

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
1097 : 1994**

**COMBUSTIBLES.
DETERMINACIÓN DEL CALOR DE
COMBUSTIÓN POR MEDIO DE LA
BOMBA CALORIMÉTRICA.**

(1^{era.} REVISIÓN)



PRÓLOGO

La Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN), creada en 1958, es el organismo encargado de programar y coordinar las actividades de Normalización y Calidad en el país. Para llevar a cabo el trabajo de elaboración de normas, la COVENIN constituye Comités y Comisiones Técnicas de Normalización, donde participan las organizaciones gubernamentales y no gubernamentales relacionadas con un área específica.

La presente norma fue elaborada por el Comité Técnico de Normalización **CT4 PETRÓLEO, GAS Y SUS DERIVADOS, SC5 METODOS DE ENSAYO** y aprobada por la COVENIN en su reunión N° 128 de fecha **10-08-94**.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades. CORPOVEN, S.A., INTEVEP, S.A., MARAVEN, S.A., MINISTERIO DEL AMBIENTE Y LOS RECURSOS NATURALES RENOVABLES, MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS, PETRÓLEOS DE VENEZUELA, S.A., SIDERURGICA DEL ORINOCO, UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.

TRAMITE

COMITE TECNICO DE NORMALIZACION CT4:	PETROLEO, GAS Y SUS DERIVADOS
PRESIDENTE:	JESUS GONZALEZ ESCOBAR
SECRETARIA:	MARGARITA LAFRATTA
SUBCOMITE TECNICO SC5:	METODOS DE ENSAYO
COORDINADORA:	MARGARITA LAFRATTA.

PARTICIPANTES

ENTIDAD

REPRESENTANTES

CORPOVEN, S.A.

RAMIRO GONZALEZ
JIMY DELGADO
MIGUEL MANZANILLA

INTEVEP, S.A.

GUILLERMO RODRIGUEZ
REBECA FRAILE

LAGOVEN, S.A.

JOSE A. BOHORQUEZ
MARIA MERCEDES MARIÑAN

MARAVEN, S.A.

PEDRO MEJIAS

PETROLEOS DE VENEZUELA, S.A.

HERNANI MEINHARD

DISCUSION PUBLICA: FECHA: 12.11.93
 DURACIÓN: 30 DIAS

FECHA DE APROBACION POR EL SUBCOMITE: 25.02.94

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 06.07.94

FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN: 10.08.94

**NORMA VENEZOLANA
COMBUSTIBLES
DETERMINACIÓN DEL CALOR DE COMBUSTIÓN
POR MEDIO DE LA BOMBA CALORIMÉTRICA**

**COVENIN
1097:1994
(1^{ra} Revisión)**

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

- COVENIN 2444-87** Solución patrón para análisis químico. Métodos de preparación, normalización, envasado y conservación.
- COVENIN 1898-82** Especificaciones para termómetros.
- COVENIN 1676-82** Azufre en crudos y productos del petróleo. Método de la bomba.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

- 2.1** Esta Norma Venezolana establece el método para la determinación del calor de combustión de combustibles líquidos de hidrocarburos, variando en volatilidad desde los destilados livianos a los combustibles residuales.
- 2.2** Bajo condiciones normales, esta norma es aplicable a combustibles tales como gasolinas, kerosene, fuel oil N° 1 y 2, combustible diesel automotor y gasóleo industrial.
- 2.3** El calor de combustión es una medida de la energía que puede tener un combustible. Un conocimiento de este valor es esencial cuando se considera la eficiencia térmica del equipo o se produce potencia o calor.
- 2.4** El calor de combustión, determinado por este método de prueba, se designa como uno de los requerimientos químicos y físicos de combustibles de turbina comercial y militar y de gasolinas de aviación.
- 2.5** El calor de combustión por unidad de masa es una propiedad crítica para los combustibles que se van a usar en aeronaves de peso limitado tales como aviones e hidroplanos. El intervalo entre reabastecimientos de combustibles de dichas aeronaves es una función directa del calor de combustión y la densidad del combustible.

3 DEFINICIONES

- 3.1 CALOR DE COMBUSTIÓN BRUTO (Qg).** Se expresa en megajoules por kilogramo (MJ/kg.) El calor de combustión bruto a volumen constante de un combustible sólido o líquido, que contenga sólo los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, es la cantidad de calor liberada cuando una unidad de masa del combustible se quema en oxígeno en un recipiente cerrado de volumen constante, siendo los productos de combustión dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre y agua líquida, con la temperatura inicial de combustible y el oxígeno y la temperatura final de los productos a 25°C.
- 3.2 CALOR DE COMBUSTION NETO (Qn).** Se expresa como megajoules por kilogramo. (MJ/kg). El calor de combustión neto a presión constante de un combustible sólido o líquido que contenga sólo los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, es la cantidad de calor liberada cuando una unidad de masa del combustible se quema en oxígeno a una presión constante de 0,101 Mpa (1 atm), siendo los productos de combustión dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre y agua, todos en estado gaseoso, con la temperatura inicial del combustible y el oxígeno y la temperatura final de los productos de combustión a 25°C.
- 3.3** El calor de combustión neto (Qn) está relacionado con el calor de combustión bruto (Qg) por la ecuación siguiente:

$$Q_n (25^{\circ}\text{C}) = Q_g (25^{\circ}\text{C}) - 0,2122 H$$

3 DEFINICIONES

3.1 CALOR DE COMBUSTION BRUTO (Q_g). Se expresa en megajoules por kilogramo (MJ/kg). El calor de combustión bruto a volumen constante de un combustible sólido o líquido, que contenga sólo los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, es la cantidad de calor liberada cuando una unidad de masa del combustible se quema en oxígeno en un recipiente cerrado de volumen constante, siendo los productos de combustión dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre y agua líquida, con la temperatura inicial del combustible y el oxígeno y la temperatura final de los productos a 25°C.

