



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DEL
METANOL CRUDO EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO
TK-802A DE PLANTA I EN METOR, S. A**

**REALIZADO POR:
MANUEL ALEJANDRO LEDEZMA GONZÁLEZ**

**Trabajo Especial de Grado Presentado como Requisito Parcial para
Optar al Título de:**

INGENIERO DE PETRÓLEO

MATURÍN, MAYO DE 2025.



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DEL
METANOL CRUDO EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO
TK-802A DE PLANTA I EN METOR, S. A**

REALIZADO POR:

MANUEL ALEJANDRO LEDEZMA GONZÁLEZ

C.I: 27.335.536

REVISADO POR:



**MSc. CARLOS DE LA CRUZ
ASESOR ACADÉMICO**



**ING. MARÍA RAMOS
ASESOR INDUSTRIAL**

MATURÍN, MAYO DE 2025.



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA

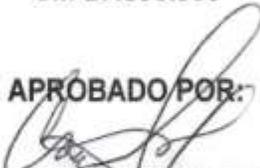
EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DEL
METANOL CRUDO EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO
TK-802A DE PLANTA I EN METOR, S. A

REALIZADO POR:

MANUEL ALEJANDRO LEDEZMA GONZÁLEZ

C.I: 27.335.536

APROBADO POR:


MSc. CARLOS DE LA CRUZ



Ing. INDIRA MÁRQUEZ
JURADO PRINCIPAL



MSc. LUIS CASTILLO
JURADO PRINCIPAL

MATURÍN, MAYO DE 2025.

ACTA DE APROBACIÓN



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS

ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
SUB-COMISIÓN DE TRABAJO DE GRADO

ACTA DE EVALUACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO

CTG-EICA-IP-2025

MODALIDAD: PASANTÍAS DE GRADO

ACTA N° 000003189-00036-02-2025

En Maturín, siendo las 8:00 am del día 23 de mayo del 2025 reunidos en la Sala "A1 Postgrado", Campus: Juanico del Núcleo de Monagas de la Universidad de Oriente, los miembros del jurado profesores: MSc. Carlos De La Cruz (Asesor Académico), Ing. Indira Márquez (Jurado), MSc. Luis Castillo (Jurado). A fin de cumplir con el requisito parcial exigido por el Reglamento de Trabajo de Grado vigente para obtener el Título de **Ingeniero de Petróleo**, se procedió a la presentación del Trabajo de Grado, titulado: **EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DEL METANOL CRUDO EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO TK-802A DE PLANTA I EN MENTOR, S. A.** Por el Bachiller: **MANUEL ALEJANDRO LEDEZMA GONZÁLEZ**, C.I. 27 335 536. El jurado, luego de la discusión del mismo acuerdan calificarlo como:

APROBADO POR UNANIMIDAD

Prof. MSc. Carlos De La Cruz
C.I.: 12 664 336
Asesor Académico

Prof. MSc. Luis Castillo
C.I.: 13 773 520
Jurado

Profa. Ing. Indira Márquez
C.I.: 18 272 148
Jurado



Profa. Ing. Natali Ramos
C.I.: 14 145 134
Sub-Comisión de Trabajo de Grado

Según establecido en resolución de Consejo Universitario N° 034/2009 de fecha 11/06/2009 y Artículo 13 Literal J del Reglamento de Trabajo de Grado de la Universidad de Oriente. *NOTA: Para que esta acta tenga validez debe ser asentada en la hoja N° 443 del 15° libro de Actas de Trabajos de Grado del Departamento de Ingeniería de Petróleo, EICA de la Universidad de Oriente y estar debidamente firmada por el (los) asesor (es) y miembros del jurado.

DEL PUEBLO VENIMOS / HACIA EL PUEBLO VAMOS

Av. Universidad, Campus Los Guaritos, Maturín Estado Monagas, Apartado Postal N° 6201.
Teléfono 0291-3004010. <http://www.monagas.udo.edu.ve/>

RESOLUCIÓN

De acuerdo al Artículo 41 del reglamento de Trabajos de Grado: “Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad, y solo podrán ser utilizados a otros fines, con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización”.

DEDICATORIAS

A Dios, quien me ha sostenido cuando he caído y ha sido la luz en mis tiempos de penumbra.

A mis padres, José Ledezma, Carmen González y César Rodríguez, quienes han sido el impulso que me motiva a comenzar nuevos desafíos y el aliento para continuar en los momentos difíciles.

A mis primos, como inspiración para que nunca se rindan, sean personas pensantes con criterio, moral bien establecida y metas en la vida.

A mis tías, con toda la gratitud y el cariño del mundo, como resultado de la persona que formaron con su educación, amor y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme vida, salud, fuerza y perseverancia para superarme cada día. Además, por abrirme todas las puertas necesarias para mi crecimiento personal y profesional.

A mis padres por darme la vida y formarme como persona. Principalmente a Carmen González, mi madre y autora de todos mis logros, gracias por hacer un arduo esfuerzo por educarme, amarme y apoyarme en cada paso del camino en esta vida. Cabe destacar que ella, mi abuelo Publio González, mi abuela Toribia Brito, junto con toda mi familia, son mi motor, mi mayor motivación e inspiración de vida.

A César Rodríguez, principal amigo y padre que me regaló Dios, por sus consejos, dedicación, apoyo y cariño que me ha brindado en toda mi trayectoria.

A mis tíos, tías y primos en general, porque desde la distancia cada día me daban un grito de aliento. Principalmente a Rosa González, Jesús Urbano, Daniel Rivas y Henry González, que fueron los precursores de que lograra la meta que tanto me fijé en la vida. Sin su apoyo incondicional y motivación, no hubiera podido llegar a donde estoy el día de hoy. Los quiero mucho.

A mi novia y compañera Beyfel Reyes, por apoyarme, aconsejarme, darme fuerzas y cariño en cada momento.

Al compañero y gran amigo de estudio y vivencias, Jan Fritscher, por brindarme su amistad, compartir buenos momentos y superar con pie firme cada uno de los obstáculos que enfrentamos en nuestro periodo académico.

A mis amigas Amarilys García, Nicole Noriega, María Vargas, Bárbara Ponce, Daniela Jiménez, Vilica Bustamante y Luismary Acevedo, gracias por su amistad, compañía y apoyo incondicional. Agradezco también a mis amigos Agostinho Madriz, Annel Mota, José Carreño, Albert González, Elisaul García, Carlos Jiménez, Arluis Rodríguez, Dalwyns Pérez, Jesús Marín, Luis Hernández, y, por todos los momentos compartidos.

A mi tutor académico Carlos De La Cruz, por apoyarme y asumir este reto conmigo con paciencia y trabajo duro para lograr los objetivos trazados.

A todo el equipo del Laboratorio de Control de Calidad de METOR S.A., por la confianza que me dieron, los conocimientos transmitidos y los buenos momentos durante el periodo de las pasantías. Principalmente, agradecerle a mi tutora industrial, María Ramos, Carlos Blanco, Jahn Zabaleta, Pedro Sucre y Alejandro Acosta, sin su apoyo y conocimiento no hubiera podido crecer a nivel profesional y culminar esta investigación.

ÍNDICE

ACTA DE APROBACIÓN	iv
RESOLUCIÓN	v
DEDICATORIAS	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
INDICE DE FIGURAS	xi
INDICE DE GRÁFICAS	xii
INDICE DE TABLAS	xiii
RESUMEN	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
EL PROBLEMA Y SUS GENERALIDADES	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.2.1 Objetivo General	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	6
CAPÍTULO II	9
MARCO TEÓRICO	9
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	9
2.2 GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	11
2.2.1 Características del área de estudio	11
2.2.2 Producto y distribución	13
2.2.3 Usos del Metanol	14
2.2.4 Descripción general del proceso en METOR S.A	15
2.2.4.1 Recepción del gas natural	15
2.2.4.2 Hidrodesulfuración.....	16
2.2.4.3 Reformación	16
2.2.4.4 Compresión	17
2.2.4.5 Síntesis.....	17
2.2.4.6 Destilación	18
2.3 BASES TEÓRICAS	20
2.3.1 Gas Natural	20
2.3.2 Petroquímica	21
2.3.3 Endulzamiento del gas natural	21
2.3.4 Metanol	21
2.3.5 Balance de Materia	22
2.3.6 Volumen Molar	23
2.3.7 Evaluación de Varianza.....	23
2.3.8 Gráficos de Control	24
2.4 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS	24

CAPÍTULO III.....	27
MARCO METODOLÓGICO.....	27
3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN	27
3.2 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.....	28
3.3 POBLACIÓN Y MUESTRA.....	29
3.3.1 Población	29
3.3.2 Muestra	29
3.4 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO.....	30
3.4.1 Descripción de la sección donde se encuentra el Tanque de Almacenamiento de Metanol Crudo de PLANTA I en METOR S.A.....	30
3.4.2 Caracterización composicional del metanol crudo de las diferentes corrientes del TK-802 A	30
3.4.3 Determinación del metanol recuperado en los subprocesos previos al almacenamiento.....	31
3.4.4 Evaluación de la varianza composicional del metanol crudo almacenado en el TK-802 A.....	32
3.5 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS	32
3.5.1 Técnicas.....	32
3.5.2 Instrumentos	33
3.6 RECURSOS	33
3.6.1 Recursos humanos	33
3.6.2 Recursos financieros.....	34
3.6.3 Recursos tecnológicos, materiales y bibliográficos	34
CAPÍTULO IV	35
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
4.1 DESCRIPCIÓN DE LA SECCIÓN DONDE SE ENCUENTRA EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE METANOL CRUDO DE PLANTA I EN METOR S.A.....	35
4.2 CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL DEL METANOL CRUDO DE LAS DIFERENTES CORRIENTES DEL TK-802 A.....	38
4.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE METANOL CRUDO RECUPERADO EN LOS SUBPROCESOS PREVIOS AL ALMACENAMIENTO.....	41
4.4 EVALUACIÓN DE LA VARIANZA COMPOSICIONAL DEL METANOL CRUDO ALMACENADO EN EL TK-802 A.....	43
CAPÍTULO V	49
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	49
5.1 CONCLUSIONES.....	49
5.2 RECOMENDACIONES	49
REFERENCIAS BIBLIGRÁFICAS	51
APÉNDICES	55
HOJAS METADATOS.....	84

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Ubicación de la planta METOR S.A.....	11
Figura 2.2 Distribución del Complejo Petroquímico	12
Figura 2.3 Distribución Accionaria de METOR S.A.....	13
Figura 4.1 Plano General de la Sección de Almacenamiento	35

INDICE DE GRÁFICAS

Gráfico 4.1 Concentraciones de Metanol Recuperando Durante el Tiempo de Estudio	42
Gráfico 4.2 Comportamiento de la Concentración de Metanol	44
Gráfico 4.3 Diagrama Caja y Bigote.....	45
Gráfico 4.4 Gráfico de Control Del Porcentaje de Agua a la Salida del Tanque.....	46
Gráfico 4.5 Gráfico de Control Del Porcentaje de Metanol a la Salida del Tanque.....	47
Gráfico 4.6 Gráfico de Control Del Porcentaje de Impurezas a la Salida del Tanque.....	47

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Distribución de exportación total de Metanol.	14
Tabla 2.2 Condiciones de recepción del Gas Natural	15
Tabla 3.1 Normas Requeridas para la Determinación de las Propiedades Físico-químicas del Metanol Crudo.....	31
Tabla 4.1 Caracterización de Diseño de las Corrientes en el Tanque de Almacenamiento	37
Tabla 4.2 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de reposo.....	38
Tabla 4.3 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de Almacenamiento.	39
Tabla 4.4 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de Lavado.	40
Tabla 4.5 Concentraciones de la Corriente de Salida del Tambor Recuperador	42
Tabla 4.6 Resumen Estadístico de Comparación de Muestras	44
Tabla 4.7 Resultados de Comparación de Medias	45



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN COMPOSICIONAL DEL METANOL
CRUDO EN EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO TK-802A DE PLANTA I
EN METOR, S. A**

**AUTOR:
MANUEL ALEJANDRO
LEDEZMA GONZALEZ
C.I: 27.335.536**

**ASESORES:
MSc. CARLOS DE LA CRUZ.
C.I: 12.664.336
ING. MARÍA F. RAMOS S.
C.I: 19.716.095**

Mayo 2025.

RESUMEN

El metanol crudo es aquel que representa el metanol en bruto sin refinar y es una de las bases fundamentales para la generación del producto final. El estudio de las concentraciones y comportamiento de este material es clave para optimizar la producción, ya que el metanol es esencial en las industrias petroquímica y petrolera nacional. Los objetivos de la investigación incluyen describir la sección del tanque, caracterizar la composición del metanol crudo en las corrientes de entrada, determinar el metanol recuperado en los subprocesos y evaluar la varianza composicional del metanol almacenado, respecto a las bases de diseño. La metodología combinó pruebas de laboratorio, análisis estadísticos multivariantes y balances de materia, permitiendo estudiar en detalle las concentraciones de metanol, agua e impurezas. Un hallazgo clave fue que las concentraciones de agua en el metanol crudo a la salida del tanque excedieron los estándares de diseño. La investigación concluyó que existe una variación composicional moderadamente significativa entre el metanol crudo de entrada respecto al de salida, atribuida al catalizador de síntesis, que incrementa el porcentaje de agua y reduce las impurezas.

Palabras claves: Análisis estadísticos, metanol, petroquímica, varianza composicional.

INTRODUCCIÓN

Los gases hidrocarburos son utilizados a nivel mundial en diversos sectores como el doméstico, transporte e industrial. El gas natural, ya sea seco, húmedo o condensado, sirve como insumo fundamental para la refinación y la industria petroquímica. A través de plantas especialmente diseñadas, se realizan recombinaciones moleculares de los hidrocarburos para obtener materias primas semielaboradas o productos finales destinados a diversos mercados (García, 2025).

El gas es una mezcla compuesta principalmente por hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, juega un papel crucial en diferentes ramas de la industria petroquímica. Puede utilizarse directamente como producto energético o como materia prima para la síntesis química en la producción de compuestos como el metanol y el amoníaco. El gas de síntesis es versátil, puede obtenerse mediante diversos procesos, incluyendo el reformado de gas natural con vapor de agua, el reformado de hidrocarburos líquidos, la gasificación del carbón o la biomasa, entre otros métodos (Sánchez, 2014). Actualmente, el método más eficiente y ampliamente utilizado para producir gas de síntesis es a partir del gas natural, debido a su disponibilidad y eficiencia en el proceso (Sánchez, 2014).

En Venezuela, el gas de síntesis se emplea principalmente en la industria petroquímica para la producción de urea y metanol. Este proceso de producción implica una serie de etapas complejas y sistemáticas, en caso del metanol, se pueden resumir en tres fases principales: la conversión del gas natural a gas de síntesis mediante reformado al vapor, la conversión del gas de síntesis a metanol, y finalmente, la purificación del metanol obtenido

(Dalena; *et al.*, 2018). El metanol es un alcohol primario; líquido incoloro e inflamable que se produce a partir de la reformación de combustibles fósiles o biomasa renovable, la cual contiene carbono e hidrógeno. (Salvador y Miño, 2023).

El metanol es utilizado para múltiples aplicaciones industriales de interés textil sintético, maderera, plásticos, pintura, farmacéutica, entre otras (Quiminet, 2011). La producción de este compuesto es una tarea que requiere de altas inversiones capitales para acondicionar las distintas secciones de la planta con equipos y maquinaria de punta para un funcionamiento óptimo del proceso, así obtener un producto que cumpla con los parámetros de la cadena de valoración del metanol para satisfacer al cliente.

Dada la relevancia del metanol en diversos sectores y su creciente demanda, las empresas productoras a nivel mundial buscan constantemente optimizar sus procesos para obtener un producto de alta calidad. Esto requiere no solo de instalaciones de superficies óptimas y personal técnico altamente calificado, sino también un riguroso control y seguimiento de la producción. Este enfoque permite detectar cualquier comportamiento atípico o disminución en el rendimiento de las operaciones (SL-TECH, 2025).

En este contexto, la presente investigación se centró en evaluar la sección de almacenamiento para determinar las concentraciones reales de la mezcla y analizar estadísticamente las variaciones de las composiciones del metanol crudo que ingresan al tanque de almacenamiento intermedio en la planta de METOR S.A, por un período de estudio de once días, con el objetivo de inferir las causas operacionales que incidan en los porcentajes de agua e impurezas del producto crudo de cada corriente de alimentación al tanque de almacenamiento.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA Y SUS GENERALIDADES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A nivel global, la industria petroquímica juega un papel crucial en la economía mundial, proporcionando materias primas esenciales para una amplia gama de productos. El metanol, en particular, ha experimentado un crecimiento significativo en su demanda, con un aumento estimado del 19% en los últimos 5 años y una proyección de crecimiento anual del 4,9% entre 2022 y 2027 (Statista, 2024). Este crecimiento se debe en gran parte a su versatilidad como materia prima en la producción de plásticos, textiles, pinturas y combustibles alternativos.

En región latinoamericana, Venezuela se posiciona como un actor importante en la producción de metanol, aprovechando sus vastas reservas de gas natural. El metanol se ha utilizado principalmente para aumentar la producción de gasolina y para la economía del país como producto de exportación. Las empresas responsables de la producción de metanol en el país son SUMECA y METOR S.A.

Metanol de Oriente, METOR, S.A, construida en las adyacencias del complejo Criogénico de José, estado Anzoátegui, es una empresa adscrita al Ministerio del Poder Popular de Petróleo. Fue fundada como una empresa mixta, en 1992 entre PEQUIVEN y las empresas niponas Mitsubishi Corporation y Mitsubishi Gas Chemical. En 1994, inició sus primeras operaciones para obtener metanol, mediante la transformación del gas natural a gas de síntesis, para utilizarlo como materia prima. La empresa METOR S.A,

para producir metanol emplea los siguientes procesos: hidrosulfuración, reformación, compresión, síntesis y destilación.

A nivel específico de la planta METOR S.A., el proceso de producción de metanol implica una serie de etapas complejas, desde la reformación del gas natural hasta la destilación final del producto. Un punto crítico en este proceso es el almacenamiento y manejo del metanol crudo (CMA) en el tanque TK-802A de la Planta I. La calidad del CMA en este punto es fundamental, ya que afecta directamente la eficiencia de las etapas posteriores de purificación y, por ende, la calidad del producto final.

El metanol de grado AA, es el estándar de calidad que METOR S.A. busca mantener para satisfacer las demandas del mercado (METOR, S.A., 2008). Para ello ha implementado un sistema de producción patentado que genere un producto que cumpla con las especificaciones federales de grado AA e IMPCA, cuyas características composicionales principales son mínimo del 99,85 % de pureza en base seca, 0,05% máximo de agua y el 0,05% máximo de impurezas. Sin embargo, la complejidad en las operaciones a la hora de la producción del metanol está en producir el gas de síntesis, controlar la reacción generadora de metanol y controlar volúmenes de agua.

En la mayoría de los procesos y subprocesos de producción se utiliza el agua filtrada y desmineralizada, tanto para la refrigeración del sistema, como para la generación de vapor, el cual es utilizado en las reacciones que generan el metanol, así también es utilizado en la recuperación del producto. Teniendo en cuenta que el agua es un compuesto polar, la mezcla con alcoholes forma diversos azeótropos los cuales dificultan la separación de estas sustancias como lo señala Santiago (2018). Esta característica del agua para formar azeótropos con alcoholes hace que el control preciso de los niveles de agua

en el CMA sea crucial para la eficiencia del proceso. Además, un bajo rendimiento en los equipos de separación o caudales no controlados de agua, ocasiona un arrastre de volúmenes no deseados en el sistema.

