-33.
3. MENDOZA, V. A.; SMOLENSKY, V. G. and STRAITZ III, J. F. "Don't Detonate— Arrest that Flame" Chemical Engineering, May 1996. P. 139-142.
4. PROTECTOSEAL "Flame and Detonation Arresters" Bulletin No. V-350.
5. BUTRON, J.A. Consultas personales.

# VI

## FENOMENO DE DEFLAGRACION EN TUBERIAS.

El uso efectivo de algún método de protección para tuberías (L/D grande) depende de las características de diseño del equipo, parámetros de operación del proceso y aspectos del fenómeno de explosión.

Las características de interés de una explosión son:

- Las máximas presiones generadas.
- Velocidad de la elevación de la presión.
- Velocidad de propagación de la flama.

Dadas grandes longitudes de tuberías, estas tres características cambian a medida que la explosión viaja a lo largo de la tubería.

En primer lugar, PARA QUE OCURRA UNA EXPLOSIÓN DEBE EXISTIR UNA MEZCLA DE COMBUSTIBLE Y OXIDANTE COMPRENDIDA EN LOS LÍMITES DE INFLAMABILIDAD EXPUESTA A UNA FUENTE DE IGNICIÓN CON SUFICIENTE ENERGÍA. Considerando que ocurre la ignición en uno de los extremos de la tubería confinada, se propagará una explosión a partir del punto de ignición hacia la mezcla combustible/oxidante sin quemar. Inmediatamente posterior a la ignición, el frente de la flama continúa creciendo esféricamente. El frente de flama esférico sigue aumentando hasta que las paredes de la tubería han sido alcanzadas. En adición a la flama (o debido a la flama), se genera una onda de presión; la onda de presión viaja a la velocidad del sonido de la mezcla en la que se está propagando. En este punto de la tubería, los dos frentes se encuentran viajando a diferentes velocidades. La onda de presión (o frente de presión) está viajando mucho más rápido que el frente de la flama.

Una vez que el frente de la flama ha llegado a las paredes, cambia de ser un frente esférico a un frente planar, así continúa propagándose a través de la línea; el frente planar de la flama comienza entonces a elongar y el área superficial de la flama se incrementa. A medida que el área superficial se incrementa, la velocidad de combustión se incrementa y como resultado, la velocidad de propagación de la flama aumenta. Con cada incremento consecutivo en la velocidad de la flama, se genera una onda de presión con una mayor velocidad que la onda de presión previa. Eventualmente estas ondas de presión coalescerán en una onda de choque. En esta etapa, todavía hay dos frentes distintos a la explosión. Con la continuación de este proceso, la onda de presión (onda de choque) tendrá la suficiente energía para iniciar explosiones localizadas.

El fenómeno de explosión es conocido como fenómeno de deflagración cuando,

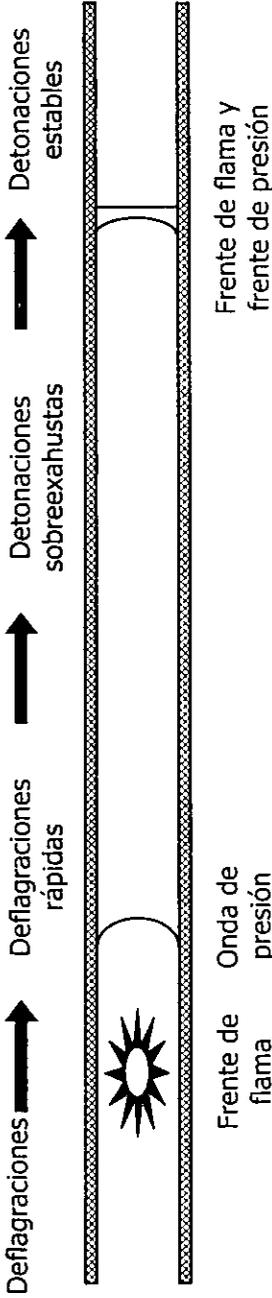
- La onda de presión y el frente de la flama viajan separadamente;
- La onda de presión viaja a la velocidad del sonido (o menor) y
- El frente de propagación de la flama está asociado con la transferencia de calor.

En el punto donde la onda de presión es lo suficientemente fuerte para iniciar la reacción de combustión, el fenómeno de explosión es conocido como **DETONACIÓN**. En las etapas iniciales, la onda de detonación se propagará dentro de una mezcla pre-comprimida de combustible y oxidante. Estas etapas iniciales de detonación son conocidas como detonaciones exhaustas o agotadas (es necesario probar los arrestadores de detonación en este rango agotado para verificar su efectividad). La detonación agotada absorberá la primera onda de presión y llegará a convertirse en una detonación estable con una velocidad constante. Una onda de detonación estable consiste de una onda de presión y un frente de flama unidos estrechamente con la energía liberada por la flama que soporta, la onda de presión. En la Fig. y TABLA VI.1 y Fig. VI.2 se da un resumen de las características del fenómeno de la explosión.

Se espera que el fenómeno de deflagración en tuberías sea una función de:

- Velocidades del flujo inicial;
- Material que está siendo transportado;
- Diámetro de la tubería;
- Componentes del sistema de tuberías.

Como se hizo notar anteriormente, el área superficial de la flama tiene un efecto directo en la velocidad de combustión. Velocidades de flujo mayores



| Fenómeno de explosión en tuberías |                        | Detonaciones estables     |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Presión máxima (volumen cerrado)  | ~10 kg/cm <sup>2</sup> | ~20-40 kg/cm <sup>2</sup> |
| Escala de tiempo del fenómeno     | Milisegundos           | Microsegundos             |
| Velocidades del frente de flama   | ~100 m/s               | ~2000 m/s                 |
| Mecanismo de propagación          | Transferencia de calor | Compresión                |

Fig. y TABLA VI.1. Fenómenos explosivos en una tubería [2].

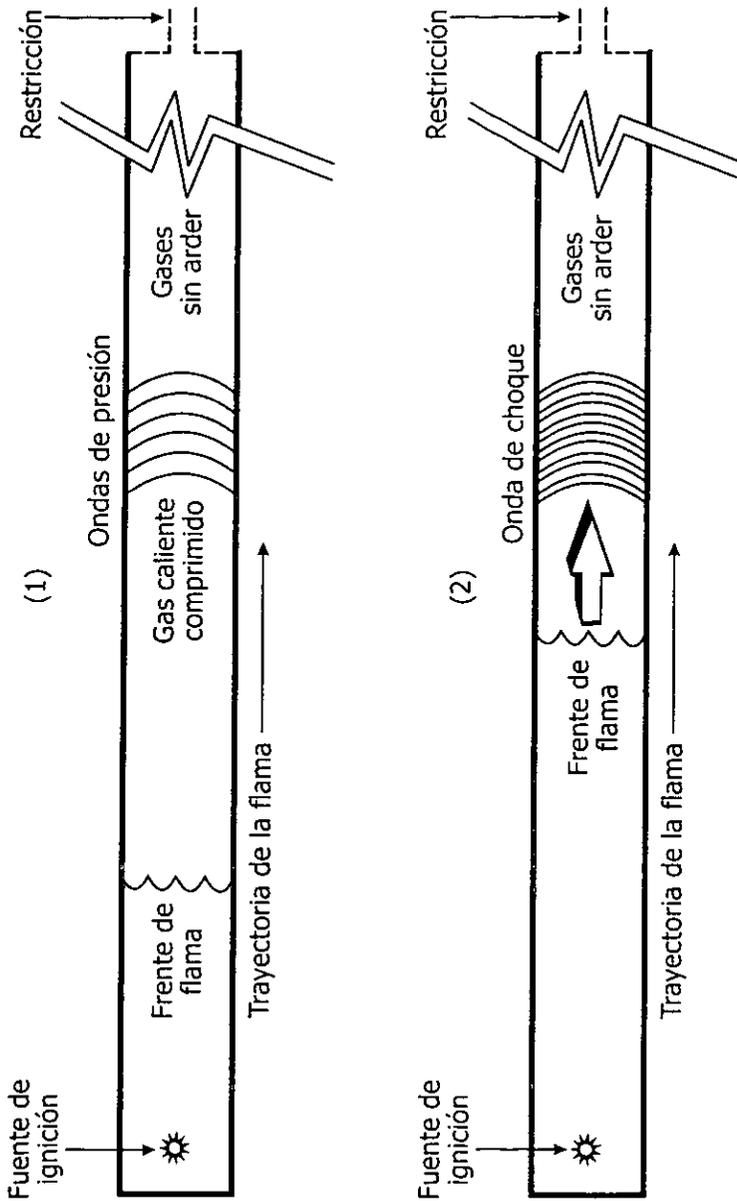


Fig. VI.2. Fenómenos de explosión en una tubería [5]:  
(1) Deflagración.  
(2) Detonación.

tendrán una mayor turbulencia asociada con ellas. Se espera que esta turbulencia superior tenga un efecto directo en el área superficial de la flama. Cada material que se transporta a lo largo de la línea contribuye con su propia cinética de reacción de combustión al fenómeno de deflagración (Por esto, los materiales tales como hidrógeno y benceno se comportarán de manera diferente).

Debido a que el frente de propagación de la flama está asociado con la transferencia de calor, el diámetro de la tubería también tiene una consecuencia: diámetros de tubería más pequeños provocan que una mayor cantidad de calor sea absorbida por el medio, por lo cual disminuirá, en comparación con diámetros más grandes. Los componentes de un sistema de tuberías que cambien el área superficial de la flama (como codos, reducciones súbitas, bafles, etc.) tendrán un efecto en la propagación de la deflagración.

## BIBLIOGRAFIA

1. BUTRON, J. A. "Explosiones Debidas a Nubes de Vapor No Confinadas (UVCE)" Asociación Mexicana de Higiene y Seguridad A. C.; Agosto 1995.
2. CHATRATHI, K. "Deflagration Protection of Pipes" Plant/Operations Progress; Vol. II, No. 2, April 1992. P. 116-120.
3. CRUICE, W. J. "Explosions" Fire Protection Handbook, 17<sup>th</sup> Edition, 1991.
4. MARSHALL, V. C. "Fundamental of Fire and Explosion" Safety and Loss Prevention in the Chemical and Oil Proccesing Industries, 1989. Hemisphere Publishing Corporation.
5. STULL, D. R. "Fundamental of Fire and Explosion" American Institute of Chemical Engineers, Monograph Series 10, Vol. 73, 1977.

# VII

## DISEÑO DE LOS ARRESTADORES PARA FLAMA.

### VII.1. EFECTOS DE ENFRIAMIENTO

El enfriamiento de condiciones explosivas potenciales o reales envuelven la REMOCIÓN DE CALOR o la INHIBICIÓN QUÍMICA. La remoción de calor puede ser realizada por medios externos (algún equipo adicional que tenga capacidad de disipar calor) o por introducción de un nuevo material para absorber el calor de reacción. Los procedimientos de inhibición química conllevan la introducción de nuevo(s) material(es) en el sistema químico para abatir la reacción por medio de la dilución o sustrayendo especies químicas activas.

El enfriamiento es atractivo desde el punto de vista que no hay liberación al ambiente y es muy practica cuando su función (i.e. remoción de calor, dilución, etc.) requiere de un tiempo relativamente corto antes de una explosión.

La aplicación más común del ENFRIAMIENTO es el uso de ARRESTADORES PARA FLAMA para prevenir la propagación de combustiones vapor/aire donde el calor generado por el frente de flama es disipado por el elemento arrestador, la zona de reacción es enfriada y la rapidez de reacción decae drásticamente. Para ser efectivas, estas unidades pasivas deben tener una gran capacidad de disminución de calor relativa al calor que provoca la flama, debe tener además un área superficial grande en contacto con la flama y debe ser lo suficientemente grande para enfriar la mezcla de gas debajo de su temperatura a la cual puede ocurrir la ignición.

La propagación de las flamas en una mezcla inflamable debe ser suprimida en un espacio estrecho. De este modo, hay un diámetro mínimo del aparato para la determinación de los límites de inflamabilidad, tal que debajo de esta distancia las mediciones son imprecisas.

A final de cuentas, si el espacio es suficientemente reducido, la propagación de la flama se suprimirá completamente. El menor diámetro al cual se suprime una flama se conoce como el DIÁMETRO DE ENFRIAMIENTO. Para una abertura de ranura de sección transversal hay un ancho crítico de ranura.

Todos los gases o vapores inflamables tienen cierto criterio por medio el cual pueden ser descritos. El diámetro de enfriamiento es esta característica.

El diámetro de enfriamiento es el diámetro mínimo de un tubo a través del cual puede propagarse una flama indefinidamente en una mezcla a presión atmosférica y sin flujo. El diámetro de enfriamiento puede servir como indicador de la dificultad relativa para proveer un arresto de flama efectivo en un aparato, para ciertos vapores o gases. Los diámetros de enfriamiento más pequeños tienden a presentar una mayor dificultad en las condiciones de arresto de la flama. EL DIÁMETRO DE ENFRIAMIENTO ES UNA CARACTERÍSTICA DE UNA MEZCLA DE VAPOR O GAS INFLAMABLES.

El término DISTANCIA DE ENFRIAMIENTO es usado algunas veces como un término general para designar el diámetro de enfriamiento y el ancho crítico de ranura y otras para referirse sólo al último. En 1960, Potter [2] expuso la siguiente relación empírica entre el diámetro de enfriamiento  $D_0$  y el ancho crítico de ranura  $D_r$ ,

$$D_r = 0.65D_0 \quad \text{(VII.1)}$$

El también discute el efecto de la presión y la temperatura en estas variables.

Hay un INTERVALO EXPERIMENTAL MÁXIMO DE SEGURIDAD (en inglés, MESG- Maximum Experimental Safe Gap) que evita la transmisión de una explosión de una mezcla inflamable que ocurre dentro de un contenedor hacia el exterior, pues compara diferentes gases o vapores bajo la suposición de que el más pequeño intervalo indica que una flama será más difícil de detener. El intervalo experimental máximo de seguridad es medido con un aparato normalizado, el aparato consiste en un recipiente esférico que tiene una abertura entre un par de bridas planas ecuatoriales, con una amplitud de abertura de 1 in (2.54 cm). Un valor de menos de 1 in (2.54 cm) provoca la disminución del intervalo experimental máximo de seguridad, pero un valor mayor no tiene efecto.

Los anchos críticos de ranura y los intervalos experimentales máximos de seguridad para algunas sustancias en aire se dan en la TABLA VII.1. Cabe señalar que estos valores son relativos a una flama estacionaria. Si el flujo de gas está en la dirección de propagación de la flama, se necesitará una abertura más pequeña para enfriar la flama y si el gas fluye en una dirección opuesta se necesitará una mayor abertura para que tenga efecto sobre el enfriamiento.

Si la velocidad del gas es lo suficientemente alta, puede ocurrir una condición en la cual la flama se propague en contra del flujo estabilizado en un estrangulamiento y cause un sobrecalentamiento local.

Para algunas sustancias como el acetileno y el hidrógeno, los diámetros de enfriamiento y las distancias son muy pequeños.

Estos efectos de enfriamiento son importantes en el diseño de equipo a prueba de flamas y de los arrestadores para flama.

|                      | Ancho Crítico de Ranura <sup>(a),(b)</sup> | Intervalo Experimental Máximo de Seguridad |
|----------------------|--|--|
|                      | (mm)                                       | (mm)                                       |
| Acetona              | —  | 1.01                                       |
| Acetileno            | 0.52                                       | 0.37 <sup>(d)</sup>                        |
| Amonio               | —  | 3.18                                       |
| Benceno              | 1.57                                       | 0.99                                       |
| n-Butano             | —  | 1.07 <sup>(c)</sup>                        |
| Disulfuro de carbono | 0.55                                       | 0.20                                       |
| Monóxido de carbono  | —  | 0.91 <sup>(d)</sup>                        |
| Ciclohexano          | 3.0  | 0.94                                       |
| Etano                | —  | 0.91                                       |
| Etileno              | 1.25                                       | 0.65                                       |
| Dicloruro de etileno | —  | 1.82                                       |
| Oxido de etileno     | 1.18                                       | 0.59                                       |
| Hidrógeno            | 0.50                                       | 0.20                                       |
| Metano               | 2.16                                       | 1.14                                       |
| n-Pentano            | 2.07                                       | 0.89 <sup>(e)</sup>                        |
| Propano              | 1.75                                       | 0.92                                       |
| Propileno            | —  | 0.91                                       |
| Cloruro de Vinilo    | —  | 0.96                                       |

**TABLA VII.1. Ancho Crítico de Ranura e Intervalo Experimental Máximo de Seguridad (IEMS) para algunas sustancias en aire [4].**

- (a) El ancho crítico de ranura se da para mezclas estequiométricas y corregidas a una atmósfera de presión y 25° C.
- (b) Donde hay muchos valores para el ancho crítico de ranura y el IEMS, se da el más pequeño de todos.
- (c) Los IEMS se corrigen cuando es necesario a una atmósfera de presión y 20° C.
- (d) Los datos para el acetileno y el monóxido de carbono deben ser minuciosamente interpretados. Se ha reportado que el acetileno en ciertas condiciones puede empezar una ignición en espacios muy reducidos entre las conexiones. Para el monóxido de carbono se ha encontrado que si tiene humedad, aumenta la velocidad de combustión a medida que se incrementa esta.
- (e) Intervalo Experimental Máximo de Seguridad con presión y temperatura atmosféricas reportados por Burgoyne (1965).

