

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 378**

51 Int. Cl.:

F17C 5/06 (2006.01)

F17C 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2012** **E 12305049 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 2615356**

54 Título: **Método para la preparación de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2016

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**NAUDET, VALÉRIE;
PAILLARD, CLAUDE-ETIENNE y
BARBIER, JEAN-PAUL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 583 378 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible

La presente invención se refiere al campo de los métodos para la preparación de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible.

5 Dichas mezclas de gas oxidante-combustible se utilizan ampliamente para muchas aplicaciones, incluidas la asistencia sanitaria (tratamiento pulmonar), buceo, análisis de automoción, calibración de detectores inflamables, etc

10 En general, estos gases se almacenan a alta presión en botellas. Obviamente, el contenido de las mezclas debe ser fabricado evitando explosiones y daños durante el llenado de las botellas y las composiciones finales de las mezclas gaseosas en botellas tienen que ser precisas y fuera del intervalo de inflamabilidad.

Uno de los objetivos de la presente invención es ser capaz de proponer para cada caso presentado (tipos de oxidante y combustible considerados, cantidad de cada componente en la mezcla requerida) un método de preparación de la mezcla requerida, que ofrece características tanto seguras como precisas.

15 Es bien sabido en este campo industrial que han ocurrido accidentes en el pasado, durante la fabricación o el uso de dichas mezclas, siendo esencialmente debido a la falta de datos sobre la variación de los límites de explosión frente a la presión, que a veces lleva a la producción de una mezcla explosiva, estando ésta en particular relacionado con el hecho de que los gases tienen energías muy bajas de ignición.

20 Por otro lado, si cada una compañía de gas tiene sus propias normas de seguridad internas de relleno para producir dichas mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible (normas generalmente desconocidos en las demás empresas de gas), siempre se puede confiar en la European Industrial Gases Association ("EIGA"), que ha publicado un código de buenas prácticas, es decir de recomendaciones, para la preparación segura de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible (documento 139/10/E titulado "SAFE PREPARATION OF COMPRESSED OXIDANT-FUEL GAS MIXTURES IN CYLINDERS").

25 En este documento de EIGA, se dan normas para preparar mezclas para las que no se conocen datos de inflamabilidad en función de la presión: según esas normas, en todos los casos el oxidante debe introducirse al final, y el documento define la presión máxima de llenado basada en el posicionamiento de la concentración del combustible en la mezcla para el límite inferior de inflamabilidad.

30 Para comprender mejor el principio de dichas normas, se considera en este documento el ejemplo de mezclas que contienen un gas inflamable en el aire, donde el documento EIGA da las normas siguientes para permitir que la fabricación de dichas mezclas estén por debajo del Límite Inferior de Explosividad (LIE):

- Mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible que contienen un gas inflamable en concentraciones inferiores o iguales al 25% del LIE en el aire a presión atmosférica pueden fabricarse a una presión máxima de la presión de servicio de la botella y a un máximo de 200 bar.

35 - Mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible que contienen un gas inflamable en concentraciones superiores al 25% e inferiores o iguales al 50% del LIE en el aire a presión atmosférica pueden fabricarse a una presión máxima de la presión de servicio de la botella y a un máximo de 150 bar.

- Mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible que contienen un gas inflamable en concentraciones superiores al 50% e inferiores o iguales al 75% del LIE en el aire a presión atmosférica pueden fabricarse a una presión que no supere 1/10 de la presión de servicio de la botella.

40 - Mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible que contienen un gas inflamable en concentraciones superiores al 75% del LIE en el aire a presión atmosférica simplemente no se fabricarán sin datos de explosividad a la presión de llenado final.

45 Para los casos en los que puede existir una mezcla temporalmente explosiva, el requisito de EIGA es calcular o tener datos disponibles sobre la energía que cree una posible explosión. La energía explosiva calculada dará lugar a posibles presiones explosivas inferiores a la presión de servicio de la botella más un factor de seguridad teniendo en cuenta cualquier posible detonación de gas.

50 Esto significa que las normas EIGA recomiendan la introducción de oxígeno al final incluso si es el componente principal y que ninguna norma está disponible para los casos que conducen a la formación de una mezcla temporalmente explosiva. Otra especificidad de las normas EIGA se refiere a la independencia de las normas con las propiedades de los combustibles. Todas las normas citadas anteriormente son iguales independientemente de las características inflamables. Esta decisión lleva a presiones de llenado máximo de EIGA en la mayoría de los casos inferiores a las que podrían resultar de cálculos más optimizados. Esto demuestra que las normas EIGA son mucho más conservadoras en comparación con lo que podrían ser los deseos de los usuarios y esas normas no tienen en cuenta el fenómeno químico real que podría ocurrir en caso de ignición de una mezcla explosiva.

55 Por otra parte, es bien sabido que los tres métodos de preparación pueden utilizarse para la fabricación de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible si no se tiene en cuenta los métodos dinámicos de mezcla:

1. La técnica manométrica, donde las presiones parciales de los componentes se añaden paso a paso. Este procedimiento supone medir el aumento de presión en la botella durante y después de la adición de cada componente a una temperatura definida. La tolerancia de producción depende principalmente de la precisión de los indicadores de presión y las mediciones de temperatura. La ventaja de este método es el alto nivel de flexibilidad pero el inconveniente es la baja precisión del proceso.

2. La técnica gravimétrica, donde se pesan los componentes individuales. Se determinan directamente los contenidos en masa y luego se convierten en contenido de sustancias. El proceso de ponderación es una de las más precisos de los procesos de medición físicos. Las mezclas de gases de alta precisión pueden producirse por este método.

3. El método volumétrico, usando una jeringuilla o botellas intermedias donde se utilizan mediciones de volumen y de presión.

Como se verá a continuación en más detalle a continuación, según la presente invención, se hace el siguiente análisis de cada caso y se selecciona un procedimiento, teniendo en cuenta que el riesgo de explosión no sólo depende de la especie de gas manipulada, sino también del orden de llenado (el orden de llenado de los gases en la botella desempeña una función importante en el riesgo de explosión y, por consiguiente, sobre la relación entre la presión máxima y la composición de la mezcla).

Por consiguiente, los inventores consideran según la presente invención, dos casos que se discutirán por separado con el fin de establecer una relación entre la presión máxima de llenado y las concentraciones inflamables:

A/ Casos en los que el intervalo de inflamabilidad no se ha traspasado durante el llenado de las botellas. Es el caso si el oxidante que es el componente principal, se introduce en primer lugar en la botella antes que los combustibles (para obtener una mezcla pobre (combustible)), o, si el/los combustible(s) que es/son el/los componente(s) principal(es), se introducen en primer lugar (para obtener una mezcla rica (combustible)) y en donde la adición del último componente (minoritario) se consigue poco antes de alcanzar el límite de inflamabilidad teniendo en cuenta un margen de seguridad que depende de la presión de prueba de la botella. Este primer caso y método pueden denominarse un "método seguro" porque la composición media de la mezcla en la botella permanece ininflamable durante el llenado. Se podría tomar nota de que, según este método "seguro", el componente principal se introdujo en primer lugar, no siempre el oxidante, según la normativa EIGA suscitada anteriormente.

B/ Casos en los que se traspasa el intervalo de inflamabilidad. Según este enfoque, los componentes minoritarios se introducen en primer lugar en la botella. Según la naturaleza de las mezclas, el régimen de propagación de la llama en caso de explosión podría ser una deflagración o una detonación. El margen de seguridad debe ser más importante si hay un riesgo de detonación. Este segundo caso y el enfoque pueden denominarse un "método preciso", ya que genera más riesgos, pero su precisión es mejor, ya que los componentes minoritarios se introdujeron en primer lugar en la botella (método más preciso, menos "conservador").

Una vez más en la presente memoria, se podría tomar nota de que, según este método "preciso", el componente minoritario se introdujo en primer lugar, no siempre el oxidante, según la normativa EIGA suscitada anteriormente.