Actualmente, en METOR S.A., las concentraciones composicionales del CMA a la salida del tanque de almacenamiento TK-802A han oscilado un rango mayor que los estándares de diseño. Además, la ausencia de un punto de muestreo en una de las líneas de entrada al tanque TK-802A impide una medición directa de las variaciones composicionales en esa corriente específica.

El desarrollo de una evaluación que considere criterios como capacidad de aprendizaje, interpretabilidad y tendencias operacionales se tornó fundamental ya que, permitió realizar un estudio detallado de la variación composicional del metanol crudo en el tanque TK-802A.

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 Objetivo General

Evaluar la variación de la composición del metanol en el Tanque de Almacenamiento de PLANTA I en METOR S.A

1.2.2 Objetivos Específicos

- Describir la sección donde se encuentra el tanque de Almacenamiento TK-802 A de metanol crudo de PLANTA I en METOR S.A.
- Caracterizar la composición del metanol crudo en las diferentes corrientes del TK-802 A.

- Determinar la cantidad de metanol recuperado de los subprocesos previos al almacenamiento.
- Evaluar la varianza composicional del metanol crudo almacenado en el TK-802A.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En la industria petroquímica, el manejo eficiente del agua en los procesos de separación y recuperación de productos es uno de los mayores desafíos a nivel mundial. Este estudio se enfoca en el tanque de almacenamiento de metanol crudo de Planta I de METOR S.A., el cual recibe corrientes con altos porcentajes de agua que deben ser controlados cuidadosamente.

El tanque que recolecta el metanol crudo del proceso se caracteriza por contener altos porcentajes de agua, los cuales son tolerables según la corriente y las especificaciones de diseño de la planta. Luego, el metanol crudo es llevado a procesos de destilación, donde el producto final sale por la parte superior de la torre y es posteriormente trasladado al área de despacho. La corriente de fondo del proceso de destilación se dirige a las líneas de tratamiento de efluentes, y esta corriente tiene un mayor porcentaje de agua con trazas de metanol y otros compuestos.

Las concentraciones del metanol crudo a la salida del tanque según parámetros de diseño son: 18,58 % de H₂O, 0,005 % de impurezas y 81,21 % de metanol. Teniendo en cuenta que los parámetros de diseños son límites y tienen un porcentaje de error aceptable, actualmente se imposibilita medir las variaciones de estas composiciones de forma viable en una de las corrientes de entrada, debido a que no existe un punto de muestreo en esa línea. Sin

embargo, el estudio y seguimiento seccionado de cada proceso, ofrece un mejor entendimiento del comportamiento de fluidos bajo diferentes condiciones y operaciones en las facilidades de superficie. Además, las técnicas estadísticas implementadas en la industria contribuyen con métodos para determinar si el proceso o producto está calificado y cuenta con la calidad deseada.

Desde una perspectiva técnica, esta investigación es esencial para evaluar una optimización del proceso de producción de metanol. Al analizar las variaciones composicionales del metanol crudo en el tanque de almacenamiento, se podrán identificar el índice la recuperación de metanol y posibles ineficiencias en los procesos previos de separación y recuperación. Esto permitirá implementar ajustes operativos que mejoren la calidad del producto y la eficiencia general del sistema.

Económicamente, el estudio tiene un impacto significativo. La optimización de los procesos de separación y recuperación puede conducir a una reducción en los costos operativos, un aumento en la producción de metanol de alta calidad y, por ende, mayores ingresos para la empresa. Además, al mejorar la eficiencia energética y reducir el desperdicio de recursos, se generarán ahorros sustanciales a largo plazo.

Desde el punto de vista social y ambiental, esta investigación contribuye a la sostenibilidad de la industria petroquímica. Al mejorar la eficiencia en el uso del agua y la energía, se reducirá el impacto ambiental de la planta. Esto no solo beneficia al medio ambiente, sino que también mejora la percepción pública de la empresa y fortalece su compromiso con la responsabilidad social corporativa.

Metodológicamente, este estudio introduce un enfoque sistemático para el análisis de varianza composicional en procesos petroquímicos complejos. La combinación de técnicas estadísticas avanzadas, como el ANOVA y los gráficos de control, con el conocimiento profundo de los procesos industriales, establecerá un precedente valioso para futuras investigaciones en el campo. Este enfoque podría ser adaptado y aplicado en otras plantas petroquímicas, contribuyendo así al avance del conocimiento en la industria.

Los resultados de esta investigación servirán como base para la toma de decisiones informadas en la gestión operativa de la planta. Al proporcionar datos precisos sobre las variaciones composicionales, los ingenieros y operadores podrán implementar estrategias de control más efectivas, lo que se traducirá a una producción más estable y de calidad.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En la elaboración de esta investigación fue de suma importancia el uso de fuentes de información que tengan relación directa o indirectamente con el problema planteado, por tal motivo, se citan algunos de los trabajos realizados con sus respectivos autores que sirvieron de apoyo para el desarrollo de la investigación.

Aguirre, A (2019). "Sistema de gestión de calidad en una planta de síntesis de metanol". El objetivo de este proyecto fue elaborar un sistema de gestión de calidad en una Planta de producción de Metanol bajo los parámetros establecidos en la norma UNE-EN ISO 9001. Para llevar a cabo este objetivo se describió el proceso de obtención del metanol. Luego de conocer el proceso de obtención del producto en planta, se desarrollaron las instrucciones para elaborar el sistema de gestión de calidad; primero se analizó la situación de la organización, identificando hacia dónde orientar los esfuerzos del sistema de Gestión de Calidad, luego se organizaron todos los procesos que serían normalizados con la ISO 9001; aunado a ello se realizó la documentación de todos los procesos del SGC de forma jerárquica, es decir, en el orden siguiente: manual, procedimientos, instrucciones técnicas y registros. En todos los documentos se puede verificar que la planta de metanol cumpla con el SGC con las normas UNE-EN ISO 9001-2015.

Este trabajo tuvo un gran aporte en la investigación en cuanto a la descripción del proceso de producción del metanol y reacciones aunadas en cada sección; además, aportó la metodología para la determinación de

composiciones químicas del metanol mediante pruebas de laboratorio como: densidad, gravedad específica e impurezas del metanol por cromatografía de iones, siguiendo los manuales ASTM establecidos para cada análisis, certificados por la norma ISO 9001-2015.

Caravali, M; Lote, M y Echeverry, L (2016). “evaluación de los parámetros fisicoquímicos en un reactor discontinuo de lodos activados para el tratamiento de aguas con metanol”. Este proyecto tuvo como objetivo analizar la biodegradación del metanol en aguas residuales de varios sistemas de lodos activados. Para llevar a cabo este análisis se realizó el montaje de cinco sistemas de tratamientos a diferentes concentraciones, a los cuales se les controló a las 0, 24 y 48 horas con tomas de muestras para análisis fisicoquímicos cuadruplicados, como pH, oxígeno disuelto, temperatura, demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos totales y pérdida de metanol; luego se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con los resultados obtenidos de tres de las pruebas realizadas, para analizar el tiempo de degradación del metanol. Los resultados arrojaron que en el sistema uno existió pérdida significativa de metanol, en cuanto al sistema dos se mantuvieron los sólidos en comparación a los demás sistemas, indicando que el lodo cumplía con los requisitos para tener un buen funcionamiento como tratamiento biológico de aguas residuales.

El proyecto llevado a cabo por estos investigadores resultó altamente beneficioso para el desarrollo de esta investigación, ya que proporcionó una herramienta metodológica de gran relevancia, como la técnica estadística ANOVA. Gracias a esta técnica, fue posible realizar comparaciones detalladas y precisas entre las composiciones de las distintas corrientes obtenidas en el laboratorio, lo que contribuyó significativamente al análisis de los datos y a la obtención de resultados más robustos y confiables en el contexto del estudio.

2.2 GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.2.1 Características del área de estudio

Pequiven es una empresa filial de Petróleos de Venezuela, heredera del Instituto Venezolano de Petroquímica, cuyo origen se remonta al año 1953; produce y comercializa productos petroquímicos en los mercados venezolano e internacional. Opera tres complejos petroquímicos: El Tablazo, en el estado Zulia; Morón, en el estado Carabobo, y José Antonio Anzoátegui, en el estado homónimo.

METOR S.A es una empresa petroquímica inaugurada oficialmente el 19 de Marzo de 1992, se encuentra ubicada en el “Complejo Petrolero, Petroquímico e Industrial General José Antonio Anzoátegui” (JOSE), al oeste de la planta fraccionadora de PDVSA GAS, en la costa norte del estado Anzoátegui entre la población de Puerto Píritu (15 Km) y las ciudades de Barcelona/Puerto la Cruz (28 Km), en un área de extensión de 177.320 m²



Figura 2.1 Ubicación de la planta METOR S.A
Fuente: Libro de generalidades, PEQUIVEN.

El complejo petroquímico pertenece a PEQUIVEN, filial de PDVSA y está conformado por cuatro plantas ubicadas en la sección correspondiente a la primera fase de construcción: Súper Octanos C.A., Súper metanol C.A., Metanol de Oriente METOR S.A. y Fertinitro S.A. Observando su distribución en la figura 2.2.



Figura 2.2 Distribución del Complejo Petroquímico
Fuente: Libro de generalidades, PEQUIVEN.

La empresa METOR, S.A. integra el auge industrial de Venezuela como productora y comercializadora del producto químico Metanol, cuya composición accionaria está distribuida por Pequiven con 37,5%, Mitsubishi Corporation con 23,75%, Mitsubishi Gas Chemical con 23,75%, International Petrochemical Holding Limited (IPHL) con 10%, acciones de tesorería con 4% e Internacional Finance Corporation (IFC) con 1%. Tiene una Capacidad de producción de 2200 TMD en Planta I, mientras que Planta II su capacidad de producción es de 2500 TMD. (METOR, S.A., 2008).

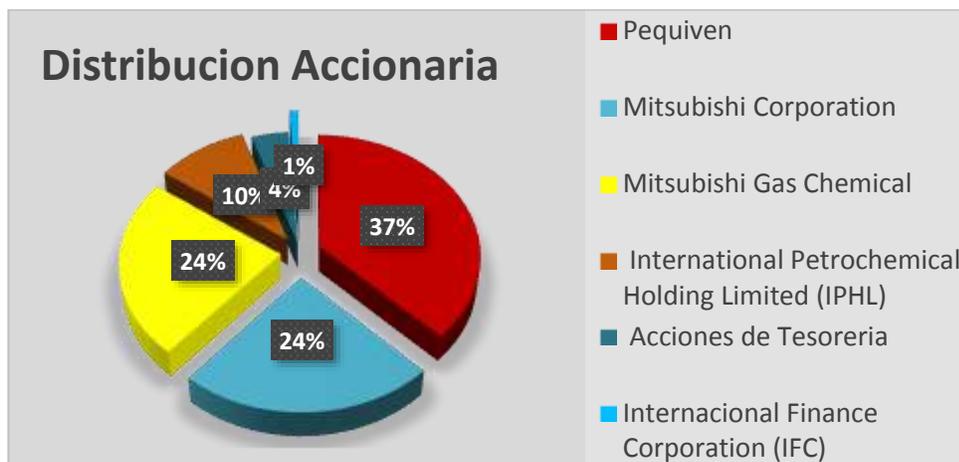


Figura 2.3 Distribución Accionaria de METOR S.A
Fuente: Producción de metanol en METOR (2008).

2.2.2 Producto y distribución

METOR únicamente comercializa Metanol (CH_3OH) Grado Federal AA, con una pureza de mínima de 99,85%. Es un compuesto químico también conocido como alcohol metílico. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible.

En conjunto, los tres socios comerciales, Pequiven, Mitsubishi Gas Chemical y Mitsubishi Corporation, comercializan la totalidad del producto en partes iguales a través de un contrato suscrito desde el inicio del proyecto. El mercado nacional es cubierto en su totalidad por PEQUIVEN. La distribución por mercados actualmente es de la siguiente manera:

Tabla 2.1 Distribución de exportación total de Metanol.

DESTINO	ASIA	EUR	BRA	USA	PER	COL	MEX	LOCAL
%EXPOR.	45,1	24,2	18,9	9,4	1,1	0,6	0,3	0,4

2.2.3 Usos del Metanol

El metanol se usa principalmente como un disolvente industrial para facilitar la producción de tintas, resinas, adhesivos y colorantes. Asimismo, se usa como disolvente para la fabricación de ingredientes y productos farmacéuticos (METOR, S.A., 2008). Los principales usos de metanol en Venezuela se enfocan en la producción de:

- Metil Terbutil Eter (MTBE): aditivo para mejorar el octanaje de la gasolina.
- Formaldehido: usado en la producción de madera artificial (MDF) y UFC 85.
- Se utiliza en la industria de la pintura, específicamente en la producción de thinner.

A nivel internacional, los principales usos del metanol están destinados a la producción de formaldehido, combustibles y biodiesel. Otro uso es en la fabricación de Ácido Acético, el cual se utiliza en la industria para la producción de botellas y envases reciclables. Actualmente se desarrollan nuevos usos del metanol, especialmente en Asia, donde se han instalado plantas de Metanol para Olefinas y Metanol para Plásticos, siendo este el principal ramo de nuevas demandas de metanol

2.2.4 Descripción general del proceso en METOR S.A

El proceso de obtención de metanol (CH_3OH) desarrollado por Mitsubishi Gas Chemical, se lleva a cabo a través de una secuencia establecida por secciones, compuestas por operaciones y procesos unitarios en los que se involucran una serie de variables y parámetros operacionales de gran importancia para la obtención de un producto bajo las especificaciones requeridas. El proceso de producción consta de las siguientes etapas:

2.2.4.1 Recepción del gas natural

El gas natural proviene de la planta de San Joaquín a una temperatura de 34°C y una presión de $17,5 \text{ Kg/cm}^2$. Entre los componentes no deseados del gas están los compuestos de azufre en forma de: sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuro de carbonilo (COS) y mercaptanos (RSH).

Tabla 2.2 Condiciones de recepción del Gas Natural

Presión	Normal $17,5 \text{ Kg/cm}^2$ Máximo $21,1 \text{ Kg/cm}^2$		
Temperatura	Normal 34.0		
Composición de Diseño	% mol (Promedio)	% mol (Rango)	% mol (Alternativo)
CH_4	82,31	80-85	78,08
C_2H_6	10,56	7-11	7,7
C_3H_8	0,47	0,3-05	4,15
C_4H_{10}	0,01	-	1,91
C_5H_{12}	-	-	0,57
C_6H_{14}	-	-	0,46
CO_2	6,65	5-11	7,13
Azufre como:		Max25 ppm wt	
H_2S	10 ppm wt		10 ppm wt
COS	10 ppm wt		10 ppm wt
RSH	5 ppm wt		5 ppm wt

2.2.4.2 Hidrodesulfuración

La mezcla de gas natural comprimido y gas de purga, es calentada desde 78°C hasta 380°C en los pre calentadores ubicados en la sección de convección del reformador, para luego ser pasada a través del lecho del catalizador de óxido de níquel/óxido de molibdeno del hidrogenerador donde los compuestos de azufre son convertidos en sulfuro de hidrógeno.

A la salida del lecho de catalizador se encuentran ubicados los desulfuradores, que no son más que reactores de lecho empacado con catalizador de óxido de zinc, conectados en serie, cuyo objetivo primordial es la remoción del sulfuro de hidrógeno, a fin de garantizar la vida del catalizador de reformación y síntesis. El óxido de zinc se agota y no puede ser regenerado, en consecuencia, se dispone de dos reactores conectados en serie con el propósito de garantizar la remoción eficiente del azufre y la reposición del óxido de zinc agotado, sin causar interrupciones en el proceso.

2.2.4.3 Reformación

El gas emergente de los desulfuradores pasa a través de los tubos del saturador, el cual es un intercambiador de calor en forma vertical de película descendente, que tiene como función humidificar el gas proveniente de hidrodesulfuración hasta su punto de saturación utilizando condensado sobrante de la reacción de reformación, el gas humidificado a la salida del saturador tiene una temperatura de 172°C y una presión de de 27 Kg/cm².

El saturador solo proporciona aproximadamente un 20% del total de vapor requerido en la reformación, el 80% restante se añade como vapor de media (25.5 Kg/cm²) proveniente del cabezal de vapor. La mezcla de gas de

proceso más vapor es calentada hasta 530°C cuando pasa a través del intercambiador de la zona de convección, para luego ser introducida en los tubos del reformador. El gas reformado sale del reformador a una temperatura de 873°C, una presión de 19 Kg/cm² y una composición molar de 3,4% de metano.

2.2.4.4 Compresión

El gas reformado luego de ser enfriado en las distintas etapas tiene una temperatura de 39 °C y 15,5 kg-f/cm² de presión. Debido a la alta presión requerida en el reactor de síntesis, el gas reformado es comprimido hasta una presión de 102 kg-f/cm² en el compresor de gas de síntesis. Este es un compresor centrífugo que consta de tres etapas, de donde se obtiene el gas de síntesis a la presión deseada y a una temperatura de 96°C, condiciones a las cuales entra el lazo de síntesis como gas de reposición.

Los gases de descarga del compresor son mezclados con los gases de descarga del compresor de recirculación, de donde el gas de reciclo sale a una presión de 102 kg-f/cm² y a una temperatura de 53°C. Este compresor mantiene una recirculación de gas residual en el lazo de síntesis.

2.2.4.5 Síntesis

La mezcla de síntesis, es precalentada en el intercambiador hasta 120°C para luego ser dividida en dos corrientes: la primera que sirve de alimentación de gas de enfriamiento rápido (“Quench”) para controlar la temperatura de los lechos catalíticos.

La alimentación de gas fresco es previamente calentada hasta la temperatura de reacción (230°C) por intercambio de calor con el gas efluente del reactor de síntesis, luego se alimenta el reactor, el cual está provisto de cinco lechos catalíticos en serie, que a su vez contienen un catalizador de alta selectividad hacia la reacción del metanol a presiones relativamente bajas y condiciones normales de temperatura de operación. El catalizador cobre-zinc, de Mitsubishi Gas Chemical (MGC) produce un buen rendimiento de metanol y provoca una formación de productos secundarios de baja.

El gas de reacción que sale del reactor a 260°C se enfría progresivamente a 170°C, pasando primero por el precalentador, luego por la caldera de vapor de baja presión y posteriormente por otro precalentador, del cual emerge a una temperatura de 108°C. A continuación, el gas de metanol se dirige al enfriador de aire de metanol, donde su temperatura desciende a 70°C, y posteriormente al enfriador de agua de metanol, en el que el metanol y el agua formados se condensan y enfrían hasta aproximadamente 45°C.

Esta mezcla se introduce en un primer separador de metanol, donde el metanol crudo se separa del gas no condensable. Una parte de este gas se recircula para su utilización en procesos de recuperación de calor, mientras que otra porción se ventila a la atmósfera. El metanol crudo que sale del separador se transfiere a la sección de almacenamiento correspondiente.

2.2.4.6 Destilación

El metanol crudo contiene 81,21 % en peso de metanol, 18,56 % de agua y pequeñas cantidades de impurezas orgánicas y gases disueltos producidos simultáneamente su síntesis. Esta sección está constituida por tres columnas de destilación: columna estabilizadora, columna de refinación y columna de

recuperación.