## VII.2. DISEÑO DE LOS ARRESTADORES PARA FLAMA

El diseño de los arrestadores para flama depende de las propiedades de la combustión de la mezcla inflamable, además de la localización y función del arrestador en el sistema.

Como ya se ha planteado, un arrestador es un aparato pasivo con partes no móviles. El corazón de cualquier arrestador para flama se encuentra en su "elemento", el cual está compuesto de pequeños pasajes o aberturas. El diseño de estos pasajes permite a los vapores fluir libremente a través del arrestador, pero no permitirá el paso de un frente de flama a través del mismo.

En términos simples, el arrestador prohíbe la transmisión de un frente de flama del lado no protegido al lado protegido del aparato, donde están presentes la mezcla combustible o el gas inflamable (Ver Fig. VII.1). El arrestador actúa simultáneamente dispersando y enfriando un frente de flama que se aproxima a una temperatura por debajo del punto de ignición de la mezcla combustible o el gas inflamable y esto extingue la flama.

La capacidad de un arrestador para flama o detonación para prevenir la propagación de un frente de flama depende de cómo ha sido diseñado y construido. Los arrestadores deben trabajar bajo condiciones muy severas y críticas si es preciso para evitar un accidente. Bajo las condiciones normales de operación, debe permitir un flujo relativamente libre de los gases o vapores a través del sistema de tuberías.

Si llegase a ocurrir una ignición, el arrestador tiene que ser capaz de resistir las fuerzas asociadas con un frente de flama aproximándose, mientras dispersa y enfría la flama. Es muy importante examinar las características de diseño y construcción del arrestador, para comprender qué tipo de arrestador se adaptará al sistema, para una condición de servicio dada.

Revisemos los parámetros de diseño clave y el papel que desempeñan para una exitosa aplicación en cada tipo de arrestador.

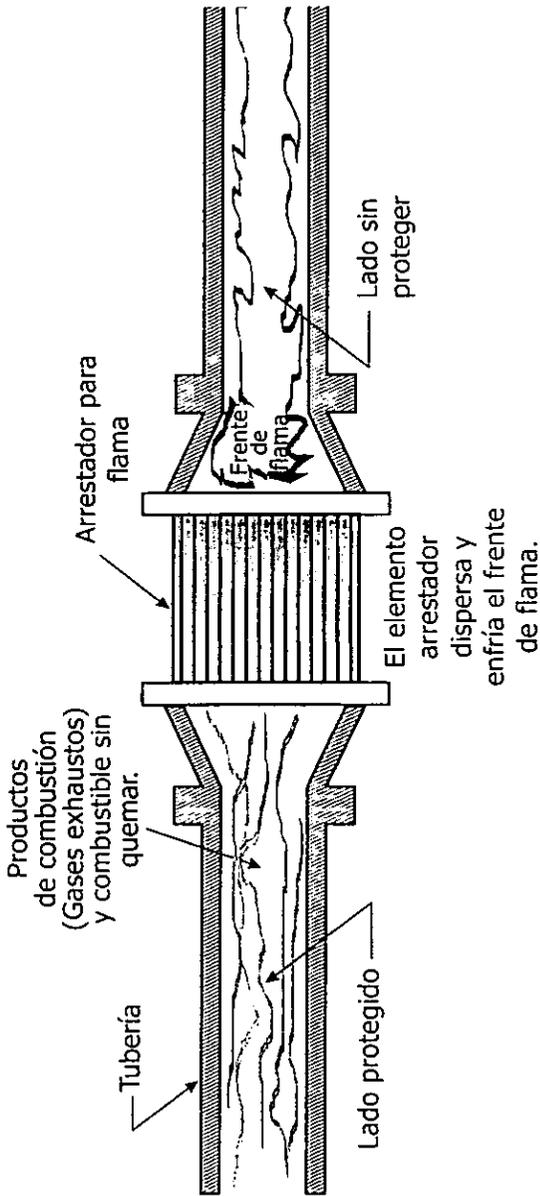


Fig. VII.1. Funcionamiento de un típico arrestador para flama.  
[Fuente: The Protectoseal Co.]

## VII.2.1. PARAMETROS CLAVE DE DISEÑO.

### VII.2.1.1 TAMAÑO DE LAS ABERTURAS EN EL ELEMENTO ARRESTADOR.

Un frente de flama es conducido a lo largo de un arreglo de pequeñas aberturas en el elemento arrestador (ver Fig. VII.2). El tamaño físico y la forma de estas aberturas están controlados de manera cuidadosa y pueden ser descritos por medio de un parámetro conocido como diámetro hidráulico ( $D_h$ ). este diámetro hidráulico es característico del elemento de arresto. Para cualquier abertura específica se aplica la fórmula:

$$D_h = \frac{4 \times (\text{Área de la Sección Transversal})}{\text{Perímetro}}$$

### VII.2.1.2. LONGITUD NECESARIA EN EL PASAJE A TRAVÉS DE LAS ABERTURAS

Una flama viaja a través de las aberturas con un diámetro hidráulico específico. La longitud del pasaje en estas aberturas (Longitud de enfriamiento) que asegura el enfriamiento de la flama puede ser estimado para cualquier velocidad de flama (Ver Fig. VII.3.). En general, a medida que la velocidad de flama se incrementa, el diámetro hidráulico requerido se reduce y la longitud del pasaje a través del elemento se incrementa. De este modo se mantienen las propiedades de absorción/disipación de calor apropiadas en el elemento arrestador.

El diámetro hidráulico y la longitud del pasaje a lo largo del elemento son parámetros de diseño muy importantes que, si se seleccionan adecuadamente, la velocidad de un frente de flama se verá retardada y la flama será enfriada subsecuentemente (Ver Fig. VII.4).

En general, para velocidades muy elevadas en frentes de flama, el diseño de un arrestador de detonación incorporará diámetros hidráulicos más pequeños y mayores longitudes de pasaje.

Es necesario señalar que a menudo el término diámetro de enfriamiento es incorrectamente empleado para referirse al tamaño de la abertura en un arrestador para flama. Es importante comprender que un diámetro de enfriamiento es una característica de un gas o vapor en particular. El diámetro hidráulico y la longitud de enfriamiento a lo largo del elemento son característicos del arrestador para flama.

La dimensión de la abertura a través del arrestador se determina a partir de la distancia de enfriamiento referente a la mezcla inflamable. El diámetro de la abertura de un arrestador debe ser más pequeño que el diámetro de enfriamiento por lo menos en un 50%.

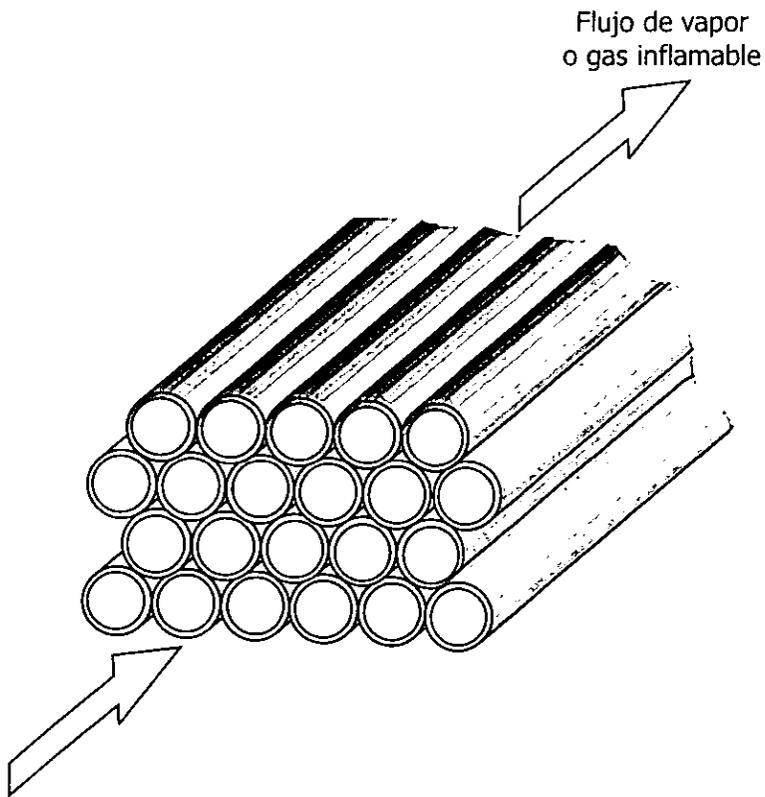


Fig.VII.2. Aberturas en el elemento arrestador [3].

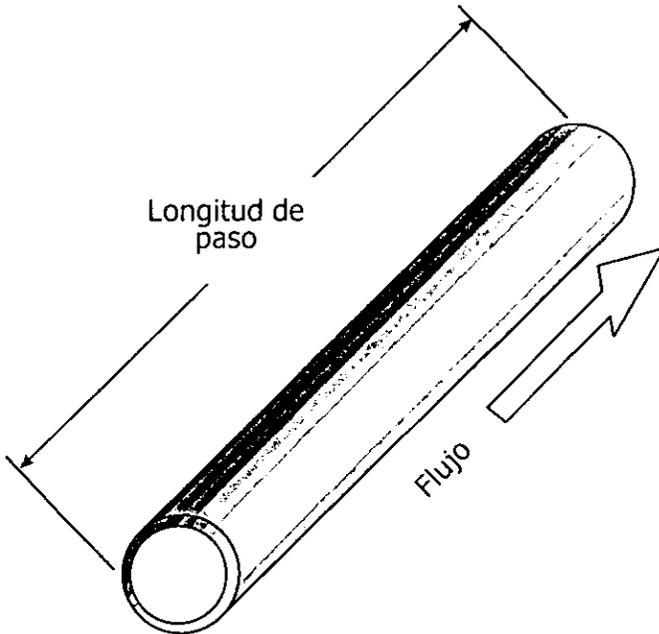


Fig.VII.3. Longitud de pasaje a lo largo de un arrestador para flama [3].

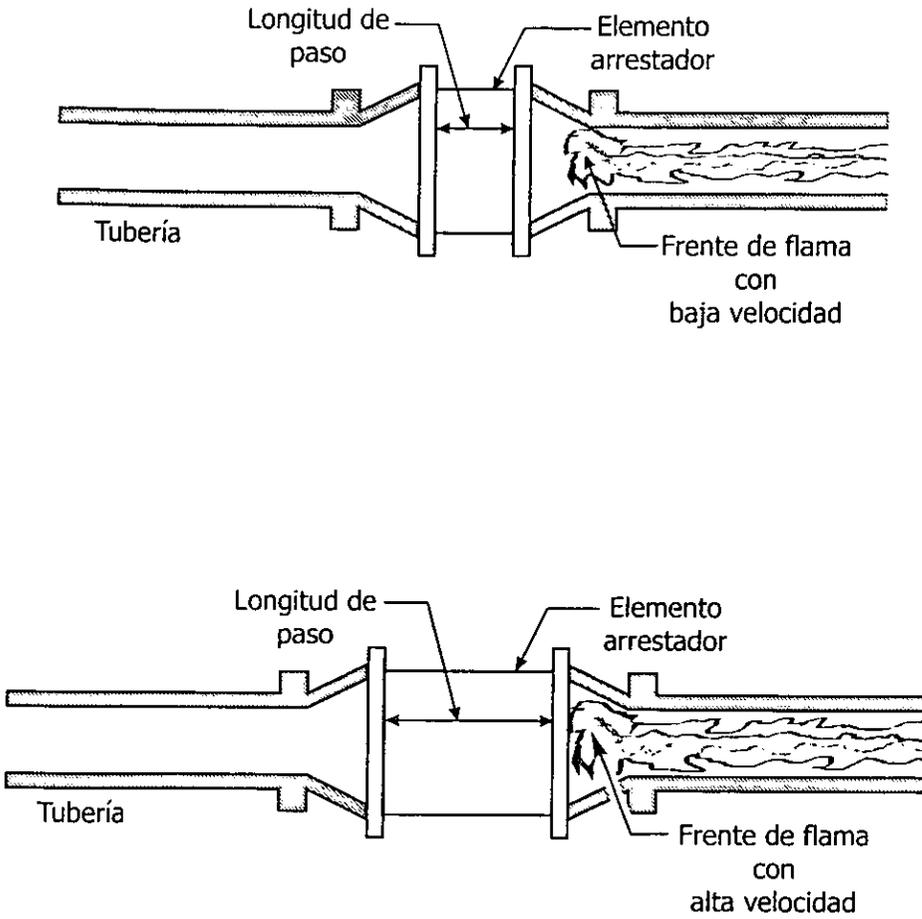


Fig. VII.4. Longitud de paso en arrestadores para flama de acuerdo con la velocidad de la flama [3].

La distancia de enfriamiento disminuye a medida que la temperatura se incrementa. Es aproximadamente inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta.

La función que desarrollará el arrestador dependerá de la naturaleza del sistema y de la localización del arrestador.

Se distinguen tres posiciones normales para los arrestadores de flama:

- (1) Ignición en el extremo abierto de un ducto;
- (2) Ignición en el extremo cerrado de un ducto e
- (3) Ignición cerca del arrestador.

Estas situaciones se ilustran en la Fig. VII.5.

Existe una importante distinción entre una mezcla de gas sin movimiento y otra fluyendo:

- a) Consideremos primeramente una mezcla estática, si la ignición ocurre en el extremo abierto del ducto, solamente se requeriría de un arrestador para apagar la flama o flamazo. Si la ignición se diera en el extremo cerrado del ducto, el arrestador debe apagar la flama y oponerse a la presión creada por la combustión en el ducto, pero el enfriamiento de los gases calientes es afectado esencialmente por las paredes del ducto. Si la ignición ocurre cerca del arrestador, este necesitará apagar la flama, resistiendo la presión formada por la combustión y absorber el calor de los gases calientes.
- b) Ahora consideremos una mezcla corriente, asumamos que en la Fig. VII.5. el flujo se da de izquierda a derecha. Si la ignición ocurre en el extremo abierto y la velocidad del gas es alta, la flama puede extenderse fuera del tubo en la parte final del ducto o bien en una restricción en el mismo, en cualquiera de los casos, el arrestador queda sin afectar. En cambio, cuando la velocidad del gas es baja, la flama se estabilizará en el arrestador. Si la ignición se efectúa en el extremo cerrado del ducto o cerca del arrestador, la flama se estabilizará en alguna restricción.

Esto es, si el arrestador para flama es instalado en un sistema en el cual la mezcla gaseosa está fluyendo, hay un riesgo de estabilización de la flama y sobrecalentamiento del arrestador. Es necesario, por consiguiente, hacer los arreglos convenientes para que esta condición sea detectada y para que el flujo del gas se corte cuando esto ocurra.

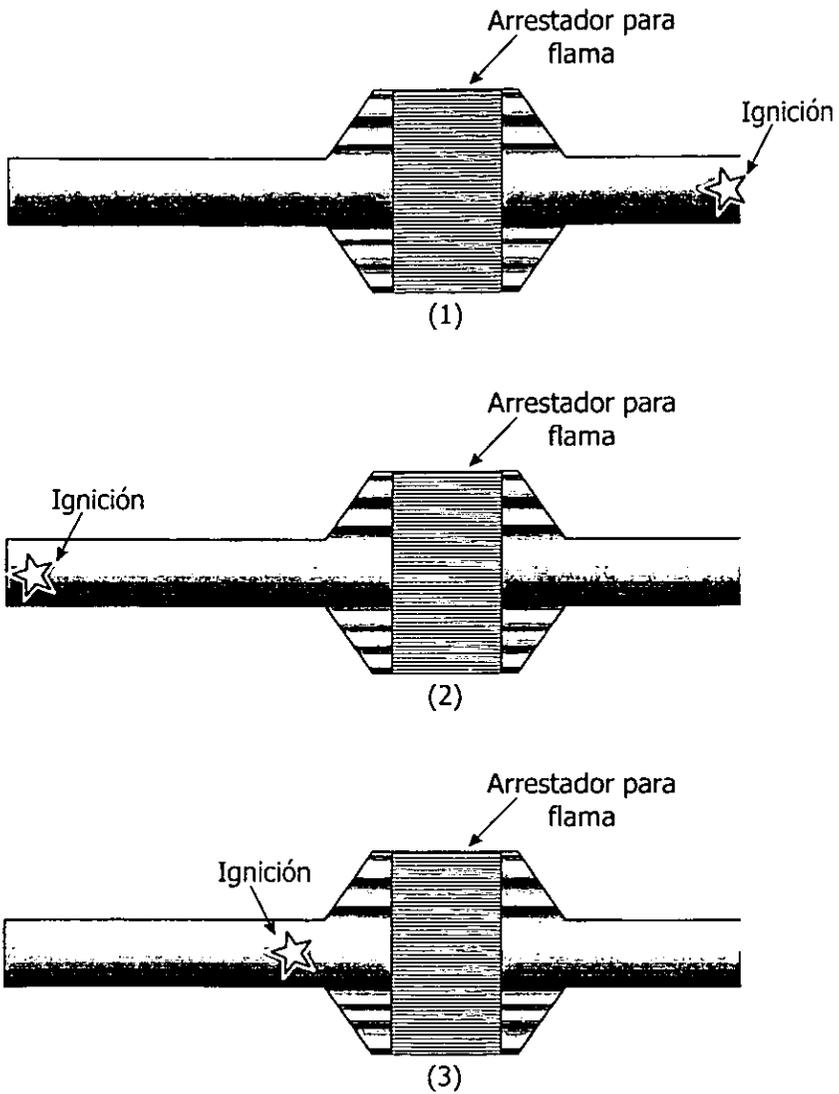


Fig. VII.5. Situaciones relevantes de ignición para el diseño de los arrestadores para flama [2]: (1) Ignición en el extremo abierto del ducto; (2) Ignición en el extremo cerrado del ducto; (3) Ignición cerca del arrestador.

