



EXPERIENCIA N° : 2  
TITULO : DETERMINACION DEL PODER CALORIFICO DE COM-  
BUSTIBLES  
ASIGNATURA : TERMODINAMICA II  
AREA : TERMOFLUIDO

### 1. OBJETIVOS GENERALES

Esta experiencia, tiene como objetivo principal, el permitir a los alumnos la toma de contacto con la Calorimetría, la cual está relacionada, entre otros, con la determinación de cantidades energéticas tales como entalpía, energía interna, calor específico y poder calorífico.

Para tal efecto, y como objetivo terminal, se determinará experimentalmente, el poder calorífico de combustibles gaseosos y sólidos.

### 2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Los objetivos específicos que se pretende alcanzar, a través de esta experiencia son:

- 2.1. Visualizar y aplicar los conceptos de Poder Calorífico superior e inferior y su estandarización.
- 2.2. Conocer las formas y medios para determinar el poder calorífico de combustibles gaseosos, líquidos y sólidos.
- 2.3. Determinar, experimentalmente, el poder calorífico de combustibles gaseosos, mediante el Calorímetro Junker, de flujo continuo.
- 2.4. Determinar, experimentalmente, el poder calorífico de un combustible sólido, por medio de un Calorímetro PARR, a volumen constante.

### 3. INTRODUCCION TEORICA

Durante un proceso de combustión la energía química de un combustible es transformada en energía molecular cinética o potencial de los productos.

El término más común relativo a la energía asociada con la combustión, es la máxima cantidad de calor que puede obtenerse de los productos de la combustión completa, si esos productos se enfrían a la temperatura original de la mezcla de aire y combus-

En el proceso de enfriamiento de los productos se condensa cierta cantidad de vapor de agua (ya que la mayoría de los combustibles contienen hidrógeno), según en las condiciones en que se realice. Dado que esta condensación libera cierta cantidad de calor, el valor calorífico de un combustible varía entre un valor mínimo, cuando no hay condensación del vapor de agua, y un valor máximo cuando es completa.

Podemos definir lo que es Poder Calorífico de un combustible como:

"La cantidad de calor producida, o generada, por la combustión completa de la unidad de combustible en cuestión, suponiendo que los productos de la combustión se enfrían hasta la temperatura inicial".

El poder calorífico (N) se expresa, por lo tanto, en las siguientes unidades: Combustibles sólidos y líquidos Cal/kg de combustible y para combustibles gaseosos en Cal/m<sup>3</sup>.

Podemos distinguir:

- 3.1. Poder Calorífico Superior: Se define como la cantidad de calor generado por la combustión completa de la unidad de volumen o de masa del combustible, considerando en condiciones estándar, es decir:
- Temperatura del combustible y del aire = 25°C  
 Presión = 760 mm Hg.
- y cuando en los productos de la combustión se encuentra agua en estado líquido.
- 3.2. Poder Calorífico Inferior: Es la cantidad de calor generado en las mismas condiciones anteriores, pero ahora el agua formada en la reacción se encuentra en estado gaseoso.
- 3.3. Poder Calorífico Observado: Es el determinado experimentalmente en un calorímetro, y puede ser expresado por las siguientes expresiones, en función de los datos obtenidos:

3.3.1. Combustibles Gaseosos

$$N = \frac{m_a \cdot \Delta t \cdot c_p}{G} = \frac{\text{Cantidad de calor generado}}{\text{1t de com.}}$$

en que:

$$N = \text{Poder calorífico observado}$$

- $m_a$  = Masa de agua de refrigeración, recolectada del calorímetro  
 $t$  = Diferencia de temperatura del agua de refrigeración, entre la entrada y la salida del calorímetro  
 $G$  = Volumen de combustible quemado  
 $c_p$  = Calor específico del agua de refrigeración