3.2 CALOR DE COMBUSTION NETO (Q_n). Se expresa como megajoules por kilogramo. (MJ/kg). El calor de combustión neto a presión constante de un combustible sólido o líquido que contenga sólo los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, es la cantidad de calor liberada cuando una unidad de masa del combustible se quema en oxígeno a una presión constante de 0,101 MPa (1 atm), siendo los productos de combustión dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre y agua, todos en estado gaseoso, con la temperatura inicial del combustible y el oxígeno y la temperatura final de los productos de combustión a 25°C.

3.3 El calor de combustión neto (Q_n) está relacionado con el calor de combustión bruto (Q_g) por la ecuación siguiente:

$$Q_n (25^\circ\text{C}) = Q_g (25^\circ\text{C}) - 0,2122 H$$

donde:

$Q_n (25^\circ\text{C})$ = Calor de combustión neto a presión constante, MJ/kg.

$Q_g (25^\circ\text{C})$ = Calor de combustión bruto a volumen constante, MJ/kg.

H = porcentaje en masa de hidrógeno en la muestra.

3.4 Para convertir a otras unidades se pueden usar las siguientes relaciones (el factor de conversión es exacto):

1 cal (Tabla internacional de calorías) = 4,1868 J

1 BTU (Unidad Térmica Británica) = 1055,06 J

1 cal / g (Tabla internacional de calorías) = 0,0041868 MJ/kg

$$1 \text{ BTU / lb} = 0,002326 \text{ MJ/kg}$$

3.5 EQUIVALENTE DE ENERGIA. (Capacidad calorífica efectiva o equivalente del agua). El equivalente de energía del calorímetro es la energía requerida para aumentar 1°C expresado como MJ/°C.

3.5.1 La unidad de energía usada en este método de prueba es el joule con el calor de combustión indicado en megajoules por kilogramo (MJ/kg) (véase nota 1).

$$1 \text{ MJ/kg} = 1000 \text{ J/g}$$

NOTA 1 En las unidades estandar internacionales, la unidad de calor de combustión tiene la dimensión J/kg, pero para fines prácticos el uso de un múltiplo es más conveniente. Los MJ/kg se usan normalmente para la representación de calores de combustión de productos del petróleo.

4 RESUMEN DEL METODO

El calor de combustión se determina en este método, quemando una cantidad pesada de la muestra en un calorímetro de bomba de oxígeno bajo condiciones controladas. El calor de combustión se calcula a partir de observaciones de temperatura antes, durante y después de la combustión, dando un margen apropiado para las correcciones termoquímicas y de transferencia de calor. Se pueden usar camisas isotérmicas o adiabáticas.

5 EQUIPOS

5.1 BOMBA DE OXIGENO. La bomba de oxígeno debe tener un volumen interno de 350 mL ± 50 mL. Todas sus partes deben estar hechas de materiales que no sean afectados por el proceso de combustión o sus productos, de manera que se pueda aplicar una cantidad medible de calor o de alteración de productos finales. Si la bomba está revestida con platino u oro, todas las aberturas deberán estar selladas para impedir que los productos de la combustión lleguen al metal base. La bomba debe estar diseñada de modo tal que todos los productos líquidos de la combustión puedan quedar completamente recubiertos al lavar las superficies internas. La bomba debe poder soportar una prueba de presión hidrostática a una presión de manómetro de 20 MPa (3000 psi) a temperatura ambiente, sin someter ninguna de sus partes a esfuerzos que excedan sus límites elásticos.

5.2 CALORIMETRO. El recipiente del calorímetro (véase nota 2) debe estar hecho de metal (preferiblemente cobre o latón) con un recubrimiento resistente a la formación de manchas y las superficies externas deben estar bien pulidas. Su tamaño debe ser tal que la bomba quede totalmente sumergida en agua cuando el calorímetro se monte. Debe tener un dispositivo para agitar bien el agua a una velocidad uniforme, pero con un mínimo suministro de calor. El agitado continuo durante 10 min no debe aumentar la temperatura del calorímetro más de $0,01^{\circ}\text{C}$ comenzando con temperaturas idénticas de calorímetro, ambiente y cubierta. La parte sumergida del agitador debe estar conectada con el exterior con un material de baja conductividad de calor.

NOTA 2. El término "calorímetro", tal y como se usa en este método, designa la bomba, el recipiente con el agitador y el agua en la cual se sumerge la bomba.

5.3 CUBIERTA. El calorímetro debe estar totalmente recubierto por una camisa de agua y debe estar soportado de modo tal que sus lados, parte superior e inferior estén a aproximadamente 10 mm de la pared de la camisa o cubierta. La cubierta se debe colocar de modo tal que permanezca a temperatura constante, o con dispositivos para regular rápidamente la temperatura de la cubierta para que sea igual a la del calorímetro para operación adiabática. Debe estar construido de tal forma, que el agua que se evapora de la cubierta no se condense en el calorímetro.

5.3.1 Una camisa de agua de temperatura constante puede sustituir a la camisa de doble pared con un espacio de aislamiento de aire muerto si el calorímetro se opera a una temperatura ambiente constante de $(\pm 1^{\circ}\text{C})$. Para todos los experimentos se deben mantener las mismas condiciones ambiente, incluyendo la normalización.