La función para la cual se requiere operar un arrestador para flama varía por esta razón. En algunos casos se necesita sólo para prevenir una simple contrapresión, pero en otros, donde los gases calientes se fuerzan a pasar a través de él o donde la flama puede estabilizarse dentro o cerca del arrestador, este también debe de ser capaz de absorber una considerable cantidad de calor.

Para las últimas funciones no solamente es necesario que el arrestador tenga aberturas más pequeñas que el diámetro de enfriamiento, sino que debe de tener suficiente masa y un material de construcción apropiado para la absorción de calor.

Ahora se describe el diseño de los arrestadores de flama considerando que la mezcla gaseosa está a presión atmosférica, a menos que se establezca otra cosa.

En 1959, Palmer [1] demostró que el comportamiento de los arrestadores para flama puede ser definido en términos de la velocidad de flama incidente sobre el arrestador.

Para ARRESTADORES CON LAMINILLA CORRUGADA, GASA DE ALAMBRE O PLATO PERFORADO, se ha encontrado una relación para el cálculo de la máxima velocidad de flama para una deflagración a presión atmosférica que puede ser apagada por un arrestador [1]:

$$V = 0.5 \frac{ay}{d^2} \quad (\text{VII.2})$$

donde      a : Area fraccional libre

            d : Diámetro de la abertura (in)

            V : Velocidad de la flama (ft/s)

            y : Espesor del arrestador (in)

La ecuación VII.2 sólo se puede aplicar a la deflagración pero no a la detonación. El valor de la velocidad de la flama V resultante incluye un factor de seguridad el cual toma en cuenta la dispersión experimental. Para aberturas no circulares se debe emplear el diámetro hidráulico equivalente.

Para arrestadores de flama con laminilla corrugada, el diámetro equivalente del ángulo recto de un triángulo isósceles es 0.83 x altura corrugada. El espesor de un arrestador de laminilla corrugada debe ser por lo menos 0.5 in (1.27 cm).

Para un arrestador con gasa de alambre o tela metálica, la ecuación VII.2 es aplicable sólo a una capa sencilla de la malla. Para una capa sencilla de la tela, el grosor y es dos veces el diámetro del alambre de la malla. Se puede lograr un

incremento en la velocidad de la flama alrededor de 20% del valor original por cada capa adicional, con un máximo de cinco, pero si se sobrepasan no existen ventajas adicionales.

Para detonaciones, sólo se consideran los ARRESTADORES CON LAMINILLA CORRUGADA, teniendo la siguiente ecuación para la velocidad máxima de la flama obtenida por Cabbage en 1959 [1], para la interrupción de detonaciones en mezclas inflamables por arrestadores con una altura corrugada de 0.017 in (0.043 cm):

$$y = 1.3 V^{1.5} - 4.4 \quad (\text{VII.3})$$

las variables V y y están definidas como en la ecuación VII.2.

Hay limitadas acciones para el arresto de detonaciones, esto se enfatiza en el hecho de que UN ARRESTADOR PARA FLAMA POR DETONACIÓN PREVIENE EL PASO DE LA FLAMA DE UNA DEFLAGRACIÓN CERCANA A LA DETONACIÓN, PERO NO DETIENE LA ONDA DE CHOQUE.

El uso de estas ecuaciones requiere datos de velocidades de flama. La velocidad de flama no sólo está en función de la mezcla inflamable, sino también de la geometría del sistema que se este considerando. En particular, existe una longitud de "recorrido" sobre la cual hay una importante aceleración de la flama. En la bibliografía especializada [3] se reportan datos de velocidad de flama para muchas mezclas gas-aire en función de la distancia de recorrido en línea recta en tuberías lisas por arriba de 12 in (30.48 cm) de diámetro.

Para mezclas propano-aire, las velocidades de flama que se dan para longitudes de recorrido de 1, 5, 10 y 35 ft (0.3048, 1.524, 3.05 y 10.67 m) son respectivamente 16, 230, 330 y 330 ft/s (4.88, 70, 100.6, 100.6 m/s) en el caso de una ignición cerca del extremo abierto del tubo y 110, 380, 420 y 490 ft/s (33.5, 115.8, 128, 149.4 m/s) para la ignición cerca del extremo cerrado.

Se recomienda que para ciertas sustancias como el hidrógeno y para todas las sustancias con longitudes de tubería superiores a 35 ft (10.67 m), considerar que la detonación genera presiones de alrededor de 500 psig (35.15 kg/cm<sup>2</sup>).

Para mezclas propano-aire, la velocidad de detonación es próxima a los 5800 ft/s (1717.8 m/s). Para mezclas de gas de síntesis-aire e hidrógeno-aire se encuentran alrededor de 7000 ft/s (2133.6 m/s). Para la velocidad de detonación se ha elaborado una ecuación representada a continuación:

$$V = 300 \sqrt{(\gamma^2 - 1) Q} \quad (\text{VII.4})$$

donde Q : Calor de combustión (cal/g de mezcla gaseosa)

V : Velocidad de detonación (ft/s)

$\gamma$  : Relación de calores específicos de la mezcla gaseosa a la temperatura de combustión.

Las ecuaciones VII.2 y VII.4 son aplicables a mezclas gaseosas con temperatura y presión atmosféricas. Con presiones mayores, la velocidad de flama no se ve seriamente afectada, pero el calor volumétrico liberado se incrementa en proporción a la presión absoluta. El efecto de temperaturas superiores es más complejo. Un incremento en la temperatura eleva la velocidad de combustión, pero reduce el calor volumétrico desprendido.

Si un gas inflamable es mezclado no con aire, sino con oxígeno o incluso oxígeno enriquecido con aire, hay una elevada probabilidad de detonación. Tales mezclas pueden dar velocidades de detonación por sobre 12, 000 ft/s (3657.6 m/s) y presiones de detonación arriba de 1000 psig (70.3 kg/cm<sup>2</sup>).

Las opciones básicas de diseño son mantener la longitud de tubería por debajo de 35 ft (10.7 m) o bien diseñarlo para detonación, la opción precedente es incluir el uso de desfuegos de alivio de explosión para eliminar las longitudes de recorrido de más de 35 ft (10.7 m).

Si la tubería no es un ducto en línea recta y liso, pero contiene curvas u obstáculos, las velocidades de flama mayores pueden ser enriquecidas. Un simple ángulo recto en la tubería puede provocar un incremento sustancial en la velocidad de flama, en tales casos se hace necesario emplear desfuegos de explosión más holgadamente o diseñar para detonación.

En estos términos, el uso de arrestadores para flama y desfuegos de explosión están íntimamente conectados. En la Fig.VII.6 se muestra un arreglo común de arrestador para flama y desfogue de explosión, el cual es capaz de detener y purgar una explosión que viaja a partir de cualquier dirección.

En general, un arrestador para flama presenta una apreciable resistencia al flujo. Los datos de caídas de presión a través de arrestadores han sido correlacionados por Quinton (1962) [1].

Frecuentemente se utilizan arrestadores para flama de sección transversal más grande que la tubería en orden para minimizar la resistencia al flujo.

Los arrestadores para flama son responsables de la obstrucción por polvo, condensado o por productos de corrosión. En algunas ocasiones es apropiado proteger el arrestador con un filtro consumible.

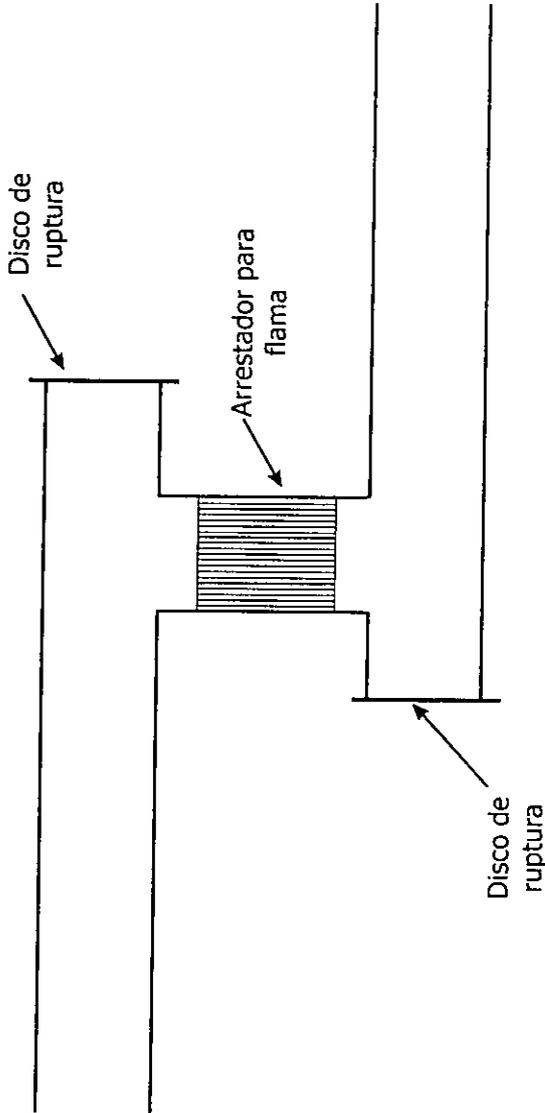


Fig. VII.6. Arreglo común de un arrestador para flama y discos de ruptura [2].

## BIBLIOGRAFIA

1. DRYSDALE, D. D. "Chemistry and Physics of Fire" Fire Protection Handbook, 17<sup>th</sup> Edition, 1991.
2. FRIEDMAN, R. "Theory of Fire Extinguishment" Fire Protection Handbook, 17<sup>th</sup> Edition, 1991.
3. MENDOZA, V. A.; SMOLENSKY, V. G. and STRAITZ III, J. F. "Understand Flame and Explosion Quenching Speeds" Chemical Engineering Progress, May 1983. P. 38-41.
4. PIOTROWSKI, T. C. "Specification of Flame Arresting Devices for Manifolder Low Pressure Storage Tanks" Plant/Operations Progress; Vol. 10, No. 2. P. 102-106.
5. PROTECTOSEAL "Flame and Detonation Arresters" Bulletin No. V-350.

# VIII

## REGULACION, PRUEBA Y CERTIFICACION EN EQUIPOS ARRESTADORES PARA FLAMA.

Para que un arrestador sea aprobado o certificado, este debe cumplir con las normas regulatorias desarrolladas y reconocidas por organizaciones especializadas (tales como Factory Mutual y Underwriters Laboratory). Las pruebas tendrán que ser realizadas en instalaciones que hayan sido examinadas y licenciadas para dicho objetivo acatando los requerimientos exigidos por la norma.

La regulación está brevemente descrita y varios procedimientos de pruebas están contrastados.

### VIII.1 CONSTRUCCION.

- El aparato deberá ser de un material resistente a la corrosión bajo las condiciones de uso.
- La envolvente debe ser de hierro colado, aluminio colado o algún equivalente.
- Las juntas de corta duración o reemplazables no deberán ser empleadas en la construcción o ensamblado del equipo.
- La carcaza o cubierta debe ser de construcción sólida y debe soportar la presión interna resultante de las explosiones sin sufrir daño.
- Las juntas planas en un aparato y las superficies planas a ser montadas en un tanque proyectado, tendrán que ser maquinadas y deberán proveer una distancia metal-metal de no menos de 0.25 in (0.64 cm).

## VIII.2. PROVISIÓN PARA CONEXIÓN.

- Un arrestador deberá tener provisión para conexiones roscadas o con brida para tuberías comerciales.

## VIII.3. COMPORTAMIENTO.

### VIII.3.1 HIDROSTÁTICO.

- A excepción del siguiente punto, una cubierta deberá soportar una presión hidrostática de 250 lb/in<sup>2</sup> (17.6 kg/cm<sup>2</sup>) durante un minuto sin ruptura o distorsión permanente.
- La cubierta de un aparato pensado para abrir y desfogar directamente en la atmósfera o a lo largo de por lo menos 7 ft (2.13 m) de tubería abierta, debe resistir una presión hidrostática de 125 lb/in<sup>2</sup> (8.78 kg/cm<sup>2</sup>) durante un minuto sin ruptura o deformación permanente.
- La presión hidrostática será aplicada con una rapidez de 100 lb/in<sup>2</sup>min (7 kg/cm<sup>2</sup>min) hasta que se alcance la presión interna requerida. Se pueden utilizar juntas y otras cosas para evitar un derrame de agua mientras se aplica la presión.

### VIII.3.2 EXPLOSIÓN.

- El elemento no debe permitir el paso de chispas o flama que provoquen una ignición en el interior (del tanque) y del arrestador de flama cuando es sujeto a una serie de pruebas de explosión usando mezclas vapor-aire de gasolina con una presión inicial de una atmósfera. La serie de pruebas debe ser suficiente para determinar el efecto de las más severas condiciones de:
  - A. Presión y
  - B. Propagación de la flama
- La mezcla vapor-aire de gasolina que produce la presión máxima de explosión, no necesariamente produce los máximos efectos de propagación de la flama (que dependen de factores como la construcción del aparato específico), SE NECESITAN POR LO MENOS 13 PRUEBAS DENTRO DEL RANGO INFLAMABLE PARA CUBRIR LOS INCISOS A Y B DEL PUNTO ANTERIOR (Para arrestadores de flama en fin de línea).
- Un arrestador deberá ser instalado en una línea de tubería del diámetro para el cual fue diseñado. La tubería conectada a la entrada (extremo del tanque) tiene que ser de por lo menos 5 ft (1.52 m) de largo y la salida del instrumento o de la cámara de prueba (ver siguiente punto) que depende del uso esperado, será conectada con:

- A. Una línea de desfogue con la distancia máxima limitada por el extremo abierto de la tubería; o
  - B. Una tubería de 5 ft (1.52 m) de longitud, si se piensa desfogar directamente a la atmósfera.
  - C. Una válvula de alivio.
- Un arrestador para flama con múltiples salidas para desfogar directamente a la atmósfera se instalará en una cámara de prueba apropiada con las más pequeñas dimensiones prácticas que contenga al aparato bajo prueba y permita que la mezcla explosiva abarque completamente todas las salidas. La salida de la cámara estará conectada a una tubería de 5 ft (1.52 m) de longitud del mismo diámetro que la entrada de la línea.
  - Los extremos abiertos de las tuberías de entrada y salida estarán conectados con un ajuste holgado de algún material aislante de peso ligero (se debe evitar al máximo el empleo de asbestos), cada conexión deberá tener un paso para la entrada o salida de la mezcla vapor aire de gasolina. Cada extremo estará cerrado con una brida que posea una abertura reducida para la entrada y salida de las líneas que transportan la mezcla explosiva.
  - Es necesario instalar un aparato para registrar la presión del pico de explosión en la entrada y otro en la salida para la instalación de prueba. Una bujía en la salida proveerá la chispa para la ignición de la mezcla vapor aire de gasolina. Cuando se prueba un arrestador para flama que fue diseñado para ser instalado entre la válvula de desfogue y un tanque, la bujía estará situada entre la válvula y el arrestador para flama.
  - La gasolina empleada en las pruebas tiene que ser Nafta 'R', un destilado de petróleo sin plomo, consistente esencialmente de hidrocarburos alifáticos, con un peso específico de 69 grados API a 15.6° C.
  - La mezcla explosiva vapor-aire de gasolina deberá ser preparada en un equipo conveniente que sea capaz de disponer y mantener las concentraciones dentro de un límite estrecho.
  - La mezcla explosiva será introducida en la instalación de prueba hasta que se haya desplazado completamente el aire original. Las muestras para la determinación de la concentración de gasolina en aire serán obtenidas de la línea que alimenta la mezcla vapor-aire y de la línea de salida de la cámara de prueba.
  - Las bridas para las tuberías de entrada y salida tendrán que ser removidas y la mezcla vapor-aire será encendida en el lado de salida de la instalación de prueba.
  - Al término de cada prueba, la instalación será purgada de gases residuales con una corriente de aire.

### VIII.3.3 FLAMA CONTINUA.

- Un aparato deberá resistir sin contrapresión una combustión continua de mezcla vapor-aire de gasolina con una concentración aproximada de 1.9% en volumen durante una hora.

En la TABLA VIII.1 se dan algunos valores con diferentes dimensiones de tubería.