- Columna Estabilizadora: es una columna de 60 platos perforados. Su finalidad es separar mediante un proceso de Destilación Extractiva las impurezas livianas tales como: dimetil éter, formato de metilo, acetona e hidrocarburos livianos. En esta columna también es neutralizado el ácido acético formado durante la reacción de síntesis.
- Columna de Refinación: esta columna posee 100 platos perforados y la alimentación viene dada por el líquido libre de impurezas livianas proveniente del fondo de la columna estabilizadora a 80 °C. El sistema de multialimentación es adoptado para concentrar los productos pesados eficientemente. La alimentación contiene alrededor de 74 % de metanol, 26 % de agua y pequeñas cantidades de productos pesados tales como etanol, alcoholes y parafinas más pesadas. El vapor de metanol purificado del tope de la columna es condensado y recolectado el refinado, para luego ser llevado al tambor de reflujo. Una parte de este líquido es reciclado a la columna mientras que la otra es removida como producto metanol y enfriado para luego ser almacenado en los tanques de metanol producto.
- Columna de Recuperación: esta columna consta de 70 platos perforados y es usada para recuperar el metanol contenido en la corriente proveniente del corte lateral de la columna recuperadora. Los vapores de metanol que salen por el tope de la columna son condensados y recolectados en un tambor de reflujo. Parte de este metanol es retirado como metanol producto y enfriado hasta 40 °C un enfriador y enviado al tanque de almacenamiento TK-801 A/B/C, mientras que otra parte va a recirculación en la misma torre.

2.3 BASES TEÓRICAS

2.3.1 Gas Natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos livianos compuesta principalmente por metano (CH_4), y en menor proporción etano, propano, butano y pentanos. También contiene dióxido de carbono, nitrógeno y trazas de otros componentes (Kidnay et al., 2019). Es un combustible fósil ampliamente utilizado en aplicaciones residenciales, comerciales e industriales, siendo una fuente de energía más limpia en comparación con otros hidrocarburos como el petróleo y el carbón (Yan et al., 2019).

La composición del gas natural varía según el yacimiento de origen, influyendo en sus propiedades físicas y químicas. Parámetros como temperatura, presión, humedad y contenido de impurezas son determinantes en las etapas de transporte y procesamiento del gas (Kidnay et al., 2019). El monitoreo y control de estos parámetros a lo largo de la cadena es fundamental para asegurar la calidad del producto. Generalmente el gas natural dependiendo su origen, se puede clasificar en:

- Gas amargo: gas natural que contiene derivados del azufre (ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros y disulfuros) y dióxido de carbono (estos últimos en concentraciones mayores a 50 ppm).
- Gas dulce: es el gas natural que contiene hidrocarburos y bajas cantidades de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono.
- Gas húmedo: contiene cantidades importantes de hidrocarburos más pesados que el metano, es el gas asociado. Es el gas natural que contiene más de 3 GPM de hidrocarburos líquidos.
- Gas seco: contiene cantidades menores de otros hidrocarburos.

2.3.2 Petroquímica

La industria petroquímica es aquella que utiliza el petróleo o el gas natural como materias primas para la obtención de productos químicos. Los productos petroquímicos incluyen todas las sustancias químicas que de ahí se derivan. La mayor parte de los productos petroquímicos se fabrican a partir de un número relativamente pequeño de hidrocarburos, entre ellos el metano, el etano, propano, butano y los aromáticos que derivan del benceno, entre otros. Los procesos para la obtención de dichos productos se llevan a cabo en refinerías e implican cambios físicos y químicos de los hidrocarburos. (Choque, Graver, Popper y Sandro, 2018)

2.3.3 Endulzamiento del gas natural

Inicialmente, al gas natural se lo conoce como gas amargo debido a la presencia principalmente de dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S) en su composición. Estas sustancias son indeseables, principalmente porque pueden acarrear problemas vinculados con la corrosión de recintos de confinamiento o de las líneas de transporte (gasoductos). Una vez liberado de sus contaminantes se denomina gas dulce.

El proceso de endulzamiento de gas natural es un proceso mediante el cual se ajusta el contenido de gases ácidos, como el CO_2 o H_2S , de las corrientes que salen de pozo, a los valores permitidos por especificación, generalmente del ente regulador competente. (Gutiérrez J. P. 2013).

2.3.4 Metanol

La molécula de metanol contiene un sólo átomo de carbono y es, por lo

tanto, el alcohol más sencillo que puede derivarse de hidrocarburos saturados normales, es decir, metano (CH_4), etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8). Los alcoholes comunes el metanol (CH_3OH), el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y el propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) tienen propiedades físicas y químicas similares, pero peligros de toxicidad muy diferentes. A medida que aumenta el número de átomos de carbono que componen las moléculas del alcohol, aumenta la longitud de la cadena recta de átomos de carbono, aumenta el peso molecular de la molécula del alcohol, disminuye la temperatura del punto de congelación y aumenta la temperatura del punto de ebullición. (METHANOL INSTITUTE, 2013)

Según la Norma IMPCA (2021) Versión 9 “METHANOL REFERENCE SPECIFICATIONS” define: las impurezas del metanol son el etanol, isopropanol, isobutanol, acetona, acetato de metilo, MTBE y MEK los cuales se producen principalmente de la misma producción. Además, se encuentra en otros como el benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno generados del transporte y almacenamiento. (IMPCA, 2021).

2.3.5 Balance de Materia

Un balance de masa o de materia es una secuencia de cálculos que permite llevar la cuenta de todas las sustancias que intervienen en un proceso de transformación, satisfaciendo la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la materia se transforma, pero no se crea ni se destruye. Un balance de materia es, pues, una contabilidad de los materiales que toman parte del proceso. (Quiroga. P, 2017).

Para realizar los cálculos de balances de masa, es necesario recolectar información bien sea de las cantidades (en masa, en moles o en volumen) de

las sustancias participantes o de los flujos de las mismas (velocidades másicas, molares o volumétricas), como también de las composiciones de las mezclas y de las condiciones de operación principalmente las presiones y las temperaturas.

2.3.6 Volumen Molar

Belén y Santa Cruz (2016), definen: “volumen molar parcial de un componente determinado en una mezcla, representa la contribución que realiza un mol de dicho componente al volumen total de la mezcla”. El volumen ocupado por un cierto número de moléculas de una sustancia, depende de la identidad y/o naturaleza de las moléculas que la rodean y de las interacciones con ellas, en consecuencia, los volúmenes de los distintos componentes en una mezcla no son aditivos aritméticamente.

2.3.7 Evaluación de Varianza

Es una herramienta que se utiliza para verificar si hay diferencias estadísticamente significativas entre medias cuando se tiene más de dos muestras o grupos en el mismo planteamiento. (Dagnino, 2014)

En el ámbito de la ciencia de datos, el análisis de varianza se utiliza a menudo en modelos predictivos y análisis estadísticos. Los científicos de datos aprovechan el análisis de varianza para evaluar la variabilidad de los conjuntos de datos, identificar valores atípicos y evaluar la eficacia de los modelos predictivos. Al comprender la variación dentro de los datos, los científicos de datos pueden refinar sus modelos, mejorar la precisión y mejorar los procesos de toma de decisiones.

2.3.8 Gráficos de Control

Pombo (2019), define la gráfica de control como una representación visual de la variación de los resultados de un proceso respecto al tiempo, en general, se trata de una herramienta para la evaluación de la calidad de los procedimientos llevados a cabo como parte de la etapa productiva de una empresa.

2.4 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS

Desviación Estándar: es una medida que refleja la cantidad promedio que los valores de un conjunto de datos se desvían de su media. Esta medida es esencial en estadística para evaluar la dispersión y variabilidad de los datos (Triola, 2018, p. 452).

Catalizador: son productos que actúan como tamices moleculares cuando las moléculas que intentan penetrar en su espacio intracristalino interactúan con ellos. (Brown, 2005, p. 63).

Coefficiente de variación: es una herramienta estadística que nos ayuda a entender qué tan dispersos están los datos en un grupo. Es decir, qué tan alejados están unos de otros en relación a un punto central, que usualmente es el promedio o media de esos dato (Hernandez, 2020).

Curtosis: es una medida estadística que describe la forma de la distribución de datos, específicamente en cuanto a la "altura" y "afinamiento" de las colas de la distribución en comparación con una distribución normal. Básicamente, indica si los datos tienen colas más gruesas o más delgadas (es decir, eventos extremos) de lo que sería esperado en una distribución normal

(Zapata, 2022).

Flujo: se define como el movimiento de un fluido y debe ser controlado para un proceso efectivo, se puede medir en unidades de masa. En los procesos el control de flujo va a estar dado por la capacidad de manejo y/o necesidad de la empresa (Soria, 2022, p. 57).

Gas de Síntesis: mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en diferentes porciones que se emplea como materia prima, la composición de dicha mezcla depende de la aplicación final a la que se busca llegar. (Salvador y Miño, 2023, p. 33).

Metano: el metano (CH_4) es el principal componente del gas natural, aunque contiene también otros hidrocarburos ligeros como el etano (C_2H_6), el propano (C_3H_8), el butano (C_4H_{10}) o el pentano (C_5H_{12}) en mucha menor proporción. Habitualmente, se encuentra en una proporción del 85%, mezclado con un 10% de etano, un 3% de propano, un 0,1% de butano y un 0,7% de nitrógeno (Domènech, S.A, 2002, p. 4).

Separador: el término separador es aplicado a una gran variedad de equipos usados para separar mezclas de dos o más fases. Estas mezclas pueden estar formadas por: una fase vapor y una líquida; una fase vapor y una sólida; dos fases líquidas inmiscibles (aceite/agua); una fase vapor y dos líquidas o alguna otra combinación de las anteriores. (Maldonado, 2005, p. 36).

Sesgo estandarizado: Es una medida específica que evalúa la magnitud del sesgo en comparación con una escala o criterio estandarizado. Por ejemplo, en estadística se usa para comparar diferencias en distribuciones entre grupos cuando se estandarizan valores para hacer más interpretables

las comparaciones (Zurita y Villasís. 2021).

Varianza: es una medida estadística que indica qué tanto se dispersan o se alejan los valores de un conjunto de datos respecto a la media (promedio) de ese conjunto. En otras palabras, mide cuánto varían los datos entre sí (ASTURIAS, 2022).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

La presente investigación se enmarcó dentro del tipo descriptivo, caracterizado por su enfoque en la observación y análisis detallado de fenómenos sin manipular variables. Según Arias (2016), "la investigación descriptiva consiste en la caracterización de un hecho, fenómeno, individuo o grupo, con el fin de establecer su estructura o comportamiento" (p. 24). En este estudio, el objetivo principal se direccionó a analizar minuciosamente las características del proceso de producción y del producto en general, con especial énfasis en la distribución de flujo y el comportamiento de las propiedades del metanol crudo.

El enfoque descriptivo resultó particularmente apropiado para esta investigación, ya que permitió una exploración detallada de los diversos aspectos involucrados en la producción y almacenamiento del metanol crudo. Hernández-Sampieri et al. (2014) señalan que los estudios descriptivos buscan "especificar propiedades, características y rasgos importantes de cualquier fenómeno que se analice" (p. 92). En el contexto de METOR S.A., esto se traduce en un examen exhaustivo de los parámetros operacionales, las variables de proceso y las características químicas del CMA en diferentes puntos del sistema de producción y almacenamiento.

La elección de este tipo de investigación facilitó la recopilación de datos cuantitativos cruciales para entender el comportamiento del CMA en el Tanque de Almacenamiento TK-802A y equipos relacionados. Además, como sugirió

Creswell y Creswell (2018), los estudios descriptivos son fundamentales para establecer una base sólida de conocimiento sobre fenómenos poco estudiados o para actualizar la comprensión de procesos en evolución. En este caso, la investigación descriptiva permitió no solo caracterizar el estado actual del proceso, sino también identificar patrones, tendencias y posibles áreas de mejora en la producción y almacenamiento del metanol crudo en METOR S.A.

3.2 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

El diseño de investigación adoptado para la investigación fue de campo, caracterizado por la recolección de datos directamente de la realidad donde ocurren los hechos, sin manipulación de variables. Arias (2006) define la investigación de campo como aquella que "consiste en la recolección de datos directamente de los sujetos investigados, o de la realidad donde ocurren los hechos (datos primarios), sin manipular o controlar variable alguna" (p. 31). Este enfoque resultó particularmente adecuado para el estudio del proceso de producción y almacenamiento de metanol crudo en METOR S.A., ya que permitió una observación directa y detallada de los fenómenos en su contexto natural.

La elección del diseño de campo se justifica por la necesidad de obtener datos precisos y actualizados sobre el comportamiento y la varianza del metanol crudo recuperado en el proceso en condiciones reales de operación. Según Hernández et al. (2014), este tipo de diseño permite al investigador "observar y medir los fenómenos tal como se dan en su contexto natural, para posteriormente analizarlos" (p. 152). En el caso específico de METOR S.A., esto implicó la recolección de muestras y realización de análisis in situ en el tanque de almacenamiento (TK-802A), el tanque de reposo de metanol crudo (V-403) y la torre de lavado de venteos (V-404), proporcionando una visión

integral del proceso.

Complementariamente al diseño de campo, la investigación se apoyó en datos secundarios provenientes de análisis de laboratorio, documentos escritos, digitales, diagramas y planos, obtenidos tanto de fuentes web como de la propia empresa METOR S.A. Esta combinación de fuentes primarias y secundarias, como señalan Creswell y Creswell (2018), "permite una comprensión más profunda y contextualizada del fenómeno estudiado" (p. 188). La integración de estos diversos tipos de datos enriquece el estudio, facilitando una caracterización más completa y precisa de la variación composicional del metanol crudo en el sistema de almacenamiento y sus implicaciones para el proceso productivo.

3.3 POBLACIÓN Y MUESTRA

3.3.1 Población

Arias, (2016), expresa que: "la población, o en términos más precisos población objetivo, es un conjunto finito o infinito de elementos con características comunes para los cuales serán extensivas las conclusiones de la investigación" (p. 81) en consideración a lo anteriormente citado la población en estudio estuvo definida por las diferentes corrientes de metanol crudo conocidas como F_1 , F_2 , F_3 , F_4 y F_5 .

3.3.2 Muestra

La muestra, según Arias (2016), se define como "un subconjunto representativo y finito que se extrae de la población accesible" (p. 83). En el contexto de esta investigación, la muestra estuvo constituida por el metanol crudo que fluía a través de los diferentes corrientes previamente identificados

en la población de estudio. La selección de estos puntos de muestreo se basa en su importancia crítica dentro del proceso de producción y recuperación, permitiendo una evaluación comprehensiva de la variación composicional del metanol crudo a lo largo del sistema.

3.4 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO

3.4.1 Descripción de la sección donde se encuentra el Tanque de Almacenamiento de Metanol Crudo de PLANTA I en METOR S.A

El procesamiento del gas para transformarlo en materia prima y producir metanol conlleva una serie de rigurosos procesos que implican una variedad de cambios físicos y químicos. Con el propósito de comprender las operaciones que afectaban al área de estudio, inicialmente se estudiaron los planos de diseño, en los cuales se hizo énfasis en la sección de almacenamiento, con el objetivo de describir e identificar cada una de las corrientes de entrada y salida del tanque de almacenamiento, los procesos previos que causaron variaciones en la composición del metanol crudo (CMA) almacenado, las especificaciones de diseño de los equipos, los regímenes de flujo y las composiciones teóricas a través de las líneas.

3.4.2 Caracterización composicional del metanol crudo de las diferentes corrientes del TK-802 A

En esta fase de la investigación, se determinaron las propiedades y concentraciones de las corrientes de entrada y salida durante el período de estudio. Utilizando los registros de flujo volumétrico de operaciones, normas vigentes, equipos y materiales del laboratorio de control de calidad, se obtuvieron las características cuantitativas de este producto. Los resultados

preliminares se utilizaron para el desarrollo de las tablas, y así, respaldar el análisis de las corrientes a lo largo del estudio y obtener la data necesaria para el cumplimiento de los objetivos posteriores. En cuanto a la caracterización físico-química de las corrientes, se emplearon los siguientes métodos normalizados:

Tabla 3.1 Normas Requeridas para la Determinación de las Propiedades Físico-químicas del Metanol Crudo

Propiedades	Normas
Densidad	ASTM D4052-22
Gravedad Específica	ASTM D4052-22
Agua en Metanol	ASTM E1064-16
Impurezas en Metanol	GAM-I-01-07

La descripción de cada una de las normas plasmadas en el Tabla 3.1 se encuentran en el Apéndice A.

3.4.3 Determinación del metanol recuperado en los subprocesos previos al almacenamiento

En esta etapa de la investigación se realizaron los balances de materia para cada muestra durante el período de estudio donde la incógnita estuvo representada por el caudal másico de metanol, tomando en consideración la Ley de Conservación de la Masa la cual indica que en toda reacción química la masa se conserva, es decir, la masa total de los reactivos es igual a la masa total de los productos (Estornell y Moreno, 2019). Una vez obtenidas las concentraciones de metanol en la caracterización de las corrientes, se realizaron los cálculos necesarios para determinar la concentración de metanol

específicamente en el subproceso de recuperación, tomando en cuenta los niveles del tanque al momento del muestreo, información que fue proporcionada por los ingenieros de procesos.

3.4.4 Evaluación de la varianza composicional del metanol crudo almacenado en el TK-802 A

Una vez obtenidas las concentraciones molares de cada una de las corrientes que se mezclan en el tanque de almacenamiento y analizado el volumen de metanol recuperado, en esta etapa final se evaluaron y compararon las concentraciones de las corrientes principales de entrada y salida, utilizando el software Statgraphics, determinando la dispersión de la composición de las líneas de entrada y salida, para observar la relevancia positiva o negativa de los procesos de recuperación y tomar acciones correctivas. Además, se utilizaron gráficos de control para comparar qué tan alejada se encontraba la data de la caracterización con respecto a los parámetros de diseño.

3.5 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

3.5.1 Técnicas

Arias, (2016), referente a las técnicas de recolección de datos, dice que: “se entenderá por técnica, el procedimiento o forma particular de obtener datos o información” (p. 67). Basado en esta definición, las técnicas de recolección de datos se fundamentaron en:

- Revisión bibliográfica: incluye todo el material del cual se obtuvo la información relacionada con la investigación, como libros, manuales,

planos, publicaciones, tesis, páginas web, revistas, ensayos, artículos científicos, entre otros.

- Observación: mediante la aplicación de esta técnica se obtuvo de forma directa la información a través de la apreciación visual y a través de equipos de laboratorio se podrá obtener información de forma indirecta, para luego realizar los análisis necesarios.
- Entrevistas no estructuradas: son las conversaciones y consultas realizadas con el personal especializado e ingenieros que laboran en la empresa METOR S.A que aportaron información relevante, dando sentido a la investigación.

3.5.2 Instrumentos

Arias, (2016), referente a los instrumentos de recolección de datos indica que: “un instrumento de recolección de datos es cualquier recurso, dispositivo o formato (papel o digital), que se utiliza para obtener, registrar o almacenar información” (p. 68). Este tipo de herramientas permitió manejar toda la información acorde al diseño de campo. Dentro de los instrumentos usados para la realización de esta investigación, están: cuadernos, lápices, computadoras, calculadoras y cámaras fotográficas.

