

## PRINCIPIOS BÁSICOS DE MEZCLAS

### MEZCLAS DE GASES COMPRIMIDOS

Las especificaciones para una mezcla de gases comprimidos son aquellas en las que todos los componentes permanecen en estado gaseoso en un rango de temperaturas entre 0 y 40 °C.

#### Cálculo de presiones

Sabiendo que la presión en una mezcla se calcula como la suma de las presiones parciales de cada componente, se puede concluir que cada componente en una mezcla gaseosa debe tener una presión parcial más baja que su presión de vapor a una temperatura dada, para evitar que este componente pueda empezar a condensar.

Mientras que la presión de vapor decrece al disminuir la temperatura, es evidente que debemos hacer las consideraciones en el peor de los casos, es decir, a 0°C.

**La máxima presión parcial es la correspondiente a 0°C.**

La siguiente fórmula se usará para calcular la máxima presión total de la mezcla:

$$P_{\text{máx}} = \frac{100}{\sum \frac{x_i}{P_{vi}}} \quad (5)$$

Pmáx : máxima presión de la mezcla

x<sub>i</sub> : concentración del componente i (en %)

P<sub>vi</sub> : presión del componente i a 0°C

En la fórmula (5) sólo aquellos componentes que tienen una presión de vapor a las condiciones de trabajo (0°C - 40°C) tendrán influencia en la máxima presión total de la mezcla. Gases como Nitrógeno, Argón, Helio, etc., no licúan a 200 bar y 0°C: la temperatura crítica de estos gases es mucho más baja de 0°C.

Si el resultado de la fórmula 5 es superior a 150 bar, la presión máxima se limitará a 50 bar por razones prácticas de producción.

Si el resultado de la fórmula 4 se encuentra por debajo de 150 bar, la máxima presión estará limitada a la P<sub>máx</sub> para evitar la condensación.

#### 2.2.- Cálculo del contenido de una botella

Todas las botellas deben tener un contenido conocido en agua. El contenido de gas a 1 bar (absoluto) será igual al contenido en agua, pero aquel incrementará al aumentar la presión.

Hay una relación simplificada que se usa para gases comprimidos, que es:

**Contenido agua (litros) \* presión = contenido gas en m<sup>3</sup> (ley de gases ideales)**

Esta no es una ecuación exacta, porque la temperatura influye en la presión y porque cada gas tiene un factor de compresibilidad, que cambian dicha relación.

Sin embargo esta ecuación se utilizará para el cálculo del contenido de una botella a una presión determinada.

#### Limitaciones a la presión en una mezcla por la entalpia

Otro motivo por el que se puede limitar el contenido en una botella es por razones entálpicas. Esta limitación solo existe para mezclas cuyos componentes puedan reaccionar entre ellos produciendo una gran liberación de energía. En la práctica se aplica a las mezclas que contienen inflamables y oxidantes y a las que contienen Hidrógeno e hidrocarburos insaturados. En algunos casos las mezclas no se pueden llenar por el riesgo que entraña su llenado.

**ESPECIFICACIONES DE MEZCLAS**

**TOLERANCIA RELATIVA DE PREPARACIÓN**

TIPO DE MEZCLA	CONCENTRACIÓN DEL COMPONENTE MINORITARIO					
	0,1-0,99 ppm	1-9,9 ppm	10-99 ppm	100 ppm - 0,99%	1%-9%	10%- 100%
P. Primario	.....	5 %	10 %	5 %	2 %	2 %
A. Precisión	20 %	20 %	5 %	2 %	1 %	1 %
Estándar (3)	40 %	40 %	20 %	10 %	10 %	5 %
Controlada	.....	.....	.....	10 %	10 %	5 %

**INCERTIDUMBRE DE MEDIDA**

TIPO DE MEZCLA	CONCENTRACIÓN DEL COMPONENTE MINORITARIO					
	0,1-0,99 ppm	1-9,9 ppm	10-99 ppm	100 ppm - 0,99%	1%-9%	10%- 100%
P. Primario	.....	1 %	1 %	1 %	0,5 % (1)	0,5 % (1)
A. Precisión	5%	5 %	2 %	2 %	1 %	1 % (2)
Estándar (3)	10 %	5 %	5 %	2 %	2 %	2 % (2)
Controlada	.....	.....	.....	.....	.....	.....