El experto en la materia entenderá sin ambigüedad que la presente invención ofrece condiciones de fabricación mucho menos conservadoras en comparación con el EIGA, basándose la diferencia en el importante esfuerzo realizado por el solicitante en la presente memoria para estudiar los fenómenos de combustión y desarrollar un método científico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de una mezcla comprimida de gas oxidante-combustible, en un sitio de producción, de una mezcla comprimida de gas oxidante-combustible dada o de una mezcla de gas oxidante-combustible inerte, que comprende uno o más gases oxidantes, que comprende uno o más gases combustibles y que comprende opcionalmente uno o más gases inertes, estando caracterizada la mezcla por un contenido en gas(es) oxidante(s) y un contenido en gas(es) combustible(s), siguiendo el método un orden de introducción de cada tipo de gas en un botella, y comprendiendo las siguientes etapas:

- proporcionar los diagramas de presión máxima de llenado para evitar accidentes en función de la concentración de combustible para mezclas pobres y mezclas ricas de dichas mezclas oxidante/combustible, obteniéndose estos diagramas a partir de los límites de inflamabilidad y límites de detonación frente a la presión a temperatura ambiente, calculándose la presión máxima a partir de la temperatura de llama adiabática a volumen constante y a partir de parámetros deducidos de las teorías de detonación;

- preparar la mezcla según una de las dos rutas siguientes:

A/ Dicha primera ruta "segura", según las etapas siguientes:

i) Introducir en primer lugar dentro de una botella el componente principal entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,

j) introducir dentro de la botella de la componente minoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada, consiguiéndose la adición del componente minoritario antes de llegar al límite de inflamabilidad teniendo en cuenta un margen de seguridad en la presión máxima en la botella que depende de la presión de prueba de la botella;

k), mientras que si dicha mezcla contiene uno o más gases inertes, la introducción del gas o gases inertes dentro de la botella se lleva a cabo entre las etapas i) y j).

B/ Dicha segunda ruta "precisa", según las etapas siguientes:

- 5 a) Introducir en primer lugar dentro de la botella el componente minoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,
- b) Introducir dentro de la botella el componente principal entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,
- c) mientras que si dicha mezcla contiene uno o más gases inertes, la introducción del gas o gases inerte(s) dentro de la botella se lleva a cabo entre dichas etapas a) y b),
- 10 en donde durante el llenado la presión dentro de la botella se mantiene por debajo de un punto de consigna de la presión máxima cuyo valor tiene en cuenta un margen de seguridad adicional para con el margen aplicado en dicha primera ruta "segura".

Como parecerá claramente al experto en vista de lo anterior, si el sitio de producción crea o no como norma un orden impuesto de introducción de los gases en la botella, una de las dos rutas (segura o precisa), se impondrá entonces para la preparación de la mezcla en cuestión. Por ejemplo, cuando el sitio de producción crea como norma un orden impuesto de introducción de los gases en la botella, es decir, introducir en primer lugar en la botella el componente principal entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada entonces, dicha ruta "segura" se impondrá para la fabricación considerada.

Vamos a entrar ahora en más detalles para comprender mejor esas dos rutas propuestas.

- 20 La prevención de desastres por explosión de gas requiere un buen conocimiento de las características de la mezcla combustible (límites de inflamabilidad, liberación de energía, velocidad de la llama, propiedades termodinámicas y cinéticas y velocidades de combustión). El conocimiento de los límites de inflamabilidad frente a la presión y la temperatura es esencial para preparar una mezcla comprimida de gas oxidante-combustible y sin riesgo de daños graves y debe tenerse en cuenta que, aunque muy rara, una ignición espontánea es siempre posible en la botella, en particular cerca del chorro de entrada que podría formarse durante el llenado.

Recordemos que los límites de inflamabilidad se refieren al intervalo de composición dentro del cual puede producirse propagación de la llama por ignición externa. Ello constituye el dato fundamental para las mezclas combustibles. Sin embargo, la determinación experimental de los límites de inflamabilidad es más difícil que puede esperarse. La propagación de la llama cerca de los límites depende de muchos parámetros (energía de ignición, dispositivo experimental, fenómenos debidos a la gravitación, flotabilidad).

Recordemos también que los métodos de ensayo normalizados para la determinación de límites de explosividad se describen en las referencias ASTM E681, ASTM E918, ASTM E2079, DIN 51649-1 y EN 1839.

El Límite Inferior de Inflamabilidad (LII) y Límite Superior de Inflamabilidad (LSI) se han determinado experimentalmente para muchos sistemas de combustible-aire durante más de un siglo y se han publicado en la bibliografía, pero los datos resultantes de antiguas determinaciones no son siempre seguros y demasiado dependientes del montaje experimental.

Sin embargo, la variación de esos límites de inflamabilidad con la presión se ha publicado solamente para unos pocos sistemas y con frecuencia para un estrecho intervalo de presión. Los resultados son a veces datos antiguos y los métodos y criterios inflamabilidad no eran los mismos que en la actualidad. Esto plantea dificultades importantes ya que los límites de inflamabilidad experimentales pueden variar con frecuencia de manera inesperada con la presión, como se ilustra en la figura 1 adjunta (tomado del trabajo de Bones *et al.* en 1928: Bone W. A., Newitt D. M., y Smith C. M., "*Gaseous combustion at high pressures*", *Proc. Royal Soc.*, vol. 1 A 117, 553-572, (1928)).

Los límites de inflamabilidad pueden aumentar o disminuir con un aumento de presión en función del sistema químico.

45 Los datos termodinámicos de cada componente de una mezcla son necesarios para evaluar el riesgo de daños durante el llenado de botellas (entalpías de formación, capacidad térmica, energía de Gibbs, etc.). Los datos de la cinética química también son útiles para evaluar el comportamiento de la llama cerca de los límites. Están disponibles varios códigos (y son bien conocidos por los expertos en la técnica) tales como STANJAN o EQUIL (CHEMKIN) para calcular la temperatura adiabática de la llama y los parámetros de detonación de Chapman-Jouguet. La velocidad laminar de la llama puede determinarse sobre la base de un modelo cinético con premezcla (CHEMKIN) o algunos otros códigos comerciales. Sin embargo, es a menudo difícil de comparar las velocidades laminares de la llama calculadas con las determinaciones experimentales debido a inestabilidades de la llama y varias interrupciones que a menudo se producen cerca de los límites.

El método según la presente invención tiene en cuenta las siguientes hipótesis:

- 55 - Los gases no son condensables en el intervalo de presión y de temperatura de interés. En las condiciones de almacenamiento, el oxidante y el combustible no reaccionan. El combustible puro no puede descomponerse y producir una explosión.

5 - Las mezclas compuestas de varios materiales inflamables y/o varios oxidantes y/o varios compuestos inertes se asimilan a una mezcla equivalente basada en normas de asimilación. Da como resultado una mezcla equivalente que contiene un material inflamable equivalente, un oxidante equivalente y un compuesto inerte equivalente. En lo que sigue se hablará, por lo tanto, acerca del "contenido de oxidante" de la mezcla y del "contenido de combustible" de la mezcla o del "contenido de inerte" de la mezcla, sea cual sea el caso siendo: la mezcla que contiene solamente un oxidante o varios, la mezcla que contiene solamente un gas combustible o varios, la mezcla que contiene solamente un gas inerte o varios (cuando está presente un gas inerte, siendo ésta solamente una opción según la presente invención que tiene por objeto la preparación tanto de mezclas binarias de Combustible-Ox como de mezclas ternarias Combustible-Ox-inerte).

10 - Sólo las mezclas binarias (combustible + oxidante) o las mezclas ternarias (combustible + gas inerte + oxidante) se consideran según la presente invención. El gas inerte se introduce siempre en la botella antes del último componente reactivo y entre los materiales inflamables y oxidantes.

- Se conoce la presión de prueba de la botella (presión utilizada para la calificación de la botella).

En lo que sigue se dan más detalles acerca de dicho primer método "seguro".

15 Los componentes principales (concentraciones mayores en la mezcla final, que es/son el/los materiales oxidante(s) para mezclas pobres y los inflamables para mezclas ricas) se introducen en primer lugar en la botella y los componentes minoritarios se introducen al final. En este caso, la concentración de materiales inflamables equivalente nunca está en el intervalo de inflamabilidad durante el llenado. Sin embargo, la posibilidad de ignición debe tenerse en cuenta cerca de la boquilla de inyección durante el llenado.

20 Tres condiciones deben respetarse para establecer la relación entre la presión máxima y la concentración de materiales inflamables de la mezcla específica:

1. El contenido FINAL de materiales inflamables siempre debe estar fuera de los límites de inflamabilidad para evitar la fabricación de una mezcla explosiva.

25 2. La composición de combustible debe mantenerse fuera de los límites de inflamabilidad DURANTE el proceso de llenado de la botella, teniendo en cuenta las variaciones de los límites frente a la presión.

3. En caso de ignición de la mezcla cerca de la interfase entre los materiales inflamables y oxidantes, la presión final de explosión del gas siempre debe ser inferior a la presión de prueba de la botella. Una llama de difusión puede estabilizarse cerca de la interfase o una llama puede propagarse a través de la botella durante el llenado.