- El arrestador de flama estará conectado a la instalación para la cual fue proyectado:
  - A. Usando la longitud máxima estimada de tubería, a no menos de 5 ft (1.52 m); o
  - B. Descargando directamente a la atmósfera protegido de la intemperie con una cubierta impermeable, si es que se cuenta con alguna.
  - C. Conectado a la válvula de alivio específica de acuerdo con su diseño.
- La mezcla vapor-aire de gasolina ya mencionada se pondrá en la entrada de la instalación de prueba a la velocidad proporcionada y será quemada a la salida del arrestador.
- Las muestras de mezcla vapor-aire serán separadas de la entrada de la instalación de prueba en intervalos durante la prueba y se determinará la concentración.
- A lo largo de la prueba se deberán tomar las temperaturas de la coraza del arrestador.
- El flujo de la mezcla explosiva en la entrada se detendrá durante 15 segundos en periodos de 10 minutos mientras se desarrolla la prueba.

### VIII.3.4 CAPACIDAD DE FLUJO

- La capacidad de flujo de un arrestador tendrá que ser determinada con las presiones de operación (positiva y negativa) especificadas por el fabricante.

## VIII.4. IDENTIFICACION.

### VIII.4.1. DETALLES.

- Cada arrestador de flama deberá llevar una marca de identificación con los siguientes datos:

- A. El nombre del fabricante o marca de fábrica.
  - B. La designación de catálogo o equivalente.
  - C. Tamaño comercial de tubería en pulgadas.
- La señalización especificada en el punto anterior deberá ir:
    - (1) Sobre una placa metálica de metal inatacable; o
    - (2) Grabada en relieve, estampada o moldeada en la cubierta.
  - Si el fabricante produce o ensambla arrestadores en más de una planta, cada arrestador para flama deberá tener una marca distintiva (la cual puede estar en forma de código) tal que pueda ser identificado como producto de una fábrica en particular.

## VIII.5. INSTRUCCIONES.

### VIII.5.1 DETALLES.

- Se deben entregar instrucciones impresas con cada arrestador, estas incluirán lo siguiente:
  - A. El método de instalación detallada.
  - B. La especificación de la válvula de venteo a ser usada si
    - (1) El arrestador para flama está proyectado para ser empleado con una válvula de venteo en particular.
    - (2) La válvula de venteo no es parte del arrestador para flama.

| Dimensión de la tubería |       | Gasto                |                     |
|-------------------------|-------|----------------------|---------------------|
| (in)                    | (cm)  | (ft <sup>3</sup> /h) | (m <sup>3</sup> /h) |
| 1                       | 2.54  | 9                    | 0.25                |
| 2                       | 5.08  | 35                   | 1.00                |
| 2-1/2                   | 6.35  | 55                   | 1.56                |
| 3                       | 7.62  | 80                   | 2.27                |
| 4                       | 10.16 | 120                  | 3.40                |
| 6                       | 15.24 | 235                  | 6.66                |
| 8                       | 20.32 | 408                  | 11.55               |
| 10                      | 25.40 | 716                  | 20.28               |
| 12                      | 30.48 | 1030                 | 29.20               |

**TABLA VIII.1. Gasto de la mezcla vapor-aire de gasolina [9].**

LAS PRUEBAS DE CERTIFICACIÓN DADAS A CONOCER ANTERIORMENTE SON ADECUADAS PARA APLICACIONES EN FIN DE LÍNEA PRINCIPALMENTE. Un método de prueba más completo para una aplicación en línea debería de asegurar que una unidad trabajará con cualquier condición de frente de flama a la que pudiera ser expuesto en uso real. Cuando se evalúa el comportamiento de un arrestador, es tan peligroso ignorar la prueba de deflagración como la prueba de detonación.

Un método de prueba que se considere robusto, envuelve la exposición de una unidad al espectro de presiones de una propagación de flama completa, que incluye deflagraciones con baja, media y alta presión, así como detonaciones estables y sobreexhaustas. El método de prueba también toma en cuenta los siguientes factores: restricción de flujo en el lado protegido del arrestador para flama, propagación de la flama a través del gas que fluye, presión y temperatura del sistema y tipo específico de mezcla. La restricción de flujo en el lado protegido del arrestador tiene un efecto muy significativo sobre el comportamiento y no ha sido considerado en las pruebas propuestas en la sección general.

La mayor parte de las organizaciones reguladoras recientemente (de 1993 a la fecha) han adoptado estas premisas como base para nuevas normas para cubrir las pruebas de los arrestadores para flama en línea.

Debido a la omisión de estos principios, actualmente existe una peligrosa situación en cuanto al uso de los arrestadores para flama. Unidades que han sido certificadas únicamente para uso en fin de línea están siendo usadas para un uso en línea. La limitada capacidad de comportamiento de las unidades en fin de línea instaladas en línea se ha demostrado ya experimentalmente [4]. Recientemente la CPA (Canadian Petroleum Association) ha señalado la advertencia acerca de los peligros de usar arrestadores para flama que exceden sus limitaciones de prueba de acuerdo con su diseño.

Existe una necesidad declarada de arrestadores para flama que actúen satisfactoriamente para aplicaciones en línea y que superen las limitaciones de los arrestadores en fin de línea. Para la construcción de tales aparatos, los fabricantes necesitan un procedimiento de prueba confiable que les asegure el cumplir con LAS NORMAS MÍNIMAS QUE REFLEJAN LAS DEMANDAS DEL USO EN LÍNEA.

La norma de prueba más citada para los arrestadores para flama en nuestro continente es la **UL 525** (Flame Arresters for Use on Vents of Storage Tanks for Petroleum Oil and Gasoline). Concuerta con las pruebas de arrestadores para flama programados para uso en desfuegos de tanques que contienen petróleo o gasolina. El sistema de desarrollo en esta prueba es muy corto e impone pequeñas restricciones para el venteo de los productos de combustión. Como resultado los arrestadores para flama son sujetos a trece deflagraciones de muy baja velocidad y sobrepresión. Estas unidades son seguras cuando se emplean bajo las limitaciones de la norma, con excepción de deflagraciones de presión media y otros frentes de presión de flamas superiores que pueden ser generados

a partir de un rayo. Sin embargo muchos arrestadores certificados por la **UL 525** y muchos sin certificación se utilizan en aplicaciones en línea y en general, su comportamiento puede ser cuestionable.

Si se va a utilizar un arrestador en fin de línea para la aplicación en línea, entonces deberá pasar la prueba para uso en línea y del mismo modo para un arrestador en línea con uso en fin de línea. Para aplicaciones en línea, una unidad debe ser probada para un comportamiento satisfactorio contra deflagraciones y detonaciones.

#### **VIII.6. METODO DE PRUEBA.**

El arresto de la flama es un proceso de transferencia de calor gobernado por las propiedades térmicas del gas inflamable, así como de las características de los canales del arrestador. Las propiedades del gas incluyen: conductividad térmica, densidad, capacidad calorífica y cinética química. La efectividad del elemento arrestador para flama se determina a través del diámetro hidráulico y la distancia y tortuosidad de sus canales. Cuando llega un frente de flama al arrestador, virtualmente siempre hay un flujo inducido por los canales, debido a una sobrepresión asociada con la flama del arrestador y el gradiente de presiones resultante a lo largo de los canales.

Aparte de los factores mencionados, la velocidad de pérdida de calor del frente de flama es altamente dependiente de las características de flujo durante la residencia de la flama en el canal del arrestador. Las características primordiales del flujo son la velocidad y el nivel de turbulencia. La turbulencia se incrementa con el aumento de la velocidad de flujo y esto lleva a velocidades mayores de pérdida de calor del frente de flama. La velocidad de flujo y la longitud del canal determinan el tiempo de residencia. En general, un tiempo de residencia grande mejora las posibilidades de un enfriamiento completo dentro de los canales del arrestador (Ver Fig. VIII.1). La sobrepresión del frente de flama también sirve para incrementar la densidad de la mezcla inflamable de gas, aprovechando la habilidad de la flama para generar calor y mantenerse en el paso o canal. Evidentemente, los factores de flujo que controlan el proceso del arresto de flama son fuertemente dependientes de la sobrepresión del frente de flama en el arrestador.

En el pasado, los datos de la velocidad de flama se usaban para correlacionar y predecir el comportamiento del arrestador para flama en una aplicación dada, a través de ello se sabía que a medida que aumentaba la velocidad de flama, la capacidad de la flama para penetrar en el arrestador se incrementaba. Wilson y Flessner [11] puntualizaron que este método no es consistente, ya que algunas veces el arrestador para flama trabaja con una velocidad de flama, pero falla cuando esa velocidad es reducida.

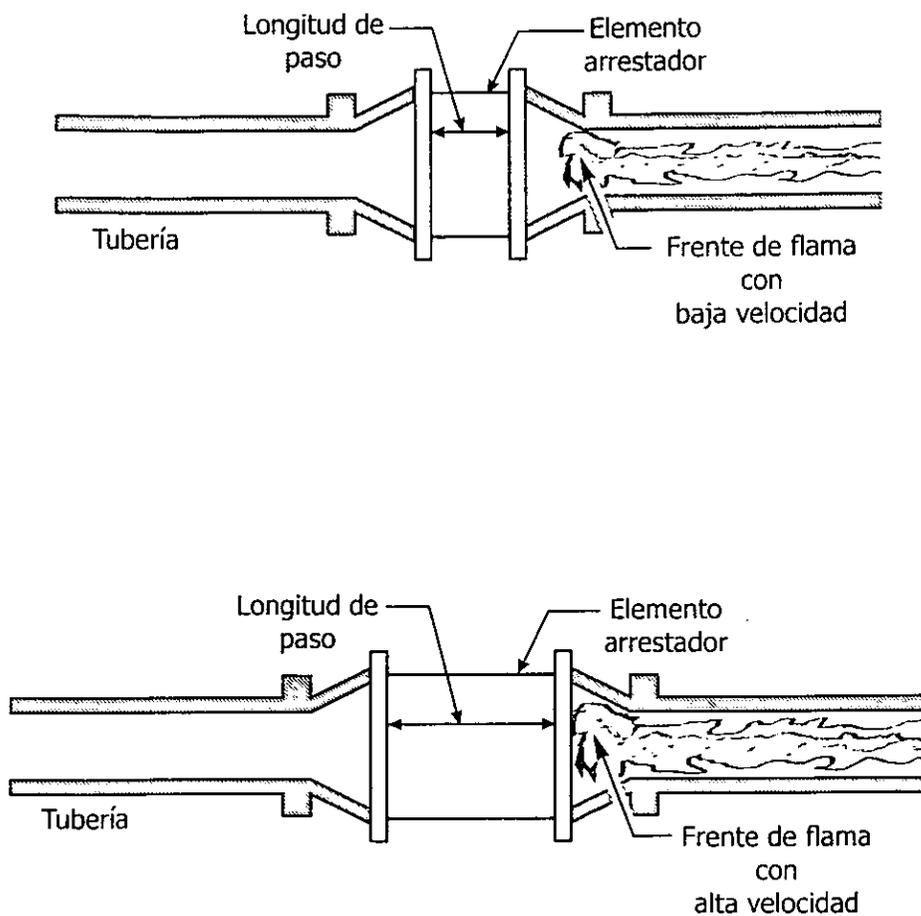


Fig. VIII.1. Longitud de paso en arrestadores para flama de acuerdo con la velocidad de la flama [7].

### VIII.7. ESPECTRO DE PRESION DE LA PROPAGACION DE LA FLAMA.

La evaluación de los arrestadores para flama en línea debería estar basada en el espectro de propagación de presión de la flama que se muestra en la Fig. VIII.2, esta muestra una gráfica de sobrepresión relativa  $\Delta P/P_0$  contra la distancia del punto de ignición a partir del arrestador para flama. El espectro abarca el rango completo de presión, para deflagraciones y detonaciones que pueden formarse en un frente de flama en un sistema confinado. Este esquema se aplica a cualquier arrestador para flama, sólo las curvas de las posiciones restringida/no restringida dependen del arrestador para flama con la que deben ser determinadas.

Las velocidades de flama de deflagración inician alrededor de 1.3 ft/s (0.4 m/s) —velocidad laminar de combustión para flamas hidrocarburo/aire— y pueden acelerarse hasta cerca de la velocidad sónica que es 1150 ft/s (350 m/s) en aire a temperatura ambiente. Sobre este rango de velocidades, los frentes de sobrepresión para deflagraciones son: 0 a 1.0 para baja presión; 1.0 a 10 para una presión media y por arriba de 10 para deflagraciones de alta presión. En el caso de hidrocarburo/aire, la transición a detonación ocurre cuando  $\Delta P/P_0$  es próximo a veinte. LA EVALUACIÓN DE UN ARRESTADOR PARA FLAMA DEBE INCLUIR CERCA DE TREINTA DEFLAGRACIONES, estas deben ser distribuidas de tal forma que haya diez para cada una de las tres categorías: baja, media y alta presión.

Eventualmente, la aceleración de la flama llevará a una muy significativa acumulación de presión y efectos compresivos de calentamiento en el gas sin quemar que está por delante del frente de la flama (Ver Fig. VIII.3). En un cierto punto, la temperatura se eleva en el gas, lo que provoca una ignición explosiva en el frente de flama y la forma de la propagación de la flama cambia a una detonación. Inmediatamente después de la transición, la presión y la velocidad de la onda de detonación es significativamente más alta que los valores para una detonación estable. Esta condición temporal es conocida como DETONACIÓN SOBREEEXHAUSTA. Los radios de presión durante este breve intervalo pueden alcanzar un valor de 100 o más antes de que la onda decaiga a una detonación estable. Cuando se prueba este tipo de propagación de flama, la unidad debe ser sujeta a por lo menos diez detonaciones sobreexhaustas y diez detonaciones estables. Las ondas de presión muy altas asociadas con detonaciones mantienen una gran cantidad de esfuerzo en el cuerpo y el elemento de arresto y pueden ser muy destructivas para estos. Generalmente, un arrestador para flama en línea nunca sufrirá veinte detonaciones en su tiempo de vida útil, sin embargo, el potencial de daño que puede causar una detonación amerita un margen amplio de seguridad.

Un arrestador para flama sólo será aprobado para uso en línea siempre y cuando este haya cumplido satisfactoriamente con la configuración exacta en la cual será instalado.

En la práctica, esto puede llevar a que un arrestador para flama falle, porque es posible hacer un cambio en el sistema y pasar por alto las limitaciones del arrestador para flama. También los depósitos en el sistema pueden provocar reducciones locales en la sección transversal que aumentan la restricción de salida de productos de combustión que se expanden rápidamente detrás del frente de flama (Ver Fig. VIII.3). La presencia inesperada de restricciones de flujo también puede actuar del lado protegido del arrestador para flama para comprometer su desempeño. Además, la velocidad de flujo de la mezcla inflamable en el momento de la ignición tiene un efecto importante en la sobrepresión del frente de flama [8]. Como resultado, un arrestador probado para el sistema exacto en el que será usado, debe haber sido experimentado para el rango entero de las velocidades de flujo del gas que pudiera existir en el momento de la ignición. Esto sería más seguro que simplemente exigir que el arrestador en línea pase los exámenes de arresto para la presión de propagación completa de la flama, pues esto eliminaría el problema de tener que volver a probar un arrestador para flama cuando se requiriera que este fuera reutilizado en configuraciones diferentes de tubería para las cuales no tiene la capacidad suficiente para detener la flama.

#### **VIII.8. RESTRICCIÓN DE FLUJO DEL LADO PROTEGIDO.**

En el caso de deflagraciones con baja y mediana presión, la sobrepresión que llega es significativamente más grande cuando hay una restricción de flujo en el lado protegido del arrestador para flama. Las ondas de presión viajan a través del arrestador y son reflejadas por la restricción como si fuera una válvula parcialmente cerrada. Una onda reflejada tiene una presión mucho mayor que una onda incidente, esto puede causar una presurización importante dentro de los canales del elemento de arresto, con lo que se pueden acrecentar las condiciones para la transmisión de la flama. En la Fig. VIII.2, el efecto de la acumulación de presión en el lado protegido se muestra como un cambio ascendente en la curva para deflagraciones de baja y media presión.

El efecto global de la restricción de flujo del lado protegido a la sobrepresión depende del diseño del arrestador para flama, el grado de restricción en el lado protegido y la distancia de la restricción desde el arrestador para flama.

### VIII.9. PRESION DE OPERACIÓN.

La presión de operación de un sistema de arresto de flama tiene un efecto trascendental en la penetración de la flama a través del arrestador, esto puede ser visto en la relación inversamente proporcional entre la distancia de enfriamiento y la presión absoluta [8]:

$$dq \propto \frac{1}{p}$$

Un incremento en la presión reduce la eficiencia de enfriamiento de la flama de una unidad. La mayoría de los arrestadores para flama son usados en presión atmosférica, que será la más común especificada para la prueba de estos. Para aplicaciones atmosféricas, la presión de prueba debe ser 14.7 psia (1.03 kg/cm<sup>2</sup>).

