

SUGERENCIAS PARA INTRODUCIR LOS BIOCOMBUSTIBLES EN LA NORMA NACIONAL VIGENTE PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO

P. Martina¹, R. Aeberhard¹, J. Corace¹, V. Ramirez², A. Leiva³, C. Mendivil³

G.I.D.E.R.- Grupo de Investigación y Desarrollo en Energías Renovables -
Departamento de Termodinámica y Máquinas Térmicas – Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional del Nordeste – Av. Las Heras 727 – 3500 – Resistencia - Chaco
Tel. 0362-4420076 – Email: pablo@ing.unne.edu.ar

Recibido 08/08/16, aceptado 09/10/16

RESUMEN:

La energía que realmente podrá utilizarse de la biomasa, depende de parámetros concretos y de fácil medida, tales como el poder calorífico y la humedad. Una correcta elección de la técnica para determinar estas variables, hace fiables sus mediciones.

En este trabajo se hace una revisión sobre calorímetros, se presenta la metodología para determinar el poder calorífico de biocombustibles, según la técnica definida por la norma IRAM 17016, haciéndose sugerencias para aclarar algunos conceptos.

Después de varios ensayos realizados siguiendo el procedimiento establecido en la norma, se encontraron ciertas dificultades y carencias, por lo que resultó necesario proponer una modificación y actualización. Entre los inconvenientes surgidos durante las experiencias, se mencionan: una insuficiente descripción y escasa información gráfica, el sistema de medición de temperaturas no es claro y falta agregar esquemas del calorímetro con cada una de sus partes, entre otros.

Por último, se comparó la Norma IRAM 17016 con últimas normas europeas con el fin de proponer una actualización que facilite la utilización y aprovechamiento de la misma.

Palabras clave: Poder Calorífico, Biocombustibles, Norma IRAM 17016, propuestas de actualización.

INTRODUCCIÓN

Las características de cada combustible, proveniente de la biomasa del NEA, varían según su composición.

Es necesaria una adecuada caracterización, que defina sus propiedades, por lo que deben referirse a parámetros establecidos para poder cuantificar la energía que son capaces de generar.

La norma **IRAM N° 17.016: Carbones, Método de determinación del poder calorífico**, establece la forma de determinación del poder calorífico de los carbones empleando bombas calorimétricas de varios tipos.

Son muchos los dispositivos y equipos que, para operar, utilizan como fuente de energía un combustible. La máxima cantidad de energía que puede obtenerse cuando se quema es conocida como Poder Calorífico. Este parámetro puede cambiar dependiendo de diversos factores, como, entre otros, el proceso de producción del biocombustible, la biomasa usada para obtenerlos y la humedad.

Existen varios tipos de calorímetros, lo que define a cada uno es la camisa que lo recubre y se los clasifica de la siguiente forma:

¹Docente-Investigador-GIDER-F.I.-UNNE

²Estudiante-Becaria-GIDER-F.I.-UNNE

³Docente-Investigador-Dpto Fco-Qca-F.I.-UNNE

- **CALORÍMETROS ADIABÁTICOS:** cuando la camisa o chaqueta se hace de un aislante térmico para minimizar el intercambio de calor con el exterior del calorímetro.
- **CALORÍMETROS ISOTÉRMICOS:** cuando la camisa tiene agua y durante el curso de la reacción se ajusta la temperatura de modo que la diferencia entre ésta y la temperatura del líquido calorimétrico sea mayor de 1°C.
- **CALORÍMETROS ISOPERIBÓLICOS:** se mantiene la chaqueta circundante a una temperatura constante mientras que la temperatura de la bomba y la cubeta se elevan a medida que el calor se libera por la combustión.

El Departamento de Termodinámica y Maquinas Térmicas de la Facultad de Ingeniería de la UNNE trabaja con una bomba calorimétrica de Mahler desde el año 2004. Desde entonces se han realizado numerosos ensayos utilizando biocombustibles sólidos (aserrín, carbonilla, alimentos), y líquidos (alcohol, glicerol, biodiesel) por lo que se adquirió una vasta experiencia en el uso de la bomba y del protocolo a seguir en el ensayo, indicado en la Norma IRAM 17.016.

Este trabajo está orientado exclusivamente a la utilización de la bomba calorimétrica de Mahler, y el principal objetivo es plantear actualizaciones y modificaciones para incluir los biocombustibles en la Norma.