3.6 RECURSOS

3.6.1 Recursos humanos

Dentro de los recursos humanos, se contó con la asesoría de los Ingenieros de Procesos, Técnicos Químicos, Operadores y Panelistas pertenecientes a la Gerencia Técnica, los cuales poseen conocimientos

técnicos y operacionales del tema de estudio, en conjunto con la asesoría metodológica y académica proveniente de los profesores de la Escuela de Ingeniería y Ciencias aplicadas, del Departamento de Petróleo de la Universidad de Oriente (UDO), Núcleo Monagas.

3.6.2 Recursos financieros

Los recursos económicos para la realización de la investigación fueron financiados por la empresa METOR S.A, concretamente por la Gerencia Técnica.

3.6.3 Recursos tecnológicos, materiales y bibliográficos

Para el desarrollo de la investigación, se contó con los siguientes recursos: material digital y físico proporcionado por la Gerencia Técnica de Metanol de Oriente S.A., así como reactivos, materiales y equipos de laboratorio, entre ellos están:

- Karl Fischer: equipo calibrado con el método de Karl-Fischer que se utilizó para la determinación del contenido en agua en metanol.
- Cromatógrafo: es un equipo que usa esencialmente un método de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una inmóvil (fase estacionaria), y otra móvil (fase móvil) la cual percola a través de la primera. (SENA, 2016). En el desarrollo de la investigación se implementó para la determinación de concentraciones de impurezas y metanol de la muestra.
- Densímetro digital: es un medidor de densidad altamente preciso que se basa en el principio de tubo en U de Arquímedes (Prada, 2020).

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 DESCRIPCIÓN DE LA SECCIÓN DONDE SE ENCUENTRA EL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE METANOL CRUDO DE PLANTA I EN METOR S.A

Primeramente, para entender las corrientes y compuestos que intervienen en el sistema de almacenamiento, se estudiaron los diagramas de procesos en Planta I, con la finalidad de enfocar, sintetizar y describir los equipos, materia involucrada y parámetros en los procesos previos al almacenamiento. Teniendo como resultado el siguiente diagrama.

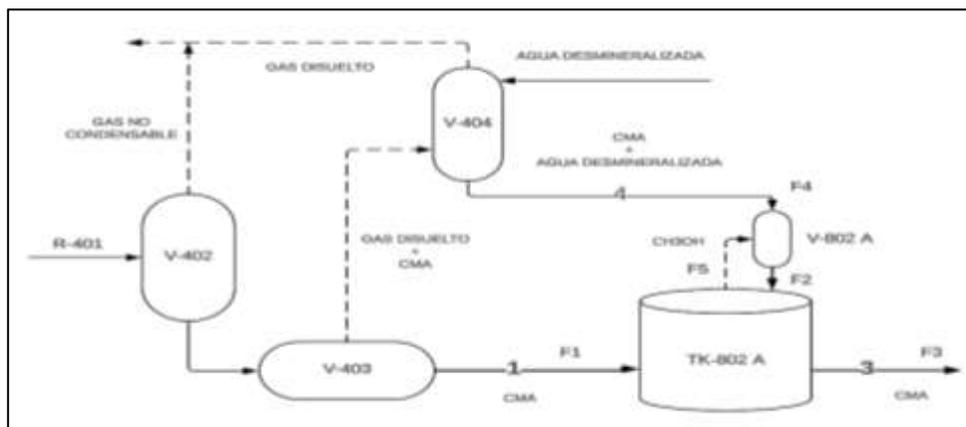
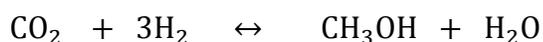


Figura 4.1 Plano General de la Sección de Almacenamiento
Tomado de: Diagrama de Proceso e Instrumentación Planta I

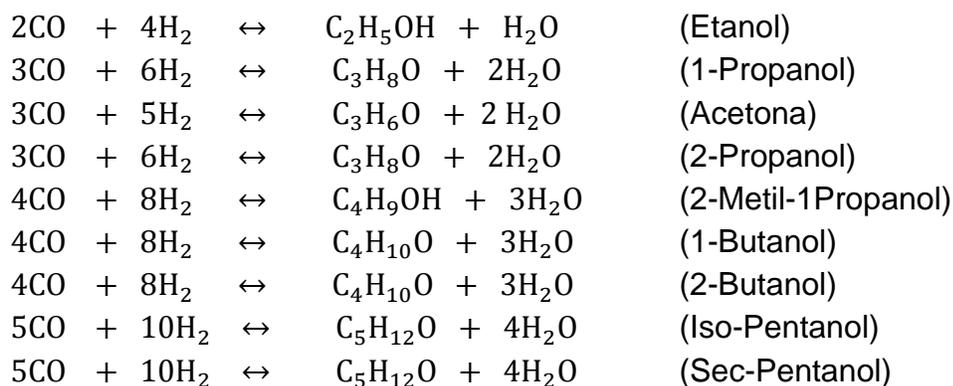
La primera corriente de alimentación es suministrada por el tanque de reposo de metanol (V-403), este tanque recolecta la corriente de fondo del separador de metanol (V-402) y facilita la expansión súbita de gases indeseables disueltos en el metanol crudo. La función del separador de metanol (V-402) es separar el metanol crudo (CMA) de los gases no

condensables, generados en el convertidor de metanol (R-401).

El convertidor de metanol (R-401) es el equipo encargado de generar el metanol a partir de la reacción de la mezcla de gas de síntesis, sobre un catalizador de Cobre-Zinc. A continuación, se presenta la reacción química que se lleva a cabo en el convertidor para generar el metanol.



Las reacciones secundarias llevadas a cabo en la síntesis de metanol y cuyos productos representan las impurezas en la corriente del efluente del convertidor, son:



La segunda corriente de alimentación al tanque la distribuye el tambor recuperador de metanol (V-802 A), en el cual fluye el metanol evaporado del tanque de almacenamiento y es arrastrado por la corriente de la torre de lavado de venteos (V-404), esta torre tiene como objetivo lavar con agua desmineralizada (DMW) la corriente de gas proveniente del tanque V-403 para recuperar el metanol crudo evaporado y arrastrado por los gases indeseables de la mezcla.

Las corrientes de salida consisten en una línea superior que alimenta el

tambor recuperador (V-802 A) y una línea lateral que alimenta las torres de destilación para la obtención del producto final. A continuación, se presentan los parámetros de diseño de cada línea de la Planta I.

Tabla 4.1 Caracterización de Diseño de las Corrientes en el Tanque de Almacenamiento

CORRIENTE	F₁	F₂	F₃	F₄	F₅
Flujo Másico (ton/h)	111,220	2,776	114,010	3,170	0,031
% CH₃OH	83,096	7,136	81,210	5,254	100
% H₂O	16,335	92,448	18,560	94,140	-
% IMPUREZAS	0,569	0,416	0,230	0,416	-

Fuente: Propia

Debido a la falta de caracterización teórica de la corriente del tambor recuperador (V-802A) y la línea de flujo de metanol evaporado (F₅), se realizaron cálculos, detallados en el Apéndice B, basados en la ley de conservación de la masa y la ecuación general de balance de materia, para obtener estas incógnitas.

Además de obtener todos los flujos de diseño que intervienen en el sistema que posteriormente se utilizarán para compararlos con los flujos y concentraciones determinadas experimentalmente, en el desarrollo de este objetivo se pudo identificar que no había acumulación en el tanque de almacenamiento. La sumatoria de caudales que entran en el tanque es igual al caudal de salida hacia destilación en operación constante. Para que exista acumulación en el sistema, el caudal de entrada y salida debe ser manipulado por los panelistas o ingenieros de control y procesos.

4.2 CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL DEL METANOL CRUDO DE LAS DIFERENTES CORRIENTES DEL TK-802 A.

El tiempo de estudio fue realizado por un período de once días, para la caracterización de cada corriente fue necesaria la ayuda de los operadores de planta para la captación de muestras, así proceder a realizar los análisis en el laboratorio. Se emplearon métodos de análisis físico-químicos para obtener las propiedades y concentraciones en cada línea, reseñadas en la Tabla 4.2. y Tabla 4.3, tomando en cuenta las normas y procedimientos establecidos.

Tabla 4.2 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de reposo.

V-403 @ T= 20 °C						
N	Fecha	D (g/cm ³)	G. E	H ₂ O (%m/m)	CH ₃ OH (%m/m)	IMPUREZAS (%m/m)
1	23/08/24	0,8466	0,8480	17,974	82,01	0,016
2	26/08/24	0,8403	0,8418	16,415	83,572	0,013
3	27/08/24	0,8406	0,8420	16,052	83,934	0,014
4	04/09/24	0,8474	0,8488	16,065	83,922	0,013
5	05/09/24	0,8451	0,8464	18,376	81,611	0,013
6	06/09/24	0,8432	0,8445	18,245	81,741	0,014
7	09/09/24	0,8409	0,8422	17,166	82,818	0,016
8	10/09/24	0,8408	0,8421	17,654	82,330	0,016
9	11/09/24	0,8405	0,8418	17,627	82,357	0,016
10	12/09/24	0,8406	0,8419	17,527	82,457	0,016
11	13/09/24	0,8407	0,8420	16,492	83,492	0,016

En las fracciones molares mostradas en la Tabla 4.2, se observa que el porcentaje de agua excede los límites establecidos en el diseño.

Tabla 4.3 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de Almacenamiento.

TK-802 A @ T= 20 °C						
N	Fecha	D (g/cm ³)	G. E	H ₂ O (%m/m)	CH ₃ OH (%m/m)	IMPUREZAS (%m/m)
1	23/08/24	0,8467	0,8480	18,475	81,502	0,023
2	26/08/24	0,8468	0,8481	18,168	81,821	0,011
3	27/08/24	0,8471	0,8484	18,298	81,690	0,012
4	04/09/24	0,8485	0,8499	18,950	81,031	0,019
5	05/09/24	0,8482	0,8495	19,646	80,341	0,013
6	06/09/24	0,8465	0,8478	19,299	80,687	0,014
7	09/09/24	0,8498	0,8512	21,789	78,196	0,015
8	10/09/24	0,8451	0,8464	19,943	80,042	0,015
9	11/09/24	0,8466	0,8480	19,306	80,678	0,016
10	12/09/24	0,8469	0,8485	20,000	79,985	0,015
11	13/09/24	0,8467	0,8480	19,538	80,447	0,015

Al igual que en la caracterización de la corriente del V-403, en la Tabla 4.3 se observa que la fracción molar de agua está ligeramente fuera de los parámetros establecidos en el diseño. Para la caracterización de estas corrientes, el porcentaje de agua en metanol se analizó por duplicado, con el propósito de reducir la dispersión en los resultados, siguiendo la norma ASTM E 1064-16. La concentración de metanol se determinó mediante el principio de fracciones molares.

Debido al alto porcentaje de agua en la corriente de recuperación, se realizó una dilución de 10 mililitros de muestra con 2-Propanol en un balón de 50ml llevado hasta la marca de aforo, para obtener las impurezas de mayor concentración y no perjudicar la columna del cromatógrafo, con respecto al

porcentaje de agua se realizó por diferencia (Tabla 4.4), luego de determinar la concentración de metanol.

Tabla 4.4 Propiedades Físico-Químicas del CMA a la Salida del Tanque de Lavado.

V-404 @ T= 20 °C						
N	Fecha	D (g/cm ³)	G. E	H ₂ O (%m/m)	CH ₃ OH (%m/m)	IMPUREZAS (%m/m)
1	23/08/24	0,9917	0,9935	96,394	3,591	0,015
2	26/08/24	0,9924	0,9942	97,168	2,819	0,013
3	27/08/24	0,9924	0,9942	96,904	3,082	0,014
4	04/09/24	0,9922	0,9939	96,638	3,338	0,024
5	05/09/24	0,9928	0,9946	96,982	2,995	0,023
6	06/09/24	0,9911	0,9929	96,061	3,925	0,014
7	09/09/24	0,9919	0,9937	96,499	3,486	0,015
8	10/09/24	0,9927	0,9945	97,036	2,949	0,015
9	11/09/24	0,9923	0,9941	96,951	3,035	0,014
10	12/09/24	0,9921	0,9939	96,650	3,336	0,014
11	13/09/24	0,9920	0,9938	96,538	3,447	0,015

Mediante las tres caracterizaciones realizadas, se pudo deducir que la fracción de agua era el parámetro que se encontraba fuera de los rangos permitidos por la planta. Sin embargo, este resultado está influenciado por la cantidad mínima de impurezas producidas; lo cual sugiere la necesidad de un monitoreo continuo para garantizar la estabilidad y eficiencia operativa de la planta.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE METANOL CRUDO RECUPERADO EN LOS SUBPROCESOS PREVIOS AL ALMACENAMIENTO

Durante el desarrollo de este objetivo, se implementó una metodología específica para el análisis de la corriente de recuperación V-404, diferenciándola de las estrategias utilizadas para las demás corrientes del proceso. En este caso, se realizó una curva de calibración detallada en el cromatógrafo, diseñada con el propósito de determinar con mayor precisión la concentración real de metanol presente en la muestra analizada. La composición de la muestra, caracterizada por un elevado contenido de agua, representó un desafío significativo, ya que impedía su cuantificación mediante los métodos estándar tradicionalmente empleados. Ante esta limitación, se recurrió a una adaptación del método de Impurezas en Metanol, basado en las normativas reconocidas internacionalmente, como las IMPCA 001-21 y ASTM E-346, garantizando así la fiabilidad y exactitud de los resultados obtenidos en este caso particular.

Para esta calibración, el analito considerado fue la concentración de metanol, utilizando como matriz 2-propanol con una pureza del 99,99 %. La curva de calibración tuvo como objetivo determinar las concentraciones de metanol durante las operaciones. Los resultados obtenidos para esta corriente se presentan en la Tabla 4.5.

Una vez caracterizadas cada una de las corrientes donde era posible hacer la toma de muestra, mediante un balance de materia en el Tanque de almacenamiento, Tambor Recuperador de Metanol y con los niveles de tanque, fue posible determinar la concentración de metanol. El balance de materia utilizado se detalla en el Apéndice B.

Tabla 4.5 Concentraciones de la Corriente de Salida del Tambor Recuperador

V-802 A @ T= 20 °C				
N	Fecha	H ₂ O (%m/m)	CH ₃ OH (%m/m)	IMPUREZAS (%m/m)
1	23/08/24	95,751	4,234	0,015
2	26/08/24	96,176	3,811	0,013
3	27/08/24	94,611	5,375	0,014
4	04/09/24	94,277	5,699	0,024
5	05/09/24	95,681	4,296	0,023
6	06/09/24	93,373	6,613	0,014
7	09/09/24	93,659	6,326	0,015
8	10/09/24	94,278	5,707	0,015
9	11/09/24	91,224	8,762	0,014
10	12/09/24	91,659	8,327	0,014
11	13/09/24	94,050	5,935	0,015

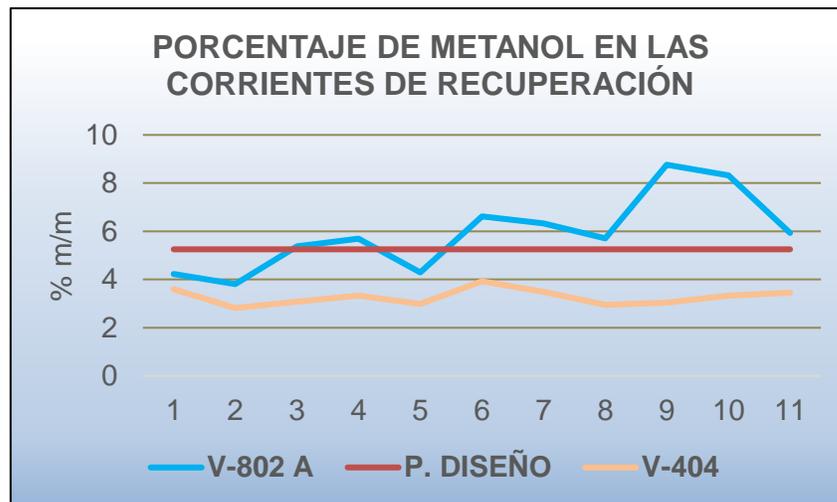


Gráfico 4.1 Concentraciones de Metanol Recuperando Durante el Tiempo de Estudio

Tras analizar los valores obtenidos, se concluyó que el equipo V-802A operaba en condiciones óptimas durante el proceso de recuperación. Asimismo, se determinó que las concentraciones de metanol recuperadas guardaban una relación directa con las temperaturas ambientales. Esto ocurre porque la corriente de alimentación del equipo, compuesta por metanol evaporado (Gráfico 4.1), variaba en función de la velocidad de evaporación. Con el incremento de la temperatura, aumentaba la cantidad de metanol evaporado, generando un mayor flujo de alimentación y, como resultado, una mayor composición molar de la mezcla. Los detalles del cálculo del flujo másico se encuentran en el Apéndice B

4.4 EVALUACIÓN DE LA VARIANZA COMPOSICIONAL DEL METANOL CRUDO ALMACENADO EN EL TK-802 A

Luego de observar las concentraciones de cada corriente a lo largo del periodo de estudio, con el fin de validar estadísticamente los análisis realizados, se procedió a comparar los datos tabulados de concentración de metanol para el tanque de reposo del metanol crudo (V-403) y el tanque de almacenamiento de metanol crudo (TK-802A) en el sistema. Mediante el programa Statgraphics, se utilizaron varias metodologías estadísticas y gráficos para cada muestra para determinar si hay diferencias estadísticamente significativas entre las dos muestras.