30 Por consiguiente, si se conocen los límites de inflamabilidad frente a la presión como se muestra en la figura 1 adjunta, la presión de fabricación máxima puede evaluarse sobre la base de hipótesis de combustión. Un margen de seguridad del 5% en los contenidos de componentes minoritarios puede ser por ejemplo aplicada ventajosamente a fin de tener en cuenta la precisión de la preparación de la mezcla ligada con el error por introducción de componentes.

35 Obviamente, la presión final debe ser inferior a la presión de prueba de la botella en el caso de ignición en la interfaz entre los materiales inflamable y oxidante durante el llenado de la botella.

La evaluación de la presión final puede estimarse suponiendo una combustión adiabática a volumen constante y la aplicabilidad de la ley de los gases perfectos. Con estas premisas, se puede considerar lo siguiente:

$$P_2/P_1 = (n_2/n_1) (T_2/T_1) \quad [1]$$

40 donde P, T y n son la presión, la temperatura y el número de moles, respectivamente. Los subíndices 1 y 2 se refieren respectivamente a los gases inquemados en el estado inicial y a los gases quemados en el estado final. P₂ corresponde aproximadamente a la presión máxima al final de la combustión en régimen de deflagración lenta (velocidad de la llama y la velocidad laminar de la llama multiplicadas por el coeficiente de expansión no son muy diferentes una de la otra). Está bien verificado que, cerca de los límites de inflamabilidad para todos los sistemas, la deflagración no se acelera fuertemente y no se observa una transición de detonación de la deflagración (TDD) excepto con dispositivos especiales concebidos para aumentar la turbulencia y acelerar la velocidad de propagación de la llama.

Para la combustión a presión constante, la temperatura adiabática de llama está vinculada a la entalpía de combustión a T, y $\Delta_{comb} h_{T1}$, por la relación:

$$\Delta_{comb} h_{T1} + \int_{T1}^{T2} c_p(\text{productos})dT = 0 \quad [2]$$

50 y, para una reacción a volumen constante, mediante la relación:

$$\Delta_{comb} u_{T1} + \int_{T1}^{T2} c_v(\text{productos})dT = 0 \quad [3]$$

donde c_p y c_v son capacidades caloríficas de los productos de reacción a presión constante y a volumen constante, respectivamente. $\Delta_{comb} u_{T1}$ es la variación de energía interna debido a la combustión completa. En recipiente

cerrado, temperatura de la llama viene dada por la relación [2] al comienzo de la combustión, y por la relación [3] al final de la combustión, si la reacción es completa.

La capacidad calorífica de los productos de reacción varía con la temperatura, pero, para un pequeño intervalo de concentración cerca de límite inflamabilidad, la variación se mantiene débil. Con esta aproximación en mente, la relación [3] se puede escribir:

$$x \Delta_{\text{comb}} U_{T_1} + C_{v(\text{productos})} (T_2 - T_1) = 0 \quad [4]$$

donde $\Delta_{\text{comb}} U_{T_1}$ es la variación de energía interna de un mol de combustible a temperatura T_1 , y x es la fracción molar de combustible quemado en la mezcla.

Por último, para una mezcla pobre, se puede escribir:

$$T_2 = T_1 + a [\%F] \quad [5]$$

donde $a = -\Delta_{\text{comb}} U_{T_1} / 100 C_{v(\text{productos})}$ y $x = [\%F] / 100$.

A continuación, se utiliza una muestra de referencia con un contenido en materiales inflamables $[F]_{\text{ref}}$ y una temperatura de la llama $T_{2,\text{ref}}$. $T_{2,\text{ref}}$ se puede calcular con precisión utilizando uno de los códigos disponibles y publicados (códigos STANJAN o EQUIL de CHEMKIN). Por lo tanto, se puede escribir:

$$T_{2,\text{ref}} = T_1 + a ([\%F]_{\text{ref}}) \quad [6]$$

Como T_2 está directamente correlacionado con $[\%F]$, se considera que T_2 solo depende de la concentración de hidrógeno cerca de los límites y no de la presión. No es cierto para todos los combustibles para un amplio intervalo de presión. En [5] y [6] se puede deducir:

$$T_2 = T_{2,\text{ref}} + a ([\%F] - [\%F]_{\text{ref}}) \quad [7]$$

donde "a" se puede deducir directamente de temperaturas calculadas en ambos lados de $T_{2,\text{ref}}$. Sustituyendo T_2 por [7] en la ecuación [1], se obtiene:

$$P_2/P_1 = (n_2/n_1) (T_{2,\text{ref}} + a ([\%F] - [\%F]_{\text{ref}}) / T_1 \quad [8]$$

Sin embargo P_2/P_1 calculada por la ecuación [8] no es viable por que la combustión no puede ser completa en la botella si la concentración de combustible es globalmente menor que el límite inferior de inflamabilidad de una mezcla pobre (y mayor que el límite superior de inflamabilidad para una mezcla rica).

La presión P'_2 al final de la combustión será más baja que P_2 si la combustión no es completa. La relación P'_2/P_1 será menor que P_2/P_1 multiplicada por la relación de combustión tal como, para una mezcla pobre:

$$P'_2/P_1 = (n_2/n_1) (T_2/T_1) ([\%F] / [\%F]_{\text{LII}})$$

(LII: límite inferior de inflamabilidad)

Por último, utilizando el procedimiento "seguro" (Se) para preparar una mezcla pobre (L), la presión máxima $P_{\text{Se,L}}$ en botella, será función de la presión de prueba en la botella P_{prueba} . Poniendo $P_{\text{Se,L}} = P_1$ y $P_{\text{prueba}} = P_2$:

$$P_{\text{Se,L}} = P_{\text{prueba}} (n_1/n_2) T_1 ([\%F]_{\text{LII}}) / ([\%F]_{\text{Se,L}} (T_{2,\text{ref}} + a ([\%F]_{\text{Se,L}} - [\%F]_{\text{ref}})) \quad [9]$$

con: $[\%F]_{\text{Se,L}} \leq [\%F]_{\text{LII}}$, [10]

Para mezclas ricas, la temperatura adiabática de llama está limitada por la cantidad de oxidante quemado:

$$[\% \text{Ox}] = \alpha(100 - [\%F])$$

Donde α depende de la cantidad de oxidante en el gas inerte ($\alpha = 0,21$ en el aire). Utilizando una temperatura de referencia como se indicó anteriormente, se puede escribir:

$$T_2 = T_1 + b(100 - [\%F]) \quad [11]$$

donde $[\%F]$ es el porcentaje molar de combustible en la mezcla. El parámetro "b" puede calcularse a partir de la variación de la energía interna debido a la reacción de combustión. Esta variación, sin embargo no es igual a $\Delta_{\text{comb}} U_{T_1}$ porque los productos de reacción no sólo son H_2O y CO_2 en el caso de mezclas ricas, cerca del límite. Se recomienda evaluar "b" calculando la temperatura adiabática de la llama $T_{2,1}$ y $T_{2,2}$ en ambos lados de $T_{2,\text{ref}}$.

$$b = (T_{2,1} - T_{2,2})([\%F]_1 - [\%F]_2)$$

Considerando que todo el oxidante no se quema si globalmente su concentración es menor que el límite superior de inflamabilidad, la relación P'_2/P_1 se puede escribir:

$$P'_2/P_1 = (n_2/n_1) (T_2/T_1) (100 - [\%F]) / (100 - [\%F]_{\text{LSI}})$$

(LSI: límite superior de inflamabilidad)

Por último, se puede concluir que el uso de dicho procedimiento "seguro" (Se) para preparar una mezcla rica (R), la presión máxima $P_{\text{Se,R}}$ en la botella será función de la presión de prueba P_{prueba} de la botella.