DESCRIPCIÓN DE LA BOMBA CALORIMÉTRICA DE MAHLER

La Bomba Calorimétrica de Mahler se utiliza para determinar el Poder Calorífico de combustibles sólidos y líquidos a volumen constante.

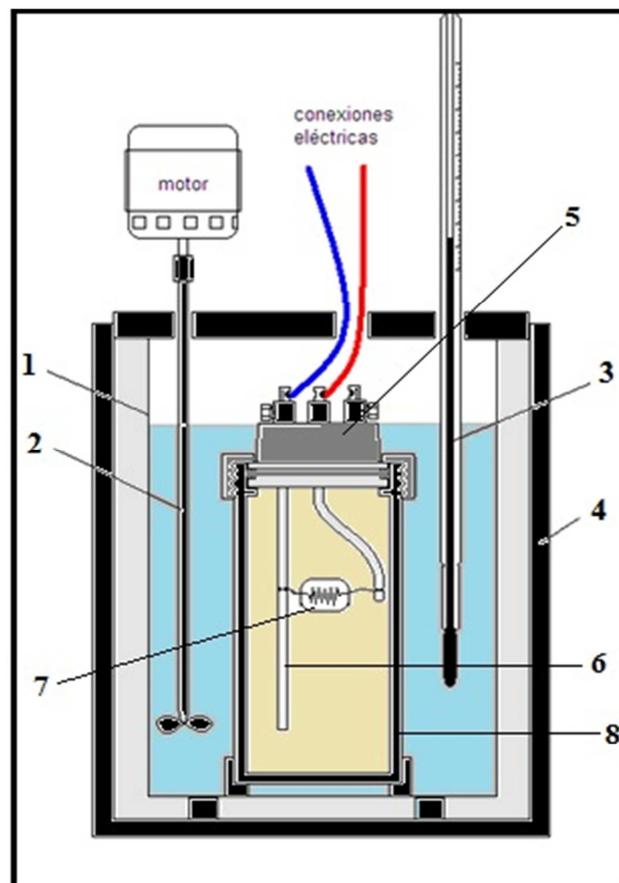


Figura 1: Esquema de la bomba calorimétrica de Mahler y sus conexiones

Se describe este dispositivo en la Figura 1, siendo:

1. Cubeta, hielera, vasija o recipiente calorimétrico. Es de sección elíptica y de paredes metálicas muy pulidas con el fin de tener una baja emisividad y minimizar la pérdida de calor por radiación.
2. Agitador mecánico, se usa para homogeneizar la temperatura del agua.
3. Termómetro de alta precisión.
4. Chaqueta, camisa, envoltorio. Es la que define la clase de calorímetro
5. Tapa del obús.
6. Electrodo.
7. Crisol o pastilla.
8. Obús.

Las características de la bomba calorimétrica de Mahler que posee el Departamento de Termodinámica de la Facultad de Ingeniería de la UNNE son las siguientes:

- Marca IPB 1719, obús maquinado fabricado en acero inoxidable de capacidad 282 ml, con tapa roscada con cierre de 2 anillos plásticos tipo O' ring.
- Capacidad calorífica de la bomba: $E = 1993 \text{ Cal} / ^\circ\text{C}$.
- Tipo de bomba calorimétrica: adiabática (tiene entre sus paredes plásticas una capa de aislación térmica de lana de vidrio)
- Sustancia patrón utilizada para el cálculo de E: ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$. Poder calorífico del ácido benzoico = 26.550 joule/gr.
- Recipiente calorimétrico de plástico, adiabático, de capacidad 4.295 ml, aislado térmicamente del exterior con una capa de 4,3cm de lana de vidrio, con agitador de agua eléctrico tipo mono-pala vertical (110 RPM, pala de chapa de acero de 10,5cm*4cm).
- Dispositivo de ignición: fuente de tensión continua, 46 voltios, pulsador eléctrico manual. Duración del impulso: aproximadamente 0,3seg.
- Alambre de Nicrome (80% Niquel-20% Cromo) de diámetro 0.15mm
- Medición de temperaturas: sensor tipo Pt100 (resolución 0,01°C) con salida a PC.
- Balanza utilizada: marca Becker Sons (Resolución: 0,0001gr)

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO SEGÚN LA NORMALIZACIÓN VIGENTE

La Norma bajo la cual se realizaron los ensayos es la Norma IRAM 17016: Carbones Método de determinación del poder calorífico.

Método propuesto por la norma IRAM 17016.