5.4 TERMOMETROS. Las temperaturas en el calorímetro y la camisa se deben medir con los siguientes termómetros, o combinaciones de ellos:

5.4.1 Termómetro de vidrio con mercurio y vástago grabado para bomba calorimétrica. con intervalos de temperatura de 66°F a 95°F ó 19°C a 35°C , $18,9^{\circ}\text{C}$ a $25,1^{\circ}\text{C}$, ó $23,9^{\circ}\text{C}$ a $30,1^{\circ}\text{C}$, como está especificado, o conforme a los requerimientos de los Termómetros 56F, 56C, 116C ó 117C, respectivamente, como se indica en la Norma Venezolana 1898. Cada uno de estos termómetros deberá haber sido probado en cuanto a precisión a intervalos no mayores de $2,5^{\circ}\text{F}$ ó $2,0^{\circ}\text{C}$ en toda la escala graduada. Las correcciones se deben indicar con aproximación a $0,005^{\circ}\text{F}$ ó $0,002^{\circ}\text{C}$, respectivamente, para cada punto de prueba.

5.4.2 Termómetro diferencial. Con intervalos de 6°C con lectura ascendente como se especifica en los requerimientos del termómetro 115C de la Norma Venezolana COVENIN 1898. Cada uno de estos termómetros debe tener una precisión probada a intervalos no

mayores de 1°C en toda la escala graduada y las correcciones se deben indicar a 0,001°C para cada punto de prueba.

5.4.3 Termómetro de resistencia al platino tipo calorimétrico. 25Ω.

5.5 ACCESORIOS DE TERMOMETROS. Se necesita una lupa para leer los termómetros de vidrio con mercurio y con una décima de la división menor de escala. La lupa debe tener un lente y un mango que no introduzcan error debido a paralelaje.

5.5.1 Se necesitan un puente Wheatstone y un galvanómetro capaz de medir una resistencia de 0,0001Ω para usar con los termómetros de resistencia.

NOTA 3. Las temperaturas se pueden medir en grados Celsius. También pueden ser registradas en grados Fahrenheit ó en Ohmios u otras unidades cuando se usan termómetros eléctricos. Se deben usar las mismas unidades en todos los cálculos, inclusive en la normalización.

5.6 CRONOMETRO. Se necesita un reloj u otro dispositivo que pueda medir el tiempo con precisión de 1 s para usar con el calorímetro de camisa isotérmica.

NOTA 4. Para los cálculos se expresa en minutos y en fracciones decimales de ellos. Pueden realizarse mediciones en minutos y en segundos.

5.7 SOPORTE DE MUESTRA. Las muestras no volátiles se deben quemar en un crisol abierto de platino (preferiblemente), cuarzo o una aleación metálica aceptable. Los crisoles de aleación metálica son aceptables si después de algunas quemas preliminares el peso no cambia significativamente entre las pruebas.

5.8 ALAMBRE DE IGNICION. Se usa un trozo de 100 mm de alambre de hierro No. 34 B&S o alambre de resistencia Chromel C. Se pueden usar trozos más cortos si se emplea la misma longitud en todas las pruebas, incluyendo pruebas de normalización. Se puede usar alambre de platino si la energía de ignición es pequeña y reproducible.

5.9 CIRCUITO DE IGNICION. Para la ignición se necesita una corriente alterna o continua de 6V a 16V con un amperímetro o luz piloto en el circuito para indicar cuando está fluyendo la corriente. Se puede usar un transformador reductor de 115V y 50/60 Hz conectado a un circuito de iluminación de baterías.

NOTA 5. Precaución. El interruptor del circuito de ignición debe ser de tipo de contacto momentáneo, normalmente abierto, excepto cuando el operador lo mantiene cerrado.

5.10 DISPOSITIVO PURIFICADOR DE OXIGENO. Generalmente se puede utilizar oxígeno comercial producido a partir de aire líquido sin purificación. El oxígeno preparado con electrólisis no se debe usar sin purificación, ya que puede contener suficiente hidrógeno como para afectar los resultados en 1% ó más. Las impurezas combustibles se pueden eliminar del oxígeno pasándolo por óxido de cobre (CuO) a 500 °C.

6 REACTIVOS Y MATERIALES

6.1 PATRON DE ACIDO BENZOICO (C_6H_5COOH). El polvo de ácido benzoico se debe comprimir en una tableta antes de pesarlo.

6.2 INDICADOR ANARANJADO DE METILO O ROJO DE METILO.

6.3 HIDROXIDO DE SODIO (NaOH). (véase nota 6).

6.4 FTALATO ACIDO DE POTASIO ($KHC_8H_4O_4$).

6.5 CARBONATO DE SODIO (Na_2CO_3).

6.6 ISOOCCTANO (2,2,4 trimetilpentano). (véase nota 7).

NOTA 6. El hidróxido de sodio es corrosivo, puede ocasionar quemaduras graves o ceguera. El desprendimiento de calor produce una reacción violenta o erupción al mezclarse muy rápidamente con agua. Para mayores detalles véase anexo A2.1.

NOTA 7. El isooctano es extremadamente inflamable. Nocivo si se inhala. Los vapores pueden ocasionar inflamación instantánea. Para mayores detalles véase el anexo A2.3.

6.7. ACEITE MINERAL.

6.8 OXIGENO. Se puede usar oxígeno comercial obtenido a partir de aire líquido sin mayor purificación. Si se necesita purificación véase el punto 5.10.

NOTA 8. Advertencia. El oxígeno acelera rápidamente la combustión. Para mayores detalles véase el anexo A2.2.