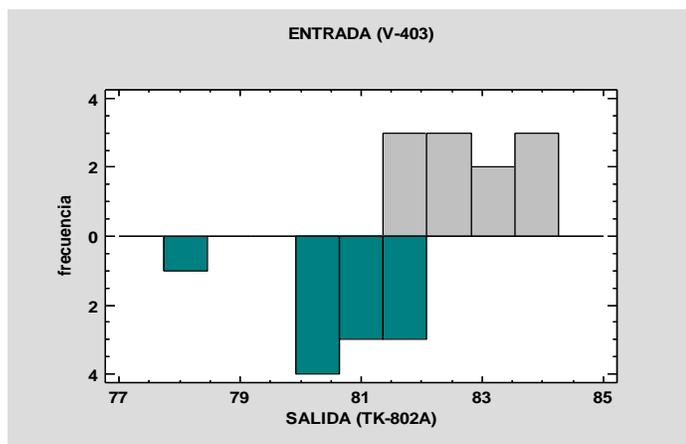


Gráfico 4.2 Comportamiento de la Concentración de Metanol

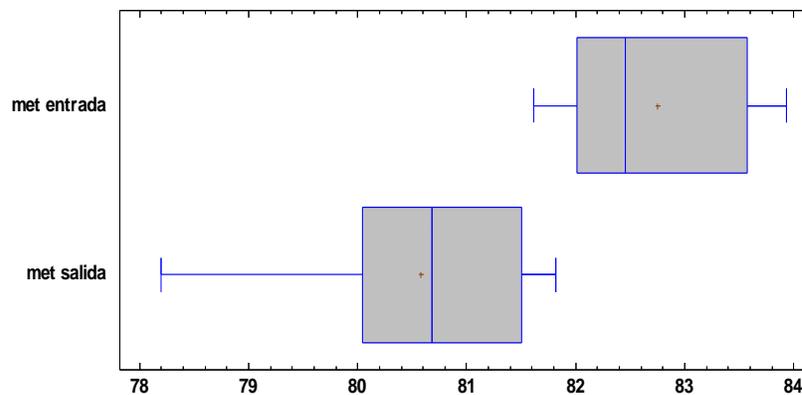
Tabla 4.6 Resumen Estadístico de Comparación de Muestras

	CH3OH Entrada	CH3OH Salida
Recuento	11	11
Promedio	82,7495	80,5836
Desviación Estándar	0,853679	1,01246
Coefficiente de Variación	1,03164%	1,25641%
Mínimo	81,6106	78,1955
Máximo	83,934	81,8214
Rango	2,32335	3,62588
Sesgo Estandarizado	0,312992	-1,5778
Curtosis Estandarizada	-1,02152	1,58947

Los resultados del programa Statgraphics, mostrados en la Tabla 4.6, indican que la desviación estándar de la segunda muestra (Salida) es ligeramente mayor que la de la primera (Entrada), lo que sugiere más variabilidad en los datos de salida. Además, su coeficiente de variación es más alto, confirmando esta variabilidad. Sin embargo, la diferencia no es significativa, ya que los valores obtenidos aún están dentro de los límites aceptables del diseño presentados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.7 Resultados de Comparación de Medias

Intervalos de confianza para la media del CH3OH de entrada	[82,176-83,323]
Intervalos de confianza para la media del CH3OH de Salida	[79,9034-81,2638]
Hipótesis nula	media1 = media2
Hipótesis Alt.	media1 <> media2
Varianzas	5.42416
valor-P	0,0000261321
Rango	2,32335
Sesgo Estandarizado	0,312992
Curtosis Estandarizada	-1,02152

**Gráfico 4.3 Diagrama Caja y Bigote**

La variación observada en las muestras adquirió mayor relevancia al analizar la comparación de las medias, ya que el valor-P obtenido fue inferior a 0,05. Esto permitió confirmar la existencia de una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las muestras analizadas, destacando la importancia del análisis detallado en este contexto. En el gráfico 4.3 se presenta un Diagrama de Caja y Bigote, herramienta que resulta especialmente útil para visualizar y comparar la distribución de los datos y su tendencia central, al ilustrar los cuartiles y otros parámetros de la muestra.

Esta representación gráfica no solo ofrece una forma conveniente de explorar grupos de datos numéricos, sino que también facilita una comprensión más clara de los intervalos de confianza en torno a la media del CH_3OH , tanto para la entrada como para la salida.

Complementando el análisis de varianza, se emplearon gráficos de control para supervisar la calidad de los procesos. Estos gráficos, basados en las composiciones de la corriente de salida, permitieron identificar desviaciones y garantizar la estabilidad y precisión del proceso evaluado. Así, las herramientas estadísticas aplicadas contribuyeron integralmente al análisis y control del sistema, reforzando la confiabilidad de los resultados obtenidos.

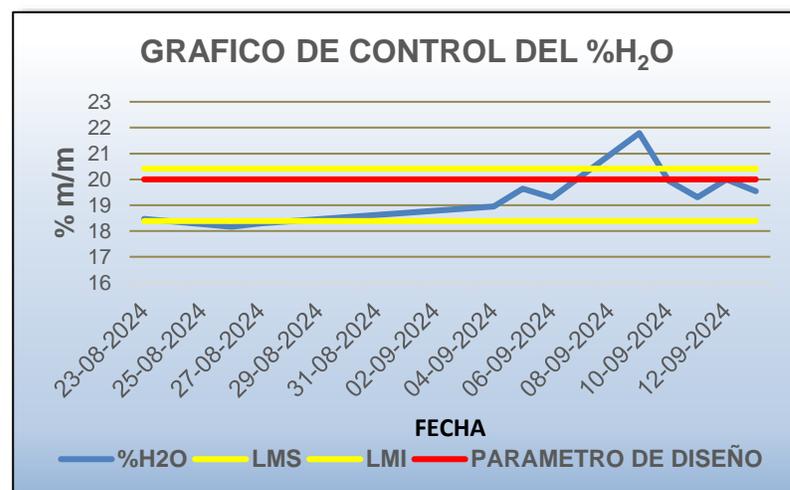


Gráfico 4.4 Gráfico de Control Del Porcentaje de Agua a la Salida del Tanque.

El gráfico 4.4 ilustra el comportamiento del porcentaje de agua durante el periodo de estudio, validando la hipótesis sobre la variación en la composición del CMA a la salida del tanque. Se observó un incremento notable en la proporción de agua, lo que provocó que su línea representativa se desviara de los parámetros aceptados.

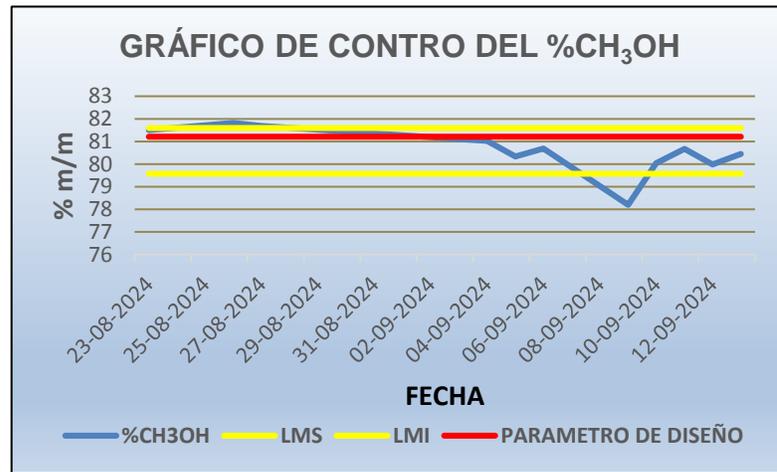


Gráfico 4.5 Gráfico de Control Del Porcentaje de Metanol a la Salida del Tanque.

En el gráfico 4.5 se pudo notar cómo el aumento del porcentaje de agua afectó directamente al porcentaje de metanol, causando una disminución considerable del compuesto relevante de la mezcla.

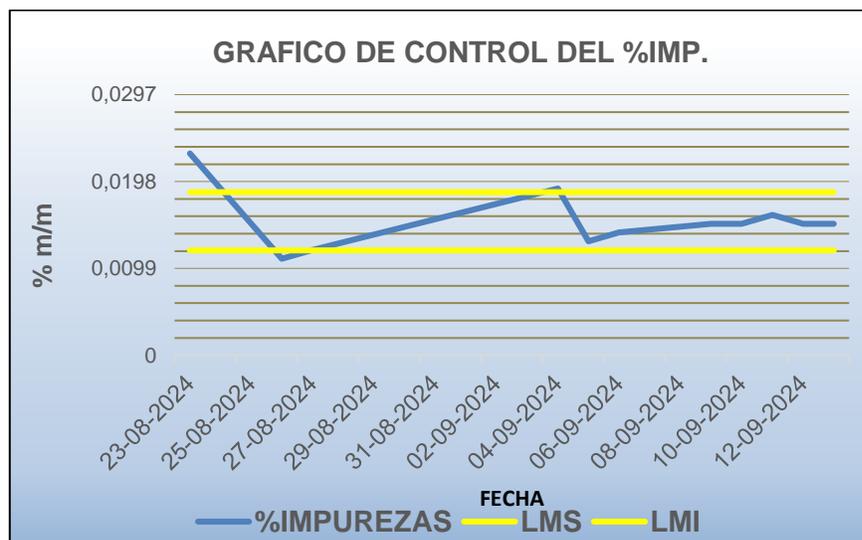


Gráfico 4.6 Gráfico de Control Del Porcentaje de Impurezas a la Salida del Tanque

El gráfico 4.6 representa el porcentaje de impurezas en la mezcla. A

través de este gráfico de control, se pudo interpretar la baja producción de productos secundarios en el reactor de síntesis, lo cual indica un rendimiento eficiente del proceso. La producción de impurezas se mantiene consistentemente por debajo de los parámetros de diseño de la planta que se observan en la tabla 4.1, evidenciando un buen control de calidad y operación dentro de las especificaciones establecidas.

Es importante señalar que el parámetro aceptable de impurezas en la mezcla es del 0,23 %, según los estándares de diseño de la planta. Sin embargo, durante el período de estudio, los porcentajes de impurezas registrados en la tabla 4.3 fueron significativamente menores, sin llegar a superar el 0,029 %. Esta baja cantidad de impurezas refleja no solo la eficacia de los procesos de purificación y síntesis, sino también la precisión en el control de variables operativas críticas, como temperatura, presión y tiempo de reacción.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- La selectividad del catalizador de cobre y zinc utilizado actualmente produce metanol crudo con las siguientes composiciones masa-masa promedio: 17,235 % de H₂O, 82,749 % de CH₃OH y 0,0148 % de impurezas.
- El catalizador utilizado opera con alta eficiencia en la producción de metanol, manteniendo la formación de impurezas durante la operación por debajo del 0,23 % permitido según los estándares de diseño.
- Mediante la caracterización se demostró que los parámetros de campo de la corriente de salida del tanque de almacenamiento no estaban en concordancia con los parámetros de diseño.
- Las corrientes del (V-403) y torre de lavado de venteos (V-404) que alimentan al tanque de almacenamiento tienen concentraciones de H₂O fuera de los parámetros diseño. siendo la del V-403 la que aporta mayor contenido de agua, debido al flujo másico.
- La variación de las muestras comprobó la varianza composicional del metanol crudo de entrada con respecto al de salida, ya que el análisis estadístico indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las muestras puesto que el valor-P es menor que 0,05.

5.2 RECOMENDACIONES

- Determinar el caudal mínimo de agua desmineralizada en la Torre de

Lavado de Venteos (V-404) e implementar las adaptaciones necesarias al sistema, lo cual puede generar un ahorro de materia prima y reducción del impacto ambiental.

- Evaluar la implementación de un punto de muestreo en el tambor recuperador de metanol (V-802 A) como medida preventiva y de diagnóstico para la recuperación de metanol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguirre, A (2019). "Sistema de gestión de calidad en una planta de síntesis de metanol". Aguirre, A (2019). "Sistema de gestión de calidad en una planta de síntesis de metanol". (Trabajo fin de grado). Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Asturias Corporación Universitaria (2022). Análisis de Varianza. Recuperado de:
https://www.centrovirtual.com/recursos/biblioteca/pdf/estadistica_ii/unidad3_pdf3.pdf
- Arias, F. G. (2016). El proyecto de investigación: Introducción a la metodología científica (7ª ed.). Editorial Episteme.
- Belén, M y Santa Cruz, J (2016). Propiedades molares parciales. Universidad Tecnológica Nacional, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- Caravali, M, Lote. M y Echeverry. L (2016). "Evaluación de los parámetros fisicoquímicos en un reactor discontinuo de lodos activados para el tratamiento de aguas con metanol". Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Colombia.
- Cázeres, L. Christen, M. Jaramillo, E. Villaseñor, L. y Zamudio, L. (2007). Técnicas actuales de investigación documental. (2da ed.). México: Editorial Trillas.
- Creswell, J. W., & Creswell, J. D. (2018). Research design: Qualitative, quantitative, and mixed methods approaches (5th ed.). Sage Publications.
- Dalena, F. Senatore, A. Marino, A. gordano, A. Basile, M. Basile, A (2018). Chapter 1 - Methanol Production and Applications: An Overview. Recuperado de
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444639035000017>
- Dagnino. J (2014). Análisis de Varianza. Rev Chil Anest 2014 (43) 306-310. Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Domènech, S.A (2002). Gas Natural: El Recorrido de la Energía (1st ed., Domènech, S.A)

- Estornell. G, Moreno. A (2019). Ley de conservación de la masa: de la alquimia a la química moderna. Antoine Laurent Lavoisier. Recuperado de: https://riucv.ucv.es/bitstream/handle/20.500.12466/277/IMP_05.UCV_RevCiencia_Antoine.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- García. L (2025). Trabajo de refinación. Recuperado de: https://www.academia.edu/30027707/Trabajo_de_refinacion
- Gutiérrez. J, Sosa. T, Ruiz. A, Rivero. A, Erdmann. E (2013). Diseño del proceso de endulzamiento de gas natural. simulación y comparación. Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Argentina.
- Hassan A, Ghada S, Mohamed H, Ahmed B, Shaimaa F (2024). Statistical analysis for water quality data using ANOVA (Case study – Lake Burullus influent drains).
- Hernández. R, Fernandez. C, Baptista. P. (2014). Metodología de la investigación. McGraw Hill Education (6ta ed.) ISBN: 978-1-4562-2396-0.
- Hernández, S (2020). Estadística: Coeficiente de variación. Recuperado de: https://www.uaeh.edu.mx/division_academica/educacion-media/repositorio/2010/6- semestre/estadistica/coeficiente-de-variacion.pdf
- Maldonado, A (2005). Incrementar La Capacidad De Separación Gas/Líquido De La Estación Principal Jusepín 2, Mediante La Optimización Del Proceso De Separación Del Módulo II Y III. (Trabajo especial de grado) Universidad Central de Venezuela. Carácas, Venezuela.
- Metor, S.A. (2008). BASES DE DISEÑO: MEMORIA DESCRIPTIVA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE METANOL EN METOR. Carácas, Venezuela.
- Mordor Intelligence (2023). Mercado de metanol: crecimiento, tendencias, impacto de covid-19 y pronóstico (2023-2028). Recuperado de <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/methanol-market>
- Nestler F, Voß J, Fastabend A, Niemeier T, Ruland H and Hadrich M (2024). “Methanol Synthesis from Sustainable Feedstocks A Quantitative Side Product Analysis”. Journal Metrics: Chemie Ingenieur Technik.
- Prada. E (2020). Práctica empresarial de ingeniería mecánica en la corporación centro de desarrollo tecnológico del gas. Recuperado de: https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/9143/1254_e

- _4%20(1).pdf?sequence=1
 Quiminet. (2011). *El metanol, un compuesto químico empleado en diversas industrias*. Recuperado de <https://www.quiminet.com/articulos/el-metanol-un-compuesto-quimico-empleado-en-diversas-industrias-2638180.htm>
- Quiroga, P (2017). Balance de Materia: Resolución. Recuperado de <https://educacion.sanjuan.edu.ar/mesj/LinkClick.aspx?fileticket=CpIP7qZvdYY%3D&tabid=678&mid=1743>
- Sánchez, N (2014). Obtención De Gas De Síntesis A Partir De Biomasa Utilizando Catalizadores De Níquel. (Trabajo de pregrado), Universidad de Valladolid, España.
- Salvador, M y Miño. A (2023). Revisión Bibliográfica para la Producción de Metanol a Pequeña Escala a partir de Gas. *Revista de Energía de Latinoamérica y el Caribe*, 7(2), 30-3
- Santiago, C (2018). Estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol a partir de gas de síntesis. Repositorio Digital UPCT. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10317/7339>
- SENA (2016). Guía sobre principios básicos de cromatografía y sus aplicaciones. Recuperado de: https://repositorio.sena.edu.co/bitstream/handle/11404/4694/guia_cromatograf%EDA.pdf;jsessionid=EB4B61E59C2B5DB2B67430C0DB78E124?sequence=1.
- SL-TECH. (2025). Desarrollo industrial del metanol: tendencias y oportunidades. Recuperado de: <https://www.slchemtek.com/es/blog/methanol-industrial-development-trends-and-opportunities>
- Statista. (2024). Capacidad de producción de metanol a nivel mundial de 2018 a 2022. Recuperado de: https://www-statista-com.translate.goog/statistics/1065891/global-methanol-production-capacity/?__sso_cookie_checker=failed&_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=es&_x_tr_hl=es&_x_tr_pto=sge#:~:text=The%20global%20production%20capacity%20of,percent%20between%202021%20and%202030.
- Triola, M (2018). *Estadística Probability*. México, Pearson Educación de México, S.A
- Zapata. F (2022). Curtosis: definición, tipos, fórmulas, para qué sirve, ejemplo. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/curtosis/>

Zurita. J, Villasís. M (2021). Principales sesgos en la investigación clínica.
Recuperado de: <https://www.redalyc.org/journal/4867/486771934008/>

GAM-I-01-07. (2013). Determinación de la pureza e impurezas en metanol basado en método IMPCA 001 por estándar externo. In J. Zabaleta, & M. Ramos, Sistema integrado de gestión (SIG) (p. 7). METOR Venezuela.

APÉNDICES

APÉNDICE A
(PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES)



Designation: D4052 – 22

Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter¹

This standard is issued under the fixed designation D4052; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.

1. Scope*

1.1 This test method covers the determination of the density, relative density, and API Gravity of petroleum distillates and viscous oils that can be handled in a normal fashion as liquids at the temperature of test, utilizing either manual or automated sample injection equipment. Its application is restricted to liquids with total vapor pressures (see Test Method D5191) typically below 100 kPa and viscosities (see Test Method D445 or D7042) typically below about 15 000 mm²/s at the temperature of test. The total vapor pressure limitation however can be extended to >100 kPa provided that it is first ascertained that no bubbles form in the U-tube, which can affect the density determination. Some examples of products that may be tested by this procedure include: gasoline and gasoline-oxygenate blends, diesel, jet, basestocks, waxes, and lubricating oils.

1.1.1 Waxes and highly viscous samples were not included in the 1999 interlaboratory study (ILS) sample set that was used to determine the current precision statements of the method, since all samples evaluated at the time were analyzed at a test temperature of 15 °C. Wax and highly viscous samples require a temperature cell operated at elevated temperatures necessary to ensure a liquid test specimen is introduced for analysis. Consult instrument manufacturer instructions for appropriate guidance and precautions when attempting to analyze wax or highly viscous samples. Refer to the Precision and Bias section of the method and Note 9 for more detailed information about the 1999 ILS that was conducted.

1.2 In cases of dispute, the referee method is the one where samples are introduced manually as in 6.2 or 6.3, as appropriate for sample type.

1.3 When testing opaque samples, and when not using equipment that is capable of automatic bubble detection, proper procedure shall be established so that the absence of air

bubbles in the U-tube can be established with certainty. For the determination of density in crude oil samples use Test Method D5002.

1.4 The values stated in SI units are regarded as the standard, unless stated otherwise. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety, health, and environmental practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific warning statements, see 3.2.1, Section 7, 9.1, 10.2, and Appendix X1.*

1.6 *This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D287 Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)
- D445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
- D1193 Specification for Reagent Water
- D1250 Guide for the Use of the Joint API and ASTM Adjunct for Temperature and Pressure Volume Correction Factors for Generalized Crude Oils, Refined Products, and Lubricating Oils; API MPMS Chapter 11.1
- D1298 Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04.01 on Physical and Chemical Methods.

Current edition approved May 1, 2022. Published May 2022. Originally approved in 1981. Last previous edition approved in 2018 as D4052 – 18a. DOI: 10.1520/D4052-22.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19380-2952, United States

- D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- D4175 Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants
- D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- D4377 Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration (Withdrawn 2020)³
- D5002 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer
- D5191 Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products and Liquid Fuels (Mini Method)
- D7042 Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 For definitions of terms used in this test method, refer to Terminology D4175.

3.1.2 *density, n*—mass per unit volume.

3.1.2.1 *Discussion*—The SI unit of density is kg/m³; the unit of measure g/cm³ is commonly used in industry.

3.1.3 *relative density, n*—the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of water at a stated temperature.

3.1.3.1 *Discussion*—Relative density is also commonly known as specific gravity. Commonly used stated temperatures are 20 °C/20 °C, 15 °C/15 °C, 20 °C/4 °C and 60 °F/60 °F. “Relative density” was historically known as the deprecated term “specific gravity.”