Para determinar el poder calorífico de un combustible sólido, se coloca en el crisol 1g. de la muestra cuyo poder calorífico se desea determinar en el caso de aquellas que pudieran ser expulsadas del mismo, deben hacerse pastillas (Norma IRAM 17016,1960 apartado G-4).

La muestra se sujeta entre los electrodos mediante un alambre de Nicrome (80% Niquel-20% Cromo) de 0.15mm de diámetro. Posteriormente se cierra la tapa en forma manual y se ajusta mediante una llave de apriete. Se carga el obús con oxígeno puro a una presión determinada por el tamaño de la bomba (Norma IRAM 17016,1960 apartado G-6), venteando previamente el aire inicial para asegurarse que sólo quede oxígeno en el interior, evitándose de esta manera la corrección por formación de ácido nítrico.

Para comprobar la hermeticidad del cierre del obús se lo sumerge en agua. Una vez preparada la bomba se la coloca en el recipiente calorimétrico rodeándola con agua destilada hasta cubrirla completamente. Se tapa el recipiente y se pone en marcha el agitador a fin de lograr la uniformidad de las temperaturas. Para finalizar se realiza la conexión eléctrica, se acciona el pulsador y se produce así la explosión del combustible dentro del obús, registrándose los. Al finalizar el ensayo se destapa el obús y se examina el interior a efectos de observar si la combustión fue completa. (Norma IRAM 17016,1960 apartado G-12)

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO

Según la experiencia y conocimientos adquiridos durante los ensayos, se encontraron definiciones y conceptos que podrían aclararse y actualizarse en la Norma IRAM 17016.

A continuación, se citarán textualmente los ítems en los que se observaron inconvenientes de interpretación y, resaltando que la idea de la presente no es señalar errores sino explicar el procedimiento o protocolo utilizado.

En la página 1, se nombra el punto B-ALCANCE DE ESTA NORMA sin dar continuidad a los puntos C, D, E y F, exponiendo directamente el punto G-MÉTODOS DE ENSAYO, sin especificar si éstos existen o es un error de tipeo si en la 2ª Edición de la Norma, reimpressa en mayo de 1976, los puntos C, D, E y F se eliminaron.

G1-a

En este punto se habla de “capacidad de ésta” y del “equivalente de agua del calorímetro”, al respecto se hacen las siguientes aclaraciones:

Si bien la Norma hace referencia a la **capacidad** y al **equivalente de agua** como sinónimos de volumen de agua o al contenido del calorímetro, en una primera lectura, estas expresiones se prestan a confusión, debido a que al hablar de *capacidad*, en calorimetría, se podría interpretar como **capacidad calorífica** es decir el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que éste experimenta.

En cuanto al término *equivalente de agua del calorímetro* podría comprenderse como **equivalente en agua del calorímetro**, masa de agua que tiene la misma capacidad calorífica del calorímetro y los elementos del mismo.

G1-c

Aunque en este punto se hace referencia a una capacidad no menor de 300 cm³, se ha comprobado experimentalmente que bombas con volúmenes menores al indicado, tal el caso de la bomba calorimétrica con que cuenta el Departamento de Termodinámica de la Facultad de Ingeniería, no presentan impedimentos técnicos para la realización de los ensayos.

G-3

El alambre de hierro, mencionado en la Norma, es prácticamente imposible de conseguir en el mercado, utilizándose actualmente alambre de Nicrome (80 % Níquel – 20 % Cromo) de 0,15 mm de diámetro.

Respecto al alambre de platino, su costo es extremadamente elevado y su adquisición es muy complicada. Por otra parte, la mezcla de materiales, tal el caso del alambre de hierro con el de platino, dificulta el cálculo del factor de corrección, por la combustión del alambre, que figura como C3 en la ecuación (1)

$$P_s = \frac{E \cdot \Delta t - (C_1 + C_2 + C_3)}{G} (1)$$

G-5

En este párrafo no explica con detalle el método de revestimiento y la cantidad de muestra, si es sólo “esparcir uniformemente sobre la superficie” o hacerlo al ras.

En el mismo párrafo se hace referencia a combustibles con elevado contenido de cenizas sin indicar a partir de qué valor se lo consideraría “elevado”.

G-6

En este ítem se hace mención a “bombas grandes” y “bombas pequeñas” sin indicar si se refiere al tamaño del obús.

En cuanto a la cantidad de oxígeno que debe adicionarse por gramo de muestra, debe tenerse en cuenta que esa relación está dada para los carbones.