Poniendo $P_{Se,R} = P_1$ y $P_{prueba} = P^*2$:

$$P_{Se,R} = P_{prueba} (n_2/n_1) T_1 (100 - [\%F]) / (100 - [\%F]_{Se,R}) (T_{2,ref} + b ([\%F]_{ref} - [\%F]_{Se,R}))) \quad (12)$$

con $[\%F]_{Se,R} \geq [\%F]_{LSI}$, [13]

5 Las relaciones [9] y [12] dan la presión máxima $P_{Se,i}$ ($i = L$ para pobre e $i = R$ para rica) para la composición de la
mezcla para la que se conocen los límites de inflamabilidad en todo el intervalo de presión desde muy baja presión
hasta la presión de servicio de la botella. Los límites de inflamabilidad de muchos gases y vapores puros en el aire
están disponibles en la bibliografía, a temperatura y presión ambientes. La principal dificultad es encontrar la
10 evolución de los límites con aumento de presión. En general, la variación de los límites de inflamabilidad inferior con
la presión es muy baja en comparación con el caso de límites superiores que pueden variar ampliamente. Se han
publicado datos a alta presión, pero sólo para algunos combustibles y la mayoría en el aire. El dependencia de la
presión en los límites de inflamabilidad puede estimarse en base teórica. La bibliografía ha propuesto, en concreto
un enfoque teórico de la predicción del límite de inflamabilidad. La teoría supone que por debajo de determinada
15 concentración de gas combustible en el oxidante, la llama no será capaz de propagarse. Se determina la velocidad
de combustión en el límite. En este modelo se considera una reacción directa de una sola etapa y es posible definir
un orden de reacción. Se tratan dos casos: el fenómeno es adiabático en el frente de llama o hay pérdidas de calor
en la zona de reacción. Si la velocidad de la llama, S_L , tiene un valor crítico $S_{L,c}$ en el límite, la relación $S_L/S_{L,c}$ es
independiente de la presión p para una reacción de orden igual a 1, y esta relación es proporcional a $p^{1/2}$ para una
20 reacción de orden igual a 2. Por lo tanto, debe conocerse la variación del límite de inflamabilidad. Sin embargo, no
es posible definir un orden único de la reacción en un dominio grande de presión para las mezclas de
combustible/aire. Muchas reacciones "elementales" tales como las reacciones de iniciación o de recombinación de
radicales no tienen un orden fijo en todo el intervalo de temperatura de la llama. La determinación experimental con
frecuencia no es posible debido a las inestabilidades termo-difusivas. Cerca de los límites, se observaron llamas
25 celulares características de algunas mezclas tales como mezclas de H_2 /aire pobres. La velocidad de la llama laminar
limitante se convierte esencialmente en una noción teórica para evaluar los límites de inflamabilidad. Sin embargo,
para muchas mezclas explosivas, la velocidad de la llama es globalmente del orden de 2 a 5 cm/s cerca de los
límites de inflamabilidad.

Vayamos ahora en más detalles en lo que sigue acerca de dicho segundo método "preciso".

30 En la presente memoria el dominio de inflamabilidad se traspasa durante la preparación de la mezcla. En caso de
explosión, según la naturaleza de la mezcla y las condiciones experimentales, el régimen de propagación de la llama
puede ser una deflagración o una detonación. El margen de seguridad en el contenido de material inflamable
equivalente y en los límites de inflamabilidad será mucho más importante si hay un riesgo de detonación. Ambos
casos deben ser tratados, por lo tanto por separado.

- El intervalo de detonación se traspasa durante la preparación de la mezcla

35 Los límites de detonación dependen fuertemente de la geometría del recipiente y se pueden distinguir dos clases de
iniciación de la detonación: iniciación directa por ondas de choque debido a la fuente externa de energía fuerte, y la
iniciación indirecta con una iniciación débil seguida de una aceleración de la llama y transición de deflagración a
detonación (TDD). Con una iniciación directa, es relativamente fácil determinar la composición límite para la cual se
observa una detonación automantenida en un confinamiento dado o para la propagación esférica en una nube. Con
40 una fuente de energía débil, la TDD es un fenómeno complejo que depende de la evolución de turbulencias en la
mezcla. Los órdenes de magnitud de las fuentes de energía son muy diferentes: a veces más de 100 kJ para la
iniciación directa y sólo unos pocos mJ o menos para la iniciación indirecta. Por otra parte, es fácil definir la
sensibilidad para detonar una mezcla combustible. La sensibilidad para detonar una mezcla de una composición
dada se puede definir a partir de la anchura de la celda de detonación, λ , que puede determinarse
45 experimentalmente. El tamaño de la celda de detonación también puede estimarse a partir del modelado de la
cinética química de oxidación del combustible. Una detonación automantenida será capaz de propagarse en tubo
cilíndrico si $\lambda < \pi d$ donde d es el diámetro del tubo. Las relaciones entre el tamaño de la celda, diámetro crítico del
tubo, la energía de iniciación y los límites de detonabilidad se han estudiado en la bibliografía hace unos treinta
años, y se han publicado muchos trabajos sobre la relación entre la sensibilidad de detonación caracterizada por λ ,
la composición de las mezclas y la presión inicial de mezcla.

50 El tamaño de celda, que puede correlacionarse con el tiempo de retardo del encendido en la onda de detonación,
disminuye con la presión según la relación:

$$\lambda \sim P^{-n} \quad \text{con } 1 < n < 1,2$$

55 El incremento de presión aumenta la sensibilidad para detonar. Los parámetros de detonación (velocidad, presión
del gas quemado, temperatura y densidad) pueden calcularse empleando la teoría de Chapman-Jouguet. Sin
embargo, una detonación no se iniciará directamente en un tubo, excepto si la energía de encendido es muy
importante e inicia ondas de choque. En este caso, la presión y la temperatura detrás del frente de onda de choque
(choque inicial) debe ser del orden de la presión y la temperatura calculadas en base a la teoría ZND. Con más
frecuencia, la detonación accidental resulta de la transición de deflagración a detonación (TDD) en tubo cerrado. La
60 TDD es más rápida en tubos pequeños que en tubos grandes. Una reducción de diámetro disminuye la distancia de
transición. Los obstáculos a menudo favorecen la TDD en los gases, donde se inicia la deflagración pero, en

general, no hay obstáculos dentro de la botella. Así, el límite de detonación depende de la geometría de la botella donde la mezcla combustible puede encenderse accidentalmente. Si el diámetro del tubo es demasiado pequeño ($d_c < \lambda/\pi$), la onda de detonación automantenida no se propaga en un tubo.

5 La presión detrás del frente de detonación depende de la composición de la mezcla. En la actualidad, la relación de la presión de Chapman-Jouguet, P_{CJ} , con la presión inicial P_1 es del orden de 20 o más para una mezcla de gas tomada a la temperatura ambiente inicial. La presión calculada detrás del choque inicial (P_{ZND}) es aproximadamente el doble de P_{CJ} pero, en el momento de la transición, la presión es mucho mayor que P_{ZND} . Por razones de seguridad no es irracional considerar que la presión de prueba P_{prueba} de la botella debe ser más de 5 veces P_{CJ} para no dañar la botella. Este orden de magnitud casi puede alcanzarse si la explosión se produce en los gases inquemados comprimidos por los gases quemados si la temperatura alcanza la temperatura de autoignición en los gases inquemados. Para concluir, si la mezcla es capaz de detonar en el intervalo de inflamabilidad, se verificará la condición:

$$P_{prueba} \geq 5 P_{CJ, LD} \quad [14]$$

15 $P_{CJ, LD}$ es el valor de P_{CJ} en el límite de detonación (LD) igual a $[\%F]_{LD}$. La relación P_{CJ}/P_1 no cambia de forma apreciable para una determinada composición de una mezcla cuando varía la presión inicial P_1 . A partir de esta relación, se puede deducir la presión máxima $P_{1,LD}$ para no superar al límite de detonación $[\%F]_{LD}$ durante el llenado de la botella:

$$P_{1, LD} = P_{prueba}/5 (P_{CJ}/P_1)_{LD} \quad [15]$$

20 Para obtener una mezcla pobre (L) por el método "preciso", el oxidante se añade el último (el combustible minoritario en primer lugar). La presión parcial del combustible, $P_{F,LID}$, en el límite de detonación inferior $[\%F]_{LID}$, es:

$$P_{F,LID} = [\%F]_{LID} P_{1,LID} / 100$$

$P_{F,LID}$ es constante durante la adición de oxidante y la concentración de combustible $[\%F]$ disminuye con la adición de oxidante y la presión total P :

$$[\%F] = 100 P_{F,LID} / P \quad [16]$$

25 La presión máxima en la botella, $P_{Pr,L}$, para preparar una mezcla pobre (L) por el método preciso (Pr) será entonces:

$$P_{Pr,L} = 100 P_{F,LID} / [\%F]_{Pr,L} \quad [17]$$

Con la condición:

$$[\%F]_{LD} \leq [\%F]_{Se,L} \quad [18]$$

30 La relación [16] representa la variación de la concentración de combustible cuando se añade oxidante a la presión parcial máxima $P_{F,LID}$ que está contenido en la botella. La concentración final de combustible en la botella no superará el valor dado por las relaciones [18].