Puesto que, en el ensayo, los productos de la combustión se enfrían hasta la temperatura ambiente, el agua contenida en ellos se encuentra en estado líquido y, por lo tanto, el Poder calorífico observado es el superior, es decir:

$$N = N_s$$

Para encontrar el poder calorífico inferior habría que restarle al poder calorífico superior, el calor de vaporización del condensado recolectado del calorímetro.

$$N_i = N_s - X$$

donde:

$X = C_v$  = Calor de vaporización, el que se obtiene de las expresión:

$$C_v = \frac{m_{ac} \cdot hfg}{G} \quad \text{y donde:}$$

$m_{ac}$  = Masa de condensado, recolectado del calorímetro

$hfg$  = Entalpía de vaporización del condensado

$G$  = Masa total de combustible quemado

Como el poder calorífico de un gas depende de la temperatura y presión a que se realiza el proceso y, por definición de  $N$ , estas son 25°C y 760 mm Hg, se hace necesario estandarizar los poderes caloríficos obtenidos. Para ello los  $N_s$  y  $N_i$  deben ser afectados por un factor de  $F$  de reducción. De tal manera:

$$N_s \longrightarrow N_{s_{st}} = \frac{N_s}{F}$$

$$N_i \longrightarrow N_{i_{st}} = \frac{N_i}{F}$$

El valor de F, se determina :

$$F = \frac{P_1 \cdot T_0}{P_0 \cdot T_1} \quad \text{donde:}$$

$P_1$  = Presión absoluta del gas combustible, seco

$P_0$  = Presión absoluta de estandarización

$T_1$  = Temperatura absoluta del gas combustible

$T_0$  = Temperatura absoluta de estandarización

### 3.3.2. Combustibles Sólidos

$$N = \frac{E \cdot \Delta t - A}{m_c}$$

donde:

$N_s$  = Poder calorífico superior

E = Constante o capacidad calórica del calorímetro

$\Delta t$  = Incremento de temperatura del agua de refrigeración

A = Calor total, aportado por el alambre fusible

$m_c$  = Masa de combustible

Según sea el tipo de combustible empleado y debido a las variaciones de temperatura durante el ensayo, cuando se usa el calorímetro isotérmico, se tendrá que corregir el  $\Delta t$ , según :

$$\Delta t_c = t_{f_c} - t_{i_c}$$

donde:

$t_{i_c}$  = Temperatura inicial corregida

$t_{f_c}$  = Temperatura final corregida

### 3.4. Formas y medios para determinar el poder calorífico

3.4.1. Teóricamente : Por medio de la llamada Entalpía de Formación ( $h_f^\circ$ ) y que se define como "la cantidad de energía necesaria para formar un compuesto a partir de sus elementos constitutivos".

Se considera que la formación ocurre a 25 C y 760 mm de hg.

Los valores de  $\bar{h}_f^\circ$  aparecen en tabla 12.3 (cap.12) y Tablas A.11 (Apéndice) del libro "Fundamentos de Termodinámica del autor G. J. Van Wylen.

3.4.2. Empíricamente : A través de algunas expresiones que consideran la composición del combustible.

Una expresión muy conocida, es la fórmula de Dulong, que permite determinar la potencia calorífica de un combustible (carbón) basada en las proporciones, en peso, del carbono total, hidrógeno útil y azufre:

$$\text{Kcal/kg} = 8.148 C + 34.720 (H - O/8) + 2.268 S$$

en donde: C, H, O y S son, respectivamente, los pesos de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre, por kilogramo de combustible.

Esta fórmula da un valor aproximado del poder calorífico superior de un combustible y existe una gran concordancia con los valores obtenidos por medio de un calorímetro.

Se puede calcular, aproximadamente, el poder calorífico de los combustibles derivados del petróleo, partiendo de la densidad del mismo, referida a 15°C. Esto se funda en cuanto menor es la densidad del combustible líquido, mayor es la proporción de hidrógeno y viceversa.

3.4.3. Experimentalmente: Por medio de calorímetros, para combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

¿Como medir? : Transfiriendo la energía calórica que genera el combustible, a otro elemento (agua, alcohol, aceite, etc.).