Pero en el caso del aserrín, por ejemplo: para 1 gr de muestra la cantidad estequiométrica necesaria es de 1,3198gr de O₂. Esta cantidad colocada en una bomba de volumen V = 0,282dm³, a una temperatura T = 293K, produce una presión p = 3,6296 kg/cm² (según la ecuación de estado de los gases ideales: p*V = m*Rp*T con Rp del oxígeno = constante particular del oxígeno = 26,47 kilogrametros / kg*K).

Si en vez de colocar 1,3198gr de O₂, que es la cantidad necesaria estequiométrica (siempre para 1gr de muestra), se colocan 5gr de O₂(como establece la Norma), se producirá en las mismas condiciones (V = 0,282dm³ ; T = 293K) una presión p = 13,75 kg/cm².

Esta presión, ya de por sí elevada, es muy inferior a los 30 kg/cm² recomendada para las bombas pequeñas (como podría considerarse la bomba del cálculo de V = 0,282dm³). En otras palabras, las presiones de oxígeno sugeridas por la Norma son elevadas, muy por encima de las presiones estequiométricas necesarias.

G-8.

En este párrafo hace falta un esquema para saber a qué se refiere con “recipiente calorimétrico”.

G9.

En este párrafo no explica por qué no deberían excederse los 12 voltios.

G-12.

El párrafo que sigue: “La bomba se saca del.....descartarse la determinación”, sería aconsejable que se ponga en otro punto, por ejemplo, párrafo G-13

G-13

Con respecto a las correcciones C1 y C2, para los biocombustibles debería hacerse una serie de aclaraciones y simplificaciones, para poder extender la Norma a los mismos.

G-15

En este punto existe un error en Δt, diferencia de temperatura corregida donde dice que se determina “según G-16”, corresponde decir “según G-17”.

G-16

En este punto se hace referencia a la corrección por la radiación, según la ecuación (2)

$$C = m * \Delta 1 + \frac{\Delta 2 - \Delta 1}{t''m - t'm} * \left[\sum_{ti+1}^{tf-1} t + \frac{ti+tf}{2} - m * t'm \right] (2)$$

En la Norma esta fórmula está escrita de forma confusa y no se explica su deducción, o como fue obtenida, las referencias de (2) no están claras y faltan unidades actualizadas.

En las referencias de la ecuación t'm dice lo mismo que en t''m, siendo que una representa el periodo preliminar y la otra al periodo final respectivamente.

G-22.

Al final de este ítem, antes de: *INDICACIONES COMPLEMENTARIAS*, dice Pc, pero se trata de un error de tipo, en realidad debería decir Ps (poder calorífico superior).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como resultado del estudio y análisis de la Norma IRAM 17.016 se concluye que ésta puede ser ampliada, corregida y actualizada según las siguientes propuestas:

- **G-1:** En el párrafo donde se habla de la “capacidad de ésta” y del “equivalente de agua del calorímetro” se propone la siguiente expresión:
“En el caso de emplearse camisa de agua se debe tener en cuenta que el volumen de la chaqueta no debe ser menor de cinco veces la capacidad del calorímetro cargado y que, para mantener uniforme la temperatura de la camisa de agua, se debe disponer de un adecuado agitador”
- **G-1c:** Dado que se ha comprobado que bombas calorimétricas con capacidad menor a 300 cm³ no presentan impedimentos técnicos para la realización de los ensayos, se propone entonces permitir la flexibilidad respecto al tamaño de las bombas.
- **G-3:** Debido a la imposibilidad de adquirir actualmente en el mercado y a los altos costo de los alambres propuestos en la norma IRAM 17.016 se sugiere la incorporación de alambres de nuevos materiales, por ejemplo, alambre de Nicrome (80% Níquel-20% Cromo).
- **G-5:** Se considera oportuno en este ítem indicar que valores se considerarían elevados para el contenido de cenizas.
- **G-6:** Se sugiere aclarar si la diferencia entre “bombas grandes” y “bombas pequeñas”, se refiere al tamaño del obús. Según la bibliografía y los diferentes dispositivos observados en los centros de investigación e institutos visitados, las bombas se clasifican según su tamaño como (Tabla 1):

Clasificación	Capacidad del Obús (ml)
Bombas grandes	500-400
Bombas medianas	400-300
Bombas pequeñas	Menor a 300

Tabla 1: Clasificación de las bombas según su capacidad

Siguiendo con el mismo ítem y en base a los cálculos realizados en la “Discusión y análisis del método para la determinación del poder calorífico”, se hace la siguiente propuesta de ampliación de la Norma, para que el método sea extensivo a biocombustibles:

*Para bombas chicas, cuyo volumen sea cercano a los 300 ml, trabajar con presiones entre 5 y 10 kg/cm² y para bombas grandes, trabajar con presiones de 4 a 8 kg/cm². En este rango de presiones el oxígeno cargado excedería en mucho al estequiométrico necesario, es decir que se produciría una combustión total y completa. Se aclara que estos cálculos están hechos para las maderas, donde se puede tener una buena ignición, reduciendo la presión de carga de oxígeno.