Ahora, para preparar una mezcla rica por dicho método "preciso", siguen siendo válidas las condiciones [14] y [15]. El combustible es aquí el último componente añadido (el oxidante = minoritario es el primero). La suma de las presiones parciales del componente inerte (in) y del oxidante (ox) se fijan durante la adición de combustible. Esta suma se deducirá del límite de detonación superior:

$$(P_{in} + P_{ox})_{LSD} - P_{1,LSD} (100 - [\%F]_{LSD}) / 100 \quad [19]$$

La presión inicial máxima en el límite de detonación superior, $P_{1,LSD}$, se deduce de la presión de prueba de la botella, como se muestra anteriormente:

$$P_{1,LSD} = P_{prueba} / 5 (P_{CJ}/P_1)_{LSD} \quad [20]$$

40 Las relaciones [17] y [18] se convierten para una mezcla rica:

$$P_{Pr,R} = 100 (P_{in} + P_{ox})_{LSD} / (100 - [\%F]_{Pr,R}) \quad [21]$$

y

$$[\%F]_{Pr,R} > [\%F]_{Se,R} \quad [22]$$

siendo $P_{Pr,R}$ la presión máxima en la botella para preparar una mezcla rica (R) por dicho método preciso (Pr).

45 Incluso si, para muchos sistemas químicos TDD no es muy probable en tubo sin obstáculos, es aconsejable respetar las condiciones [17] y [18] para una mezcla pobre y las condiciones [21] y [22] para una mezcla rica para evitar daños graves en caso de ignición durante el llenado de la botella. Como se ha visto anteriormente, la principal dificultad es evaluar el límite de detonación que varía con la presión y con la geometría del recipiente.

50 - El dominio de detonación no se traspasa durante la preparación de la mezcla: Este caso es frecuente cuando la entalpía de combustión es débil o si el combustible está suficientemente diluido con gas inerte. Por lo tanto, los inventores proponen aquí un procedimiento para que en ningún momento la mezcla sea inflamable durante el

llenado de la botella. El procedimiento se ilustra a continuación para la preparación de una mezcla pobre de H₂ en el aire:

- En primer lugar, el combustible se introduce en la botella antes de gas inerte (preparación de una mezcla pobre). El dominio de detonación no se traspasa nunca si, antes de la introducción de oxígeno en la botella, el porcentaje de combustible en el gas inerte es tal que el porcentaje de combustible es suficiente para evitar que traspase el intervalo de detonación.

- En segundo lugar, ya que debe evitarse el dominio de inflamabilidad, las curvas de los métodos "seguros" pobres y ricos pueden utilizarse para deducir las curvas del método preciso.

Se hacen las siguientes hipótesis:

- Se conoce la concentración máxima de combustible en la mezcla a presión fija, deducida a partir de los datos obtenidos por el método de "seguro". Esta concentración se da frente a la presión en las relaciones [9] y [10].

- Durante el llenado del oxidante, como se tiene una mezcla rica temporal, la concentración de oxígeno en la mezcla no será superior a la deducida de las relaciones [12] y [13] (método seguro para mezclas ricas), siempre que el contenido de combustible en la mezcla no haga caer por debajo de la dada por las relaciones [9] y [10]. La mezcla no será inflamable si, durante el llenado de la botella, se puede verificar de forma simultánea:

$$P_F / P_{ox} \geq X_F = [P_F/P_{ox}]_{Se,R} \quad [23]$$

y

$$[\%F] \leq [\%F]_{Se,L} \quad [24]$$

La relación $[P_F/P_{ox}]_{Se,R}$ se determina a partir relación [12] ya que, por una presión $P_{Se,R} = P_1$, se conoce $[\%F]_{Se,R}$. La concentración de combustible, $[\%F] = 100 P_F / (P_F + p_{in} + p_{ox}) = 100 P_F / P$, disminuye a medida que se añade oxidante. Para una presión de la mezcla, P_1 , tal como la concentración de combustible en la mezcla es $[\%F]_{Se,L}$, puede deducirse la relación:

$$P_F = ([\%F]_{Se,L} / 100) P_1$$

La presión parcial de oxidante será $P_{ox} = P_F / X_F$ y $P_{inerte} = P_1 - P_F - P_{ox}$. La presión final de oxidante será $P_{ox} = \beta P_{inerte}$, donde β es el coeficiente de dilución de oxidante ($\beta = 0,21/0,79$ en aire seco).

La presión final $P_{Pr,L}$ y la concentración de combustible $[\%F]_{Pr,L}$ dada por el método preciso para una mezcla pobre será entonces:

$$P_{Pr,L} = P_F + P_{inerte} (1 + \beta) \quad [25]$$

$$y \quad [\%F]_{Pr,L} = 100 P_F / P_{Pr,L} \quad [26]$$

Como anteriormente, los subíndices $_{Se}$, $_{Pr}$, $_{L}$, $_{R}$ se refieren, respectivamente, al método seguro y preciso, a las mezclas pobre y rica. El procedimiento aquí puede denominarse "método preciso y seguro", ya que el intervalo de inflamabilidad no se traspasa.

Las diferentes curvas que unen la presión máxima y el contenido de material inflamable en la mezcla se resumen en la figura 2 adjunta.

Se va a ilustrar ahora a continuación la aplicación de la invención, y en particular la determinación de las curvas de inflamabilidad con el ejemplo de las mezclas H₂-Aire.

La presión máxima de llenado frente a la concentración de H₂ en el aire se calculará teniendo en cuenta el orden de llenado. Varios grupos de investigación han inventariado en sus publicaciones igniciones espontáneas no esperadas de hidrógeno en el aire. El caso más frecuente de ignición no controlada parece ser debido a liberaciones repentinas de hidrógeno comprimido no siempre bien documentadas en la bibliografía existente. Sin embargo se sabe que el rápido fallo de una barrera de presión que separa gas comprimido en el aire puede dar lugar a la formación de ondas de choque. Baja densidad de hidrógeno favorece especialmente el encendido de chorro turbulento. El encendido espontáneo controlado de liberaciones de hidrógeno ha sido estudiado experimental y numéricamente. Este fenómeno se debe generalmente a un fallo del equipo o a la activación de un alivio de presión. Como el hidrógeno tiene una energía muy baja de encendido (menos de 0,1 mJ), el encendido accidental debido a una descarga electrostática es fácil de conseguir. Una superficie térmica puede iniciar la combustión en la mezcla H₂/aire pero la temperatura local debe ser más alta que 800°K. Sin embargo, si la superficie tiene un efecto catalítico que favorece la oxidación, como es el caso de algunos metales de transición, puede suceder el encendido a temperaturas mucho menores que 800°K.

Se va a considerar a continuación el ejemplo de mezclas H₂-aire.

Las propiedades de la mezcla explosiva H₂-aire se han estudiado ampliamente en la bibliografía durante decenas de años. Los datos sobre los límites de inflamabilidad comúnmente aceptados y los valores de temperatura de auto-ignición a la presión ambiente se dan en la Tabla 1 a continuación.

	Deflagración		Detonación		T _{autoign} (°K)
	LII	LSI	LID	LSD	
% H ₂	4% 3,9%	75% 77%	18% 15%	58,8% 65%	833 845

Tabla 1: Límites de inflamabilidad (propagación hacia arriba) y detonación (inferior: LII/LID y superior: LSI/LSD) para mezclas de hidrógeno-oxígeno a temperatura ambiente y presión atmosférica

5 En la práctica, la detonación accidental, durante el llenado de la botella, se debe iniciar "indirectamente" por el proceso de encendido de la mezcla por descarga de energía relativamente pequeña, aceleración de la llama, transición de deflagración a detonación (TDD). Este fenómeno se ha estudiado mucho y detallado en muy gran medida para mezclas H₂-aire en un informe de la Agencia de Energía Nuclear (OECD). De hecho, como se ha visto anteriormente, una detonación podría ser muy difícil de iniciar en un tubo de menos de 20 cm si la concentración de hidrógeno en el aire es inferior al 15% o más de 65%. Entre 11,5% de H₂ y 18% de H₂ en el aire a presión atmosférica y temperatura ambiente, una fuerte aceleración de la llama (generalmente la velocidad de la llama llega a ser de más de 600 m/s) puede observarse esencialmente si se genera turbulencia de intensidad suficiente en la mezcla, por ejemplo, mediante obstáculos repetidos o chorros turbulentos. A concentración de H₂ mayor de 18%, puede observarse TDD. Si no es posible una detonación automantenida, no puede esperarse TDD. La "iniciación directa" es muy improbable debido a la considerable cantidad de energía concentrada que se requiere para este proceso.

15 - Resultados para el método "seguro" aplicado a mezclas pobres:

El orden de introducción de los gases en la botella es el siguiente: oxígeno, nitrógeno, luego hidrógeno. Se supone que el "aire" está seco y compuesto de una mezcla de O₂ en N₂ en la relación del número moles igual a 21/79. El LII (límite inferior de inflamabilidad) frente a la presión ha sido determinado por varios autores, los resultados publicados muestran a veces grandes discrepancias en función del método utilizado, de la época del estudio, etc...): desde LII ≈ 10% molar de H₂, a LII ≈ 4,25 ± 0,25% de H₂ entre 1 y 2,5 bar, el LII dado en la norma EN 1839 (B) que es 4,0% molar de H₂.