Un arrestador para flama no deberá ser usado en un sistema donde la presión de operación excede la presión de prueba. Una presión de prueba razonable podría ser 1.0 psig (0.073 kg/cm<sup>2</sup>) para la industria del petróleo, cuyos equipos receptores (tanques) son operados generalmente por debajo de 1.0 psig (0.073 kg/cm<sup>2</sup>). Esto corresponde a una presión de prueba de 15.7 psia (1.10 kg/cm<sup>2</sup>); debería hacerse notar que hay algunas ciudades con elevación sobre el nivel del mar resulta en una presión atmosférica local menor por más de 10 %. Las pruebas de certificación de los arrestadores para flama no se deben realizar en estos sitios a menos que se tenga un sistema de prueba presurizado a la presión de operación 15.7 psia (1.10 kg/cm<sup>2</sup>).

Hay una limitada información disponible sobre el efecto de la presión de operación en el desempeño de un arrestador para flama. El efecto de la presión sobre la distancia de enfriamiento ha sido bien documentado [6], lo cual no es suficiente para el arresto de flamas y es un asunto que requiere mayor investigación.

Se han propuesto pruebas con presiones que superan importantemente la presión atmosférica para que den servicio a una minoría de aplicaciones que envuelven elevadas presiones, se deja la selección de la presión de prueba al fabricante y su consumidor final, algunos de los cuales han recomendado un a presión de prueba de 21 psia (1.48 kg/cm<sup>2</sup>).

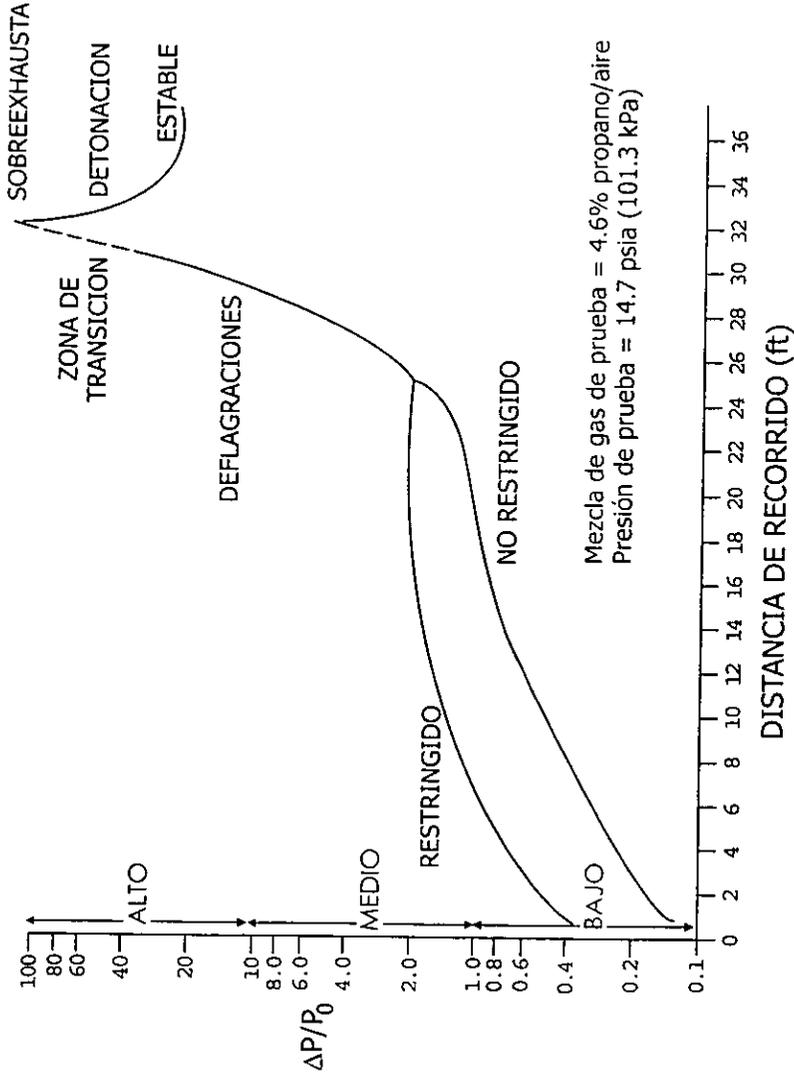


Fig. VIII.2. Sobrepresión relativa contra distancia de recorrido [8].

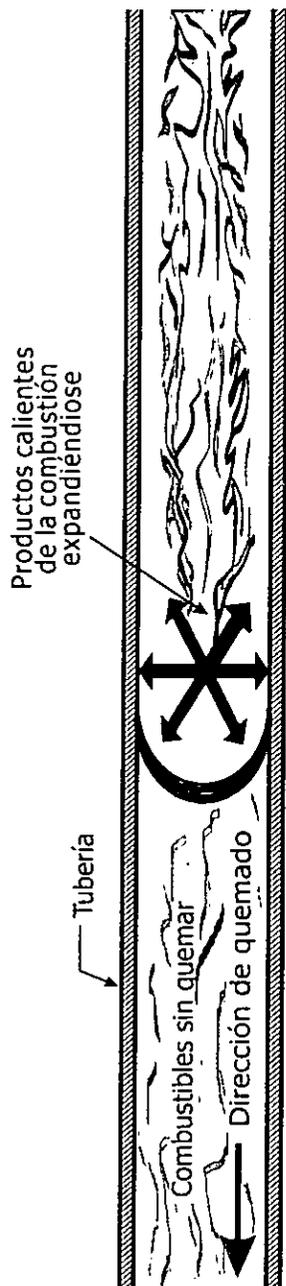


Fig. VIII.3. Deflagración confinada en una tubería.

### VIII.10. TEMPERATURA.

Un incremento en la temperatura disminuye la eficiencia de enfriamiento de la flama de un arrestador para flama, reduciendo el gradiente de temperatura entre la flama y el calor del seno. Los arrestadores para flama solamente pueden ser efectivos cuando la temperatura inicial está por debajo de la temperatura de autoignición del combustible específico; esto es cerca de los 450°C para hidrocarburos. En la mayoría de los casos, los arrestadores para flama son operados a temperatura ambiente locales, estas pueden variar desde menos 50°C hasta 100°C cuando son expuestos a radiación solar. Sobre este rango de temperaturas generalmente hay un muy pequeño efecto en la capacidad del elemento arrestador para detener la flama, esto se debe a la gran diferencia en temperatura entre un frente de flama y el arrestador para flama, incluso cuando la temperatura del arrestador se encuentra en le punto de ebullición del agua y muy caliente al contacto. Los arrestadores para flama que se aprueban satisfactoriamente con temperaturas ambiente normales, bien podrían funcionar en climas extremosos, tal como las aplicaciones típicas para mezclas hidrocarburo/aire.

Si una aplicación requiere que el arrestador para flama opere a una temperatura superior a los 100°C, el arrestador debe ser sometido a una temperatura mucho mayor. También se debe tener en cuenta y asegurarse que la temperatura de operación sea por lo menos 26.6°C menor que la temperatura de ignición espontánea para una mezcla de gas inflamable específica.

### VIII.11. GAS COMBUSTIBLE Y RADIO DE EQUIVALENCIA.

Los arrestadores para flama deberían clasificarse de acuerdo con la categoría del gas de prueba: **W-acetileno**, **X-hidrocarburo**, **Y-etileno** y **Z-propano**. La sensibilidad de un combustible es la propiedad que denota la relativa dificultad para apagar o enfriar las flamas propagantes a través de una mezcla de este combustible con aire, en otras palabras, **la reactividad del combustible**. De este modo, la sensibilidad de un gas disminuye de W a Z. Un arrestador para flama solamente debería de ser usado cuando la sensibilidad del gas para el cual ha sido probado es mayor o igual a la sensibilidad del gas en el cual será usado realmente.

Gran parte de los arrestadores para flama es utilizada para aplicaciones hidrocarburo/aire, que corresponde a una categoría Z, debe notarse que dentro de esta categoría hay una variación de sensibilidad: el metano es menos sensible que el propano y podría no ser aceptado para la prueba en esta categoría; el propano tiene una sensibilidad mayor o igual que cualquier gas de la categoría Z, por lo cual es apropiado para las pruebas realizadas en esta clasificación.

Para aplicaciones en quemadores de amargos, los gases contienen sulfuro de hidrógeno; con bajas concentraciones, el sulfuro de hidrógeno no tiene efecto trascendente en la sensibilidad de la mezcla gas natural/aire, sin embargo, el sulfuro de hidrógeno por si mismo no se encuentra en la misma categoría que la mayoría de los hidrocarburos, donde el metano y el propano están en el grupo Z, el sulfuro de hidrógeno es realmente un gas del grupo Y, esto lo hace significativamente más sensitivo que el metano o propano, debido a que el componente principal del gas natural es el metano, menos sensitivo que el propano. La adición de más combustible sensitivo, tal como hidrógeno eleva la sensibilidad del gas natural. Los arrestadores para flama para aplicaciones en quemadores deben ser del grupo Z solamente si el sulfuro de hidrógeno contenido en el gas es menor o igual al 20%. Para concentraciones mayores, los arrestadores deben ser probados para un gas del grupo Y.

El comportamiento de un arrestador para flama es fuertemente dependiente del radio de equivalencia de la mezcla gas/aire con la cual es probado. En cualquier grupo de la clasificación, las pruebas se deben conducir con la mezcla combustible/aire que corresponda al radio de equivalencia más sensible. Este puede ser definido como el radio de equivalencia con el mínimo **IEMS** para un gas combustible en particular. Para la mayoría de los gases, este **IEMS** ocurre para radios de equivalencia que son ligeramente más ricos que el estequiométrico. Si no hay datos disponibles de **IEMS**, entonces la mezcla de prueba debe someterse al diámetro mínimo de enfriamiento para una mezcla de gas dada.

El índice de oxígeno [ $O_2/(O_2+N_2)$ ] juega un papel importante en las características de arresto de una mezcla de gas. A medida que el valor se incrementa, mayor es la capacidad del frente de flama a resistir el arresto. En aire, el índice tiene un valor de 0.21. Si un arrestador para flama está contemplado para uso en una situación donde el índice es mayor de 0.21, este

debe ser probado para un valor de índice que sea mayor o igual que el de la aplicación propuesta.

En la fabricación de los arrestadores para flama no se puede asumir que un tamaño de unidad que apruebe exitosamente para otras dimensiones, también trabajará en su correspondiente diámetro de tubería. Cada diseño diferente (no propio) para una dimensión de tubería dada tiene que ser evaluado a lo largo del espectro completo de presión de la flama, para asegurar que el diseño no falle al escalarlo de una a otra dimensión. Cuando el diámetro de la tubería es menor que el tamaño de la celda de detonación de la mezcla gaseosa de prueba, llega a ser complicado si no es posible generar detonaciones en el gas. Se ha demostrado que es posible crear "cuasi" detonaciones. Estas flamas se propagan con un choque de compresión del gas sin quemar, pero no establecen la estructura normal de la celda de una detonación estable. En esta situación, el espectro de la flama toma una apariencia levemente diferente que la mostrada en al Fig. VIII.2. La zona de detonación es reemplazada por la zona de "cuasi" detonación. Estas formas inestables de detonación decaen muy fácilmente a deflagraciones de alta presión.

### VIII.12. PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMBUSTIÓN.

Los arrestadores para flama usualmente son instalados delante de las fuentes potenciales de ignición. Cuando una flama acelerada se aproxima es detenida en la entrada de los canales de arresto, por lo cual la estabilización de la flama puede ser soportada por el elemento arrestador indefinidamente, como resultado, dicho elemento comienza a calentarse rápidamente hasta alcanzar elevadas temperaturas. Esto podría comprometer la capacidad del elemento para enfriar la flama, ya sea elevando la temperatura de los canales por arriba del punto de autoignición o bien por daño térmico.

Virtualmente, todos los arrestadores para flama están expuestos a este riesgo y todos debieran estar sujetos a una prueba de resistencia a la combustión. La necesidad de tal prueba se refleja se refleja en los requerimientos de las normas de certificación [3], [9]. La base de la prueba es asegurar que un arrestador para flama resista una contrapresión o daño térmico durante un periodo mínimo de estabilización de flama (rangos de veinte minutos a dos horas), que tiene por objetivo descubrir el periodo real ocupado por una estabilización de flama o el tiempo de respuesta de una válvula de corte de flujo, extintores de flama o el tiempo en el que se activa una alarma con sensor térmico.

En las aplicaciones de la industria petrolera se prefieren los arrestadores contruidos con aluminio por sobre aquellas unidades de acero al carbón, por su resistencia a la corrosión en atmósferas con un bajo nivel de sulfhídrico. Empero, la temperatura de fusión del aluminio es de 600° C, valor mucho menor que el del acero (1538°C). De esto, no debería esperarse que los elementos de aluminio soporten una flama estequiométrica de hidrocarburo/aire que un elemento de acero durante el mismo periodo de tiempo. Una hora de combustión continua es suficiente prueba para la mayor parte de las aplicaciones de arresto.

Los procedimientos existentes tienen diferentes puntos de vista para elegir el flujo volumétrico de mezcla combustible/aire con el cual se debe de probar una unidad. La velocidad de calentamiento y la temperatura máxima alcanzada por el metal dependen del área del elemento y el diseño, pero la mejor opción es manejar un flujo que provoque la mayor temperatura del metal, esto asegura que la unidad es expuesta a las peores condiciones sin importar el diseño del elemento o el área total de flujo.

Durante el examen de resistencia a la combustión, se puede evitar una contrapresión de la flama a través del elemento con el contraflujo de un gas. Es crucial que al final de la prueba se ponga especial atención en determinar si se propaga la flama a lo largo del elemento de arresto cuando se interrumpe el flujo del gas, esta debería ser la parte fundamental de cualquier prueba de resistencia a la flama.

En esta prueba, el radio de equivalencia de la mezcla de gas combustible usado debe ser el mismo que el propuesto para las pruebas del movimiento de la

flama. Esto asegurará que una unidad es examinada con la combinación más estricta de alta temperatura y reactividad (sensibilidad) de la mezcla.

### VIII.13. PRUEBA DE LA PRESIÓN HIDROSTÁTICA.

Los arrestadores para flama que son aprobados en el espectro completo de presiones para la propagación de la flama tendrán que ser expuestos a ondas de choque de muy alta presión con lo cual se ejercerá un esfuerzo importante en la cubierta exterior, además del elemento.

La prueba usual para asegurar la capacidad estructural de un recipiente a presión es una evaluación de presión hidrostática que consiste en el llenado de un recipiente o conducto con agua y la presurización hasta un límite específico, de acuerdo con la aplicación proyectada. Los arrestadores para flama pueden ser expuestos a ondas de choque incidentes de magnitud aproximada a los 1500 psi (10 MPa,  $\Delta P/P_0 = 100$ ) pero el rango usual para las detonaciones es de 400 a 600 psi (2.8 a 4.1 MPa,  $\Delta P/P_0 = 27$  a 41). Cuando una onda de choque se encuentra a su paso con un sólido rígido, puede haber una multiplicación momentánea de la presión (ocho veces aproximadamente). Si los arrestadores fueran requeridos para soportar tales niveles de presión en una prueba hidrostática, tendrían que ser muy grandes, pesados y excesivamente caros. Afortunadamente no es necesario que una unidad soporte grandes presiones hidrostáticas para resistir los pulsos transitorios de corta vida asociados con la propagación de la flama. Durante la aplicación momentánea del esfuerzo, las paredes de la cubierta no están tensionadas a tal grado que se alcance el punto de ruptura frágil en el material, lo que no permitirá que la unidad estalle.

#### VIII.14. DESARROLLOS FUTUROS EN EL CAMPO DE LA EVALUACION Y CERTIFICACION.

Debido al costo y dificultad de llevar a cabo pruebas en una escala completa a los arrestadores para flama, sería de gran beneficio llegar a un consenso en el ámbito internacional para las normas de desempeño del equipo e incluso las pruebas que garanticen el cumplimiento de este acuerdo. Hoy día existen faltas obvias en un proceso que regula un arrestador para flama para cualquier tipo de servicio que este brinde. La existencia de una gran cantidad de normas actuales y métodos de prueba, de los cuales algunos no tienen sentido, reflejan, una inversión de esfuerzo mayor.

De acuerdo con lo expuesto, hay muchas áreas en las cuales los métodos de prueba para los arrestadores para flama podrían ser mejorados o extendidos:

1. Las pruebas de resistencia a la combustión son subjetivas, debido a la necesidad de optimizar las variables, según lo indica la norma. La reproducibilidad puede ser mejorada especificando los flujos o bien las composiciones para gases típicos, como el propano y el etileno. Es elemental que las pruebas de combustión tengan una configuración adecuada, por ejemplo, si la flama se estabiliza en la parte superior de un arrestador para flama montado en forma vertical, el arrestador recibirá un flux mínimo de calor, esto podría llevarnos a sobrestimar la resistencia del arrestador para servicio en campo, considerando que la flama se encontrara en la parte inferior del arrestador o este se encontrara montado de manera horizontal.
2. Los exámenes para deflagración en el extremo cerrado con una distancia de recorrido optimizada, actualmente no son obligatorios, a pesar de la evidencia que nos indica que una distancia optimizada de recorrido puede proveer una condición limitante para una presión máxima de operación considerada como aceptable.
3. No es fácil someter a un arrestador a detonaciones sobreexhaustas durante una limitada serie de pruebas. Diferentes centros de pruebas lo logran de diferentes formas; se necesita una técnica confiable para producir detonaciones sobreexhaustas en el arrestador que está siendo examinado, así también debe ser normalizado el número de pruebas a realizarse.
4. La estequiometría de la mezcla de prueba no se varía bajo los protocolos actuales de prueba. El empleo de una mezcla cerca del límite puede producir una perturbación sobreexhausta o una detonación repentina, cuyo efecto en un arrestador para detonación no ha sido investigado con detalle. Si se tienen mezclas significativamente ricas, en general, producen deflagraciones más rápidas, las menores energías de ignición y las más bajas temperaturas de autoignición; empleando estas mezclas enriquecidas, la presión de operación aceptable puede ser reducida para el caso de una deflagración en el extremo cerrado. Para mitigar este efecto, se deben especificar correctamente las

distancias de tubería recta previas al arrestador y así evitar la llegada de la flama y su correspondiente onda de presión al arrestador.