6.9 SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO (0,0866 N). Se disuelven 3,5 g de hidróxido de sodio en agua y se diluyen a 1L. Se normaliza con ftalato ácido de potasio y se regula a 0,0866 N como se indica en la Norma Venezolana COVENIN 2444.

6.10 SOLUCION DE CARBONATO DE SODIO (0,0725 N). Se disuelven 3,84 g de carbonato de sodio en agua y se diluyen a 1L. Se normaliza con ftalato ácido de potasio y se regula a 0,0725 N como se indica en la Norma Venezolana COVENIN 2444.

6.11 CAPSULAS DE GELATINA.

6.12 CINTA SENSIBLE A LA PRESION. Cinta de celofán de 38 mm de ancho, libre de cloro y azufre.

7 PRECAUCIONES

El lugar en el cual opera el calorímetro debe estar libre de corrientes de aire y no debe estar sometido a cambios repentinos de temperatura. Los rayos directos del sol no deben incidir sobre las cubiertas o los termómetros. Se debe contar con instalaciones de adecuada iluminación, calefacción, y ventilación. Se recomienda disponer de sistemas que controlen la temperatura y la humedad relativa.

8 PROCEDIMIENTO

8.1 NORMALIZACION

8.1.1 Se determina el equivalente de energía del calorímetro como el promedio de no menos de seis pruebas usando ácido benzoico. Estas pruebas se deben espaciar a lo largo de un período no menor de tres días. No se deben usar menos de 0,9 g ni más de 1,1 g de ácido benzoico. Se hace cada determinación de acuerdo con el procedimiento descrito en el punto 8.4 y se calcula el aumento de temperatura corregido, T, como se describe en 9.1 ó 9.2. Se determinan las correcciones de ácido nítrico (HNO_3) y alambre de combustión como se describe en 9.3 y se sustituye en la siguiente ecuación:

$$W = (Q \times P + e_1 + e_2) / T \quad (1)$$

donde:

W = equivalente de energía del calorímetro, MJ/°C

Q = calor de combustión del ácido benzoico calculado a partir del valor certificado, MJ/g

P = peso de la muestra de ácido benzoico, g

T = aumento de temperatura corregido, calculado según 9.1 ó 9.2, °C.

e₁ = corrección del calor de formación de ácido nítrico, MJ.

e₂ = corrección del calor de combustión del alambre de combustión, MJ.

8.1.2 Las pruebas de normalización se deben repetir después de cambiar cualquier parte del calorímetro y ocasionalmente como una verificación tanto del calorímetro como de la técnica de operación.

8.2 VERIFICACION DEL CALORIMETRO PARA USARLO CON COMBUSTIBLES VOLATILES.

Se usa isooctano para determinar si los resultados obtenidos concuerdan con el valor certificado (47,788 MJ/kg, peso en aire), dentro de la repetibilidad del método de prueba. Si los resultados no están dentro de este intervalo, es posible que se haya cambiado el método de manejo de la muestra (véase punto 5.7). Si esto no es posible, o no corrige el error, se hace una serie de pruebas usando isooctano para establecer el equivalente de energía a usar con combustibles volátiles.

8.3 CALOR DE COMBUSTION DE CINTA SENSIBLE A LA PRESION O GELATINA / ACEITE MINERAL.

Se determina el calor de combustión de la cinta sensible a la presión o de 0,5 g de cápsula de gelatina/aceite mineral de acuerdo con el punto 8.4 usando aproximadamente 1,2 g de cinta ó 0,5 g de cápsula de gelatina/aceite mineral y omitiendo la muestra. Se hacen por lo menos tres determinaciones y el calor de combustión se calcula de la manera siguiente:

$$Q_{pst} = (\Delta T \times W - e_1) / 1000 P \quad (2)$$

donde:

Q_{pst} = calor de combustión de la cinta sensible a la presión o el aceite mineral, MJ/kg.

ΔT = aumento de temperatura corregida, calculado de acuerdo con 9.1 ó 9.2.

W = energía equivalente del calorímetro, MJ/°C

e₁ = corrección del calor de formación de HNO₃, MJ.

P = peso de la cinta sensible a la presión o cápsula de gelatina/aceite mineral, g.

Se promedian las determinaciones, y se vuelve a determinar el calor de combustión de la cinta o la cápsula de gelatina/aceite mineral cuando un rollo nuevo de cinta o lote de cápsulas se comienza a utilizar.

8.4 TECNICA DE ENSAYO.

8.4.1 Peso de la muestra. Se controla el peso de la muestra (incluyendo cualquier combustible auxiliar), de manera que el aumento de temperatura producido por su combustión sea igual a la de 0,9 g a 1,1 g de ácido benzoico (véase nota 9). Se pesa la muestra con aproximación a 0,1 mg.

NOTA 9. Si el calor de combustión aproximado de la muestra es conocido, el peso requerido se puede estimar de la manera siguiente:

$$P = 26,454/Q_M \quad (3)$$

donde:

P = peso de la muestra, g.

Q_M = Calor de combustión aproximado de la muestra, MJ/kg.

NOTA 10. Algunos combustibles pueden contener agua y partículas (cenizas) que degradarán los valores calorímetros. Si se requiere el calor de combustión en un combustible limpio, se debe filtrar la muestra para eliminar el agua libre y la ceniza insoluble antes de hacer la prueba.

8.4.1.1 En el caso de fluidos de alta volatilidad, se reduce la pérdida usando cinta o cápsula de gelatina/aceite mineral.