- **G-8:** Para diferenciar entre el recipiente calorimétrico se propone la Figura 1.
- **G-9:** En este párrafo sería conveniente explicar el inconveniente de exceder los 12 voltios.
- **G-13:** para poder extender la Norma a los biocombustibles, respecto a las correcciones C1 (corrección para el ácido nítrico formado) y C2 (corrección suplementaria para el contenido de azufre), se debe tener en cuenta que, si bien estas correcciones no se anulan, en el caso de la biomasa, tanto C1 como C2 se desprecian, por no generar cambios relevantes en los valores obtenidos del poder calorífico superior (Suarez et al. 1999).

- **G-16:** En este ítem se recomienda explicar el método de integración de Regnault-Pfaundler (Santos et al. 2007) para obtener la ecuación (2).
- Al comparar con normas europeas se observa la necesidad de incluir en esta propuesta de actualización lo siguiente:
 - un índice,
 - anexos con: ejemplos de ilustración de los calorímetros, listas de símbolos utilizados, palabras clave, valores predeterminados de los biocombustibles más utilizados para el cálculo de poderes caloríficos,
 - bibliografía.

Esta propuesta de reforma resulta de los inconvenientes ocasionados al utilizar la Norma IRAM 17016 en reiterados ensayos efectuados en el Dpto. de Termodinámica y Máquinas Térmicas de la Facultad de Ingeniería y a la experiencia adquirida en Institutos tales como:

- Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Exactas, Corrientes, Argentina.
- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones, Oberá, Misiones.
- INTI-Energía, Centro Tecnológico Miguelete, Provincia de Buenos Aires.
- Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España.

REFERENCIAS

Norma IRAM 17.016 Carbones, método de determinación del poder calorífico. Vigente desde Junio de 1960 y reimpresa en talleres IRAM en Mayo de 1976.

Norma UNE – EN 14918 Biocombustibles sólidos. Determinación del Poder Calorífico. Febrero 2011, AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)

Chang, R. Química Editorial Mc Graw Hill, 4º edición, primera edición en español, pág. 226 a 228.

Arenas, F (2004) Termodinámica Técnica pág. 357 a 383, Editorial Universitas Departamento de Ingeniería Agraria de la Universidad de León, España.

Suarez J, Castro R, Maseda F (2006), Evaluación del poder calorífico superior en biomasa.

Santos L., Silva M., Schröder B., Gómes L. (2007), Methodologies for the calculation of the Corrected Temperature Rise in Isoperibol Calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Springer Dordrecht, The Netherlands. Vol. 89 pp. 175-180

Glasstone S Tratado de Química-Física, Colección Ciencia y Técnica – Aguilar, pág. 191 a 195.

<http://www.iram.org.ar/index.php?IDM=28>

http://didacta.it/allegati/main_catalogs/CE_T151D_S.PDF junio de 2016

<http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/analisis-de-poder-calorifico-bomba-calorimetrica.html>

<http://www.parrinst.com/es/products/oxygen-bomb-calorimeters/1341-plain-jacket-bomb-calorimeter/> junio de 2016

ABSTRACT

The energy that actually be used from biomass, depends on specific parameters and easy to measure, such as the calorific power and moisture content. A correct choice of technique for determining these variables makes its reliable measurements.

This paper presents a review of calorimeters, and a methodology is presented to determine the heating value of biofuels according to the technique defined by the IRAM 17016 standard, making suggestions to clarify some concepts.

After several trials following the procedure laid down in the standard, certain difficulties and shortcomings were found, so it was necessary to propose a modification and updating. Among the problems encountered during the experiments, are mentioned: insufficient description and graphical information sparse, the temperature measurement system is unclear and need to add calorimeter schemes with each of its parts, among other problems.

Finally, the IRAM 17016 was compared to latest European standards in order to propose an update to facilitate the use and exploitation of it.

Keywords: Calorific Power, Biofuels, IRAM 17016, updating proposals