(1) ó 0,02 % absoluto el que sea menor.

(2) Para concentraciones entre 90 y 99% la incertidumbre es de 0,6% y para concentraciones superiores al 99% 0,04%

(3) Para las mezclas de humedad la incertidumbre será del 10% y la tolerancia del 40%.

## REGLAS DE LLENADO DE MEZCLAS FUEL/OXIDANTE LIMITADAS POR PRESIÓN.

### I. Consideraciones Generales

Se asegura que la energía de reacción está limitada a un **máximo de 2000 Btu** (2110 Kj) para una botella tipo K ( 4v3,6081 litros de agua de capacidad). Esto representa un factor de seguridad de 5 a 1 y es equivalente a 48,36 Kj/litro de agua de capacidad de la botella.

En mezclas **ricas en oxidante** no puede ser superado el **80% del LEL** de la mezcla total.

El orden de adición de los componentes estará determinado por el potencial de reacción de los mismos.

Se calcula el máximo volumen que puede ser llenado de forma segura en una botella determinada.

## MEZCLAS REACTIVAS REGLAS GENERALES

### A) GENERAL

- En el caso del **dióxido de carbono**, su presión parcial no puede ser superior a 600 psig (41.38 Bar). Como excepción las mezclas de dióxido de carbono con argón utilizadas en operaciones de soldadura o corte y que contengan más del 25% de dióxido de carbono, podrán ser llenadas a la presión de trabajo de la botella. Mas información en POIS 2.420.
- I. La presión parcial de **acetileno** en una mezcla no podrá ser superior a 22 psia (1.52 Bar absolutos) a 21.1 °C.
  - II. El llenado de **monóxido de carbono** está sometido a requerimientos especiales detallados en POIS 2.430.
  - III. Tanto el **monóxido de carbono** como el **dióxido de carbono** han de pasar a través de un sistema de eliminación de hidrocarburos antes de ser utilizados en un sistema limpio para utilización con oxígeno.
  - IV. Las mezclas que contengan CO y CO<sub>2</sub> serán llenadas en botellas de aluminio. (Si de forma excepcional se preparasen este tipo de mezclas en botellas de acero al carbono, deben de ser analizadas de humedad individualmente, no pudiendo sobrepasar los 20 ppm.T
  - V. Todas las mezclas de **monóxido de carbono** con gases **corrosivos** o que contengan **azufre** deben de ser preparadas exclusivamente en botellas de aluminio.
  - VI. Todas las mezclas que contengan hidrógeno e hidrocarburos insaturados (ej: H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) deben de ser estudiadas-aprobadas una por una.
  - VII. Las mezclas que contengan componentes **tóxicos o muy tóxicos** (ver tabla 1, compuesto zona A y B) y que sean **No inflamables**, no pueden ser llenadas en botellas con presión de trabajo inferior a 500 psig ( 34.48 Bar ).
  - VIII. Las mezclas clasificadas como **tóxicas o muy tóxicas** no pueden ser llenadas en botellas con presión de trabajo inferior a 1800 psig ( 124.14 Bar).
  - IX. La presión final de una mezcla **tóxica o muy tóxica** no puede ser superior al 90% de la presión de trabajo de la botella.
  - X. Si se desconoce el **oxipotencial** de un componente de una mezcla, se tomará el valor Ci = 40 para el cálculo del oxipotencial de la mezcla y de la posibilidad y condiciones seguras de llenado.
  - XI. LISTADO DE PRODUCTOS TÓXICOS:

Las mezclas clasificadas como **tóxicas o muy tóxicas** no pueden ser llenadas en botellas con presión de trabajo inferior a 1800 psig ( 124.14 Bar).

11- La presión final de una mezcla **tóxica o muy tóxica** no puede ser superior al 90% de la presión de trabajo de la botella.

12- Si se desconoce el **oxipotencial** de un componente de una mezcla, se tomará el valor Ci = 40 para el cálculo del oxipotencial de la mezcla y de la posibilidad y condiciones seguras de llenado.