Aprovechando la "variación de sus propiedades, principalmente la Temperatura", ha sido más cómodo y general, usar agua, como elemento que recibe el calor generado. Por tal razón en todos los calorímetros, se debe medir el  $\Delta t$ .

Así, tenemos:

#### a) Calorímetros para Combustibles Sólidos y Líquidos

Se utiliza la llamada "bomba calorimétrica", cuando se quema el combustible a volumen constante.

Existen varios tipos de bombas calorimétricas tales como la de Atwater, Davis, Emerson, Mahler, Peters, Parr y Williams. Una de estas bombas, el calorímetro no adiabático de Emerson, se ilustra en la figura 1.

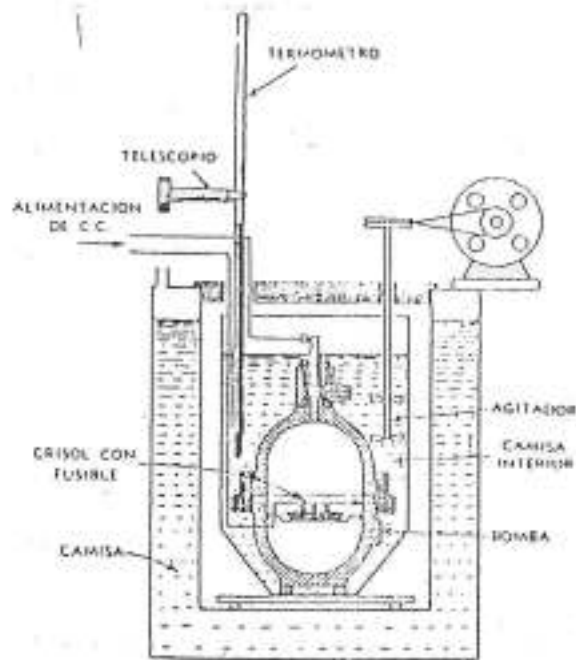


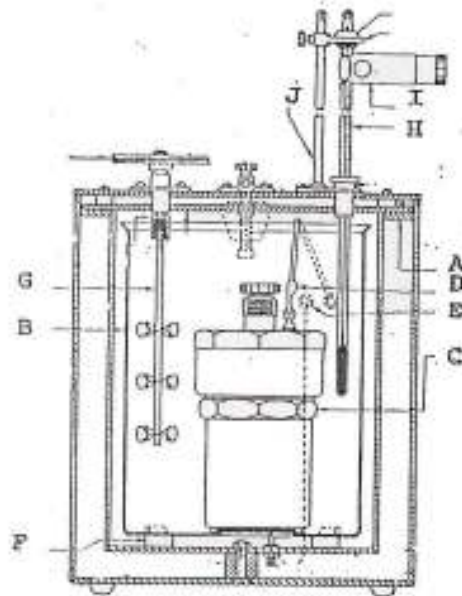
Figura 1.

El combustible, cuyo valor calorífico se desea determinar, se coloca en un crisol adecuado. En este crisol, se introduce una bobina de alambre fino. La bomba se carga con oxígeno a presión. Cuando pasa una corriente eléctrica por el alambre, el combustible se enciende. La bomba está rodeada por una camisa de agua a fin de absorber el calor desarrollado por la combustión. La bomba tiene también una camisa exterior y un espacio de aire alrededor del recipiente, o camisa de agua central, para minimizar las pérdidas de calor al ambiente. Aunque el agua del recipiente interior absorbe la mayor porción del calor, este calor no es el valor calorífico del combustible, por las siguientes razones:

- La bomba en sí absorbe cierto calor
- Hay intercambio de calor con la camisa externa
- El alambre de ignición libera cierta energía
- Los productos de la combustión no se enfrían a la temperatura original
- Debido a que la combustión se produce en oxígeno, se alcanza alta temperatura, lo que resulta en la formación de ácidos nítrico y sulfúrico.

Por tales razones, se hace necesario efectuar varias correcciones: por radiación, por alambre, por ácidos, etc.