8.4.2 Cinta. Se coloca un trozo de cinta sensible a la presión a través de la parte superior de la copa, se recorta alrededor del borde con una hojilla de afeitar y se sella herméticamente. Se coloca una tira de cinta de 3 mm por 12 mm con un doblez en el medio y sellada en un extremo en el centro del disco de la cinta para dar una disposición de aleta. Se pesan la copa y la cinta. Se retira de la balanza con pinzas. Se llena una jeringa hipodérmica con la muestra. El volumen de muestra se puede estimar de la manera siguiente:

$$V = (W \times 0,00032) / (Q_M \times D)$$

donde:

V = volumen de muestra a ser usado, mL.

W = energía equivalente del calorímetro, J/°C.

Q_M = calor de combustión aproximado de la muestra, MJ/kg.

D = densidad de la muestra, kg/m³.

8.4.2.1 Se introduce la muestra en la copa insertando la punta de la aguja a través del disco de la cinta en un punto tal que la aleta de la cinta cubra la punción al sacar la aguja. Se sella la aleta presionando ligeramente con una espátula de metal. Se vuelven a pesar la copa con la cinta y la muestra. Durante la operación de pesada y llenado se debe tener cuidado de no tocar la copa o la cinta con los dedos. Se coloca la copa en el electrodo curvo y se arregla el alambre del fusible de manera que la parte central del bucle presione el centro del disco de cinta.

8.4.3 Gelatina/aceite mineral. Se pesan la copa y la cápsula de gelatina. La cápsula se debe manipular sólo con pinzas. Se agrega la muestra a la cápsula. Se vuelve a pesar la copa con la cápsula y la muestra. Si se espera que haya una mala combustión con la cápsula, se agregan varias gotas de aceite mineral a la cápsula y se vuelve a pesar la copa y su contenido. Se coloca la copa en el electrodo curvo y se arregla el alambre del fusible de manera que la porción central del bucle esté en contacto con la cápsula y el aceite.

8.4.4 Agua en la bomba. Se agrega 1,0 mL de agua a la bomba por medio de una pipeta.

8.4.5 Oxígeno. Teniendo la muestra y el fusible en su lugar, se carga lentamente la bomba con oxígeno a 3,0 MPa (30 atm), de presión de temperatura ambiente (véase nota 12). No se debe purgar la bomba para eliminar el aire retenido.

NOTA 11. Advertencia. Hay que tener cuidado de no sobrecargar la bomba. Si por accidente el oxígeno introducido en la bomba excediera 4,0 MPa, no se debe proceder con la combustión. Se puede producir una explosión con una posible ruptura violenta de la bomba. Se remueve la conexión de llenado y se hace el vacío de la bomba de la manera normal. Se descarta la muestra, a no ser que no haya perdido peso, como se observará al volverla a pesar.

NOTA 12. Las presiones iniciales mayores o menores de oxígeno se pueden usar dentro del intervalo de 2,5 MPa a 3,5 MPa, siempre que se use la misma presión para todas las pruebas, incluyendo la normalización.

8.4.6. Agua del calorímetro. Se regula la temperatura del agua del calorímetro antes de pesar, procediendo de la manera siguiente:

Método de camisa isotérmica

1,6 °C a 2,0 °C.
por debajo de la temperatura
de la camisa.

Método de la camisa adiabática
(véase punto 8.4.8)

1,0°C a 1,4°C
por debajo de la temperatura
ambiente.

Este ajuste inicial asegurará una temperatura final ligeramente superior a la de la camisa para calorímetros que tengan un equivalente de energía de aproximadamente 10,2 kJ/°C. Algunos analistas prefieren una temperatura inicial menor a fin de que la temperatura final esté ligeramente por debajo de la temperatura de la camisa. Este procedimiento es aceptable siempre que se use en todas las pruebas, incluyendo la normalización.

8.4.6.1 Para cada prueba se usa la misma cantidad ($\pm 0,5$ g) de agua destilada desionizada en el recipiente del calorímetro. La cantidad de agua (2000 g es usual) se puede determinar mejor pasando el recipiente del calorímetro y el agua juntos en una balanza. El agua se puede medir volumétricamente si se mide siempre a la misma temperatura.

8.4.7. Observaciones. Método de la camisa isotérmica. Se monta el calorímetro en la camisa y se activa el agitador. Se dejan transcurrir 5 min para alcanzar el equilibrio, luego se anotan las temperaturas del calorímetro (véase nota 13) a intervalos de 1 min durante 5 min. Se quema la carga al comenzar el sexto minuto y se anotan el tiempo y la temperatura, (T_a). A esta temperatura se le suma el 60% del aumento esperado de temperatura y se anota la hora a la cual se alcanza el punto de 60% (véase nota 14). Después del período de aumento rápido (de 4 min a 5 min), se anotan las temperaturas a intervalos de 1 min exactos hasta que la diferencia entre lecturas sucesivas haya permanecido constante durante 5 min.

NOTA 13. Se usa un amplificador para estimar todas las lecturas (excepto aquéllas durante el período de aumento rápido) con aproximación a 0,002°C cuando se usa el termómetro calorímetro de bomba 56C. (véase la Norma Venezolana COVENIN 1898). Las lecturas del termómetro diferencial se estiman con aproximación a 0,001°C y las lecturas del termómetro 25W con aproximación a 0,0001W. Se golpean suavemente los

termómetros de mercurio con un lápiz justo antes de tomar la lectura para evitar errores ocasionados por la adherencia del mercurio a las paredes del capilar.

NOTA 14. Cuando se desconoce el aumento esperado aproximado, el tiempo en el cual la temperatura alcanza 60% del total se puede determinar anotando las temperaturas a: 45 s, 60 s, 75 s, 90 s, y 105 s después de quemar e interpolar.