Esta importante discrepancia entre los límites de inflamabilidad inferior publicados puede estar relacionada con el comportamiento muy particular de la llama de hidrógeno especialmente en mezclas pobres, pero también puede estar relacionada con las diferencias en la definición del límite empleada por cada autor.

25 A partir de la pendiente de la variación del límite de inflamabilidad con la presión dada por Bone *et al.* (ya citada anteriormente), puede escribirse la siguiente ecuación:

$$C_{LII} \text{ (bar)} = -260 [\% \text{ H}_2] + 1\,034 \quad (\text{para } 20 < P_C \text{ (bar)} < 150) \quad [27]$$

Se ha seleccionado un límite inferior del 4% de hidrógeno entre 1 y 20 bar. En la figura 3 adjunta se muestra el gráfico de la presión correspondiente frente a la concentración en el LII (C_{LII}).

30 Más exactamente, la figura 3 muestra los límites inferiores de inflamabilidad frente a la presión y la presión máxima en la botella:

- LII: valor patrón en condiciones ambientales.

- Método seguro: C_{LII}, presión máxima en la botella sin tener en cuenta la presión de prueba en la botella; P_{Se,L}: presión máxima en la botella teniendo en cuenta la presión de prueba en la botella (P_{prueba} = 250 bares).

35 - B_{Bone,L}: datos experimentales para mezclas pobres (según Bone *et al.*, ya citado anteriormente).

Como se ha visto anteriormente, la presión de prueba en la botella no se alcanzará en caso de encendido cerca de la entrada de gas. Las relaciones [9] y [10] pueden utilizarse para evaluar la presión máxima frente a la concentración de H₂, [% H₂]_{Se,L}, teniendo en cuenta la presión de prueba en la botella. Las relaciones [9] y [10] pueden escribirse:

$$40 \quad P_{Se,L} = P_{prueba} (n_1/n_2) T_1 ([\% \text{ H}_2]_{LII}) / ([\% \text{ H}_2]_{Se,L} (T_{2,ref} - a([\% \text{ H}_2]_{Se,L} - [\% \text{ H}_2]_{Ref}))) \quad [9]$$

$$y: \quad [\% \text{ H}_2]_{Se,L} \leq C_{LII}, \quad [10]$$

En el ejemplo mostrado en la figura 3, P_{prueba} = 250 bar, T₁ = 298°K, T_{2,ref} = 744°K, a = 108 °K% mol⁻¹ y [%H₂]_{Ref} = 4% molar. Obviamente, el gráfico P_{Se,L} frente a [%F] puede depender de LII frente a la presión. LII se toma constante e igual a 4% H₂ para calcular S_{Se,L} entre 1 y 150 bar. La temperatura de referencia T_{2,ref} se calcula con EQUIL para [%H₂]_{Ref} = 4% suponiendo la combustión adiabática a volumen constante. Si [%H₂]_{Se,L} ≥ 3,5% molar, se puede escribir:

$$P_{Se,L} = C_{LII} \quad \text{con } 3,5\% \text{ molar} \leq [\% \text{ H}_2]_{Ref} \leq 3,9\% \text{ molar}$$

Las curvas C_{LII} y P_{Se,L} pueden desplazarse si la temperatura es más alta que la temperatura ambiente. Con el fin de evitar el intervalo de explosión, es importante añadir un margen de seguridad para tener en cuenta las temperaturas

mayores de 25°C. La predicción del límite de inflamabilidad a temperatura inicial más alta que la temperatura ambiente puede realizarse sobre la base de un cálculo de una temperatura de llama adiabática a presión constante. En ese caso, se puede considerar que la temperatura de la llama adiabática en el límite de inflamabilidad es independiente de la temperatura inicial. En consecuencia, a temperatura inicial más alta que la temperatura ambiente, LII se desplaza hacia la mezcla más pobre y LSI se desplaza hacia la mezcla más rica.

- Resultados para el método "seguro" aplicados a mezclas ricas:

La preparación de la mezcla se realiza en tres etapas: introducción de H₂, introducción de N₂ y por último introducción de O₂. Esta orden de introducción conduce a la formación de mezcla H₂-inerte intermedia muy diluida antes de la adición de oxígeno. El límite superior de inflamabilidad (LSI) de hidrógeno viene dado por varios autores consiguiéndose para alrededor de 75% de H₂. La discrepancia entre los límites para la propagación hacia arriba y hacia abajo es débil e inferior a 0,5% de H₂.

El margen de seguridad será mayor que la incertidumbre en la concentración de la mezcla (normalmente, 2% en el componente minoritario) y más importante que el adoptado para mezclas pobres, ya que es bien sabido que los LSI son más difíciles de medir que los LII. Para seguir siendo conservadores los autores pueden suponer que un 76,5% molar de mezcla de H₂ no será inflamable a presión y temperatura ambiente.

Muchos autores han estudiado experimentalmente el efecto de la presión sobre el límite superior de hidrógeno.

A partir de la bibliografía en el límite superior de inflamabilidad del sistema H₂/aire y teniendo en cuenta un margen de seguridad, se puede predecir la presión máxima de llenado de la botella, C_{LSI}, frente a la concentración de H₂ mediante la relación:

$$C_{LSI} \text{ (bar)} = 20 + 8([\% \text{ H}_2] - 76,5)^2 \quad (\text{para } 20 \text{ bar} \leq C_{LSI} \leq 150 \text{ bar}) \quad [28]$$

Por último, la presión máxima P_{Se,R} teniendo en cuenta la presión de prueba en la botella (P_{prueba} = 250 bar) puede deducirse de las ecuaciones [12] y [13]:

$$P_{Se,R} = P_{prueba} (n_1/n_2) T_1 (100 - [\% \text{ H}_2]_{LSI}) / ((100 - [\% \text{ H}_2]_{Se,R}) (T_{2,ref} + b([\% \text{ H}_2]_{ref} - [\% \text{ H}_2]_{Se,R}))) \quad [12']$$

$$\text{con } [\% \text{ H}_2]_{Se,R} \geq C_{LSI} \quad [13']$$

P_{Se,R} frente a [% H₂] depende de LSI frente a la presión. P_{LSI} = f([\% H₂]) puede estimarse de manera similar a la relación [28]:

$$P_{LSI} \text{ (bar)} = C_{LSI} \text{ (bar)} \quad (\text{para } 20 \text{ bar} \leq P_{LSI} \leq 150 \text{ bar}) \quad [29]$$

La temperatura de referencia T_{2,ref} se calcula por EQUIL para [% H₂]_{ref} = 80% suponiendo la combustión adiabática a volumen constante.

Si [% H₂]_{Se,L} ≥ 79% molar, se puede escribir:

$$P_{Se,L} = C_{LSI} \quad \text{con } 76,5\% \text{ molar} \leq [\% \text{ H}_2]_{ref} \leq 79\% \text{ molar}$$

Las curvas C_{LII} y P_{Se,L} pueden actualizarse si la temperatura es mayor que la temperatura ambiente. Como se ha visto anteriormente, la hipótesis de una temperatura adiabática de llama constante en el límite de inflamabilidad puede utilizarse para predecir la variación límite con la temperatura inicial.

- Resultados para el método "preciso" aplicados a mezclas pobres:

Con este método de llenado, los dominios de inflamabilidad o de detonación se pueden traspasar durante la última adición de componente en la botella.

La preparación de la mezcla se realiza en tres etapas: en primer lugar hidrógeno, a continuación nitrógeno y oxígeno al final. El oxígeno se añade progresivamente en la mezcla H₂/N₂. La proporción O₂ a N₂ será por último igual a 0,21/0,79 (en aire seco y sin argón y sin otros gases minoritarios). Al final del llenado, la de concentración H₂ debe ser menor que la concentración máxima obtenida por el método seguro. Se puede utilizar el diagrama de presión máxima obtenido por el método seguro para comprobar si sería posible una detonación en la mezcla.

El límite inferior de detonación iniciado por un detonador en un tubo, es igual a 18,2% molar de H₂ a temperatura y presión ambiente por varias publicaciones. Aunque se ha observado una detonación a menor concentración de H₂ en condiciones especiales, el valor de 18% de H₂ puede seleccionarse como se muestra en la exposición anterior.