El calorímetro PARR, de camisa isotérmica y bomba de doble válvula, que se ilustra en las figuras siguientes, funciona de la misma manera que la bomba de Emerson



- A= Caja aisladora
- B= Vasiija de agua (cap. 2 lt)
- C= Bomba
- D= Borne positivo
- E= Borne negativo
- F= Fijadores de posición de :
- G= Hélice para agitar el agua
- H= Termómetro
- I= Lente de aumento
- J= Porta termómetro

Figura 2.

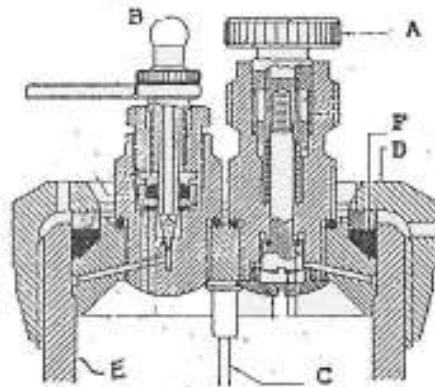
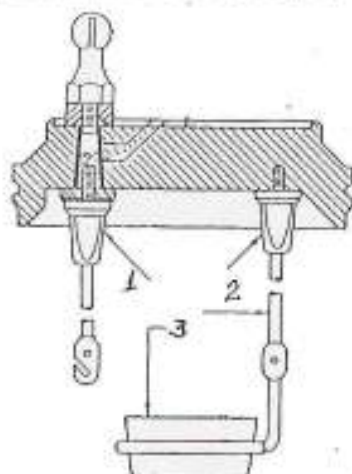


Figura 3.

Corte de la Tapa de la Bomba

- A = Entrada de oxígeno
- B = Salida de gases
- C = Terminal de masa
- D = Tuerca
- E = Cuerpo
- F = Anillo de caucho

## MONTAJE DEL CALORIMETRO



### LLEGADA DE LOS POLOS

Figura 6.

- 1 = Polo positivo
- 2 = Polo negativo
- 3 = Crisol o cubeta

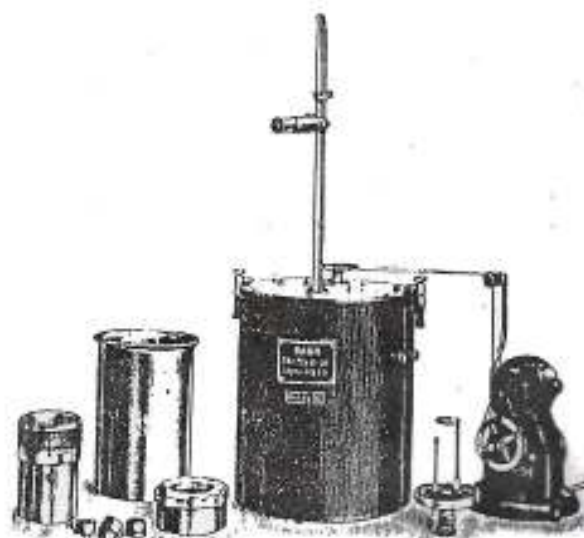


Figura 7

Vista de los Componentes del calorímetro PARR, de bomba de oxígeno, Modelo C, con camisa Isotérmica de Baquelita y bomba de Illium, de válvula de tipo sencillo.



Figura 8

Bomba Calorimétrica de Doble Válvula

## B) Calorímetro para combustibles Gaseosos y líquidos

El valor calorífico de los combustibles gaseosos y líquidos se determina por medio de un calorímetro de gas, el cual es del tipo de flujo continuo.

