

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3562:2000**

**GASOLINAS Y COMBUSTIBLES
CON METANOL. DETERMINACIÓN
DEL OXÍGENO TOTAL MEDIANTE
PIRÓLISIS REDUCTORA**



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT4 Petróleo, gas y sus derivados**, por el Subcomité Técnico **SC5 Métodos de ensayo** y aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior N° 2000-05 de fecha 31/05/2000.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: PDVSA-INTEVEP; PDVSA-EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN; PDVSA-DELTAVEN; PDVSA-MANUFACTURA Y MERCADEO; PDVSA-REFINERÍA EL PALITO.

Esta Norma es equivalente a ASTM D 5622-95.

**NORMA VENEZOLANA
GASOLINAS Y COMBUSTIBLES CON
METANOL. DETERMINACIÓN DEL OXÍGENO
TOTAL MEDIANTE PIRÓLISIS REDUCTORA**

**COVENIN
3562:2000**

1 OBJETO

1.1 Este método de prueba abarca la determinación cuantitativa del oxígeno total en gasolina y combustibles con metanol, mediante pirólisis reductora.

1.2 Los datos de precisión corresponden desde 1,0 hasta 5,0 % masa de oxígeno en gasolina, y desde 40 hasta 50 % de oxígeno en combustibles con metanol.

1.3 Existen varios tipos de instrumentos apropiados para este método. Los instrumentos pueden ser diferentes en cuanto a la manera de detectar y cuantificar las especies que contienen oxígeno. Sin embargo, estos métodos de prueba son similares en cuanto a que el combustible se piroliza en una atmósfera rica en carbono.

1.4 Los valores indicados en unidades SI deben considerarse como estándar. Los valores indicados entre paréntesis son solo para información.

1.5 Esta norma no contempla todo lo concerniente a seguridad, en caso de que lo hubiera, asociada a su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma, establecer las instrucciones apropiadas de seguridad e higiene, y determinar antes de usarla la aplicabilidad de las limitaciones que indican las regulaciones. Véase la Nota 1, para información sobre riesgos específicos.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquéllos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

2.1 Normas Venezolanas COVENIN

- | | |
|--------------------------|---|
| COVENIN 950-90 | Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo manual. |
| COVENIN 1143-88 | Crudo y sus derivados. Determinación de la densidad, densidad relativa (peso específico) y Gravedad API. Método del Hidrómetro. |
| COVENIN 3401:1998 | Petróleo crudo y sus derivados. Determinación de la densidad y la densidad relativa por densimetría digital. |

2.2 Otras normas

- | | |
|------------------------|--|
| ASTM D 4815-94a | Standard Test Method for the determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Tertiary Amilic Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography. (Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03) |
|------------------------|--|

3 RESUMEN DEL MÉTODO DE PRUEBA

3.1 Se inyecta por medio de una jeringa, de 1 a 10 μL de un espécimen de combustible en un tubo de calentamiento de alta temperatura entre 950 y 1300 °C que contiene carbono metalizado. Los compuestos que contienen oxígeno se pirolizan y el oxígeno se convierte cuantitativamente en monóxido de carbono.

3.2 Un gas portador, tal como nitrógeno, helio, o una mezcla helio/hidrógeno, arrastra los gases de pirólisis hacia cualquiera de cuatro sistemas de reactores, depuradores, separadores y detectores para la determinación del contenido de monóxido de carbono, y por lo tanto del oxígeno originalmente presente en la muestra de combustible. El resultado se registra como porcentaje en masa de oxígeno en el combustible.

4 IMPORTANCIA Y APLICACIÓN

4.1 Estos métodos de prueba abarcan la determinación total del oxígeno en gasolina y combustibles con metanol, y complementan el Método de Prueba ASTM D 4815, el cual abarca la determinación en gasolina de varios compuestos específicos que contienen oxígeno.