5. Aún no se ha realizado un trabajo concreto y fundamental que pruebe la relevancia de los **IEMS** en el comportamiento de los arrestadores para flama.
6. El diseño de los arrestadores, actualmente, necesita superar los retos posibles de enfrentar a partir de pruebas optimizadas, con esto, necesariamente se tendrá que incrementar la presión de operación aceptable para la función del arrestador en particular para una combustión más rápida de gases, tales como el etileno.
7. Queda claro que la prueba de la presión hidrostática es una parte fundamental en la evaluación de un arrestador para flama, sin embargo es evidente que se necesita un método probado para seleccionar la presión hidrostática que refleje mejor las demandas de las aplicaciones en línea. Debe realizarse mayor investigación para desarrollar relaciones útiles entre las presiones dinámica y estática; la información resultaría muy provechosa para cualquier aplicación deseada, además de mejorar la seguridad y evitar el sobrediseño que resulta caro e innecesario.
8. Según las categorías del gas de prueba: **W, X, Y, Z**, es necesario concentrar la mayor parte de la investigación en cómo las mezclas de combustible de dos o más grupos diferentes afectan la propagación de la flama y las características de enfriamiento de las mismas.

**BIBLIOGRAFIA:**

1. AMAL "Flame Arresters" IMI Bulletin.
2. API Standard 2000 "Venting Atmospheric and Low Pressure Storage Tanks", 1985.
3. API Standard 2210 "Flame Arresters for Vents of Tanks Storing Petroleum Products", January 1982.
4. BROSCHKA, G. L.; GIJNSBURGH, I.; MANCINI, A. and WILL, R. G. "A Study of Flame Arrestors in Piping Systems" Plant/Operation Progress. Vol. 2, No. 1, Jan. 1983. P. 5-12.
5. HOWARD, W. B. "Use Precaution in Selection, Installation, and Operation of Flame Arresters" Plant/Operations Progress; Vol. 10, No. 2, April 1991. P. 69-75.
6. JOHNSON, O. W. "An Oil Industry Viewpoint on Flame Arrester in Pipe Lines" Plant/Operations Progress; Vol. 2, No. 2, April 1983. P. 75-78.
7. PROTECTOSEAL "Flame and Detonation Arresters" Bulletin No. V-350.
8. ROUSSAKIS, N. and LAPP, K. "A Comprehensive Test Method for Inline Flame Arresters" Plant/Operation Progress; Vol. 10, No. 2, April 1991. P. 85-92.
9. UNDERWRITER'S LABORATORY UL 525 "Flame Arresters for Use on Vents of Storage Tanks for Petroleum Oil and Gasoline". 1991.
10. VAREC "Flame Arresters" Bulletin CP-5053G.
11. WILSON, R. P. and FLESSNER, M. F. "Design Criteria for Flame Arresters" Loss Prevention, V. 12. 1979.

# IX

## CONSIDERACIONES FINALES PARA LOS ARRESTADORES PARA FLAMA.

### IX.1 CRITERIOS DE SELECCIÓN

#### IX.1.1 CLASIFICACION QUIMICA

En el **NEC** (National Electric Code), las sustancias químicas son agrupadas de acuerdo con sus características de combustión y explosión. Las clasificaciones consideran los siguientes puntos para una mezcla específica de gas o vapor:

- El Intervalo Experimental Máximo de Seguridad (IEMS)
- La presión máxima de explosión
- La temperatura mínima de ignición

Las categorías dividen a las sustancias en los Grupos A, B, C y D (Ver TABLA IX.1).

Las atmósferas del Grupo D, representan aquellas atmósferas menos volátiles e inflamables y a medida que los productos se vuelven progresivamente más volátiles pasan por los Grupos C, B y A respectivamente. En la TABLA IX.2 se presentan algunas velocidades de detonación estable y diámetros de enfriamiento de algunos productos comunes, representantes de los Grupos A, B, C y D

Sólo un examen riguroso de los arrestadores para flama por deflagración y detonación puede asegurar su diseño y efectividad con un grupo químico en particular. Un arrestador probado para un vapor del Grupo D, puede ser empleado en atmósferas correspondientes al Grupo D, en temperaturas, presiones y condiciones similares a las de prueba. Cabe señalar que un arrestador probado para un Grupo D, no necesariamente funcionará si se coloca en atmósferas del Grupo C, B o A.

Los arrestadores examinados con un nivel mayor de grupo químico son generalmente aceptables para el uso con niveles de grupo menores (un arrestador del Grupo C podría funcionar para el servicio en un Grupo D), pero no necesariamente se puede considerar útil para un nivel de grupo superior (un arrestador del Grupo C no se puede emplear para trabajar en un Grupo B).

### **IX.1.2. CAIDAS DE PRESION PERMISIBLES**

Cuando se consideran los arrestadores para deflagración y detonación, tendrán que ser elegidos para un flujo en particular y una caída de presión específica. Este es un criterio importante desde la perspectiva de las operaciones diarias.

El flujo a través de un arrestador para flama es representado en las curvas de flujo del fabricante (ver Fig. IX.1), elaboradas a partir de pruebas del equipo y proyecciones matemáticas para dar un esquema del comportamiento del producto de manera precisa.

### **IX.1.3. MATERIALES DE CONSTRUCCION**

Todos los componentes de los arrestadores para flama por deflagración o detonación deben ser seleccionados de acuerdo con las diferentes condiciones de servicio a las que se sometan. Esto significa que los materiales son un punto clave en el desempeño del equipo, por lo cual se tendrá que poner especial atención en la corrosividad de la sustancia transportada y las condiciones locales del ambiente para tomar las medidas preventivas y/o correctivas para proteger dichos materiales.

| Clasificación | Sustancia química   |
|---------------|---|
| Grupo A       | Acetileno   |
| Grupo B       | Butadieno<br>Oxido de etileno<br>Hidrógeno<br>Gases que contienen más de 30% de Hidrógeno (v/v)<br>Oxido de propileno   |
| Grupo C       | Acetaldehido<br>Ciclopropano<br>Eter dietílico<br>Etileno   |
| Grupo D       | Acetona (dimetilcetona)<br>Acilonitrilo<br>Benceno<br>Butano<br>1-butanol (alcohol butílico)<br>2-butanol (alcohol butílico secundario)<br>n-butil acetato<br>Isobutil acetato<br>Estireno<br>Etano<br>Etanol (alcohol etílico)<br>Etil acetato<br>Dicloruro de etileno<br>Gasolina<br>Heptanos<br>Hexanos<br>Isopreno<br>Metano (gas natural)<br>Metanol (alcohol metílico)<br>3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico)<br>metil isobutil cetona<br>2-metil-1-propanol (alcohol isobutílico)<br>2-metil-2-propanol (alcohol butílico terciario)<br>Nafta de petróleo<br>Octanos<br>Pentanos<br>1-pentanol (alcohol amílico)<br>Propano<br>1-propanol (alcohol propílico)<br>2-propanol (alcohol isopropílico)<br>Propileno<br>Tolueno<br>Acetato de vinilo<br>Cloruro de vinilo<br>Xilenos |

**TABLA IX.1. Clasificación Química de acuerdo con el NEC [5].**

| Gas       | Grupo | Diámetro de enfriamiento (cm) | Velocidad de detonación (m/s) |
|-----------|-------|-------------------------------|-------------------------------|
| Metano    | D     | 0.368                         | 1914                          |
| Propano   | D     | 0.267                         |                               |
| Butano    | D     | 0.279                         |                               |
| Hexano    | D     | 0.305                         |                               |
| Etileno   | C     | 0.191                         | 2310                          |
| Hidrógeno | B     | 0.0864                        |                               |
| Acetileno | A     | 0.0127                        |                               |

**TABLA IX.2. Diámetros de enfriamiento y velocidades de detonación para diferentes gases [5].**

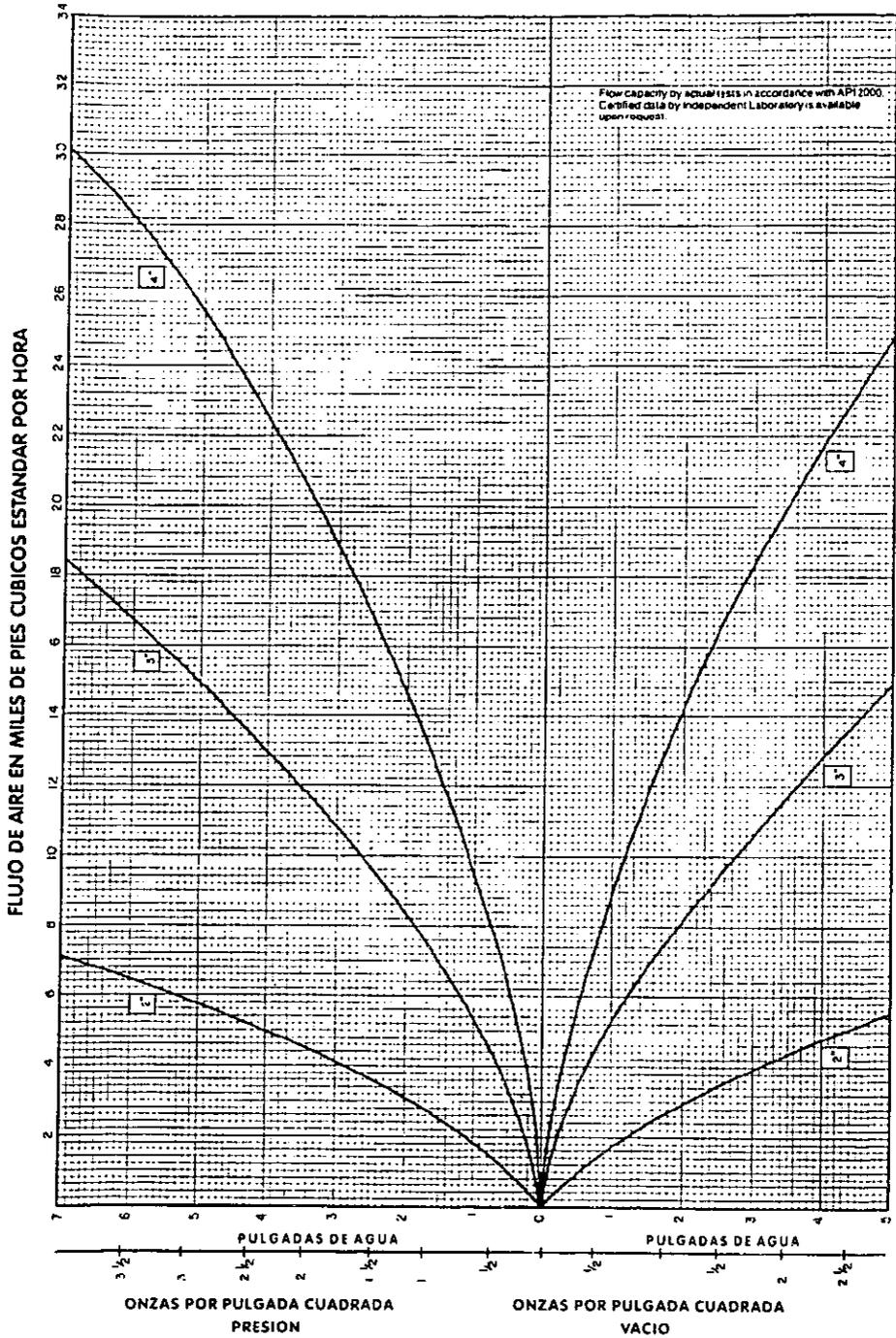


Fig. IX. 1. Curva característica Presión Vs. Capacidad para un arrestador para flama [Fuente: Groth Co.].

## **IX.2 INSTALACION.**

### **IX.2.1 SISTEMA DE TUBERÍAS Y SOPORTES.**

Para el diseño, selección e instalación del sistema de tuberías para los arrestadores para flama en línea se necesita tomar en cuenta los siguientes puntos en particular:

- Las condiciones normales de presión en el arrestador y en la tubería.
- La estructura de las tuberías y el soporte.
- Control de temperatura y aislamiento.

Aunque el pico de presión que rodea a la TDD (Transición de Deflagración a Detonación) es muy alto, tiene una pequeña duración (comúnmente 1-2 ms). Durante este tiempo la carga estructural debida al sistema de tuberías es mínimo, puesto que no se alcanza el periodo natural de los componentes del mismo, sin embargo, es importante asegurarse de que el arrestador para flama sea diseñado y probado (pruebas hidrostática y neumática) para resistir la máxima presión que se de en la línea. Un ejemplo típico es la instalación de un arrestador en una línea de baja presión de vapor que puede presentar altas presiones durante una condición de paro de emergencia. El arrestador debe ser diseñado para soportar esta situación de emergencia al igual que su cubierta, pues si el arrestador no fuera apto para detener la propagación de la flama cuando se tiene esta elevada presión inicial, la cubierta tiene que ser capaz de absorber la presión de la línea sin daño.

Las tuberías deberán ser diseñadas para permitir el acceso al arrestador para cualquier inspección y mantenimiento, esto a menudo no se toma en cuenta y el arrestador no es considerado como una parte importante de los programas preventivos de mantenimiento. La revisión de rutina y el mantenimiento son esenciales para el buen desempeño del equipo.

### **IX.2.2 CONTROL DE TEMPERATURA Y AISLAMIENTO.**

Para la instalación en lugares con climas fríos, así como aplicaciones concernientes a congelamiento del producto o cristalización, el arrestador deberá estar aislado y posiblemente se le deberá suministrar algún medio auxiliar para mantener una temperatura constante(Como vapor, véase la Fig. IX.2). Cuando se habla de polimerización, la temperatura del sistema se deberá mantener lo más baja posible. Resulta importante asegurarse de que la temperatura de este medio sea mantenida por debajo del rango de operación del arrestador para flama.

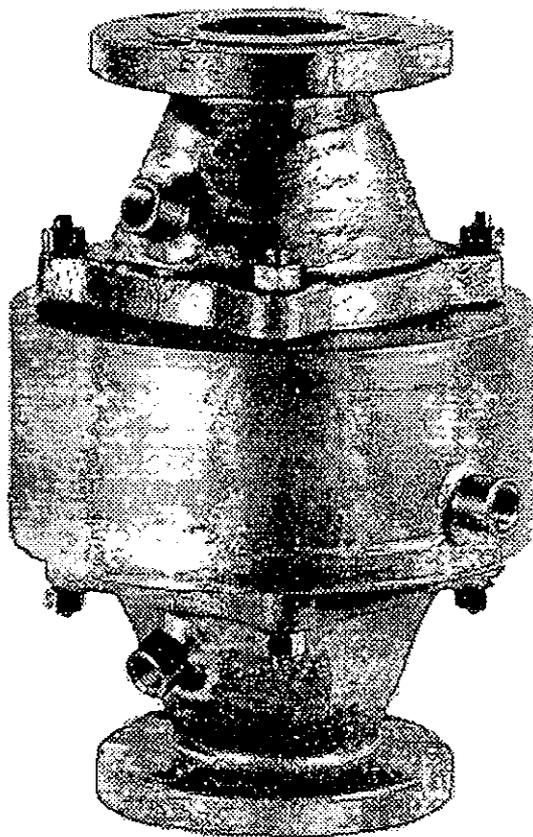


Fig. IX.2. Arrestador para flama con chaqueta de vapor para el control de la temperatura [Fuente:Groth Company].

### **IX.3 OPERACIÓN.**

#### **IX.3.1 CONTROL.**

La caída de presión a lo largo del elemento arrestador puede ser seguida para determinar la necesidad de limpieza del elemento. Es importante que el aparato que dé este registro no facilite un camino para el paso de la flama en las vecindades del arrestador. El control de la temperatura es fundamental para la detección de una flama estabilizada en la superficie del arrestador. Dependiendo de la capacidad que tenga el arrestador para resistir la combustión, el control de la temperatura puede necesitar cerrar rápidamente una válvula y así detener el flujo del gas que alimenta a la flama estabilizada. Los monitores de temperatura también pueden ser empleados para detectar si una flama ha alcanzado por fin a un arrestador y para identificar la necesidad de inspección y mantenimiento.