8.4.8 Observaciones. Método de camisa adiabática. (véase nota 15). Se monta el calorímetro en la camisa y se activa el agitador. Se regula la temperatura de la camisa para que sea igual o ligeramente menor a la del calorímetro y se opera durante 5 min para alcanzar equilibrio. Se regula la temperatura de la camisa para que concuerde con el calorímetro dentro de $\pm 0,01^\circ$ y se mantiene durante 3 min. Se anota la temperatura inicial (véase nota 9), y se quema la carga. Se regula la temperatura de la camisa para que concuerde con la del calorímetro durante el período de aumento, manteniendo ambas temperaturas lo más igual posible durante el aumento rápido y regulado dentro de $\pm 0,01^\circ\text{C}$ cuando se acerca la temperatura final de equilibrio. Se toman las temperaturas a intervalos de 1 min hasta que se observe la misma temperatura en tres lecturas sucesivas. Esto se anota como temperatura final. Los intervalos de tiempo no se anotan ya que no son de importancia crítica en el método adiabático.

NOTA 15. Estas instrucciones suplantán las instrucciones dadas en 8.4.7 cuando se usan camisas equipadas para control adiabático de temperatura.

8.4.9 Análisis del contenido de la bomba. Se saca la bomba y se purga la presión a un flujo uniforme de manera que la operación no requiera menos de 1 min. Se examina el interior de la bomba para determinar si hay combustión incompleta. Si se encuentran depósitos de hollín o muestra no quemada, se descarta la muestra.

8.4.9.1 Se lava el interior de la bomba, incluyendo los electrodos y el soporte de muestra con un chorro fino de agua y cuantitativamente se recogen los líquidos de lavado en un vaso de precipitados. Se usa un mínimo de agua, preferiblemente menos de 350 mL. Los líquidos de lavado se valoran con solución alcalina normalizada usando como indicador anaranjado de metilo o rojo de metilo.

8.4.9.2 Se sacan y se miden las piezas combinadas del alambre no quemado y se resta de la longitud original. La diferencia se anota como "alambre consumido".

8.4.9.3 Se determina el contenido de azufre de la muestra si excede 0,1%. Para la determinación se analizan los líquidos de lavado de la bomba después de la valoración con ácido, usando el procedimiento descrito en la Norma Venezolana COVENIN 1676 u otro método apropiado para determinar el contenido de azufre.

9 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

El calor de combustión neto, expresado en MJ/kg, se calcula de la manera siguiente:

9.1. AUMENTO DE TEMPERATURA EN EL CALORIMETRO DE CAMISA ISOTERMICA. Usando los datos obtenidos como se indica en el punto 8.4.7, se calcula el aumento de temperatura, T , en un calorímetro de camisa isotérmica:

$$T = T_c - T_a - r_1 (t_b - t_a) - r_2 (t_c - t_b)$$

donde:

T = aumento de temperatura corregido

t_a = tiempo de quemado

t_b = tiempo (con aproximación a 0,1 min) en que el aumento de temperatura llega al 60% del total

t_c = tiempo al principio del período en el cual la tasa de cambio de temperatura con el tiempo ha llegado a ser constante (después de la combustión).

T_a = temperatura en el momento de la combustión, corregida por error de termómetro (véase el punto 9.1.1)

T_c = temperatura al tiempo c , corregida por error del termómetro (véase el punto 9.1.1).

r_1 = tasa (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura se elevaba durante el período de 5 min antes de la combustión.

r_2 = tasa (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura se elevaba durante el período de 5 min después del tiempo c . Si la temperatura está bajando, r_2 es negativo y la cantidad $-r_2 (t_c - t_b)$ es positiva.

9.1.1. Todos los termómetros de vidrio con mercurio deben corregirse por error de escala usando los datos del certificado del termómetro indicados en los puntos 5.4.1 ó 5.4.2. Los termómetros diferenciales también requieren una corrección de ajuste y una corrección del vástago emergente (véase anexo A1 el punto A1.1.2). Los termómetros 56F y 56C de vástago sólido no requieren correcciones del vástago emergente si todas las pruebas, incluyendo la normalización, se hacen dentro del mismo intervalo de 5,5°C. Si las temperaturas de operación exceden este límite, se debe aplicar una corrección diferencial

de vástago emergente (véase anexo A1 del punto A1.1.1) para corregir el alza de la temperatura, T , en todas las pruebas, incluyendo la normalización.

9.2 AUMENTO DE TEMPERATURA EN CALORIMETRO DE CAMISA ADIABATICA.

Usando los datos obtenidos en 8.4.8 se calcula el aumento de temperatura, T , en el calorímetro de cubierta adiabática de la manera siguiente:

$$T = T_f - T_a$$

donde:

T = aumento de temperatura corregido.

T_a = temperatura cuando se prendió la carga, corregida por error de termómetro (véase punto 9.1.1).

T_f = temperatura final de equilibrio, corregida por el error de termómetro (véase punto 9.1.1).