4.2 La presencia, en la gasolina, de compuestos que contienen oxígeno puede facilitar una combustión más completa, lo cual reduce las emisiones de monóxido de carbono. La regulación estadounidense (Clear Air Act, 1992) requiere que la gasolina que se expenda en ciertas áreas geográficas específicas de su territorio, contenga un porcentaje mínimo de oxígeno por unidad de masa (actualmente, 2,7 % en masa) durante ciertos periodos del año. Los requisitos se pueden cumplir mezclando compuestos tales como el metil-ter-butil éter, etil-ter-butil éter y etanol, en la gasolina. Estos métodos de prueba cubren la determinación cuantitativa del oxígeno total, el cual es el parámetro que se regula.

5 EQUIPO

5.1 **Analizador Elemental para Oxígeno** - Existe una variedad de instrumentos que pueden ser satisfactorios. Sin embargo, el instrumento debe realizar una pirólisis reductora del espécimen de prueba y convertir el oxígeno a monóxido de carbono.

5.1.1 **Método de Prueba A¹** - El helio como gas de arrastre transporta los productos de pirólisis a través de una combinación de depuradores para atrapar los gases ácidos y el vapor de agua. Los productos, luego, son transportados a una columna cromatográfica de tamiz molecular en la cual se separa el monóxido de carbono de otros productos de pirólisis. Un detector de conductividad térmica genera una respuesta que es proporcional a la cantidad de monóxido de carbono.

5.1.2 **Método de prueba B²** - El nitrógeno como gas de arrastre transporta los productos de pirólisis a través de un depurador para remover el vapor de agua. Los productos de pirólisis, luego, fluyen a través de detectores de infrarrojo en serie que miden el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, respectivamente.

5.1.3 **Método de prueba C³** - Una mezcla de helio e hidrógeno (95:5), helio o argón transporta los productos de pirólisis a través de dos reactores en serie. El primer reactor contiene cobre caliente el cual remueve los productos que contienen azufre. El segundo reactor contiene un absorbente (opcional) que remueve los gases ácidos y un reactante que oxida el monóxido de carbono a dióxido de carbono. Los gases producidos se homogeneizan en una cámara mezcladora, la cual mantiene los productos de reacción a condiciones absolutas de temperatura, presión y volumen. Seguidamente, la cámara de mezclado se despresuriza a través de una columna que separa el monóxido de carbono (o el dióxido de carbono, si se opera en el modo de oxidación) de los compuestos interferentes. Un detector de conductividad térmica mide una respuesta proporcional a la cantidad de monóxido o dióxido de carbono.

5.1.4 **Método de Prueba D⁴** - El nitrógeno como gas de arrastre transporta los productos de pirólisis a través de depuradores para remover los gases ácidos y el vapor de agua. En un reactor que contiene óxido de cobre a 325 °C oxida el monóxido de carbono a dióxido de carbono, el cual a su vez es transportado a un detector coulométrico de dióxido de carbono. Una base generada coulométricamente titula el ácido formado por reacción del dióxido de carbono con la monoetanolamina.

¹Los instrumentos Carlo Erba Modelos 1106 y 1108 están considerados como satisfactorios para este análisis. Se encuentran disponibles en CE Elantech, Inc., 170 Oberlin Ave. N., Ste 5, Lakewood, NJ 08701.

²El instrumento Leco Modelo RO-478 está considerado como satisfactorio para este análisis. Se encuentra disponible en Leco Corp., 3000 Lakeview Ave., St. Joseph, MI 49085.

³El instrumento Perkin-Elmer Serie 2400 está considerado como satisfactorio para este análisis. Se encuentra disponible en Perkin-Elmer Corp., 761 Main Ave., Norwalk, CT 06859.