#### **IX.3.2 VENTEO DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTION.**

Para el caso de aplicaciones en línea es necesario permitir la expansión producida por la deflagración o detonación de un gas. El exceso de presión producido por la combustión se aliviará a través del arrestador para flama a la atmósfera o bien a algún dispositivo de control de emisiones.

Para pequeñas deflagraciones en un volumen relativamente pequeño de tubería afectada puede existir un exceso de presión despreciable producido en grandes recipientes. El caso más conservador a considerar es el de una detonación, en la cual el recipiente de almacenamiento puede ser diseñado con una capacidad para manejar 9 veces el volumen de tubería afectada por el evento de la flama. En la práctica, el factor 9 (Radio estático de presión) tiene que ser conservador cuando se trata de pérdidas de calor y otras rutas de venteo que puedan estar presentes.

El arrestador por sí solo, atenúa el pico de presión de la región cercana a la detonación en más de un 96%, dependiendo del diseño del arrestador (Lapp 1992), brindando protección contra la penetración de la flama y otros pulsos de presión asociados. Adicionalmente, si se desea reducir el pulso de presión, se pueden incorporar discos de ruptura para el alivio de emergencia.

#### IX.4 MANTENIMIENTO DE LOS ARRESTADORES PARA FLAMA.

El mantenimiento de los arrestadores para flama es relativamente simple, pero es esencial no ignorarlo aunque los aparatos se encuentren funcionando adecuadamente cuando ha llegado el momento de aplicarlo.

Todos los arrestadores para flama requieren una inspección regular y mantenimiento, la frecuencia depende de las condiciones locales. La unión entre el aparato y la línea también deberá recibir inspección normal.

Las instrucciones de mantenimiento específicas están disponibles con las compañías fabricantes de dichos artículos. El personal encargado del mantenimiento tendrá eventualmente que familiarizarse con estas recomendaciones antes de llevar a cabo cualquier operación o mantenimiento.

Las siguientes sugerencias son generales y se entiende que no están por arriba de las recomendaciones del fabricante:

- Los arrestadores para flama deberán recibir un mantenimiento periódico registrado en bitácora.
- Las cubiertas se tendrán que remover adecuadamente.
- Los elementos de arresto se limpiarán y reemplazarán en condición seca.
- Si no es posible una limpieza adecuada, el elemento arrestador para flama deberá ser reemplazado.
- No habrán de aplicarse aceites o líquidos al elemento de arresto, tal que induzca la retención de polvo o algunos otros materiales extraños.

La falta de mantenimiento ha sido por largo tiempo la debilidad de los arrestadores para flama. En muchos casos se deben remover los aparatos del sistema al que pertenecen por la dificultad de limpieza con la frecuencia requerida. Algunos diseños de arrestadores para deflagración y detonación permiten la remoción, inspección y limpieza del elemento sin necesidad de retirar todo el arrestador (Ver Fig. IX.3). Esto facilita la remoción y reemplazo, a su vez que reduce los tiempos muertos y costos de mantenimiento.

Para los modelos de laminilla corrugada, la limpieza debe ser realizada cuidadosamente, debido a los canales de flujo pequeños y delicados. Es importante no limpiar el elemento con objetos cortantes que puedan abrir los canales de flujo o descomponer el arrestador. Es recomendable tener en inventario elementos de arresto con el fin de ser empleados en caso de alguna eventualidad, se deberá contar además con un procedimiento bien desarrollado de transportación, manejo y almacenamiento de los mismos. En caso de que se presentaran problemas de obstrucción frecuentemente, se debe de tener en cuenta que existen otros tipos de arrestadores que se pueden desempeñar

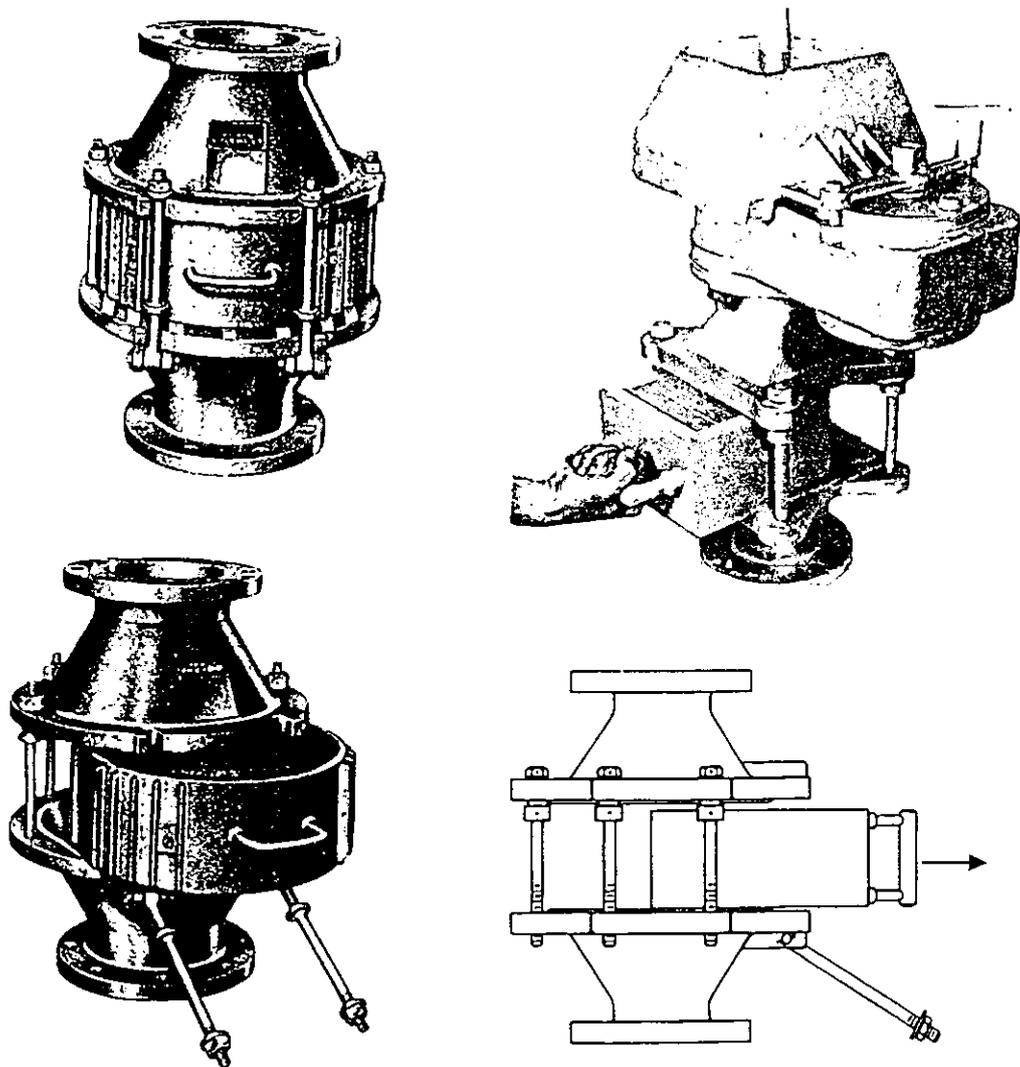


Fig. IX.3. Arrestadores para flama con acceso al elemento de arresto para fácil inspección y limpieza.  
[Boletín no. 900 APT]

correctamente en estas situaciones si son seleccionados adecuadamente, tales como: plato paralelo, cartucho de metal expandido o de tipo hidráulico, dependiendo de la aplicación.

Para la limpieza y remoción de elementos de arresto en líneas de vapor, cuyo servicio no puede ser detenido, se puede emplear una válvula de tres pasos para permitir la operación ininterrumpida.

Es recomendable que el elemento de arresto sea inspeccionado y reemplazado en lo posible después de que ha detenido el paso de una flama, para hacer esto, se debe tener algún sistema de detección de flama. A menos que la flama se estabilice en el arrestador, los termopares pueden no detectar el calor generado de una contrapresión exitosamente enfriada por un arrestador, si se desea emplear este tipo de aparato, es claro que se seleccionará el que tenga el tiempo de respuesta más corto.

### **IX.5 FALLAS EN LOS ARRESTADORES PARA FLAMA.**

Los problemas durante el uso o el mantenimiento de un arrestador para flama ocurren por alguna de las siguientes causas enumeradas:

1. La caída de presión que se da entre la línea y el arrestador o bien, el tanque y el arrestador, lo que podría provocar que los vapores se quedaran confinados en la línea o el interior del tanque, haciendo mayor la probabilidad de un accidente.
2. Los pasajes estrechos permiten la acumulación de polvo o algún otro producto transportado en el aire y se hace necesario un mantenimiento riguroso para evitar la posibilidad de daño al tanque o línea.
3. Los fondos de agua de ciertos tanques de petróleo producen una elevada humedad en el espacio vapor, creando condiciones más extremas para el correcto desempeño del aparato arrestador en el enfriamiento. Para remediar la situación se debe aplicar calor al arrestador o remover el banco de arrestadores, claro está, que esto último anularía la protección para la cual fue instalado el arrestador.
4. Cuando se realiza una inspección o mantenimiento al arrestador para flama, se pueden cometer ciertos errores en el momento de volver a ensamblarlo, lo que haría incapaz al arrestador para desarrollar su cometido.
5. En algunos casos, los elementos del arrestador para flama tienen canales que no enfrían debido a daños anteriores a la exposición de la flama, estos daños pueden ser el resultado del impacto de proyectiles con alta velocidad o de una deficiente construcción del elemento.

Algunas de las consecuencias del mal funcionamiento en un arrestador para flama se representan en las Figs. IX.4 y IX.5.

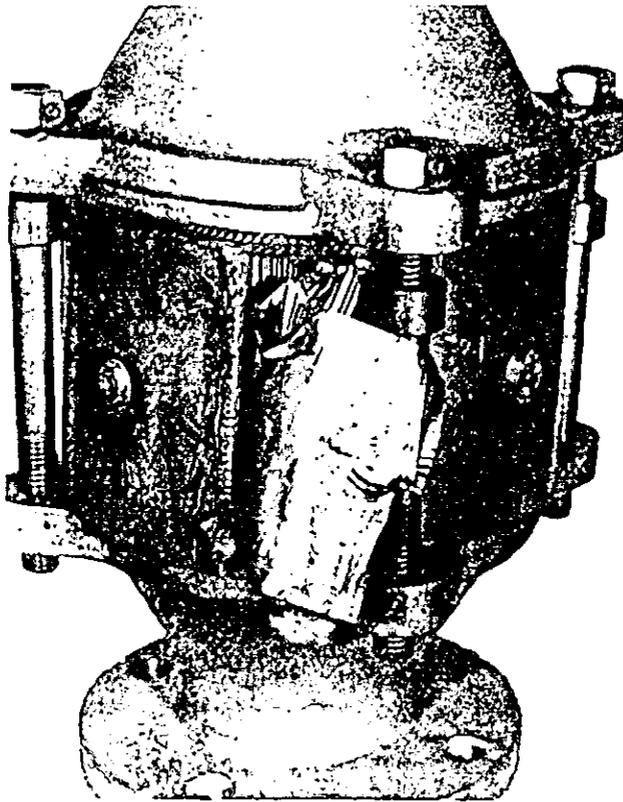


Fig. IX.4. Ruptura en el elemento de un arrestador.  
[Fuente: Plant/Operation Progress]

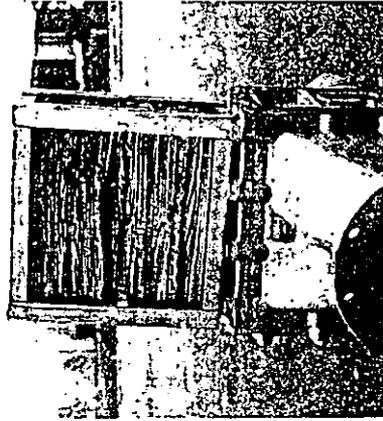
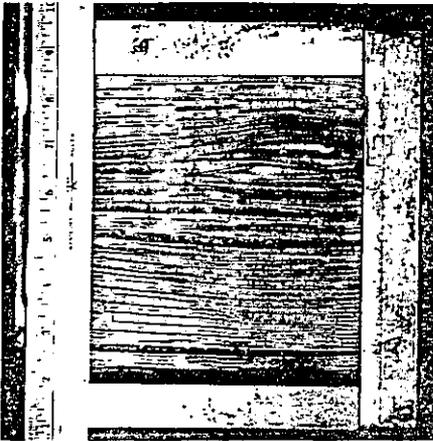


Fig. IX.5. Daño en el elemento de arresto debido a una velocidad del frente de flama superior a la de sus parámetros de diseño.  
[Fuente: Plant/Operation Progress]

## IX.6 APLICACIONES DE LOS ARRESTADORES PARA FLAMA.

LA CORRECTA APLICACIÓN E INSTALACIÓN DE LOS ARRESTADORES PARA FLAMA DEL TIPO Y DIMENSIONES CORRECTAS EN EL LUGAR CORRECTO SON CRÍTICAS. Emplear un arrestador para flama por deflagración para hacer el trabajo de uno para detonación puede llevarnos a consecuencias desastrosas.

Es extremadamente importante para los ingenieros, operadores y aquellos a cargo de la dirección de un sistema conocer extensamente los tipos de arrestadores, especialmente, su aplicación propia en cualquier sistema que contenga gases o vapores inflamables y/o volátiles.

Las aplicaciones típicas de los arrestadores para flama son:

- Desfogue de tanques de almacenamiento que contienen líquidos inflamables.
- Sistemas de tuberías que suministran gas combustible a los quemadores.
- Ciertas líneas que transportan gases inflamables en planta.
- Bancos de quemadores.
- Plataformas marítimas y buques tanque.
- Plantas de tratamiento de aguas residuales.

En las Figs. IX.6 y IX.7 se muestran aplicaciones para los arrestadores para flama en la industria.

En otras palabras, los arrestadores para flama se aplican para proteger sistemas de flujo contra los riesgos asociados con la presencia potencial de una mezcla de gas inflamable y una fuente de ignición.

Los arrestadores para flama también se usan para los gases exhaustos provenientes de los motores de combustión interna que trabajan en atmósferas con alto riesgo de inflamabilidad y en cigüeñales de pequeños motores de combustión interna.

En resumen, la aplicación apropiada de los arrestadores para flama de deflagración y detonación en la actualidad se ha vuelto fundamental para asegurar la protección de instalaciones, equipo, personal y toda la comunidad de los alrededores.

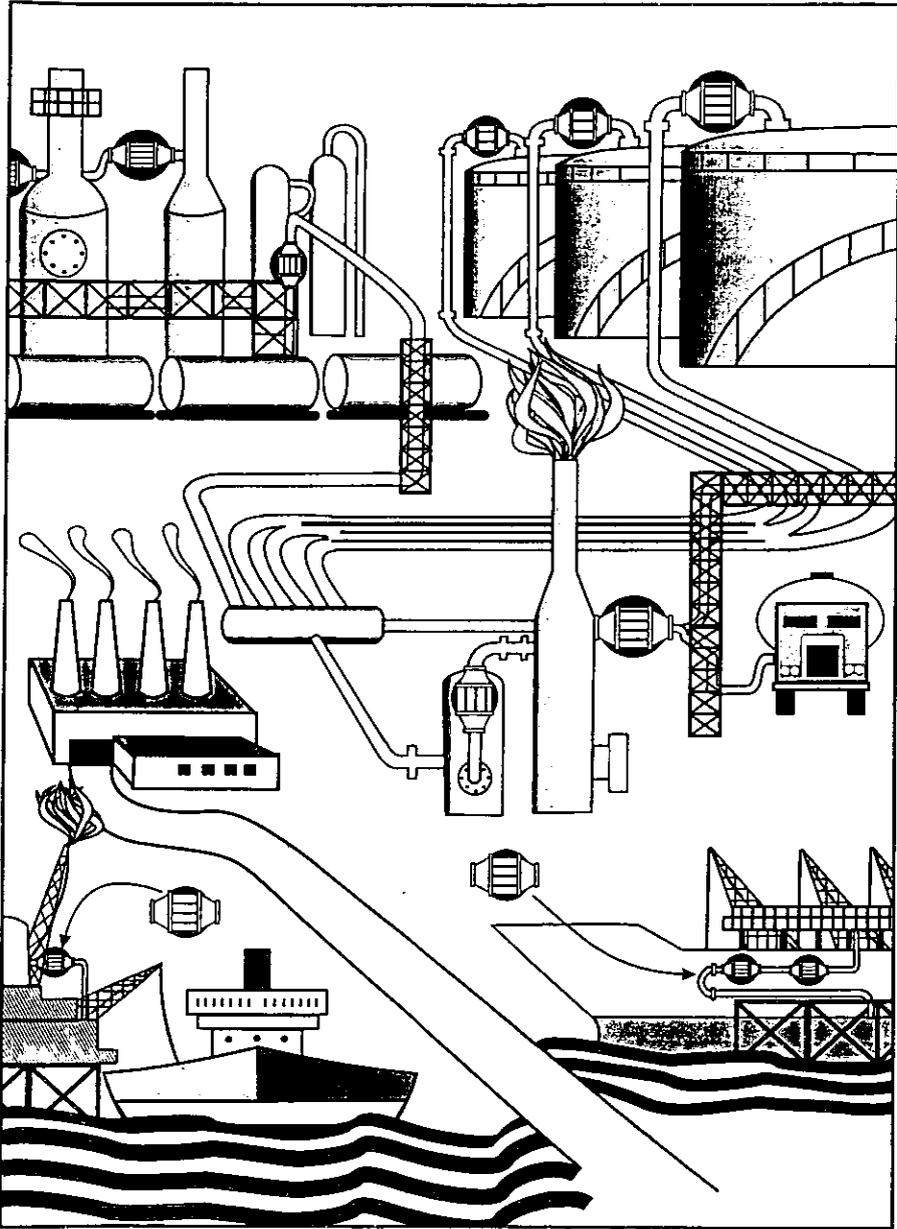


Fig.IX.6. Esquema para las aplicaciones de los arrestadores para flama en los distintos equipos y áreas.  
[Fuente: Enardo Manufacturing Co.]