9.3 CORRECCIONES TERMOQUIMICAS

Véase anexo A1. Para cada prueba se calcula lo siguiente:

e_1 = corrección por el calor de formación de ácido nítrico (HNO_3), MJ
 = cm^3 de solución de hidróxido de sodio (0,0866N) usada en la valoración
 x $5/10^6$

e_2 = corrección por calor de formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4), MJ
 = $58,6 \times$ porcentaje de azufre en la muestra x masa de la muestra / 10^6 .

e_3 = corrección por el calor de combustión de alambre quemado, MJ
 = $1,13 \times$ milímetros de alambre de hierro consumidos / 10^6
 = $0,96 \times$ milímetros de alambre Chromel C consumidos / 10^6 .

e_4 = corrección por calor de combustión de cinta sensible a la presión o cápsula de gelatina/aceite mineral, MJ
 = peso de cinta o cápsula, g x calor de combustión de cinta o cápsula/aceite,
 MJ/kg / 10^6

9.4 CALOR DE COMBUSTION BRUTO. El calor bruto de la combustión se calcula sustituyendo la siguiente ecuación:

$$Q_g = (T W - e_1 - e_2 - e_3 - e_4)/1000 P$$

donde:

Q_g = calor de combustión bruto a volumen constante expresado como MJ/kg (véase el punto 8.4.6)

T = aumento de temperatura corregido como se calculó en 9.1 ó 9.2, °C.

W = equivalente de energía del calorímetro, MJ/°C (véase punto 8)

e_1, e_2, e_3, e_4 = correcciones indicadas en 9.3

P = peso de la muestra, g.

NOTA 16. El calor de combustión bruto a presión constante se puede calcular de la manera siguiente:

$$Q_{gp} = Q_g + 0,006145 H$$

donde:

Q_{gp} = calor de combustión bruto a presión constante, MJ/kg

H = contenido de hidrógeno en la muestra, % en peso.

9.5 CALOR DE COMBUSTION NETO:

9.5.1 Si el porcentaje de hidrógeno, H , en la muestra se conoce, el calor de combustión neto se puede calcular de la manera siguiente:

$$Q_n = Q_g - 0,2122 H \quad (7)$$

donde:

Q_n = calor de combustión neto a presión constante, MJ/kg.

Q_g = calor de combustión bruto a volumen constante, MJ/kg.

H = contenido de hidrógeno en la muestra, % en peso.

9.5.2 Si el porcentaje de hidrógeno en las muestras de gasolina de aviación y combustibles de turbina es desconocido, el calor de combustión neto se puede calcular de la manera siguiente:

$$Q_n = 10.025 + (0,7195) Q_g \quad (8)$$

donde:

Q_n = calor de combustión neto a presión constante, MJ/kg.

Q_g = calor de combustión bruto a volumen constante, MJ/kg.

10. INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

10.1 Fecha de realización del ensayo.

10.2 Nombre del analista.

10.3 Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 1097.

10.4 Identificación de la muestra.

10.5 Resultados parciales y/o finales.

10.6 El calor de combustión neto se debe indicar con aproximación de 0,005 MJ/kg.

NOTA 17. Para los aceites combustibles se indica generalmente el calor de combustión bruto en lugar del calor de combustión neto.

10.7 Para obtener el calor de combustión bruto o el calor de combustión neto en cal/g o BTU/lb, se divide entre el factor apropiado y se indica con aproximación a 0,5 cal/g o 1 BTU/lb.

$$Q_{BTU/lb} = (Q, MJ/kg) / 0,002326$$

$$Q_{cal/1b} = (Q, MJ/kg) / 0,0041868$$

11. PRECISION

11.1 REPETIBILIDAD. La diferencia entre resultados de pruebas sucesivas, obtenidos por el mismo analista con el mismo equipo bajo condiciones constantes de operación con material de prueba idéntico, y bajo la operación normal y correcta del método de prueba excederá los siguientes valores sólo en un caso de veinte.

Repetibilidad 0,13 MJ/kg

11.2 REPRODUCIBILIDAD. La diferencia entre dos resultados aislados e independientes obtenidos por diferentes analistas trabajando en diferentes laboratorios con material de prueba idéntico, excederá los siguientes valores sólo en un caso de veinte.

Reproducibilidad 0,40 MJ/kg

12. TIEMPO DE ANALISIS

12.1 El tiempo total requerido para la realización de un ensayo incluyendo la calibración es de 4 h.

12.2 Las horas-hombres requeridas para la realización de un ensayo incluyendo la calibración son 4.

BIBLIOGRAFIA

ASTM D 240-92 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. Annual Book of ASTM Standards Vol. 05.01, 1994.

ANEXO A1

CORRECCIONES

A1.1 CORRECCIONES PARA TERMOMETROS

A1.1.1 La corrección de vástago emergente diferencial para termómetros calorimétricos de vástago sólido (56F y 56C) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Corrección de vástago diferencial} = K (T_c - T_a) (T_a + T_c - L - T)$$

donde:

K = coeficiente de expansión diferencial del mercurio en vidrio = 0,00016 para termómetros Celsius ó 0,00009 para termómetros Fahrenheit.

L = lectura de la escala a la cual se sumergió el termómetro.

T = temperatura media del vástago emergente.

T_a = lectura de temperatura inicial.

T_c = lectura de temperatura final.

A1.1.2 La corrección de la "graduación" del vástago emergente diferencial de un termómetro diferencial sumergido al cero de la escala se puede calcular de la manera siguiente:

$$\text{Corrección de la graduación del vástago diferencial} = K (T_c - T_a) (S + T_a + T_c - T)$$

donde:

S = "graduación" (temperatura a lectura cero) del termómetro.

K, T, T_c y T_a = como se definen en A1.1.1

A1.1.3 La corrección de "graduación" de un termómetro diferencial se puede calcular de la manera siguiente:

$$\text{Corrección de "graduación"} = \text{factor} \times (T_c - T_a)$$

donde:

El factor se obtiene de la tabla A1 y Tc y Ta como se definen en A1.1.1

A1.2 CORRECCIONES TERMOQUIMICAS.