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *adjustment, v*—the operation of bringing the instrument to a state of performance suitable for its use, by setting or adjusting the density meter constants.

3.2.1.1 *Discussion*—On some digital density analyzer instruments, an adjustment may be made rather than calibrating the instrument. The adjustment procedure uses air and freshly boiled reagent water (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.) as standards to establish the linearity of measurements over a range of operating temperatures.

3.2.2 *API gravity, n*—a special function of relative density 60 °F/60 °F, represented by:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{relative density}} - 131.5 \quad (1)$$

3.2.2.1 *Discussion*—No statement of reference temperature is required since 60 °F is included in the definition.

3.2.3 *calibration, v*—set of operations that establishes the relationship between the reference density of standards and the corresponding density reading of the instrument.

3.2.4 *sample aliquot, n*—the fraction of the original laboratory sample dedicated for this test.

3.2.4.1 *Discussion*—The sample aliquot is typically residing in syringes, sample vials, beakers, or containers for the purpose of transferring a representative test specimen into the apparatus’ U-tube.

3.2.5 *test specimen, n*—the volume of the sample aliquot residing in the U-tube during the measurement cycle.

3.2.5.1 *Discussion*—Sample material residing in filling nozzles, tubing and valve manifolds is not considered “Test Specimen.” A test specimen can be measured only once.

4. Summary of Test Method

4.1 A volume of approximately 1 mL to 2 mL of liquid sample is introduced into an oscillating U-tube and the change in oscillating frequency caused by the change in the mass of the U-tube is used in conjunction with calibration data to determine the density, relative density, or API Gravity of the sample. Both manual and automated injection techniques are described.

5. Significance and Use

5.1 Density is a fundamental physical property that can be used in conjunction with other properties to characterize both the light and heavy fractions of petroleum and petroleum products.

5.2 Determination of the density or relative density of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 15 °C.

6. Apparatus

6.1 *Digital Density Analyzer*—A digital analyzer consisting of a U-shaped, oscillating tube, U-tube, and a system for electronic excitation, frequency counting, and display. The analyzer shall accommodate the accurate measurement of the sample temperature during measurement or shall control and keep the sample temperature constant to ±0.05 °C. The instrument shall be capable of meeting the precision requirements described in this test method.

6.2 *Syringes*, for use primarily in manual injections, at least 2 mL in volume with a tip or an adapter tip that will fit the opening of the U-tube.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the sample into the density analyzer either by a pump, by pressure, or by vacuum.

Note 1—It is highly recommended that a vacuum not be applied to samples prone to light-end loss, as it can easily lead to the formation of bubbles in the U-tube. It is recommended to fabricate a special cap or stopper for sample containers so that air, such as from a squeeze pump, is used to displace a test specimen to the U-tube measuring cell by the flow-through method.

6.4 *Autosampler*, required for use in automated injection analyses. The autosampler shall be designed to ensure the integrity of the test specimen prior to and during the analysis and be equipped to transfer a representative portion of sample aliquot to the digital density analyzer.

³The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.

6.5 *Ultrasonic Bath, Unheated*, (optional), of suitable dimensions to hold container(s) placed inside of bath, for use in effectively dissipating and removing air or gas bubbles that may be entrained in viscous sample types prior to analysis.

7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁴ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type II of Specification D1193 or higher.

7.3 *Water*; reagent water, freshly boiled to remove dissolved gasses, for use as primary calibration standard. (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.)

7.4 *Cleaning Solvent*, such as petroleum naphtha⁵ or solvent known to be miscible with the sample material without causing corrosion of the sample cell. Consult manufacturer's information for details. (**Warning**—Petroleum naphtha is extremely flammable.)

7.5 *Acetone*, or other highly volatile solvent for flushing and drying the U-tube. (**Warning**—Extremely flammable.)

7.6 *Dry Air*, for drying the U-tube.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system, and to place the sample into the laboratory test container. The laboratory test container and sample volume shall be of sufficient capacity to mix the sample and obtain a homogeneous sample for analysis.

8.2 *Laboratory Sample*—Use only representative samples obtained as specified in Practices D4057 or D4177 for this test method.

8.3 *Test Specimen*—A portion or volume of sample aliquot obtained from the laboratory sample and delivered to the density analyzer U-tube. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample if required to homogenize, taking care to avoid the introduction of air bubbles. The mixing may be accomplished as described in Practice D4177 or Test Method

D4377. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of volatile material from certain sample types (for example, gasoline samples), so mixing in closed, pressurized containers or at least 10 °C below ambient temperature is required for such sample types where loss of volatile material is a potential concern. For some sample types, such as viscous lube oils that are prone to having entrained air or gas bubbles present in the sample, the use of an ultrasonic bath (see 6.5) without the heater turned on (if so equipped), has been found effective in dissipating bubbles typically within 10 min.

NOTE 2—When mixing samples with volatile components, consider the sample properties in relation to both ambient temperature and pressure.

8.3.2 For manual injections, draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. If the proper density analyzer attachments and connecting tubes are used, as described in 6.3, then the test specimen can be delivered directly to the analyzer's U-tube from the mixing container. For automated injections, it is necessary to first transfer a portion of sample by appropriate means from a properly mixed laboratory sample to the autosampler vials, and take the necessary steps to ensure the integrity of the test specimen prior to and during the analysis. Sample vials for the autosampler shall be sealed immediately after filling up to 80 % ± 5 % and shall be kept closed until the auto sampler transfers the test specimen into the measuring cell. For highly volatile samples, cool the sample prior to measurement. Follow the manufacturer's instructions.

NOTE 3—Overfilled sample vials can result in cross-contamination between sample vials.

9. Preparation of Apparatus

9.1 Set up the density analyzer following the manufacturer's instructions. Set the internal temperature control so that the desired test temperature is established and maintained in the U-tube of the analyzer. Verify the instrument's calibration at the same temperature at which the density or relative density of the sample is to be measured or perform an adjustment (see 3.2.1—Discussion) in preparation of analyzing samples. (**Warning**—Precise setting and control of the test temperature in the U-tube is extremely important. An error of 0.1 °C can result in a change in density of one in the fourth decimal when measuring in units of grams per millilitre.)

10. Verification and Adjustment

10.1 As a minimum requirement, calibration verification of the instrument is required when first set up and whenever the test temperature is changed. Whenever the apparatus fails a calibration verification without discernible cause, the apparatus must be adjusted. See 3.2.1.

10.2 The adjustment routine for digital density meters involves using a minimum of two reference media. Typically, this will be air and freshly boiled reagent water under atmospheric conditions. (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.) Other materials such as *n*-nonane, *n*-tridecane, cyclohexane, and *n*-hexadecane

⁴ACS Reagent Chemicals, Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analyst Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

⁵Suitable solvent naphthas are marketed under various designations such as "Petroleum Ether," "Ligroine," or "Precipitation Naphtha."

(for high temperature applications) can also be used as appropriate adjustment materials, provided the reference materials have density values that are certified and traceable to national standards.

10.3 Follow the manufacturer's instructions for the proper adjustment of the apparatus. If the apparatus is adjusted using air and reagent water, observe the proper entries of air and water density values.

10.3.1 The density of air varies with pressure and relative humidity (see Table 1). Therefore, it is important that the dewpoint of ambient air is below the adjustment temperature of the instrument as to avoid condensation of water in the U-tube. This can be achieved by flushing ambient air through a desiccant container and into the U-tube.

10.3.2 The density of air varies with ambient pressure as a consequence of site elevation and atmospheric changes in pressure. The air density can be calculated using this formula:

$$\rho_{air} = 0.001293[273.15 / T][P/101.325]g/mL \quad (2)$$

where:

- ρ_{air} = density of air,
- T = temperature, K, and
- P = site atmospheric pressure at the time of adjustment, kPa.

NOTE 4—P should preferably be determined by direct measurement of the barometric pressure at the site of calibration. If direct measurement is not available, and common sources providing weather data are consulted, the pressure reported is typically corrected to Sea Level, P_{SL} . Therefore, such pressure data must be corrected back to site pressure, P. For correction of P_{SL} to P:

$$P = P_{SL} - [\text{Site Elevation (meters)} / 82.3] \quad (3)$$

NOTE 5—In the International Standard Atmosphere, ISA, the pressure drops 1 kPa per 82.3 m of elevation.

10.3.3 The water density values are given in Table 1. Water density values are considered constant with respect to pressure in the range of normally occurring atmospheric pressure.

TABLE 1 Density of Water^a

NOTE 1—Several metrological entities have issued water density tables and alternative water density data is referenced in publications external to ASTM and this test method. Using water density data from an alternative recognized source does not pose a compliance issue with this test method as the variation in the data typically is limited to the sixth decimal place.

Temperature, °C	Density, g/mL	Temperature, °C	Density, g/mL	Temperature, °C	Density, g/mL
0.01	0.999844	21.0	0.997996	40.0	0.992216
3.0	0.999967	22.0	0.997773	45.0	0.990213
4.0	0.999975	23.0	0.997541	50.0	0.988035
5.0	0.999967	24.0	0.997299	55.0	0.985693
10.0	0.999703	25.0	0.997048	60.0	0.983196
15.0	0.999103	26.0	0.996786	65.0	0.980551
15.56	0.999016	27.0	0.996516	70.0	0.977785
16.0	0.998948	28.0	0.996236	75.0	0.974843
17.0	0.998778	29.0	0.995947	80.0	0.971790
18.0	0.998599	30.0	0.995650	85.0	0.968611
19.0	0.998408	35.0	0.994033	90.0	0.965310
20.0	0.998207	37.75	0.993046	99.9	0.958421

^a Densities conforming to the International Temperature Scale 1990 (ITS 90) were extracted from Lemmon, E. W., McLinden, M. O., and Friend, D. G., "Thermophysical Properties of Fluid Systems," NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 88. Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, <http://webbook.nist.gov>. (retrieved July 24, 2013).

11. Quality Control Checks

11.1 Confirm the instrument is in statistical control at least once a week when it is in use, by analyzing a quality control (QC) sample that is representative of samples typically analyzed. Analysis of a single QC sample can be sufficient. Analysis of QC sample results can be carried out using control chart techniques.⁶ If the QC sample result determined causes the laboratory to be in an out-of-control situation, such as exceeding the laboratory's control limits, instrument adjustment is required. An ample supply of QC sample material should be available for the intended period of use, and must be homogeneous and stable under the anticipated storage conditions. Prior to monitoring the measurement process, the user of the method needs to determine the average and control limits of the QC sample. The QC sample precision should be checked against the method precision to ensure data quality.

11.2 Although not mandatory, it is recommended that periodic analyses of certified density standards (that is, traceable to national standards) that are separate from those that may be used in adjusting the instrument, be used to confirm testing accuracy.

12. Procedure

12.1 Manual Injection:

12.1.1 Introduce a volume of about 1 mL to 2 mL, of sample into the clean, dry U-tube of the instrument using a suitable syringe or alternative, as described in 6.3.

12.1.2 The sample can also be introduced by siphoning. Plug the external TFE-fluorocarbon capillary tube into the entry port of the U-tube. Immerse the other end of the capillary in the sample and apply suction to the other port using a syringe or vacuum line until the U-tube is properly filled (see Note 1).

12.1.3 Ensure that the U-tube is properly filled and that no gas bubbles are present. The sample must be homogeneous and free of even the smallest gas bubbles. Check the integrity of the filled sample by using optical or physical methods to verify absence of gas bubbles. If gas bubbles are detected, empty and refill the U-tube, and recheck for gas bubbles.

NOTE 6—If the sample is too dark in color to determine the absence of bubbles with certainty, the density cannot be measured within the stated precision limits of Section 15.

12.1.4 For most instrument models, it is recommended to turn the illumination light off with minimal delay after sample introduction and checking for bubbles because the heat generated can affect the measurement temperature. For some models however, the cell light may be left on without affecting results. Refer to the manufacturer's recommendations concerning whether to leave the illumination light off or on.

12.1.5 After the instrument displays a steady reading to four significant figures for density, relative density, or API Gravity, and five for T-values, indicating that temperature equilibrium has been reached, record the density, relative density, API

⁶ ASTM MNL 7, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis*, Section 3: Control Charts for Individuals, 6th ed., ASTM International, W. Conshohocken, PA.

Gravity or T -values, or both, as appropriate. For instruments that can print out results from the display, the print out can be used to meet the recording requirements.

12.1.6 Based on the 1999 ILS⁷ testing protocols (see Note 9), precision determinations involving a single manual injection, as well as taking the average of two manual injections, was evaluated. See the Precision and Bias section for more details. If the laboratory performs a single manual determination, the density, relative density, or API Gravity values recorded in 12.1.5, or a combination thereof, is to be used for reporting purposes. In most cases, a single manual injection determination is sufficient for sample analysis.

12.1.6.1 If the laboratory decides to perform a second manual injection determination for a given sample, repeat 12.1.1 – 12.1.5. If the two determinations do not differ by more than 0.0002 g/mL for density or 0.0002 for relative density, average the two determinations, otherwise, discard both determinations and repeat the analysis using two new test specimens until the acceptance criteria identified above is satisfied. With respect to API Gravity determinations of gasoline or RFG samples, if the two determinations do not differ by more than 0.05° API Gravity units, average the two determinations, otherwise, discard both determinations and repeat the analysis using two new test specimens until the acceptance criteria is satisfied. With respect to API Gravity determinations of distillates, basestocks, and lubricating oils, follow the protocol in the prior sentence except use 0.03° API Gravity units as the acceptance criteria. Averaged results meeting the criteria identified in this section is to be used for reporting purposes.

12.2 Automated Injection:

12.2.1 The use of an autosampler (see 6.4) is required when analyzing samples by automated injection. Follow manufacturer's instructions for ensuring the integrity of the test specimen prior to analysis, as well as transferring a representative test specimen into the instrument for analysis.

12.2.1.1 If the laboratory decides to perform a second automated injection determination for a given distillate, basestock, or lubricating oil (see Note 9 and the Precision and Bias section), use the same acceptance criteria in 12.1.6.1 for allowed differences between each determination for density (0.0002 g/mL), relative density (0.0002) and API Gravity units (0.03°) as for manually injected samples. Averaged results meeting the necessary acceptance criteria are to be used for reporting purposes.

Note 7—Density meters equipped with autosamplers allow for unattended operation, and erroneous results rooted in filling problems may pass unnoticed. Performing duplicate determinations may uncover sample filling issues regardless of the sample material being tested.

12.2.2 Opaque samples may be tested using either manual injection method described in 12.1 or using an autosampler as described in 12.2. When testing opaque samples, proper procedure shall be established by which the absence of air bubbles in the measuring cell can be confirmed with certainty. Such procedures include multiple determinations and evalua-

tion of closeness of determinations, utilizing optical or physical methods for air bubble detection, or both.

12.2.2.1 This test method does not offer precision and bias values for opaque samples and because sample properties vary greatly, determinability criteria is not offered, but shall be established by a series of tests determinations on representative sample material. Perform a minimum of three consecutive determinations of different test specimens from the same syringe or sample vial without removing the syringe from the apparatus and without any rinsing or cleaning between determinations. Average the two determinations with the highest density or lowest API number and report per 12.2.3.

12.2.3 Record the density, relative density, or API Gravity results, or a combination thereof, determined by the analyses as appropriate, such as by using the instrument print out of results to meet the recording requirements.

13. Calculation

13.1 *Calculating Density Analyzers*—The recorded or printed value is the final result when a single determination is conducted (or taking the average of two determinations as the final result as identified in Section 12), expressed either as density in g/mL, kg/m³ or as relative density. Note that kg/m³ = 1000 × g/mL.

13.2 If it is necessary to convert a result obtained using the density meter to API Gravity, or a density or relative density at another temperature, Guide D1250 can be used only if the glass expansion factor has been excluded.

Note 8—Some digital density analyzers are equipped to automatically calculate and report sample results in API gravity units (see Test Method D287 or D1298), based on the density or relative density results, or a combination thereof, determined by this test method and using the appropriate conversion equation derived from Guide D1250 (which excludes the glass expansion factor), for the specific sample type being analyzed.

14. Report

14.1 In reporting density, state the test temperature and the units (for example: density at 20 °C = 0.8765 g/mL or 876.5 kg/m³).

14.2 In reporting relative density, state both the test temperature and the reference temperature, but no units (for example: relative density, 20/20 °C = 0.xxxx).

14.3 Report the final result for density or relative density to four significant figures and reference this test method.

14.4 If reporting sample results in API gravity units (see Note 8), report the final results to the nearest 0.1° API.

14.5 In some cases, it may be necessary to report if results were based on a single determination or an average of two determinations, as well as if results were determined by manual injection or automated injection to meet specific requirements, such as data recipients wanting to know such information in order to understand how to interpret results relative to the published method precision values. In such cases, it is permissible to report this information along with the test results.

⁷ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR-D02-1734. Contact ASTM Customer Service at service@astm.org.

15. Precision and Bias⁷

15.1 The precision of the method as obtained by statistical examination of interlaboratory test results at a test temperature of 15 °C is as follows for the following sample types and ranges:

15.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following value only in one case in twenty:

15.1.1.1 *Density (g/mL) and Relative Density*—See Table 2.

15.1.1.2 *API Gravity*—See Table 3.

15.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results, obtained by different operators working in different laboratories on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty:

15.1.2.1 *Density (g/mL) and Relative Density*—See Table 4.

15.1.2.2 *API Gravity*—See Table 5.

Note 9—The ASTM Interlaboratory Study (ILS) conducted in Fall 1999⁷ involved 11 laboratories and 23 samples. The samples included 5 motor gasolines, 1 motor gasoline + ethanol, 4 reformulated gasolines (RFG), 2 lube oils, 1 basestock oil, 4 Jet-A fuels, 1 JP8 fuel, and 5 diesel fuels. The ILS protocol required laboratories to perform a total of four measurements per sample, which included both manual and automated injections, with the first two determinations representing the first analysis set and the second two determinations representing the second analysis set. This protocol was used to evaluate if a precision effect existed between taking the first determination from each analysis set (that is, single determination) versus taking the average of the two determinations from each analysis set, as well as determining if there was a precision effect between manual and automated injections. The repeatability and reproducibility statements determined by the statistician reflect the corresponding precision values associated with testing conditions identified. It should be noted that the precision statements determined for the gasoline and RFG sample types in the 1999 ILS were poorer than expected relative to the precision statements determined for the distillates, basestocks, and lubricating oils as well as relative to the previously published method version precision statements (which were based on the analysis of just three pure compounds (benzene, toluene, and xylene) analyzed by 3 laboratories in duplicate). The poorer than expected precision statements

for the gasoline and RFG sample types are likely due to the volatile nature of these materials, even though the ILS participants were provided instructions for how to properly handle these materials to minimize or prevent sample losses. The subcommittee responsible for the method is planning to conduct a subsequent ILS for gasoline and RFG sample types with additional scrutiny paid to sample handling issues as a means to try and improve the precision statements for these materials.

Note 10—Four (4) of the samples analyzed in the ILS indicated in **Note 9** were ASTM Interlaboratory Crosscheck samples (that is, Gasoline—MG9808 and MG9812, RFG—RFG9807, and RFG9809). The robust mean of the total vapor pressures reported by Test Method D5191 for these samples ranged from a low of 7.77 psi (MG9808) to a high of 13.40 psi (RFG9809). This corresponds to an approximate total vapor pressure range of 54 kPa to 92 kPa.