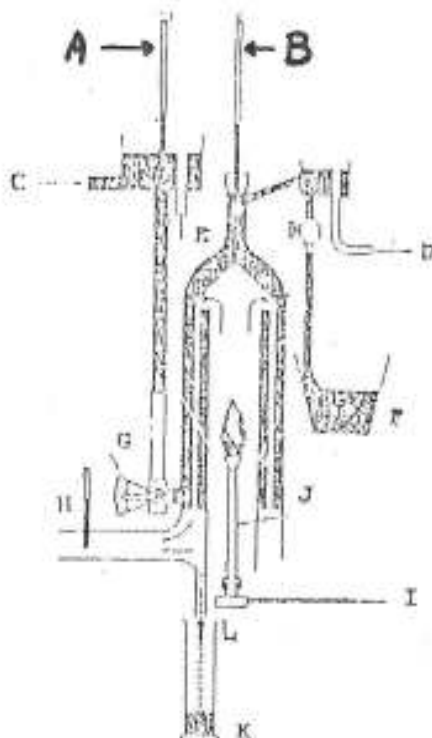
El procedimiento es el mismo, sea cuando se trate de combustible gaseoso y líquido, diferenciándose solamente en la forma como se realiza la combustión.

Para el caso del gas, se usa un quemador Bunsen y para los líquidos un quemador especial, con una balanza para pesar el combustible quemado.

A continuación se describe, esquemáticamente, el calorímetro Junkers y su funcionamiento:

El combustible gaseoso, en estudio, se quema dentro del calorímetro de tal forma que transfiera calor al agua de enfriamiento o refrigeración. El gasto de agua se mide, utilizando técnicas de pesaje, y las temperaturas a la entrada y a la salida del dispositivo se determinan con termómetros de mercurio de precisión, como se muestra en la figura.

Los productos de la combustión se enfrían a temperatura lo suficientemente baja como para que se condense el vapor de agua. A continuación, el condensado se recoge en un frasco graduado como se muestra y, por otro lado, el gasto de gas se mide con un medidor de flujo por desplazamiento positivo.



- A = Temperatura de entrada del agua
- B = Temperatura de salida del agua
- C = Entrada de agua
- D = Agua de rebalse
- E = Agua de rebalse
- F = Recipiente recolector del agua
- G = Regulador de gasto de agua (regulador de temperatura)
- H = Termómetro a la salida de los productos
- I = Gas combustible
- J = Mechero Dunsen
- K = Bureta graduada para recibir el condensado
- L = Condensado.

Figura 9 Figura esquemática del calorímetro de flujo de Junkers

#### 4. PROCEDIMIENTO

##### 4.1. Determinación del Poder Calorífico de Combustibles Sólidos

- a) Mesar 1 gr. de carbón finamente pulverizado, colocado dentro de un crisol adecuado.
- b) Cortar 10 cm. de alambre fusible PARR, e instalar entre los electrodos de la bomba.
- c) Instalar crisol con carbón, en los soportes de la bomba. El alambre fusible debe penetrar la superficie del combustible.
- d) Instalar la tapa de la bomba, ya preparada según lo indicado en b y c. Colocar tuerca y apretar a mano.
- e) Cargar la bomba con oxígeno, a una presión de 25 atmósferas
- f) Colocar 2.000 cc de agua destilada (en lo posible), en el recipiente ovaslado.
- g) Instalar la bomba cargada, dentro del recipiente con agua y todo

- h) Conectar el sistema de encendido a los bornos de la bomba
- i) Tapar el calorímetro e instalar el termómetro y la polea de accionamiento del agitador con el motor respectivo.
- j) Controlar la temperatura del agua, con el agitador funcionando hasta establecer el equilibrio. Luego controlar cada minuto, durante 5 minutos.
- k) Proceder al encendido y posterior combustión de la carga, observando la temperatura, hasta alcanzar el valor máximo.
- l) Detener el motor del agitador, retirar la tapa del calorímetro y extraer la bomba.
- m) Abrir la válvula de escape de gases y destapar la bomba
- n) Comprobar : combustión completa, existencia de residuos, condensado y formación de ácidos.
- o) Efectuar la corrección por radiación.