[H₂] debe ser inferior a [% H₂]_{Se,L} en la mezcla final a la presión P_{pr,L}. Se debe verificar:

$$100 P_{H_2} / P_{Pr,L} < [\% \text{ H}_2]_{Se,L}$$

Si 100 P_{H₂}/P_{Pr,L} = [% H₂]_{Se,L}, se puede deducir:

$$PH_2/P_{aire} = [\% \text{ H}_2]_{Se,L} / (100 - [\% \text{ H}_2]_{Se,L}) \text{ y}$$

$$PH_2/P_{N_2} = [\% \text{ H}_2]_{Se,L} / (0,79(100 - [\% \text{ H}_2]_{Se,L}))$$

Como $P_{H_2}/P_{Pr,L} \leq 0,04$, se obtiene $P_{H_2}/P_{aire} < 0,0417$ y $P_{H_2}/P_{N_2} < 0,0527$. La concentración de H_2 será inferior a 5,3% molar, mientras que la botella se llena con oxígeno. Si $[\% H_2]_{Pr}$ es inferior al 4%, la concentración será inferior al 5,3% H_2 en el intervalo de inflamabilidad de $H_2/O_2/N_2$. A partir de la relación [15], como $P_{C,J}/P_1$ es inferior a 15 para mezclas $H_2/aire$, se puede considerar que la presión inicial en el intervalo de detonación no debe exceder de 4 bares si la presión de prueba de la botella es del orden de 250 bar. Una detonación no puede ocurrir a una concentración inferior al 5,3% de H_2 , incluso si el límite inferior de detonación disminuye a medida que aumenta la presión debido al retardo de autoignición detrás de choque inicial calculado sobre la base del mecanismo cinético de detalle se vuelva demasiado largo cerca del límite.

Se pueden calcular las condiciones para que la mezcla no sea inflamable a medida que se añade O_2 progresivamente a la mezcla inicial de H_2 en N_2 . Las condiciones están dadas por las relaciones [23] y [24] que se convierten en:

$$P_{H_2}/P_{O_2} \geq X_{H_2/O_2} = [P_{H_2}/P_{O_2}]_{Se,R}$$

y

$$[\% H_2] \leq [\% H_2]_{Se,L} \text{ (en mezclas } H_2/N_2/O_2)$$

La relación $[P_{H_2}/P_{O_2}]_{Se,R}$ se determina a partir de la relación [12] para una presión $P_{Se,R} = P_1$. La concentración de combustible será:

$$[\% H_2] = 100 P_{H_2}/(P_{H_2} + P_{N_2} + P_{O_2}) = 100 P_F/P$$

La concentración de hidrógeno disminuye a medida que se añade O_2 . Para una presión de la mezcla, P_1 , tal como $[\% H_2] = [\% H_2]_{Se,L}$, se puede deducir la relación:

$$P_{H_2} = ([\% H_2]_{Se,L}/100) P_1$$

La presión parcial de oxígeno será $P_{O_2} = P_{H_2}/X$ y $P_{N_2} = P_1 - P_{H_2} - P_{O_2}$. La presión final de oxígeno será $P_{O_2, final} = \beta P_{inerte}$ donde β es el coeficiente de dilución de oxígeno por nitrógeno ($\beta = 1,266$ en aire seco). La presión final $P_{Pr,L}$ y la concentración de combustible $[\% H_2]_{Pr,L}$ dada por el método preciso para una mezcla pobre será:

$$P_{Pr,L} = P_{H_2} + P_{N_2} (1 + \beta) \quad [30]$$

y

$$[\% H_2]_{Pr,L} = 100 P_{H_2}/P_{Pr,L} \quad [31]$$

El procedimiento se repite para diferentes valores de P_1 . El procedimiento puede denominarse "método preciso y seguro" debido a que el intervalo de inflamabilidad no se traspasaría nunca si la mezcla fuera perfectamente homogénea durante el llenado de la botella.

- Resultados del método "preciso" aplicados a mezclas ricas:

La preparación de la mezcla se realiza en dos etapas: Introducción de aire, a continuación introducción de hidrógeno.

En este caso, el intervalo de la detonación puede traspasarse durante el llenado. Se han publicado datos experimentales recientes sobre detonabilidad de la mezcla $H_2/aire$ para presión inicial inferior a 2 bar (trabajo de Bozier *et al.*: Bozier O., Sorin R., Viroit F., Zitoun R., Desbordes D., "Detonability of binary H_2/CH_4 -Air mixtures", Proc.

de 3^a I.C.H.S., ID 188 (Sept. 2009)). Ellos han obtenido una detonación en la mezcla de 58% de H_2 en aire a la presión inicial de 1 bar y el límite de detonación varía poco hasta 2 bares. Este valor es comparable al encontrado por las publicaciones más antiguas (58,8% de H_2). La relación $P_{C,J}/P_1$ es de aproximadamente 12,5 en el límite. Suponiendo que la relación [15] es válida y que el LSD es 60% de H_2 , con $P_{prueba} = 250$ bar, se debe verificar:

$$P_{1,RL} = 250/(5 \times 12,5) = 4 \text{ bar}$$

La presión parcial máxima de aire en la botella puede deducirse fácilmente suponiendo que el límite de detonación es 60% de H_2 .

$$(P_{aire})_{LSD} = 4 \times 0,4 = 1,6 \text{ bar}$$

Las relaciones [16] y [17] se convierten en:

$$P_{Pr,R} = 160/(100 - [\% H_2]_{Pr,R}) \quad [16]$$

y

$$[\% H_2]_{Pr,R} \geq 77\% \text{ molar} \quad [17]$$

donde $P_{Pr,R}$ es la presión máxima en la botella para una concentración de H_2 igual a $[\% H_2]_{Pr,R}$. El subíndice Pr,R se refiere al método preciso para una mezcla rica. La presión parcial de oxígeno en la botella debe limitarse a menos de 0,336 bares.

El método de la presente invención por consiguiente se puede resumir de la manera siguiente:

- Se han desarrollado dos rutas de preparación de mezclas comprimidas de gas oxidante-combustible con el objetivo de evitar daños (importantes) durante el llenado. La primera ruta puede denominarse "método seguro" por

que el intervalo de inflamabilidad no se traspasa durante el llenado de la botella. La segunda ruta puede denominarse "método preciso" porque los componentes minoritarios se introducen en primer lugar en la botella, sin embargo, durante la adición del último componente, hay riesgo de explosión, deflagración simple o detonación, ya que se traspasa el intervalo de inflamabilidad. Se supuso que la ignición es siempre posible durante el llenado de la botella.

5
10 - Los diagramas de presión máxima de llenado para evitar accidentes pueden crearse en función de la concentración de combustible para mezclas pobres y mezclas ricas. Estos diagramas se obtienen a partir de los límites de inflamabilidad y los límites de detonación frente a la presión a temperatura ambiente. La presión máxima se calcula a partir de la temperatura adiabática de la llama a volumen constante y a partir de los parámetros deducidos de las teorías de detonación disponibles en la bibliografía.

15 - Ambos métodos se han aplicado a mezclas de hidrógeno-aire pobres y ricas a temperatura convencional (298°K). El dominio de inflamabilidad frente a la presión (hasta 150 bar) se determina a partir de datos antiguos y recientes hallados en la bibliografía. El método seguro tiene en cuenta la presión de prueba en la botella para evitar cualquier explosión. El método preciso se basa en la hipótesis de una posible detonación durante el llenado para mezclas ricas. Se añade un margen de seguridad para tener en cuenta el error en el límite de inflamabilidad frente a las curvas de presión. La mayoría de los datos publicados sobre los límites de inflamabilidad a alta presión son antiguos y no corresponden generalmente con la misma definición que en la actualidad. Nuevos experimentos precisos sobre límites de inflamabilidad a alta presión pueden permitir reducir los márgenes de seguridad y aumentar la presión máxima en la botella para una concentración dada de combustible en la mezcla.