## EJEMPLOS DE MEZCLAS QUE NO PUEDEN SER LLENADAS

- I. Las mezclas que contienen un ácido y una base ( ej: cloruro de hidrógeno y amoniaco ).
- II. Acetileno mezclado con alcoholes, aminas alifáticas, cianuro de hidrógeno y haluros de hidrógeno.
- III. Mezclas que contengan cloro y un gas oxidante o inflamable.
- IV. Mezclas binarias de óxido nítrico y oxígeno.
- V. Mezclas binarias de óxido nítrico y monóxido de carbono.
- VI. El monóxido de carbono no puede llenarse en botellas de acero al carbono, cuando se mezcla con compuestos corrosivos.
- VII. Las mezclas que contengan compuestos de azufre en concentraciones inferiores a 1.000 ppm no pueden ser llenadas en botellas de acero al carbono. Esta regla se aplica por motivos de calidad, no de seguridad.
- VIII. Mezclas rechazadas en el proceso SPPA.
- IX. Mezclas que contienen compuestos que no están en el inventario TSCA.
- X. Mezclas conteniendo gases inflamables y oxidantes que violen las reglas descritas en la sección 2
- XI. Compuestos que no estén listados en el "Master Chemical Database" como aprobados para el llenado de mezclas en fase gas.
- XII. Mezclas que contienen disulfuros y mercaptanos ( Ej: dimetil-disulfuro con etil-mercaptano ).
- XIII. Mezclas que contengan dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno.
- XIV. Mezclas que contengan monóxido de carbono y cloro.
- XV. Mezclas de gases oxidantes con pirofóricos (ej: silano con óxido nitroso).

Este procedimiento de llenado tiene como finalidad, describir el proceso por el que se llenan las mezclas de NO (óxido nítrico)/N<sub>2</sub>. En primer lugar se describe el llenado de las botellas "Madre" que son las que tienen una composición de un 2%NO en N<sub>2</sub>. Estas botellas se usan debido a que no se pueden llenar directamente las mezclas finales de 400 ppm de NO en N<sub>2</sub> a partir de una botella de NO puro (API) porque la pesada que se debería realizar es muy pequeña y por lo tanto no se obtendría la precisión necesaria.

## ESTABILIDAD DE MEZCLAS

COMPONENTE	RANGO	ESTABILIDAD (meses)
1,3 Butadieno (gas)	< 1000 ppm	12
	Resto	36
Cloruro de hidrógeno	< 10 ppm	6
	Resto	12
Agua	Todas las concentraciones	24 P. Min. > 30 % P. Max.
Amoniaco	< 5 ppm	6
	Resto	12
Anhídrido sulfuroso	< 1 ppm	12
	1 ppm– 10 ppm	24
	> 10 ppm	36
Cloro	< 10 ppm	6
	Resto	12
	Todas las concentraciones	36
Dióxido de Carbono		
Dióxido de Nitrógeno	400 ppb	6
	400 ppb – 1 ppm	12
	> 1 ppm	24
Freones	< 1000 ppm	12
	Resto	36
Hidrocarburos Saturados	Todas las concentraciones	36
Metil acetileno (gas)	< 1000 ppm	12
	Resto	36
Monóxido de carbono	< 1 ppm	12
	1-1000 ppm	24
	Resto	36
Otros Inertes	Todas las concentraciones	36
Oxido de Etileno	< 5 ppm	3
	5 – 100 ppm	6
	> 100 ppm	12
Oxido Nítrico	< 1 ppm	12
	1 ppm– 100 ppm	24
	> 100 ppm	36
Oxígeno	<1000 ppm	24
	> 1000 ppm	36
Sulfuro de Hidrógeno	100 – 800 ppb	6
	800 ppb – 10 ppm	12
	Resto	36

### Presión parcial

La presión ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas podría ejercer si ocupase solo todo el volumen. Todo esto viene expresado en la Ley de Dalton según la expresión:

$$P_i = x_i P(3)$$

$$P = \sum P_i(4)$$

P<sub>i</sub> : presión parcial absoluta del gas  
 x<sub>i</sub> : concentración del gas en la mezcla  
 P : presión total absoluta de la mezcla