⁴Los instrumentos UIC, Inc./Coulometrics Modelo 5012 coulómetro de CO₂ y Modelo 5220 horno-muestreador automático están considerados como satisfactorios para este análisis. Se encuentran disponibles en UIC Inc., Box 863, Joliet, IL 60434

NOTA: Se da esta información para facilitar a los usuarios la utilización de esta Norma Venezolana y no significa una recomendación de los suplidores citados por parte de FONDONORMA.

5.2 Se debe establecer una técnica para realizar la introducción cuantitativa del espécimen de prueba en el analizador. Los viales para muestra y los instrumentos de transferencia deben estar limpios y secos.

5.3 Para los instrumentos que solo miden monóxido de carbono, se deben establecer condiciones de pirólisis para convertir cuantitativamente el oxígeno a monóxido de carbono

5.4 Se debe establecer un sistema de depuradores y separadores para remover efectivamente los productos de pirólisis que interfieren con la detección del monóxido de carbono o del dióxido de carbono, o de ambos.

5.5 La respuesta del detector debe ser lineal con respecto a la concentración, o las respuestas no lineales deben detectarse para relacionarlas exactamente con la concentración.

5.6 Los fabricantes de instrumentos ponen a disposición dispositivos especiales.

5.6.1 Tubos de Pirólisis

5.6.2 Tubos Depuradores, y

5.6.3 Tubos Absorbentes.

6 REACTIVOS

6.1 **Pureza de Reactivos-** En este método de prueba se deben utilizar productos químicos grado reactivo. A menos que se indique otra cosa, se entiende que todos los reactivos cumplen con las especificaciones del "Committee on Analytical Reagents" de la "American Chemical Society"⁵ en donde se encuentran disponible dichas especificaciones. Otros grados de pureza se pudieran utilizar siempre que se tenga la certeza de que el reactivo es lo suficientemente puro para no disminuir la exactitud de la medición.

6.2 **Patrones de calibración:**

6.2.1 NIST SRM 1837⁶ (disponible en National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899), el cual contiene concentraciones certificadas de metanol y t-butanol en combustible de referencia, puede utilizarse para calibrar el instrumento para el análisis de oxígeno en gasolina.

6.2.2 Metanol anhidro, mínimo 99,8 % de pureza, se puede utilizar para calibrar el instrumento para el análisis de combustibles con metanol.

6.2.3 Isooctano, u otro hidrocarburo, si su pureza es aceptable, se puede utilizar como blanco.

6.3 **Patrones para Control de Calidad-** NIST SRM 1838⁶ (disponible en National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899), se puede utilizar para verificar la exactitud de la calibración.

6.4 Los fabricantes de instrumentos requieren otros reactivos.

6.4.1 **Método de Prueba A.**

6.4.1.1 Anhidrona (perclorato de magnesio anhidro),

6.4.1.2 Ascarita II (hidróxido de sodio sobre sílice),

6.4.1.3 Gas de arrastre: Helio 99,995 % puro,

6.4.1.4 Tamiz molecular, 5 Å, malla 60 - 80,

6.4.1.5 Lana de níquel,

⁵Especificaciones de la Sociedad Química Americana para Reactivos Químicos, "American Chemical Society", Washington DC. Para información sobre análisis de los reactivos no considerados por la American Chemical Society, véase Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., y la United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD

NOTA: Se da esta información para facilitar a los usuarios la utilización de esta Norma Venezolana y no significa una recomendación del suplidor citado por parte de FONDONORMA.