15.2 *Bias*—After suggestions of its existence from literature,⁸ a study has been performed which has confirmed the presence of a bias between known density values for reference materials and from values determined according to this test method on the same reference materials. The matrix for this bias study comprised 15 participants, each analyzing four reference oils with certified density values, established by the Netherlands Meet Instituut (NMI), by pycnometry, covering densities in the range of 747 kg/m³ to 927 kg/m³ at 20 °C, with viscosities between 1 mPa.s and 5000 mPa.s (also at 20 °C). This study is documented in ASTM Research Report RR:D02-1387.⁹ Method users should, therefore, be aware that results obtained by this test method can be biased by as much as 0.6 kg/m³ (0.0006 g/mL).

Note 11—Newer instrumentation exists which purports to correct density results due to the influence of viscosity. However, the responsible ASTM Technical Committee has not yet performed a new interlaboratory study to confirm the elimination of the bias described in ASTM Research Report RR:D02-1387.⁹

16. Keywords

16.1 API Gravity; density; digital density analyzer; petroleum distillates; petroleum products; relative density

⁷ Fitzgerald, H. and D., "An Assessment of Laboratory Density Meters," *Petroleum Review*, November 1992, pp. 544-549.

⁹ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1387. Contact ASTM Customer Service at service@astm.org.

TABLE 2 Density (g/mL) and Relative Density (Repeatability)

Range	Sample Types	Testing Condition	Repeatability
0.71–0.78	Gasoline and RFG	Single Determination (Manual injection)	0.00045
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.00031
		Single Determination (Manual or automated injection)	0.00018
0.80–0.88	Distillates, Basestocks, and Lubricating Oils	Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.00011

TABLE 3 API Gravity (Repeatability)

Range	Sample Types	Testing Condition	Repeatability
51–66	Gasoline and RFG	Single Determination (Manual injection)	0.090
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.063
29–45	Distillates, Basestocks, and Lubricating Oils	Single Determination (Manual or automated injection)	0.032
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.022

TABLE 4 Density (g/mL) and Relative Density (Reproducibility)

Range	Sample Types	Testing Condition	Reproducibility
0.71–0.78	Gasoline and RFG	Single Determination (Manual injection)	0.00190–0.0344 (D–0.75)
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.00195–0.0315 (D–0.75)
0.80–0.88	Distillates, Basestocks, and Lubricating Oils	Single Determination (Manual or automated injection)	0.00052
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.00050

where: D = density or relative density value obtained

TABLE 5 API Gravity (Reproducibility)

Range	Sample Types	Testing Condition	Reproducibility
51–66	Gasoline and RFG	Single Determination (Manual injection)	0.60 + 0.040 (G–60)
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.60 + 0.037 (G–60)
29–45	Distillates, Basestocks and Lubricating Oils	Single Determination (Manual or automated injection)	0.133
		Average of 2 Determinations (Manual or automated injections)	0.128

where: G = API Gravity value obtained

APPENDICES

(Nonmandatory Information)

XI. ADJUSTMENT AND CALIBRATION PROCEDURE FOR NON-CALCULATING DENSITY METERS

X1.1 When calibration of the instrument is required, it is necessary to calculate the values of the constants *A* and *B* from the periods of oscillation (*T*) observed when the sample cell contains air and freshly boiled reagent water. (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.) Other calibrating materials such as *n*-nonane, *n*-tridecane, cyclohexane, and *n*-hexadecane (for high temperature applications) can also be used as appropriate, provided the reference materials have density values that are certified and traceable to national standards.

Note X1.1—On certain newer, commercially available instruments, a viscosity correction feature may be available and utilized in density determinations to minimize potential biases. Refer to information in the Section 15 for more specifics.

X1.1.1 While monitoring the oscillator period, *T*, flush the sample tube with cleaning solvent, followed with an acetone flush, and dry with dry air. Contaminated or humid air can affect the calibration. When these conditions exist in the laboratory, pass the air used for calibration through a suitable

purification and drying train. In addition, the inlet and outlet ports for the U-tube must be plugged during measurement of the calibration air to prevent ingress of moist air.

X1.1.2 Allow the dry air in the U-tube to come to thermal equilibrium with the test temperature and record the *T*-value for air.

X1.1.3 Introduce a small volume, about 1 mL to 2 mL, of freshly boiled reagent water into the sample tube using a suitable syringe or alternate, as described in 6.4 and 6.5. (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.) The test portion must be homogeneous and free of even the smallest air or gas bubbles. Allow the display to reach a steady reading and record the *T*-value for water.

X1.2 Calculate the density of air at the temperature of test using the following equation:

$$d_a = 0.001293[273.15 / T][P/101.325] \text{ g/mL} \quad (\text{X1.1})$$

where:

T = temperature, K, and
 P = barometric pressure, kPa.

X1.2.1 Determine the density of water at the temperature of test by reference to **Table 1**.

X1.2.2 Using the observed T -values and the reference values for water and air, calculate the values of the Constants A and B using the following equations:

$$A = [T_w^0 - T_a^0] \{d_w - d_a\} \quad (X1.2)$$

$$B = T_w^0 - (A \times d_w) \quad (X1.3)$$

where:

T_w = observed period of oscillation for cell containing water, μs ,

T_a = observed period of oscillation for cell containing air, μs ,

d_w = density of water at test temperature, g/mL, and

d_a = density of air at test temperature, g/mL.

X1.2.2.1 Alternatively, use the T and d values for the other reference liquid if one is used.

X1.2.3 If the instrument is equipped to calculate density from the constants A and B and the observed T -value from the sample, then enter the constants in the instrument memory in accordance with the manufacturer's instructions. Alternatively, if the instrument is equipped to do so, let it make the appropriate corrections in the calibration or adjustment constants as part of the built in calibration or adjustment procedure.

X1.2.4 Check the calibration and adjust if needed by performing the routine calibration check described in X1.3.

X1.2.5 To calibrate the instrument to display relative density, that is, the density of the sample at a given temperature referred to the density of water at the same temperature, follow X1.1 to X1.2.3, but substitute 1.000 for d_w in performing the calculations described in X1.2.2.

X1.3 On some density meter analyzers, weekly calibration adjustments to constants A and B can be made if required, without repeating the calculation procedure. The need for a change in calibration is generally attributable to deposits in the sample tube that are not removed by the routine flushing procedure. Although this condition can be compensated for by adjusting A and B , it is good practice to clean the tube with a strong oxidizing acid (**Warning**—Causes severe burns) or surfactant cleaning fluids whenever a major adjustment is required.

X1.3.1 Flush and dry the sample tube as described in X1.1 and allow the display to reach a steady reading. If the display does not exhibit the correct density for air at the temperature of

test, repeat the cleaning procedure or adjust the value of constant B commencing with the last decimal place until the correct density is displayed.

X1.3.2 If adjustment to constant B was necessary in X1.3.1, then continue the recalibration by introducing freshly boiled (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.) reagent water into the sample tube as described in X1.1.3 and allow the display to reach a steady reading. If the instrument has been calibrated to display the density, adjust the reading to the correct value for water at the test temperature (**Table 1**) by changing the value of constant A , commencing with the last decimal place. If the instrument has been calibrated to display the relative density, adjust the reading to the value 1.0000.

NOTE X1.2—If performing a weekly calibration adjustment, it can be found that more than one value each for A and B , differing in the fourth decimal place, will yield the correct density reading for the density of air and water. The setting chosen would then be dependent upon whether it was approached from a higher or lower value. The setting selected by this method could have the effect of altering the fourth place of the reading obtained for a sample.

X1.4 Some analyzer models are designed to display the measured period of oscillation only (T -values) and their calibration requires the determination of an instrument constant K , which must be used to calculate the density or relative density from the observed data.

X1.4.1 Flush and dry the sample tube as described in X1.1 and allow the display to reach a steady reading. Record the T -value for air.

X1.4.2 Introduce freshly boiled reagent water into the sample tube as described in X1.1.3, allow the display to reach a steady reading and record the T -value for water. (**Warning**—Handling water at boiling or near boiling temperature can present a safety hazard. Wear appropriate personal protective equipment.)

X1.4.3 Using the observed T -values and the reference values for water and air (X1.2 and X1.2.1), calculate the instrument constant K using the following equations:

For density:

$$K_1 = [d_w - d_a] \{T_w^0 - T_a^0\} \quad (X1.4)$$

For relative density:

$$K_2 = [1.000 - d_a] \{T_w^0 - T_a^0\} \quad (X1.5)$$

where:

T_w = observed period of oscillation for cell containing water, μs ,

T_a = observed period of oscillation for cell containing air, μs ,

d_w = density of water at test temperature, g/mL, and

d_a = density of air at test temperature, g/mL.

X2. CALCULATIONS

X2.1 Noncalculating Density Analyzers—Using the observed T -value for the sample and the T -value for water and appropriate instrument constants determined in X1.4.3, calculate the density or relative density using Eq X1.4 and Eq X1.5. Carry out all calculations to six significant figures and round the final results to four.

For density:

$$\text{density, g/mL (kg/m}^3\text{) at } t = d_w + K_1(T_w^2 - T_s^2) \quad (\text{X2.1})$$

For relative density:

$$\text{relative density, } t/t = 1 + K_2(T_w^2 - T_s^2) \quad (\text{X2.2})$$

where:

T_w = observed period of oscillation for cell containing water,

T_s = observed period of oscillation for cell containing air,

d_w = density of water at test temperature,

K_1 = instrument constant for density,

K_2 = instrument constant for relative density, and

T = temperature of test, °C.

SUMMARY OF CHANGES

Subcommittee D02.04 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D4052 – 18a) that may impact the use of this standard. (Approved May 1, 2022.)

- (1) Added Terminology **D4175** to Sections 2 and 3.
 (2) Revised definition for density in subsection 3.1.2.

- (3) Revised subsections 7.4 and 7.5.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2958, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Tel: (978) 646-2600; <http://www.copyright.com>



Designation: E1064 – 16

Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration¹

This standard is issued under the fixed designation E1064; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope^{*}

1.1 This test method covers the determination of water from 0 to 2.0 % mass in most liquid organic chemicals, with Karl Fischer reagent, using an automated coulometric titration procedure. Use of this test method is not applicable for liquefied gas products such as Liquid Petroleum Gas (LPG), Butane, Propane, Liquid Natural Gas (LNG), etc.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.3 Review the current Safety Data Sheets (SDS) for detailed information concerning toxicity, first-aid procedures, handling, and safety precautions.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D1193 Specification for Reagent Water

D4672 Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols

E180 Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Specialty Chemicals (Withdrawn 2009)³

E203 Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E15 on Industrial and Specialty Chemicals and is the direct responsibility of Subcommittee E15.01 on General Standards.

Current edition approved April 1, 2016. Published May 2016. Originally approved in 1985. Last previous edition approved in 2012 as E1064 – 12. DOI: 10.1520/E1064-16.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.

3. Summary of Test Method

3.1 This test method is based on the Karl Fischer reaction for determining water—the reduction of iodine by sulfur dioxide in the presence of water to form sulfur trioxide and hydriodic acid. The reaction becomes quantitative only when pyridine or other organic base and methanol or other alcohol are present. Unlike the volumetric Karl Fischer reagents that include iodine, the coulometric technique electrolytically generates iodine, with 10.71 C of generating current corresponding to 1 mg of water in accordance with Faraday's law.

4. Significance and Use

4.1 The coulometric technique is especially suited for determining low concentrations of water in organic liquids that would yield small titers by the Karl Fischer volumetric procedure. The precision and accuracy of the coulometric technique decreases for concentrations of water much greater than 2.0 % because of the difficulty in measuring the small size of sample required. The test method assumes 100 % efficiency of coulombs in iodine production. Provision is made for verifying this efficiency. (See Table 1 and Note 5.)

5. Interferences

5.1 Interfering substances are the same as are encountered in the volumetric Karl Fischer titration. A detailed discussion of interfering substances can be found in the treatise on "Aquametry."⁴

5.2 Test Method E203 discusses organic compounds in which water may be determined directly and compounds in which water cannot be determined directly, but in which interferences may be eliminated by suitable chemical reactions.

6. Apparatus

6.1 *Automatic Titrator*,⁵ consisting of a control unit, titration vessel, dual platinum sensing electrode, generator assembly,

⁴ J. Mitchell, Jr. and D. M. Smith, "Aquametry"—A Treatise on Methods for the Determination of Water, Part III—The Karl Fischer Reagent, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York, NY 1990.

⁵ Basic references to the automatic coulometric titrator: M. T. Kelley, R. W. Stelzner, W. R. Laing, and D. J. Fisher, *Analytical Chemistry* 31, No. 2, 220 (1959) and A. W. Meyer, Jr. and C. M. Boyd, *Analytical Chemistry* 31, No. 2, 215 (1959).

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2950, United States

and magnetic stirrer. The instrument is designed to coulometrically generate iodine that reacts stoichiometrically with the water present in the sample solution. The coulombs of electricity required to generate the reagent are converted to micrograms of water, which is obtained as a direct digital readout.

6.2 *Syringe*, 50-mL, fitted with an 115-mm hypodermic needle for removing excess solution from the titration chamber.

Note 1—Rinse all glass syringes and needles with anhydrous acetone after cleaning, then dry in an oven at 100°C for at least 1 h and store in a desiccator. Plastic syringes shall be disposed of following use.

6.3 *Syringe*, 20-mL, fitted with an 115-mm hypodermic needle for introduction of neutralizing solution into the titration chamber (see **Note 1**).

6.4 *Syringes*, 1- and 5-mL, fitted with 115-mm hypodermic needles for introduction of samples into titration chamber (see **Note 1**).

6.5 *Syringe*, 5 μ L, fitted with 115-mm hypodermic needle for standardization of instrument (see **Note 1**).

6.6 *Fluorocarbon Sealing Grease or TFE-Fluorocarbon*, to seal the titration chamber against atmospheric moisture.

6.7 *Septa*, to seal sample port but allow introduction of samples by a needle with a minimum of moisture contamination. Replace serum caps and septa as required to prevent air leakage as indicated by instrument drift.

6.8 *Serum Bottles*.

6.9 *Oven*, temperature 100 \pm 5°C.

6.10 *Dessicator*, standard laboratory type with color change indicator.

6.11 *Analytical Balance*, capable of weighing to \pm 0.0001 g.

7. Reagents

7.1 *Purity of Reagents*—Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁶ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, reference to water shall be understood to mean Type II or Type III reagent water, conforming to Specification D1193.

7.3 *Karl Fischer Reagents*—Commercial coulometric KF reagents and reagent systems of various types are available for use with autotitrators for water determination. Traditionally, pyridine was the organic base used in KF reagents. Pyridine-free formulations are available and are preferred by most KF instrument manufacturers for use with their equipment. The

pyridine-free reagents are less toxic, less odorous, and more stable than those containing pyridine. The use of pyridine-free reagents is recommended whenever possible. Coulometric titrations normally require two reagent solutions. An analyte or solvent titration solution and a catholyte or generator titrant solution. However, now reagents can be purchased in one or two component reagent systems. A one component reagent system contains all the components required for a Karl Fischer titration in a single solution. A two component system incorporates separate solutions for the solvent and titrant.

Note 2—Two good references on pyridine-free reagents are the Hydranal[®] Manual-Eugen Schotz Reagents for Karl Fischer Titration, from Riedel-deHaen (www.ridlab.de) or Sigma Aldrich (www.sigma-aldrich.com) and Moisture Measurement by Karl Fischer Titrimetry, 2nd ed., by GFS Chemicals, Inc., January 2004.

7.3.1 *Generator Titrant Solution (catholyte)*, containing iodine, sulfur dioxide, pyridine or other organic base and methanol or other alcohol to provide iodine in the reaction mixture.

7.3.2 *Solvent Titration Solution (analyte)*, prepared as per instrument specifications.

7.3.3 *Neutralizing Solution*, methanol containing approximately 20 mg H₂O/mL.

8. Safety Precautions

8.1 The reagents contain one or more of the following: iodine, pyridine or other organic base, sulfur dioxide, and methanol or other alcohol. Wear chemical resistant gloves when mixing the reagents and removing solution from the titration chamber. Care must be exercised to avoid inhalation of reagent vapors, or direct contact of the reagent with the skin.

9. Sampling

9.1 Because of the low concentration of water to be measured, maximum care must be exercised at all times to avoid contaminating the sample with moisture from the sample container, the atmosphere, or transfer equipment.

9.1.1 Dry the sample bottles and caps overnight in an oven at 100°C before using. Allow to cool in a desiccator before filling and sealing.

9.1.2 Fill the sample bottle as rapidly as possible to within 25 mm of the top and immediately seal.

9.2 Remove the test specimens for analysis from the sample bottle with a dry hypodermic syringe. Inject dry nitrogen into the sample bottle with the syringe to displace the sample that is removed.

10. Preparation of Apparatus

10.1 Clean, dry, and assemble the titration chamber as directed in the manufacturer's instructions. Use fluorocarbon grease or TFE-fluorocarbon to seal the upper and lower sections of the chamber from atmospheric moisture. Connect the leads from the sensing and generator electrodes to the titrator.

10.2 Prepare the titration solution (7.3.2) as directed by the instrument manufacturer and fill the instrument reservoir as directed by the manufacturer.

⁶ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*. American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Auxiliary Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USP), Rockville, MD.

10.3 Add the generator solution (7.3.1) to the generator assembly and replace the cover cap. The surface of the generator solution must be below the level of the titration solution to prevent backflow contamination of the titration solution. The generator solution may have to be removed periodically to maintain the lower level.

10.4 Follow the manufacturer's procedure to dry the titration cell.

11. Verification of Calibration

11.1 Different autotitrators may vary in calibration procedures. Consult the operating manual for the autotitrator in use. Stable, prepackaged Quality Control (QC) water standards are commercially available with 10 mg/kg, 100 mg/kg and 1 % (m/m) water content for this purpose. It is desirable to verify calibration with a standard solution that approximates the same range of water expected to be in the samples.

11.2 It is recommended that a control chart measuring a QC standard sample be established and maintained according to generally accepted guidelines.⁷ Measure the control sample each time a test sample(s) is tested. If the measured value exceeds ± 5 % of the known amount, take appropriate action before proceeding with the sample test.

NOTE 3—This may require replacing or regenerating the reagent solutions.

12. Procedure

12.1 Assemble a dry syringe and needle and attach a small piece of rubber septum to the needle tip. Withdraw 1 to 2 mL of the sample into the syringe and discard the contents into a waste container. Using the following table as a guide, withdraw the proper amount of test sample into the syringe and seal with the rubber septum. Obtain a tare weight to ± 0.1 mg. See Table 1, Note 4 and Note 5.

NOTE 4—If multiple analyses are performed on the same test sample or if an appreciable volume of test sample is withdrawn, a slight pressure should be maintained on the sample bottle by means of a hypodermic needle attached to a dry nitrogen source.

NOTE 5—Alternatively, if syringes of suitable accuracy are available, a measured volume of sample can be injected and the mass calculated from the volume and density.

12.2 With the analyzer stabilized, carefully insert the needle of the sample syringe through the septum and below the level of solution in the titration chamber. Inject the sample slowly into the titration solution and begin titration. Withdraw the syringe needle, seal and again weigh to the nearest ± 0.1 mg to

determine the exact sample mass. Allow the titration to proceed until the end-point is indicated. Record the micrograms of water determined.

NOTE 6—After numerous analyses, the level of solvent accumulated in the titration chamber may have to be reduced. This can be accomplished with a 50-mL syringe or by partially draining the solution if the titration chamber is provided with a stopcock. Discard the solution and replace with fresh titration solution if a stable reading cannot be obtained.