#### 4.2. Determinación del Poder Calorífico de Combustibles Gaseosos

- a) Hacer circular agua en el calorímetro
- b) Abrir llave de paso de gas, encender mechero Bunsen y regular la presión manométrica a 40 mm + o - de agua
- c) Regular la llama en el mechero e introducirlo en el calorímetro
- d) Regular flujo de agua de refrigeración, para un incremento de 10 +/- 1 C entre la temperatura de entrada y de salida.
- e) Estabilizar el sistema, hasta el inicio de la condensación de escape.
- f) Iniciar proceso de medición cuando la aguja del medidor llega a cero, realizando simultáneamente las siguientes operaciones:
  - Girar llave de dos pasos para recibir agua de refrigeración, en el recipiente colector (previamente masado).
  - Colocar probeta graduada, para recibir el condensado.
  - Leer temperatura de entrada del agua de refrigeración.
- g) Continuar alternadamente, las lecturas de las temperaturas de entrada y de salida, cada 0,5 lts. de gas hasta completar 10 litros.
- h) Cuando el medidor indique 10 lts. de gas actuar, simultáneamente, cortando el paso del agua al recolector y retirar la probeta graduada que recibe el condensado.
- i) Registrar: presión manométrica y temperatura del gas combustible, presión barométrica y temperatura ambiental, temperatura de los gases de escape.
- j) Masar, agua de refrigeración recolectada y condensado.

#### 4.3. CALCULOS

##### 4.3.1. CALCULOS CON DATOS CALORIMETRO JUNKERS

- a) Promediar temperaturas de entrada y de salida; corregir errores de calibración
- b) Calcular los poderes caloríficos  $N_s$ ,  $N_i$  y estandarizarlos, según procedimiento indicado en 3.3.1.

##### 4.3.2. CALCULOS CON DATOS CALORIMETRO PARR

- a) Efectuar corrección por radiación y determinar el  $t$  corregido
- b) Calcular el poder calorífico  $N_s$ , según expresión dada en el apartado 3.3.2.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- Doollittle J.S. "El Laboratorio del Ingeniero Mecánico"  
Mc Graw Hill Book Company
- Holman J. P. "Métodos Experimentales para Ingenieros"  
Libros Mc Graw Hill
- Van Wylen G. J. "Fundamentos de Termodinámica Básica."  
Editorial Limusa S.A.

## A N E X O S

### A.- USO DE LA BOMBA CALORIMETRICA, PARA OTROS COMBUSTIBLES

La determinación del valor calorífico del "coque", se hace del mismo modo que para el carbón. Los combustible líquidos, no volátiles, pueden ser manipulados del mismo modo, vertiéndolos directamente en el crisol. En el caso de los combustibles líquidos más volátiles, hay que tomar precauciones para evitar pérdidas de vaporización entre el momento de la pesada y el del cierre de la bomba. Para este fin, se dispone de cápsulas especiales de gelatina. Se coloca el combustible en la cápsula y ésta se cierra y pesa. El valor calorífico del azufre contenido en la cápsula de gelatina es dato suministrado por su fabricante.

La bomba calorimétrica puede ser usada para determinar el valor calorífico de alimentos, compuestos químico orgánicos, y otros materiales que sean completamente combustibles en oxígeno a presión.

### B.- CORRECCION DE LAS TEMPERATURAS INICIAL Y MAXIMA, EN LA BOMBA CALORIMETRICA.

Debido a las variaciones de temperaturas durante el ensayo, cuando se usa el calorímetro isoterma y a otros factores, deben hacerse una serie de correcciones, para calcular el verdadero  $H_s$  de la muestra.

Durante la primera parte del período principal (después del encendido), el agua del recipiente es más fría que la del ambiente (entre 1 a 2°C menos), por lo tanto esta se sigue calentando, absorbiendo calor del medio ambiente. Este aumento de temperatura, debe descontarse del aumento total.

Durante la última parte del período principal (antes de alcanzar la temperatura máxima), el agua del recipiente es más caliente que el medio ambiente y, por lo tanto, pierde calor. Es decir, la temperatura máxima deberá incrementarse en el valor correspondiente.