6.4.1.6 Carbón niquelado al 20%,

6.4.1.7 Bolitas de cuarzo, y

6.4.1.8 Lana de cuarzo.

6.4.2 Método de Prueba B

6.4.2.1 Anhidrona (perclorato de magnesio anhidro),

6.4.2.2 Pellas de carbón para pirólisis, y

6.4.2.3 Gas de arrastre: Nitrógeno 99,99 % puro.

6.4.3 Método de Prueba C

6.4.3.1 Anhidrona (perclorato de magnesio anhidro),

6.4.3.2 Ascarita II (hidróxido de sodio sobre sílice),

6.4.3.3 Gas de arrastre: mezcla de Helio (95%) e hidrógeno (5%) 99,99 % pura, Helio 99,995 % puro, o Argón 99,98 % puro.

6.4.3.4 Cobre positivo ("plus") en forma de alambre, y

6.4.3.5 Carbón platinizado

6.4.4 Método de Prueba D

6.4.4.1 Anhidrona (perclorato de magnesio anhidro),

6.4.4.2 Ascarita II (hidróxido de sodio sobre sílice),

6.4.4.3 Óxido de Cobre (II),

6.4.4.4 Soluciones para celdas coulométricas, que incluyen una solución catódica de monoetanolamina en dimetil-sulfóxido y una solución anódica de agua y yoduro de potasio en dimetil-sulfóxido.

6.4.4.5 Carbón niquelado, al 20 % de recubrimiento, y

6.4.4.6 Gas de arrastre: Nitrógeno 99,99 % puro.

7 TOMA DE MUESTRA

7.1 Tome la muestra de acuerdo con las instrucciones de la Norma Venezolana COVENIN 950.

7.2 Inspeccione visualmente las muestras, y cuando observe evidencias de no-conformidad, obtenga otra muestra fresca.

7.3 Conserve las muestras en un ambiente frío o en un refrigerador para laboratorio diseñado para almacenar sustancias químicas.

8 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

8.1 Prepare el instrumento de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Estos métodos de prueba requieren del seguimiento correcto del procedimiento de operación según el modelo que se utilice. Las diferencias de diseño de los instrumentos no permiten que de una manera práctica se especifiquen todas las condiciones requeridas para la operación.

8.2 El gas portador debe hacerse pasar por un purificador para removerle las trazas de oxígeno o de compuestos que contengan oxígeno.

9 CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN

9.1 Calibración para los métodos de prueba A, B y C, para Oxigenados en Gasolina:

9.1.1 Utilice una jeringa para introducir 1 - 10 μL , o 1 - 10 mg, del blanco. La cantidad de espécimen debe conocerse exactamente. Mida la respuesta. Repita la introducción y mida hasta que se observen lecturas estables.

9.1.2 De manera similar, introduzca 1 - 10 μL , o 1 - 10 mg, de SRM 1837 y mida la respuesta. Repita dos veces con la misma cantidad de SRM. Si las respuestas corregidas del blanco no están dentro de un 2 % relativo, tome las acciones correctivas y repita la calibración.

9.1.3 Calcule el factor K , de la siguiente manera:

$$K = (\text{Cstd} \times \text{Mstd}) / \text{Ravg} \quad (1)$$

donde,

Cstd % masa de oxígeno en el SRM,

Mstd masa del SRM, en mg,

= volumen de SRM (μL) x densidad del SRM (g/ml), y

Ravg = promedio de las respuestas corregidas del blanco.

NOTA 1: La densidad se puede determinar por la Norma COVENIN 1143 o la Norma COVENIN 3401.

9.2 Calibración para los métodos de prueba A, B, y C, para Combustibles con metanol

Repita el procedimiento 9.1; sustituyendo el SRM por metanol anhidro. Para los combustibles con metanol solo es necesario un factor K único.

9.3 **Calibración para el método de prueba D** - Este método de prueba no requiere calibración; sin embargo, se debe analizar un patrón de control de calidad para asegurarse de que la operación del instrumento es la apropiada. Se debe analizar un blanco, periódicamente, para asegurarse de que las respuestas son consistentes.

9.4 Control de calidad (QC):

9.4.1 Introduzca como control de calidad el patrón SRM 1838 de la misma manera que el patrón de calibración. Calcule el porcentaje de oxígeno (m/m) tal como se describe en el punto 10.

9.4.2 Cuando los resultados obtenidos para el patrón de control de calidad no estén dentro del 2 % relativo con respecto al valor certificado, tome acciones correctivas y repita la calibración y el control de calidad.