20 - Si el límite de inflamabilidad no es bien conocido a alta presión, la mezcla puede prepararse a baja presión por el método preciso después comprimirse en condiciones en que la compresión sea lo suficientemente lenta como para evitar que la temperatura de autoignición se aproxime. Una ventaja de la técnica de compresión es que el método de la presión parcial que utiliza la ley de los gases perfectos se puede utilizar sin corrección con una buena precisión a baja presión. Sin embargo, una compresión demasiado rápida puede generar ondas de presión y la temperatura en la mezcla puede exceder localmente la temperatura de compresión reversible adiabática calculada por la ley de Poisson ($PV^\gamma = \text{constante}$). Este método puede presentar entonces riesgos y se recomienda llevar a cabo la compresión en varias etapas y enfriar la botella de manera eficiente entre las dos etapas.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación, en un sitio de producción, de una mezcla comprimida dada de gas oxidante y combustible o una mezcla gas oxidante y combustible inerte, que comprende uno o más gases oxidantes, que comprende uno o más gases combustibles, y que comprende opcionalmente uno o más gases inertes, caracterizándose la mezcla por un contenido en gas(es) oxidante(s) y un contenido en gas(es) combustible(s), siguiendo el método un orden de introducción de cada tipo de gas en un botella, y comprendiendo las siguientes etapas:

- Proporcionar los diagramas de presión máxima de llenado para evitar accidentes en función de la concentración de combustible para mezclas pobres y mezclas ricas de dichas mezclas de oxidante/combustible, obteniéndose estos diagramas a partir de los límites de inflamabilidad y de los límites de detonación frente a la presión a temperatura ambiente, calculándose la presión máxima a partir de la temperatura adiabática de la llama a volumen constante y a partir de los parámetros deducidos a partir de las teorías de detonación;

- preparar la mezcla según una de las dos rutas siguientes:

A/ Dicha primera ruta "segura", según las etapas siguientes:

i) Introducir en primer lugar dentro de un botella el componente mayoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,

j) introducir dentro de la botella el componente minoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada, consiguiéndose la adición del componente minoritario antes de llegar al límite de inflamabilidad teniendo en cuenta un margen de seguridad sobre la presión máxima en la botella que depende de la presión de prueba de la botella;

k) considerando que si dicha mezcla contiene uno o más gases inertes, la introducción de los gases inertes dentro de la botella se lleva a cabo entre las etapas i) y j).

B/ Dicha segunda ruta "precisa", según las siguientes etapas:

a) Introducir en primer lugar dentro de la botella el componente minoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,

b) introducir dentro de la botella el componente mayoritario entre los componentes oxidante y combustible en dicha mezcla dada,

c) considerando que si dicha mezcla contiene uno o más gases inertes, la introducción de los gases inertes dentro de la botella se lleva a cabo entre dichas etapas a) y b),

en donde durante el llenado la presión dentro de la botella se mantiene por debajo de un punto de consigna de presión máxima cuyo valor tiene en cuenta un margen de seguridad adicional para con el margen aplicado en dicha primera ruta "segura".

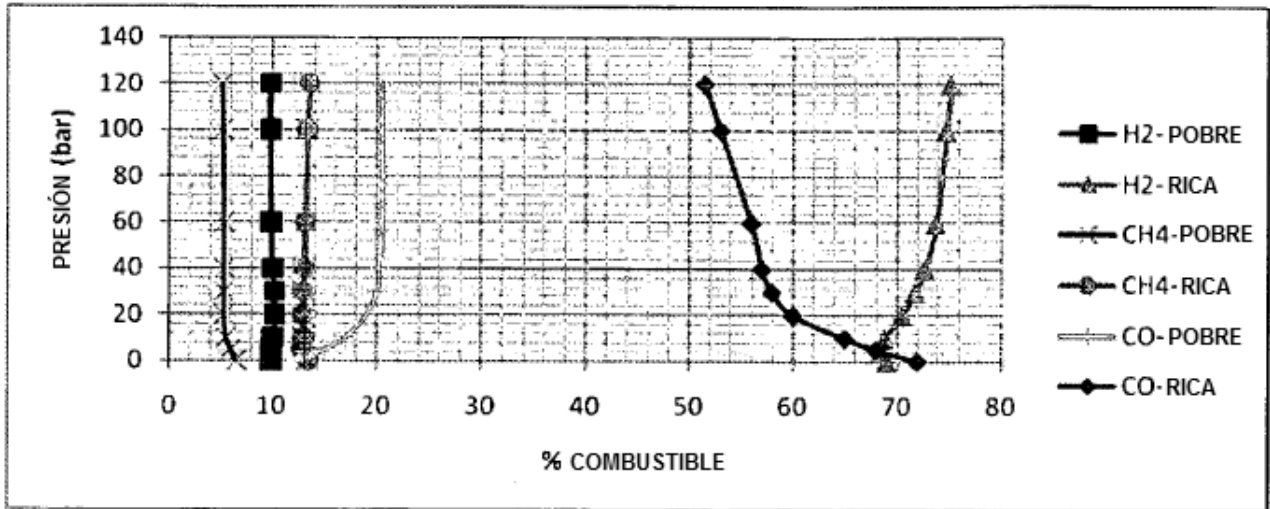


Figura 1

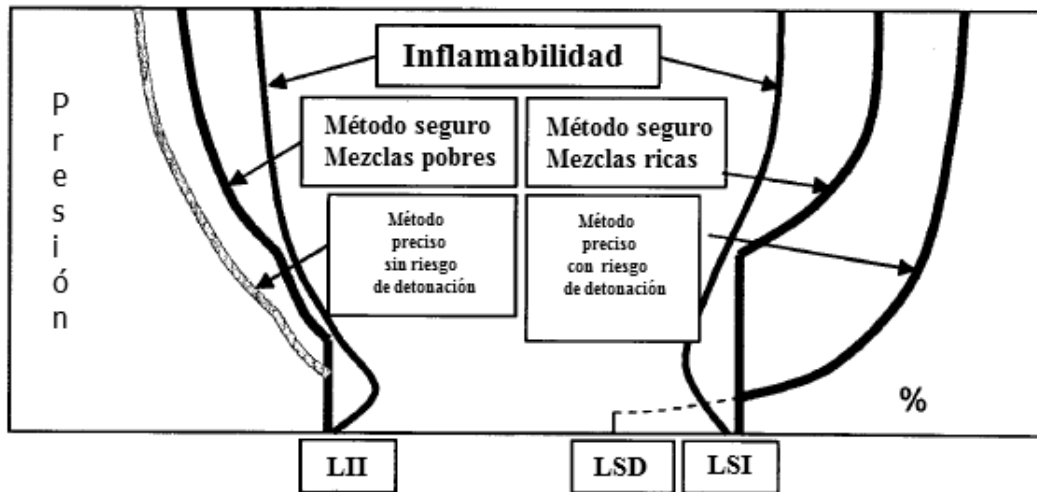


Figura 2

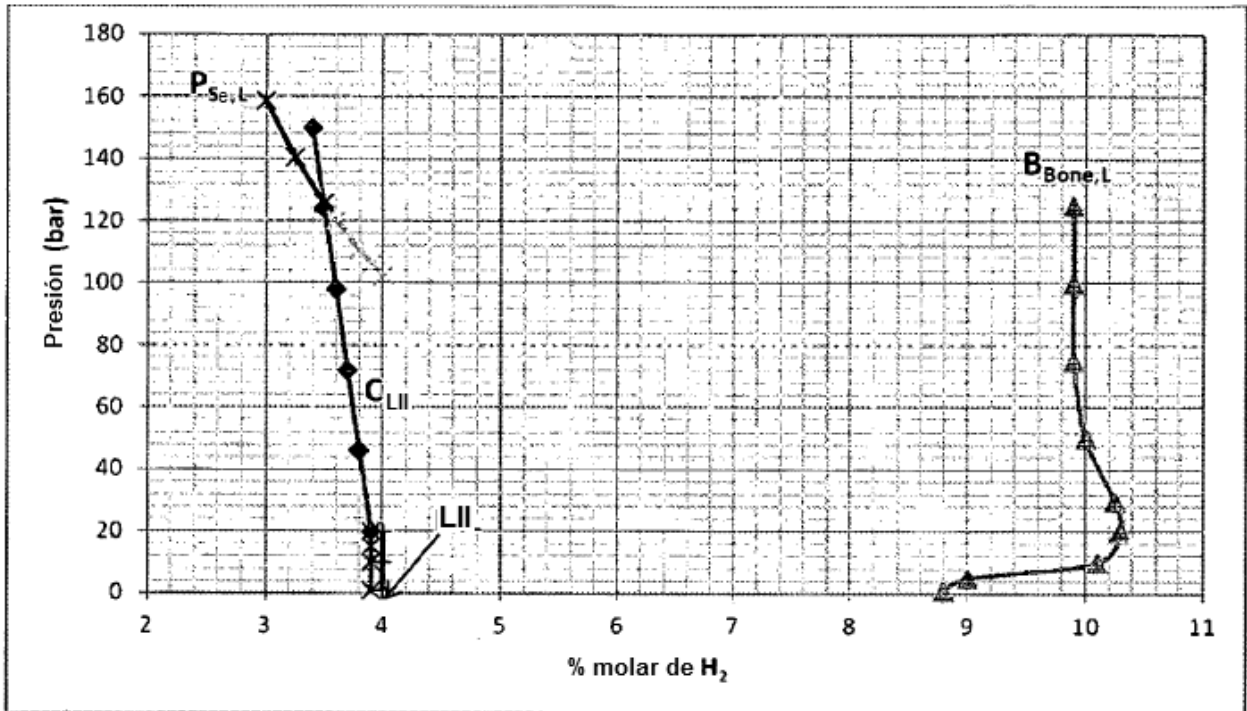


Figura 3