Si se ha tomado la precaución de llenar el recipiente con agua, cuya temperatura debe ser unos 2°C menos que la del ambiente y si la muestra se ha quemado totalmente, el incremento total del agua será de alrededor de 3°C. A continuación se puede seguir el siguiente orden de cálculo:

B.1.- La transición, del período en que se absorbe calor a aquel en se pierde calor, se realiza cuando el aumento de la temperatura ha alcanzado el 60% del aumento total (valor experimental)

Por lo tanto, la temperatura de transición ( $T_r$ ), se calcula:

$$T_r = t_i + (t_{max} - t_i) \cdot 0,60$$

siendo:

$T_r$  = temperatura de transición

$t_{max}$  = temperatura máxima alcanzada (sin corregir)

$t_i$  = temperatura inicial (sin corregir) o de ignición.

B.2.- El tiempo correspondiente a la temperatura de transición (b), se determina interpolando los valores obtenidos, próximos a la temperatura de transición (ver cuadro de valores).

$$\frac{t_2 - t_1}{15''} = \frac{T_r - t_1}{x}$$

$$b = x + \text{tiempo correspondiente a } t_1$$

B.3.- Para calcular la verdadera temperatura inicial (temperatura inicial corregida,  $t_{ic}$ ), se aplica la proporción, de acuerdo al gráfico:

$$\frac{t_i - t}{5'} = \frac{t_{ic} - t_i}{(b - a)} \quad (\text{expresar } b-a, \text{ en minutos y décimas de minuto})$$

por lo tanto:

$$t_{ic} = t_i + \frac{(t_i - t)(b - a)}{5'}$$

B.4.- La temperatura máxima corregida ( $t_{max_c}$ ), se determina análogamente:

$$\frac{t_{max} - t_3}{5'} = \frac{t_{max_c} - t_{max}}{(c - b)} \quad (\text{expresar } c-b, \text{ en minutos y décimas de minuto})$$

por lo tanto:

$$t_{max_c} = t_{max} + \frac{(t_{max_c} - t_3)(c - b)}{5'}$$

B.5.- Cuadro de valores ( el que se obtiene a partir del momento en que se ha estabilizado la temperatura del agua en el recipiente ovalado, con el agitador funcionando)

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- a) se inicia el proceso, tomando el tiempo con cronómetro, y midiendo la temperatura del agua, con el agitador funcionando, cada minuto, durante 5 minutos.
- b) al minuto 5, se presiona el boton de encendido (el que debe mantenerse presionado hasta cuando la luz piloto respectiva se apague sola, indicando que se ha iniciado la combustión, debido a que se fundió el alambre fusible). Se mide la temperatura durante 1 minuto
- c) a partir del minuto 6, se debe medir cada 15'', hasta completar 1 minuto, es decir, hasta el minuto 7.
- d) a partir del minuto 7, se continúa la medición de temperatura cada 1 minuto, hasta alcanzar la temperatura máxima.
- e) habiendo alcanzado  $t_{max}$ , se continúa midiendo cada 1 minuto, durante 5 minutos, con el objeto de verificar posible entrega de calor al medio ambiente. Si tal cosa ocurre, la temperatura deberá ir disminuyendo paulatinamente.

B.6.- Gráfico de variación de temperaturas.

Debe construirse en papel milimetrado, a escala, de acuerdo con los datos obtenidos del cuadro de valores y este debe ser similar al de la figura

CUADRO DE VALORES

periodo para verificar si el medio calienta el agua del calorímetro

encendido

	TIEMPO	TEMPERATURA	
a)	0'		} posible aumento de la temperatura, durante 5 minutos
	1'		
	2'		
	3'		
	4'		
	5'		
b)	6'15"		} posible ubicación de $T_r$
	6'30"		
	6'45"		
	7'		
	8'		
c)	9'		} $t_{max}$ (posible ubicación)
	10'		
	11'		
	12'		
	13'		
	14'		
	15'		
	16'		

GRAFICO DE VARIACION DE TEMPERATURAS