9.4.3 Para el método de prueba D, cuando la recuperación del oxígeno del SRM de control de calidad es menor de 0,85 (lo cual es igual a 85 %), tome las acciones correctivas y repita el control de calidad. Los valores de recuperación mayores de 0,85, pero menores que la unidad, se pueden usar para corregir los resultados calculados (refiérase al parámetro r en el punto 10).

9.5 Procedimiento:

9.5.1 Introduzca las muestras, y registre las respuestas del instrumento. Calcule los resultados como se describe en la Sección 10. Use el factor K que corresponda para los oxigenados en gasolina y para combustibles con metanol.

9.5.2 Después de cada serie de 10 muestras, recalibre el instrumento con el patrón de calibración apropiado.

10 CÁLCULOS Y REGISTRO DE RESULTADOS

10.1 Calcule el porcentaje en masa del oxígeno para el patrón de control de calidad (QC) y para las muestras, de la siguiente manera:

$$\% \text{ Oxígeno, masa} = \frac{RxK}{Mxr} \quad (2)$$

donde:

R respuesta corregida del instrumento para el blanco,

K factor *K*, referido en la Ecuación 1, equivalente a la unidad para el método de prueba D,

M masa de muestra, mg = volumen (μL) x densidad (g/ml), y

r recuperación, referida a 9.4.3, equivalente a la unidad para los métodos de prueba A, B y C.

10.2 Para instrumentos con sistemas de datos computarizados, los cálculos del factor *K* (Ec. 1) del oxígeno en % masa (Ec. 2) se pueden realizar automáticamente mediante el lector digital disponible.

10.3 Registre el % masa de oxígeno al valor más cercano con dos cifras decimales (al 0,01%).

11 PRECISIÓN Y TENDENCIAS

11.1 Precisión - La precisión de estos métodos de prueba se determinó mediante el análisis estadístico de resultados de pruebas entre laboratorios (*Los datos del estudio inter-laboratorios corresponden al informe RR:D01338, el cual está disponible en la sede de ASTM*). Doce laboratorios analizaron por duplicado ocho muestras diferentes, proporcionando un total de 13 series de datos. Uno de los laboratorios usó dos métodos de prueba diferentes. La serie de datos para este método queda distribuida de la siguiente manera: Método de prueba A, tres; método de prueba B, dos; método de prueba C, tres; método de prueba D, cinco. El análisis estadístico fue realizado sobre la base de 13 datos debido a que la técnica de pirólisis reductiva es común a los cuatro métodos de prueba. No se determinó la estadística individualmente para cada uno de los métodos de prueba. El conjunto de muestras incluyó metanol anhidro y existencias de gasolina a las que se le añadieron aditivos, tales como las siguientes sustancias: *isobutanol*, *n-butanol*, *sec-butanol*, *tert-butanol*, *diisopropil-éter*, *etanol*, *etil tert-butil éter*, *metanol*, *metil tert-butil éter*, *n-propanol*, *isopropanol*, *tert-amil metil éter*.

11.1.1 Repetibilidad - La diferencia entre dos resultados de prueba, obtenidos por el mismo operador, con el mismo equipo, bajo condiciones constantes de operación sobre materiales de prueba idénticos, a la larga y bajo la normal y correcta operación de este método, excederá los siguientes valores solo en un caso de veinte.

Intervalo de oxígeno (% masa)	Repetibilidad, % masa de oxígeno
1,0 - 5,0 %	0,06 %
40 - 50 %	0,81 %

11.1.2 Reproducibilidad - La diferencia entre dos resultados únicos e independientes, obtenidos por diferentes operadores, en diferentes laboratorios y sobre materiales de prueba idénticos, a la larga y bajo la normal y correcta operación de este método, excederá los siguientes valores solo en un caso de veinte.