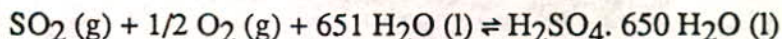
A1.2.1 Calor de formación del ácido nítrico. A cada centímetro cúbico de solución de hidróxido de sodio (0,0725N ó 0,0866N) usado en la valoración con ácido, se le aplica una corrección de 5 J. Esto está basado en la premisa de que: (1) todo el ácido valorado es ácido nítrico y (2) el calor de formación de la solución de ácido nítrico 0,1N bajo las condiciones de prueba es 57,8 KJ/mol.

Cuando hay también presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4), parte de la corrección de H_2SO_4 , está contenida en la corrección e_1 y el resto en la corrección e_2 .

A1.2.2. Calor de formación del ácido sulfúrico. A cada gramo de azufre en la muestra se le aplica una corrección de 5,86 KJ. Esto está basado en el calor de formación de H_2SO_4 0,17N, que es -301,4 KJ/mol. Pero en la corrección e_1 se aplicó una corrección igual a $2 \times 57,8$ KJ/mol. Por lo tanto, la corrección adicional necesaria es $301,4 - (2 \times 57,8) = 185,8$ KJ/mol ó 5,86 KJ/g de azufre.

A1.2.2.1 El valor relativo de 5,86 KJ/g de azufre está basado en un aceite combustible que contiene una cantidad relativamente grande de azufre, ya que a medida que disminuye el porcentaje de azufre, disminuye la corrección y por consiguiente se puede tolerar un error grande. Para este cálculo 0,8% S, 99,2% CH_2 se tomó como la composición empírica del aceite combustible. Si se quema una muestra, de 0,6 g de dicho combustible en una bomba que contenga 1 cm^3 de agua, el H_2SO_4 formado será aproximadamente 0,17N.

A1.2.2.2 Usando datos de organismos internacionales, el calor de reacción para:



A volumen constante y 3 MPa es -301,4 KJ/mol.

A1.2.3 Calor de combustión de alambre de fusible. Se aceptan los siguientes calores de combustión:

alambre de hierro, calibre No. 34 B&S = 1,13 J/mm.

alambre Chromel C, calibre No. 34 B&S = 0,96 J/mm.

A1.2.4 Calor de combustión de cinta sensible a la presión. La corrección para el calor de combustión de la cinta (como se determinó en el punto 8.3) asume una combustión total de la cinta.

TABLA A1

FACTORES DE CORRECCION

GRADUACION	FACTOR
15	- 0.0015
20	0.0000
25	+ 0.0015
30	+ 0.0029
35	+ 0.0043
40	+ 0.0056

ANEXO A2

PRECAUCIONES

A2.1 HIDROXIDO DE SODIO

Advertencia. Corrosivo. Puede ocasionar quemaduras graves o ceguera. Produce una reacción violenta con generación o desprendimiento de calor o erupción al mezclarse muy rápidamente con agua. Antes de usar se debe obtener información sobre procedimientos y medidas de protección para el manejo seguro. Evitar el contacto con ojos, piel o ropas. Evitar la inhalación de polvos o rocíos. No ingerir. Cuando se maneja se deben usar lentes de seguridad o máscara protectora, guantes, botas y ropas protectoras.

Cuando se mezcla con agua se debe agregar lentamente a la superficie de la solución para evitar salpicaduras violentas. En la preparación de soluciones no se debe usar agua caliente, hay que limitar el aumento de temperatura, con agitación, a 10°C/min o limitar la temperatura de la solución a un máximo de 90°C. Ninguna adición aislada debería ocasionar un aumento de concentración de más de 5%.

A2.2 OXIGENO

Advertencia. El oxígeno acelera vigorosamente la combustión. No se deben exceder los límites del tamaño de la muestra. No se debe utilizar aceite o grasa en reguladores, manómetros o equipos de control. Usar sólo con equipos acondicionados para el servicio de oxígeno, eliminando cuidadosamente aceite, grasa y otros combustibles. Mantener los combustibles alejados del oxígeno y eliminar fuentes de ignición. Mantener las superficies limpias para prevenir la ignición o explosión al entrar en contacto con el oxígeno. Usar siempre un regulador de presión. Liberar la tensión del regulador antes de abrir la válvula de la bombona. Todos los equipos y recipientes utilizados deben ser adecuados y recomendados para el servicio de oxígeno. Nunca se debe tratar de pasar el oxígeno de una bombona en la que se recibe a otra bombona. No mezclar gases en las bombonas. No dejar caer las bombonas. Asegurarse de que la bombona está bien sujeta en todo momento. Cuando no se esté usando, mantener cerrada la válvula. Mantenerse alejado de la salida cuando se abre la válvula. Mantener la bombona alejada del sol y el calor. Evitar ambientes corrosivos. No usar bombonas sin etiqueta. No usar bombonas con abolladuras o daños externos. Sólo para uso técnico. No para fines respiratorios. Usar sólo en áreas bien ventiladas.

A2.3 ISOOCTANO, 2,2,4-TRIMETILPENTANO

Advertencia. Extremadamente inflamable. Nocivo si se inhala. Los vapores pueden ocasionar incendio instantáneo. Mantener alejado del calor, chispas y llama abierta. Mantener el recipiente cerrado. Usar con ventilación adecuada. Evitar la acumulación de vapores y eliminar todas las fuentes de ignición, especialmente equipos eléctricos y calentadores que no sean a prueba de explosión. Evitar la inhalación prolongada de vapores o rocíos. Evitar el contacto prolongado o repetido con la piel.

COVENIN
1097 : 1994

CATEGORÍA
D

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común piso 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



ISBN 980-06-1355-2

CDU: 662.75:536.62

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Combustible, calor, combustión, bomba calorimétrica.