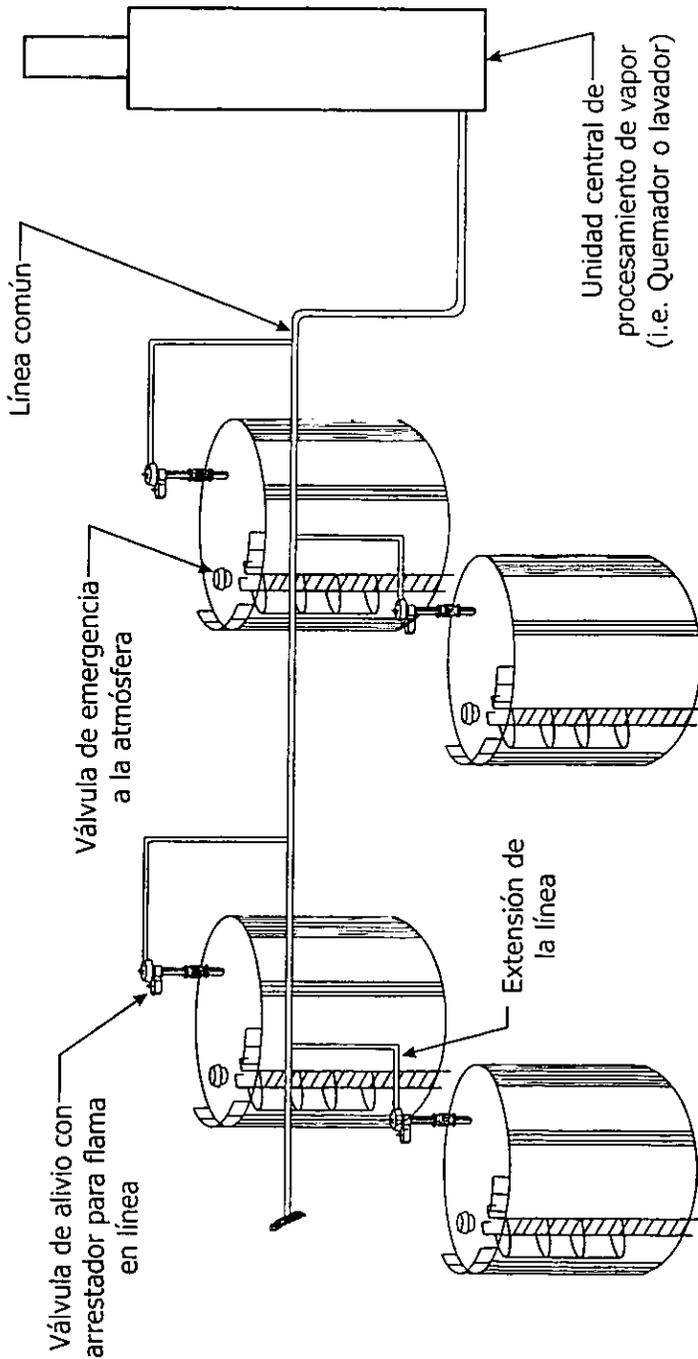


Fig. IX.7. Sistema múltiple de tanques para la recuperación de vapores con arrestadores para flama en línea y válvula de alivio [5].

## **IX.7 APLICACIONES ESPECIALES Y ALTERNATIVAS DE PROTECCION.**

El fenómeno de explosión en volúmenes con pequeño L/D es característicamente una propagación de explosión en tres dimensiones. Mientras que, en volúmenes con gran L/D, el fenómeno de explosión tiene una naturaleza bidimensional, además, la probabilidad de la transición de deflagración a detonación es mucho mayor en volúmenes con un gran L/D.

El reconocimiento del potencial explosivo requiere una cuantificación del riesgo seguida de acciones que minimicen el potencial. Las acciones típicamente útiles son la contención, prevención y protección. Las técnicas de prevención de explosión se emplean para disminuir la probabilidad de explosiones, por otra parte, las técnicas de protección y contención de explosión son usadas bajo la premisa de que si ocurre una explosión, el daño producido por esta puede ser minimizado o evitado.

El daño a partir de una explosión ocurre primeramente por las presiones excesivas que son generadas y la incapacidad de los sistemas de proceso para contener tales presiones. Adicionalmente, los fuegos post-explosión son también causa del daño. Las explosiones secundarias resultantes de la propagación de los frentes de presión y flama a través de las tuberías y/o los ductos son otra causa del daño. El propósito de la protección de tuberías contra deflagración tiene dos objetivos:

- 1) Prevenir la propagación de las explosiones a otras áreas y de este modo minimizar el daño.
- 2) Proteger el sistema de tuberías de un daño extensivo.

### **IX.7.1 FLAMAS DE DESCOMPOSICION.**

Algunos gases pueden propagar flamas de descomposición en ausencia de cualquier oxidante si han alcanzado las condiciones mínimas de riesgo en presión, temperatura y diámetro del conducto. Ejemplos comunes los tenemos en el acetileno, óxido de etileno y etileno.

El ejemplo mejor conocido, el acetileno, propaga flamas de descomposición bajo condiciones atmosféricas en líneas de gran longitud, no obstante, se necesitan condiciones de elevada presión, además de que el acetileno puede descomponer de manera detonante.

No hay evidencias que demuestren que el etileno o el óxido de etileno detonen en ausencia de oxidante en líneas de proceso, para el óxido de etileno es común utilizar arrestadores con laminilla corrugada o de lecho empacado; en el caso del acetileno resultan útiles los arrestadores del tipo de metal sinterizado, lecho empacado o hidráulico.

### **IX.7.2 VALVULAS DE VENTEO.**

Estos artículos son también conocidos como válvulas de presión/vacío (PV) o válvulas de alivio, comprenden una válvula de presión que permite al vapor escapar junto con una válvula de vacío que permite que entre el aire.

Los arrestadores para flama no necesariamente se consideran inferiores a una válvula de venteo en un tanque de almacenamiento, donde la válvula se coloca para cerrar cuando la presión de la línea cae debajo de  $\frac{3}{4}$  in de agua ( $1.9 \times 10^{-3}$  kg/cm<sup>2</sup>) y la descarga no pasa por el sistema de tuberías donde puede ocurrir una detonación. Bajo esta condición, la velocidad del gas a través de la válvula será considerablemente mayor que la velocidad a la cual se puede propagar la flama si pasa al tanque.

Si se instalan arrestadores, estos deben ser constantemente inspeccionados para evitar el bloqueo que pueda inhabilitar el venteo, dañando y destruyendo el tanque. Esto es difícil de asegurar en todas las ocasiones, puesto que tales venteos requieren condiciones normales de operación. Las válvulas de venteo pueden no actuar como arrestadores para flama, pero han demostrado de modo efectivo en operación, prevenir la penetración de la flama a lo largo de la línea de venteo (Reconocido en el API 2000, Venting Atmospheric and Low Pressure Storage Tanks).

El NFPA 30 reconoce que una válvula de presión/vacío es una alternativa de un arrestador para flama bajo ciertas circunstancias. Esto se basa en pruebas iniciadas desde 1920, enriquecida con muchos años de experiencia.

### **IX.7.3 OBTURADOR DE LA VELOCIDAD DE FLAMA**

Howard (1975-1992) [4] discutió el empleo de estos aparatos para aplicaciones en fin de línea. El principio de operación es que la velocidad de flujo a través del orificio es mayor que la velocidad de contrapresión por el mismo y la flama será arrestada en esa parte. No obstante, la abertura, permitirá el paso de la flama si la velocidad del flujo cae debajo del valor requerido.

### **IX.7.4 ARRESTADORES PARA FLAMA EN SERIE**

De acuerdo con el API 2028 (1991), colocar dos arrestadores para flama en serie ofrece solamente una ligera protección adicional cuando se compara con un arrestador sencillo. Se ha realizado poco trabajo experimental para investigar el posible beneficio de arrestadores para flama en serie, tal como la reducción de los efectos de una onda de choque reflejada (deflagración de fin restringido). Sin embargo, si se requiere que un arrestador unidireccional tenga una capacidad bidireccional, se puede considerar el uso de dos arrestadores colocados cara a cara para tal propósito (Esta opción podría no ser viable desde el punto de vista económico comparado con un sólo arrestador bidireccional).

## BIBLIOGRAFIA

1. ACCESORIOS PARA TANQUES "Arrestadores para Flama" Boletín Descriptivo de los Modelos Nos. 902 al 912.
2. HOWARD, W. B. "Use Precaution in Selection, Installation, and Operation of Flame Arresters" Plant/Operations Progress; Vol. 10, No. 2, April 1991. P. 69-75.
3. ORVILLE, M. S. Jr. "Storage of Flammable and Combustible Liquids" Fire Protection Handbook, 17<sup>th</sup> Edition. P. 2-231 to 2-245.
4. PIOTROWSKI, T. C. "Specification of Flame Arresting Devices for Manifolder Low Pressure Storage Tanks" Plant/Operations Progress; Vol. 10, No. 2. P. 102-106.
5. PROTECTOSEAL "Flame and Detonation Arresters" Bulletin No. V-350.
6. SWIFT, I. "Designing Explosion Vents Easily and Accurately" Chemical Engineering, April 1988. P. 65-68.
7. VAN BOSKIRK, B. A. "Sizing and Selecting Conservation Vents" Valves for Process Control and Safety, Edited by Jay Matley and the Staff of Chemical Engineering, 1989.

# X

## CONCLUSIONES.

Los **Arrestadores para Flama** se utilizan como dispositivos de seguridad, apropiados para prevenir la propagación de una flama a través de un gas o mezclas de vapores inflamables en tuberías, conductos y tubos de ventilación e impedir que se propaguen a otras secciones del sistema, lo que en ocasiones puede producir daños graves y costosos en las instalaciones y equipos, aparte del riesgo de lesiones al personal.

Los arrestadores para flama impiden la propagación o expansión de las flamas absorbiendo y disipando el calor de las mismas por un lado del arrestador, impidiendo así que la temperatura del gas o vapor del lado opuesto se eleve hasta el punto de inflamación.

Estos equipos logran su cometido por medio del empleo de un elemento que funciona como red (de acuerdo con el tipo de arrestador, este elemento puede ser laminilla corrugada, malla metálica, plato perforado, lecho empacado, etc.) localizado en el cuerpo del arrestador, el cual presenta estrechos y tortuosos pasajes para el tránsito del gas, estos subdividen la flama en numerosas flamas pequeñas, las cuales son enfriadas y extinguidas a medida que viajan a través del elemento.

Las aplicaciones de los arrestadores para flama son múltiples, ya que en cualquier proceso o instalación en el cual se emplee o maneje algún gas o vapor que pueda inflamarse, debe utilizarse un arrestador para flama. Estos son extensamente usados alrededor del mundo por la industria química, petrolífera, petroquímica, minera, naval, aeronáutica, termoelectrónica y muchas más.

Se debe señalar que los arrestadores para flama tienen muchas limitaciones, aún así, podemos emplearlos para proteger equipos contra flamazos y algunas deflagraciones, pues enfrían este tipo de flamas antes de que se aceleren lo suficiente para producir una detonación.

Un fenómeno de combustión rápida que se inicia como un flamazo, puede continuar hacia una deflagración y terminar en una detonación, dependiendo del tipo y reactividad del material, condiciones del fenómeno, geometría del sitio donde se produce el fenómeno (L/D) y del atraque (grado de confinamiento).

Cuando se tiene una  $L/D > 8$  aprox. se puede pasar de una deflagración a una detonación.

En el momento en que ocurre una deflagración, la reacción es relativamente lenta por lo que si un material llegara a fallar, sería porque rebasa su límite elástico y esta falla sería en la región plástica de la curva Tensión Vs Tiempo; para una detonación la falla es frágil debido a que la velocidad a la cual se lleva a cabo este evento es tan grande que el material no tiene tiempo de reaccionar y se fractura.

Siempre que se diseñe un sistema de seguridad para el manejo de materiales inflamables, se deberá tomar en cuenta un escenario pesimista, es decir, esperar el peor evento, con base en las estadísticas y/o la experiencia, buscando en todo momento, una base inteligente y realista; de este modo se seleccionarán los arrestadores para flama de acuerdo con la presión generada por la más agresiva de las explosiones de acuerdo con el material que se transporte o almacene en el sistema, constantemente se tiene que considerar: "La Seguridad es un Buen Negocio"; lo cual puede evitar muchas pérdidas en recursos humanos, tecnológicos y financieros, además de que así se fomenta una buena Cultura de Seguridad en los ingenieros de proceso, de diseño y demás personal en la planta.

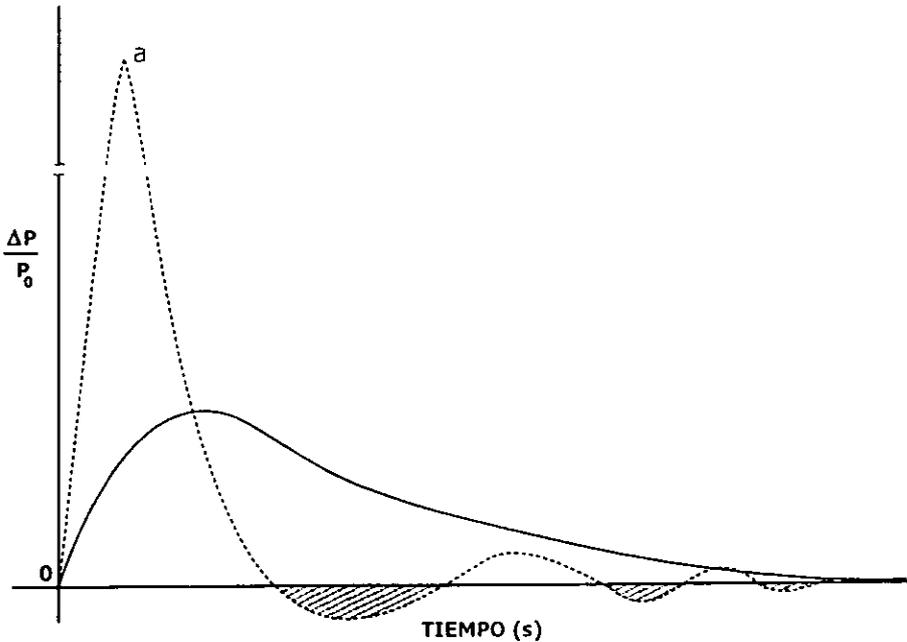
Las CONDICIONES DE RIESGO SE DEBEN EVITAR desde la ingeniería básica, es recomendable que en todos los procesos se lleve a cabo un ANÁLISIS DE RIESGO para localizar los puntos de alto peligro por deflagración y detonación y así tomar las medidas prudentes para proteger los equipos y el personal.

Los principales fenómenos de transferencia de calor en un arrestador son la conducción y la convección por lo cual debe seleccionarse un material que tenga una buena conductividad para así lograr la disipación de calor, además de ser lo suficientemente robusto para resistir el paso de la flama sin deformación y las condiciones internas y externas.

Los ARRESTADORES SI SE PUEDEN UTILIZAR PARA LAS DEFLAGRACIONES, PERO NO SIRVEN CONTRA DETONACIONES, la única posibilidad en el presente es diseñar los equipos para resistir sobrepresiones por encima de las  $120 \text{ lb/in}^2$  ( $8.4 \text{ kg/cm}^2$ ).

El presente trabajo expuso la naturaleza de los fenómenos explosivos, la función, tipos, algunos criterios de selección y las aplicaciones principales de los arrestadores para flama, considerando la información disponible, no obstante, la situación actual en el campo de los arrestadores para flama aún no ha llegado a su mejor nivel, el principal reto a superar es el desarrollo de unidades

arrestadoras que puedan soportar una onda de choque provocada por una detonación, es decir que puedan detener una detonación completa, esto puede apreciarse claramente al ver la siguiente gráfica, que representa la esencia de los fenómenos explosivos (Deflagración-Detonación) como fenómenos químico y físico correspondientemente.



- Detonación = Fenómeno Físico → Impacto
- Deflagración = Fenómeno Químico → Impulso
- a: Punto de Jouguet-Chapman

**DIFERENCIA ENTRE LOS FENÓMENOS DE  
DEFLAGRACIÓN Y DETONACIÓN**