Intervalo de oxígeno (% masa)	Reproducibilidad, % masa de oxígeno
1,0 - 5,0 %	0,26 %
40 - 50 %	0,81 %

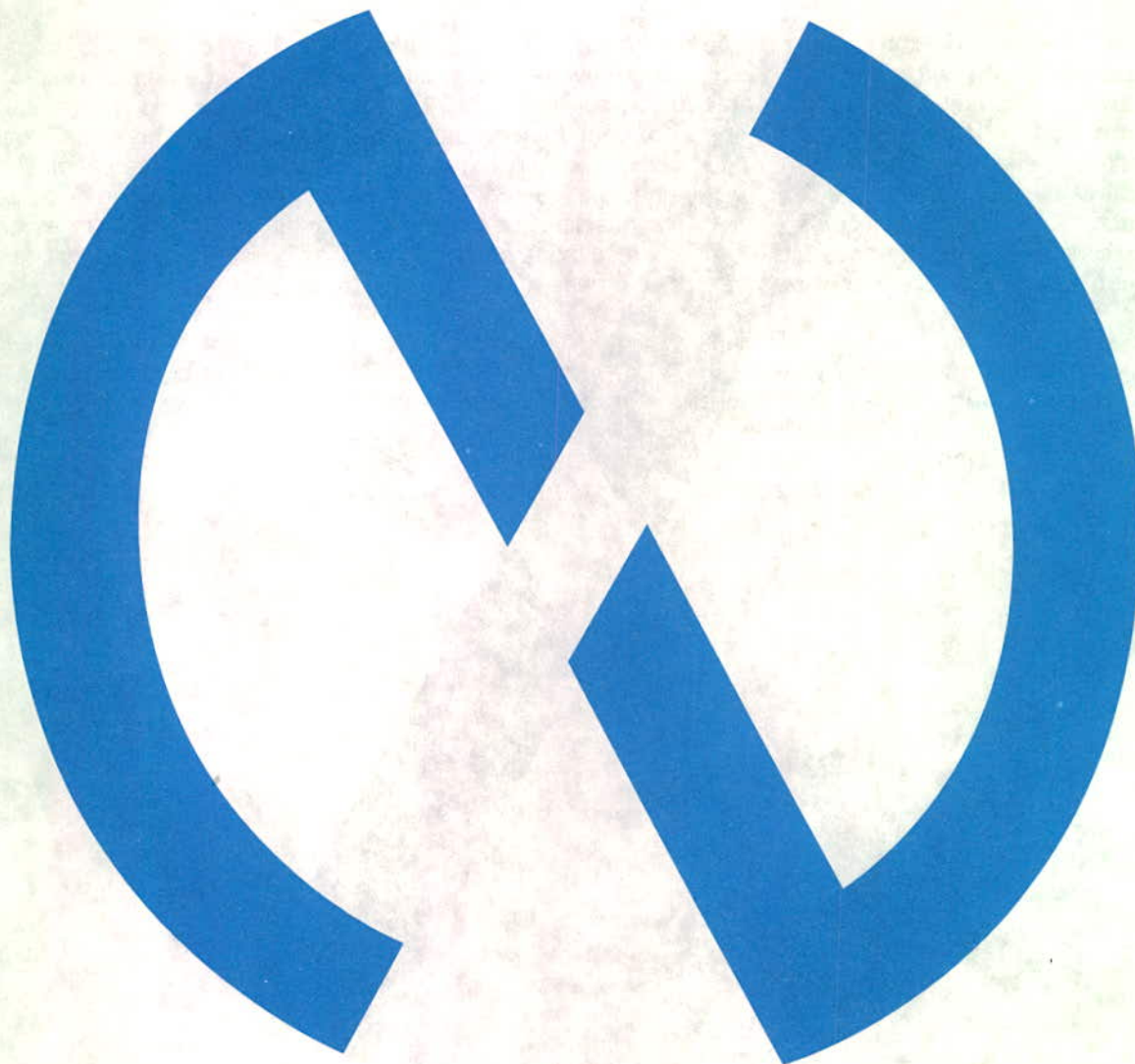
11.2 Tendencias - Las tendencias o desviaciones se determinaron con los resultados inter-laboratorios del NIST SRM 1838, el cual contiene etanol. La hipótesis negada que se probó, fue que la diferencia entre el excelente resultado promedio y el valor certificado del NIST fue cero. El resultado de las pruebas de la hipótesis fue que si la verdadera diferencia es cero, la diferencia determinada podría ocurrir ocasionalmente el