NOTE 7—Replace the generator solution when it becomes yellow and a stable reading cannot be obtained.

13. Calculation

13.1 Calculate the water content of the sample to the nearest 0.001 % mass as follows:

$$\text{water content, \% mass} = \frac{\mu\text{g water found}}{\text{g sample} \times 10\,000} \quad (1)$$

14. Report

14.1 Report the percentage of water to the nearest 0.001 % mass.

15. Precision and Bias

15.1 *Precision*—The following criteria should be used to judge the acceptability of results when using pyridine-based reagents (see Note 8).

15.1.1 *Repeatability (Single Analyst)*—The coefficient of variation for a single determination has been estimated to be 1.39 % relative at 61 DF. The 95 % limit for the difference between two such runs is 3.9 % relative.

15.1.2 *Laboratory Precision (Within-Laboratory, Between Days Variability)*—The coefficient of variation of results (each the average of duplicate determinations), obtained by the same analyst on different days, was estimated to be 2.00 % relative at 31 DF. The 95 % limit for the difference between two such averages is 5.6 % relative.

15.1.3 *Reproducibility (Multilaboratory)*—The coefficient of variation of results (each the average of duplicate determinations), obtained by analysts in different laboratories, has been estimated to be 6.12 % relative at 7 DF. The 95 % limit for the difference between two such averages is 17.1 % relative.

15.2 *Bias*—The bias of this test method has not been determined since no acceptable reference material has been identified.

NOTE 8—The above precision estimates are based on an inter-laboratory study on samples of toluene, ethyl acetate, ethanol, and acetonitrile, containing approximately 0.02, 0.16, 0.52, and 2.04 % mass water, respectively. One analyst in each of 8 laboratories performed duplicate determinations on two different days, for a total of 128 determinations. Five values for toluene were judged to be outliers. Practice E180 and a special computer program for the analysis of variance of unbalanced nested experiment designs were used to develop these precision estimates.

15.3 *Precision*—The following is an example of the precision attained in an interlaboratory study for determining water with pyridine-free reagents (see Note 9).

15.3.1 *Repeatability*—Duplicate results obtained by the same analyst should be considered suspect if they differ by more than the percent relative listed in Table 2 for the water content which most closely matches the sample be analyzed.

⁷ ASTM Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, 7th Edition, ASTM Manual Series MNL 7A, (revision of Special Technical Publication (STP) 15D).

TABLE 1 Sample Size Estimation

Expected Water Content	Sample Size, mL
0 to 500 mg/kg	5
500 to 1000 mg/kg	2
1000 to 2000 mg/kg	1
0.2 to 0.5 % mass	0.5
0.5 to 2.0 % mass	0.1

TABLE 2 Repeatability and Reproducibility Statistics

Water Content, % mass	95 % Limit	
	Repeatability, % relative	Reproducibility, % relative
0.03	2.8	15.9
0.42	3.1	3.2
1.6	3.1	5.2

15.3.2 *Reproducibility*—The average result of duplicates obtained in one laboratory should not differ from that of another laboratory by more than the relative percentage given in Table 2 for the water levels listed.

Note 9—The above precision estimates are from Test Method B of Test Method D4672. An interlaboratory study was done in 2000 on three polyol samples containing approximately 0.03, 0.42, and 1.6 % mass water. One analyst performed duplicate determinations and repeated them on a second day. Practice E180 was used to develop the precision estimates.

15.3.3 *Bias*—The bias of this test method has not been determined.

16. Keywords

16.1 coulometric; Karl Fischer; organic liquids; pyridine; pyridine-free; water

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. PRECISION AND BIAS FOR GLYCOLS

X1.1 In 2007, ASTM International Committee E15 on Industrial and Specialty Chemicals conducted and completed Interlaboratory Study No. 52 to determine precision data for six test methods used in the analysis of glycols. The precision of this test method is based on the interlaboratory study of E1064, Standard Test Method for the Determination of Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration, conducted in 2007. Each of seventeen laboratories were asked to test three different materials. Fourteen laboratories tested MEG, 13 laboratories tested DEG and 13 laboratories tested TEG. Every “test result” represents an individual determination. Two test results were conducted on each of two days for a total of four test results per assay. Note that in the combined study, 8 laboratories used a single analyst, 7 laboratories used two analysts (on different days) and 2 laboratories did not record this information. In the event that there were missing values for one or more laboratories, this information was noted in the results.⁴

X1.1.1 *Repeatability*—Two test results obtained within one laboratory shall be judged not equivalent if they differ by more than the “r” value for that material; “r” is the interval representing the critical difference between two test results for the same material, obtained by the same operator using the same equipment on the same day in the same laboratory.

X1.1.2 *Reproducibility*—Two test results shall be judged not equivalent if they differ by more than the “R” value for that material; “R” is the interval representing the difference between two test results for the same material, obtained by different operators using different equipment in different laboratories.

X1.1.3 *Intermediate Precision*—The day-to-day standard deviation within a laboratory for results produced by the same operator, determined through statistical analysis following ASTM E180, Standard Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Specialty Chemicals. Practice E180 was used to conform to this particular study design which required an estimate of intermediate precision. The statistical analysis was conducted using the SAS statistical analysis software, Version 8.0.

X1.1.3.1 The Practice E180 analysis considers the two test results from each day as being run under repeatability, intermediate, and reproducibility precision for each assay. The repeatability precision would be estimated from the two sets of duplicate test results within each day, and the intermediate precision would be estimated from the agreement between the two days, all pooled over laboratories. Caveat: Since two days is a short time period, the intermediate precision would probably be underestimated by the E180 analysis.

X1.1.4 Any judgment in accordance with these two statements would have an approximate 95 % probability of being correct.

⁴ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report No. RR:E15-1062. Contact ASTM Customer Service at service@astm.org.

TABLE X1.1 E1064 Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration

Test Result % mass	Sample	Average over all Laboratories	Repeatability Standard Deviation	Intermediate Standard Deviation	Reproducibility Standard Deviation	Repeatability Limit	Intermediate Unit	Reproducibility Limit
Water	MEG	0.0086	0.0009	0.0014	0.0025	0.0026	0.0038	0.0071
Water	DEG	0.0649	0.0012	0.0014	0.0049	0.0032	0.0039	0.0137
Water	TEG	0.0498	0.0019	0.0129	0.0157	0.0054	0.0361	0.0439

 **E1064 – 16**

X1.2 Bias—At the time of the study, there was no accepted reference material suitable for determining the bias for this test method, therefore no statement on bias is being made.

X1.3 The precision statement was determined through statistical examination of qualified results, from seventeen laboratories, on three materials. These three materials were

described as the following:

Fluid 1:	Monoethylene Glycol
Fluid 2:	Diethylene Glycol
Fluid 3:	Triethylene Glycol

X1.3.1 To judge the equivalency of two test results, it is recommended to choose the material closest in characteristics to the test material.

SUMMARY OF CHANGES

Committee E15 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (E1064-12) that may impact the use of this standard. (Approved April 1, 2016.)

(1) Revised 10.4.

(2) Deleted Note 3, 10.5, and 10.6

(3) Moved **Table 1** to Section 12 Procedure.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Tel: (978) 646-2600; <http://www.copyright.com/>

- 1. Scope**

This method describes a procedure for the determination of the purity and impurities (e.g. acetone, ethanol, BTEX) of Methanol.
- 2. Warning**

See Material Safety Data Sheet of Methanol.
- 3. Method summary**

Internal standard is added to the sample and subsequently the major impurities are identified and quantified by GC/FID.
The impurities and purity on dry basis are calculated.
- 4. Apparatus**
 - 4.1 Gaschromatograph with FID detector
 - 4.2 GLC column (DB 1 - 60 m x 0.32 mm ID and 5.0 μ m film thickness or equivalent).
 - 4.3 Volumetric flask 100 mL.
 - 4.4 Micropipette of 10 μ L.
- 5. Chemicals (minimum purity of 99%)**
 - 5.1 sec-Butanol (= 2-Butanol), internal standard
 - 5.2 Ethanol
 - 5.3 iso-Propanol (= 2-Propanol)
 - 5.4 iso-Butanol (= 2-Methyl-1-propanol)
 - 5.5 Acetone
 - 5.6 Methylacetate
 - 5.7 MTBE (methyl tertiary butyl ether)
 - 5.8 MEK (methyl ethyl ketone)
 - 5.9 Benzene
 - 5.10 Toluene
 - 5.11 Ethylbenzene
 - 5.12 Ortho-xylene
 - 5.13 Meta-xylene
 - 5.14 Para-xylene
- 6. Procedure (Typical gas chromatographic conditions)**
 - 6.1 Prepare the gas chromatograph as described in the manual and use the correct settings:
Injection temperature: 275 °C.
Detection temperature: 275 °C.
Oven temperature: start 5 min. @ 50 °C; rise 5 °C/min. to final temp 1 = 100 °C (hold 0 min.); rise 10 °C/min. to final temp 2 = 250 °C (hold 4 min.).
Carrier gas: Helium, Nitrogen or Hydrogen
Split: 50 mL/min.
Column pressure: approx. 100 kPa (Helium), 80 kPa (Nitrogen), 45 kPa (Hydrogen)

Injection volume: 1 µL

- 6.2 When the method is first set-up or has not been used for a long period, determine the response factors for all impurities (see section 5) for 2 concentration levels (e.g. 5 mg/kg and 100 mg/kg), relative to sec-Butanol present at a concentration of 10 µL per 100 mL. The difference between the response factors determined at both levels should not exceed 10%.
The average response factors are used for the quantification of the individual impurities.
- 6.3 Transfer approx. 80 mL of sample to a 100 mL volumetric flask
- 6.4 Add 10 µl of sec-Butanol [5.1] as internal standard and fill up to the mark with sample and homogenize.
- 6.5 Run the mixture under the GC conditions as described in paragraph 6.1.

7. Calculation

Calculate the contents of the impurities in mg/kg by the internal standard method as follows:

$$\text{Component X, mg/kg} = \frac{\text{Area}(\text{component in mixture})}{\text{Area}(\text{istd in mixture})} \times \text{RF} \times \text{conc.}(\text{istd mixture})$$

where

RF = response factor for the component relative to sec-Butanol
conc.(istd in mixture) = concentration of sec-Butanol in mg/kg.

For unknown impurities (impurities not present in section 5) use RF 1.00 for calculations.

When already some sec-Butanol is present in the original sample, a correction in the internal standard concentration has to be made.

Calculate the purity on dry basis in %W/W as follows:

$$\text{Purity on dry basis, \% W/W} = 100\% - \frac{\text{sum of all impurities, mg/kg}}{10,000}$$

Note that one should not subtract the water content.

8. Report

The content of impurities should be reported in mg/kg and rounded to the nearest whole mg/kg.

The lower limit of the determination of the ethanol content and other impurities is 5 mg/kg.

The purity on dry basis should be reported in %W/W and rounded to 0.01 %W/W.

9. Precision

The precision of this determination is yet unknown.

APÉNDICE B
(TABLAS DE RESULTADOS Y MUESTRA DE
CÁLCULOS)

B.1. Obtención de Flujos Teóricos en la Corriente de Recuperación

- Dada la ecuación de Balance de Materia

$$E + G - S - C = A$$

Donde:

E: Sumatoria de materia que entra al sistema

G: Sumatoria de materia generada por reacción química

S: Sumatoria de materia que sale del sistema

C: Sumatoria de materia que se consume

A: Acumulación dentro del sistema

En la sección de estudio por parámetros teóricos no se genera reacción ni consumo de materia. La fórmula general para este caso, estará representada por:

$$E - S = A$$

- Balance de materia en el tanque tomando como base a la fracción de impurezas

$$F_1 + F_2 - F_3 = A$$

$$F_2 = A - F_1 + F_3$$

$$F_2 = A + 2,78$$

- Donde:

$$A = (F_1 + F_2 - F_3) * X_3$$

X_3 = Fracción de impurezas a la salida del tanque

- Entonces

$$F_2 = (F_1 + F_2 - F_3) * X_3 + 2,78$$

$$F_2 = 2.776 \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

- Balance de materia en el tanque tomando como base a la fracción de metanol

$$F_1 + F_2 - F_3 - F_5 = A$$

$$F_5 = F_1 + F_2 - F_3 - A$$

- Donde:

$$A = (F_1 + F_2 - F_3 - F_5) * X_3$$

X_3 = Fracción de metanol a la salida del tanque

- Entonces

$$F_5 = F_1 + F_2 - F_3 - (F_1 + F_2 - F_3 - F_5) * X_3$$

$$F_5 - 0.8121 F_5 = -0.059$$

$$F_5 = -0.03139$$

$$F_5 = 0.03139 \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

Dado que los flujos son magnitudes físicas y el signo representa el sentido de la corriente, el flujo en la corriente calculada se expresa positivo

- Balance de materia en el Tambor Recuperador (V-802 A) tomando como base a la fracción de metanol.

$$F_4 + F_5 - F_2 = A$$

- Donde

$A = 0$ (No hay acumulación en ese proceso)

$X_5 = 1$ (La fracción de esa corriente evaporada teóricamente completamente metanol)

- Entonces:

$$F_4 + F_5 - F_2 = 0$$

$$F_2 = F_4 + F_5$$

$$X_2 = \frac{F_4 * X_4 + F_5 * X_5}{F_2}$$

$$X_2 = 0.071358$$

Los datos presentados a continuación en el apéndice B.2 y B.3, se utilizaron para los cálculos de flujo en las corrientes de recuperación y metanol evaporado en la corriente F5 (alimentación del V-802 A), empleando las mismas fórmulas de balance de materia descritas anteriormente.

B.1 Caudales de flujo operacionales de cada línea

FECHA	V-403 (m3/h)	V-404 (m3/h)	TK-802 A (m3/h)
23/08/2024	129,31	2,95	134.84
26/08/2024	128,01	3,00	134.37
27/08/2024	103,37	2,55	104.98
4/9/2024	132,35	3,00	137.90
5/9/2024	130,26	3,00	140.44
6/9/2024	130,91	2,91	141.59
9/9/2024	131,94	3,00	136.15
10/9/2024	133,14	3,00	137.07
11/9/2024	133,78	3,00	137.61
12/9/2024	134,52	3,00	137.85
13/09/2024	134,80	3,00	140.41

B.2 Niveles de Tanque por hora del Muestreo

FECHA	NIVEL 1	NIVEL 2
23/08/2024	542.21	540.46
26/08/2024	561.96	558.75
27/08/2024	565.98	566.53
4/9/2024	787.54	785.74
5/9/2024	790.82	784.8
6/9/2024	680.56	674.06
9/9/2024	554.16	552.46
10/9/2024	539.28	538.45
11/9/2024	565.06	564.16
12/9/2024	586.3	585.77
13/09/2024	543.63	541.12

APÉNDICE C
(Fotografías)





Tanque de reposo de metanol (V-403)



Torre de Lavado de Venteos (V-404)



Tanque de Almacenamiento de Metano Crudo (TK-802 A)



Cromatógrafo de Impurezas del Metanol



Densímetro Digital DMA 4500 M



Karl Fischer Metrohm



HOJAS METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 1/6

Título	Evaluación de la variación composicional del metanol crudo en el tanque de almacenamiento tk-802a de planta i en metor, s.a.
---------------	--

El Título es requerido. El subtítulo o título alternativo es opcional.

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código ORCID / e-mail	
Ledezma González, Manuel	ORCID	
Alejandro	e-mail	manueleledezma.27@gmail.com

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres de un autor. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor esta registrado en el sistema ORCID (Open Researcher and Contributor ID) se anota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el numero de la Cedula de Identidad). El campo e-mail es completamente opcional y depende de la voluntad de los autores.

Palabras o frases clave:

análisis estadísticos
metanol
petroquímica
varianza composicional
pasantía

El representante de la subcomisión de tesis solicitará a los miembros del jurado la lista de las palabras claves. Deben indicarse por lo menos cuatro (4) palabras clave.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub-área
Tecnología y ciencias aplicadas	Ingeniería de Petróleo

Debe indicarse por lo menos una línea o área de investigación y por cada área por lo menos un subárea. El representante de la subcomisión solicitará esta información a los miembros del jurado.

Resumen (Abstract):

El metanol crudo es aquel que representa el metanol en bruto sin refinar y es una de las bases fundamentales para la generación del producto final. El estudio de las concentraciones y comportamiento de este material es clave para optimizar la producción, ya que el metanol es esencial en las industrias petroquímica y petrolera nacional. Los objetivos de la investigación incluyen describir la sección del tanque, caracterizar la composición del metanol crudo en las corrientes de entrada, determinar el metanol recuperado en los subprocesos y evaluar la varianza composicional del metanol almacenado, respecto a las bases de diseño. La metodología combinó pruebas de laboratorio, análisis estadísticos multivariantes y balances de materia, permitiendo estudiar en detalle las concentraciones de metanol, agua e impurezas. Un hallazgo clave fue que las concentraciones de agua en el metanol crudo a la salida del tanque excedieron los estándares de diseño. La investigación concluyó que existe una variación composicional moderadamente significativa entre el metanol crudo de entrada respecto al de salida, atribuida al catalizador de síntesis, que incrementa el porcentaje de agua y reduce las impurezas.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
MSc. De La Cruz Carlos	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	ORCID	4713955
	e-mail	cjdlco@gmail.com
MSc. Castillo Luis	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	ORCID	13773520
	e-mail	lcastillo.udomonagas@gmail.com
Ing. Márquez Indira	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	ORCID	18272148
	e-mail	imarquez.udomonagas@gmail.com

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres del tutor y los otros dos (2) jurados. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor esta registrado en el sistema ORCID (Open Researcher and Contributor ID), se anota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el numero de la Cedula de Identidad).. La codificación del Rol es: CA = Coautor, AS = Asesor, TU = Tutor, JU = Jurado.

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2025	05	23

Fecha en formato ISO (AAAA-MM-DD). Ej: 2005-03-18. El dato fecha es requerido.

Lenguaje: spa Requerido. Lenguaje del texto discutido y aprobado, codificado usando ISO 639-2. El código para español o castellano es spa. El código para ingles en. Si el lenguaje se especifica, se asume que es el inglés (en).

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo
NMOPTG_LGMA2025

Caracteres permitidos en los nombres de los archivos: **A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 _ - .**

Alcance:

- ✓ **Espacial:** Metanol de oriente Metor S.A. Complejo Petroquimico Jose Antonio Anzoategui, carretera nacional de la costa, Jose Estado Anzoategui, Vebnezuela
- ✓ **Temporal:** 25 de junio al 25 diciembre 2024

Título o Grado asociado con el trabajo:

Ingeniero de Petróleo

Dato requerido. Ejemplo: Licenciado en Matemáticas, Magister Scientiarium en Biología Pesquera, Profesor Asociado, Administrativo III, etc

Nivel Asociado con el trabajo: Ingeniería

Dato requerido. Ejs: Licenciatura, Magister, Doctorado, Post-doctorado, etc.

Área de Estudio:

Tecnología y ciencias aplicadas

Usualmente es el nombre del programa o departamento.

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI - 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago, a usted a los fines consiguientes.

RECIBIDO POR [Firma]
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Cordialmente,
[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUNPEL
Secretario

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YOC/maruja

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 6/6

De acuerdo al Artículo 41 del reglamento de Trabajos de Grado:

Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quién deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización.


Firmar

Ledezma González Manuel Alejandro
Autor


Firmar

Asesor(a)