50% de las veces. Por lo tanto, se acepta la hipótesis negada de que no hay diferencias o no hay desviaciones/tendencias.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 5622-95 Standard Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis. Annual Book of Standards, Vol. 05.03, 1999.

Participaron en la elaboración de esta Norma: Ceballo, Carmen; Mariñan, María Mercedes; Mejía, Pedro; Mujica, Yasmina; Piccone, Constantino; Silva, Beatriz; Socorro, Ángela.



ANEXO

(Normativo)

X1 Efecto del agua en gasolina que contenga oxigenados

X1.1 Los requisitos de oxigenados en gasolinas, establecidos en la regulación estadounidense (Clean Air Act -1992), excluyen el oxígeno del agua de la especificación para el oxígeno total. Las evidencias experimentales indican que para gasolinas oxigenadas típicas, la máxima cantidad de agua soluble es de aproximadamente 0,1 % masa. Esto corresponde a 0,09 % masa de oxígeno, lo cual es muy cercano a la repetibilidad de estos métodos de prueba. Cuando el oxígeno del agua disuelta se debe excluir del análisis, la gasolina se puede tratar previamente con carbonato de potasio o Tamiz Molecular 3 A, antes de analizarla por cualquiera de estos métodos.

X1.2 De acuerdo con la literatura de la patente: *U.S. Patent No. 4 539 013, Sep. 3, 1985*, la gasolina se puede tratar con carbonato de potasio para remover el agua disuelta. El método de prueba B se utilizó para analizar cinco diferentes gasolinas que fueron aditivadas con 0,1 % masa de agua. Las gasolinas contenían uno o más de los siguientes compuestos oxigenados en concentraciones típicas de las gasolinas: *tert*-amil metil éter, etanol, etil *tert*-butil éter, *sec*-butanol, *n*-butanol, metanol, di-isopropil éter, *n*-propanol. Unos pocos mililitros de cada gasolina a los que se le añadió agua se trató con 200 mg de carbonato de potasio antes de analizarla. Los resultados obtenidos para las gasolinas aditivadas y tratadas no fueron diferentes en más de 0,02 % masa de oxígeno con respecto a los resultados obtenidos para las gasolinas sin aditivos, la cual está dentro de la repetibilidad de estos métodos de prueba.

X1.3 La literatura (Burfield, D.R. and Smithers, R.H., "Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying", *Journal of Organic Chemistry*, Vol 48, No. 14, 1983, pp. 2420 - 2422) describe una técnica alterna para remover agua de gasolina, específicamente, tratando la gasolina con Tamiz Molecular 3A. En un experimento similar al descrito en X1.2, gasolinas oxigenadas aditivadas con agua se pretrataron con el Tamiz 3A antes de analizarlas por el método de prueba B. Los resultados obtenidos para las muestras con aditivos, tratadas con tamiz no fueron diferentes a los obtenidos para las muestras sin aditivos en más de la repetibilidad de estos métodos de prueba.

COVENIN
3562:2000

CATEGORÍA
B

FONDONORMA

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

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS



publicación de: FONDONORMA

I.C.S: 75.100

ISBN: 980-06-2513-5

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier
medio.

Descriptores: Gasolina, metanol, determinación de oxígeno, método por pirólisis reductora.