

ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO PARA EL MONTAJE DE LA PRUEBA DE  
MEDICIÓN DE HUMEDAD PARA EL GAS NATURAL (DEL PETROLEO) Y SUS  
CONDENSADOS

ANTONIO JOSÉ BALLÉN DAZA  
LUIS ALFONSO HERRERA CASTAÑEDA

Proyecto para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Director  
HERNANDO RAMIREZ PLAZAS  
Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERIA  
PROGRAMA DE INGENIERIA DE PETROLEOS  
NEIVA  
2011

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

HERNANDO RAMIREZ PLAZAS  
Director

---

GUIBER OLAYA MARIN  
Jurado

---

LUZ MARINA BOTERO  
Jurado

Neiva, 22 de Agosto de 2011

## **DEDICATORIA**

A Dios y a mis padres Eleazar y Raquel por su incondicional apoyo, amor y bendiciones recibidos a diario, a mi hermano Rafael para quien con mi ejemplo y su inteligencia llegara muy lejos, a toda mi familia que durante toda mi vida siempre me han brindado su amor y todos mis compañeros de semestre, con quienes compartí todos los momentos de estudio, alegría, triunfos y tristezas de los que sin su valioso aporte no hubiera sido posible este gran paso de mi vida, de igual manera a todo el cuerpo de docentes y personas que Dios puso en mi camino para lograr este Título profesional.

*Luis Alfonso Herrera Castañeda*

Doy gracias a Dios por haberme dado la salud y los medios para salir adelante, a mis padres por infundirme la ética y el apoyo incondicional que solo ellos me podían brindar, a mi hermano Jhon Jairo quien sin su apoyo nunca hubiera sido posible aprovechar la oportunidad de tener una carrera profesional, a mis demás hermanos por su orientación y consejos y a mis compañeros de estudio con quienes compartí esta maravillosa etapa de mi vida, a todos ellos muchas gracias y los llevare siempre en mi corazón.

*Antonio José Ballén Daza*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a las siguientes personas:

Ing. Hernando Ramírez Plazas, director del proyecto de grado quien estuvo siempre presente prestándonos la asesoría necesaria para hacer posible este trabajo.

Ing. Haydee Morales Mondragón, codirectora del proyecto quien nos ayudó gestionar y solicitar los equipos necesarios para el desarrollo del proyecto.

Ing. Néstor Mauricio Triviño, coordinador de la Planta tratadora de gas campo Dina-Ecopetrol S.A, operada por la empresa Mecánicos y Asociados MASA.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCION	
OBJETIVOS	
MARCO TEORICO	12
1. Análisis Técnico.	17
1.1. Adecuaciones en el laboratorio de crudos y derivados incluyendo plano con las condiciones necesarias para la ubicación de equipos y realización de la prueba.	18
1.2. Política ambiental.	19
1.3. Identificación de normas de seguridad para el desarrollo de la prueba y manejo de muestras.	19
1.4. Norma con la que se desarrollara la prueba.	21
1.5. Guía de laboratorio para la determinación del contenido de agua en el petróleo y sus derivados por el método Karl Fischer	23
2. Análisis económico.	30
2.1. Búsqueda de las empresas que prestan el servicio a la industria petrolera Colombiana.	30
2.2. Análisis de mercado.	31
2.3. Cotización de equipos y reactivos para el montaje de la prueba.	37
2.4. Costos de adecuación del laboratorio para el montaje de la prueba.	39
2.5. Documentación requerida por la universidad para la adquisición de los equipos y reactivos.	45
2.6. Adquisición de equipos.	45
2.7. Costos de la prueba.	46
2.8. Estudio financiero.	49
2.9. Propuesta económica laboratorio de crudos y derivados - cliente.	51
3. Montaje de la prueba.	52
3.1. Capacitación por parte del ICP en el desarrollo de prueba afines.	52
3.2. Calibración general de reactivos y equipos.	56
3.3. Implementación y operación.	58
3.4. Recepción de muestras.	58

3.5. Confidencialidad e integridad de los resultados.

59

3.6. Entrega de resultados.

60

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

## BIBLIOGRAFÍA

## ANEXOS

A.1. Estudio de Conveniencia para la adquisición de los equipos faltantes necesarios para la determinación de la humedad en muestras líquidas estabilizadas del petróleo.

A.2. Cotizaciones de equipos para la medición de la humedad en gases naturales.

A.3. Normas referenciadas para la determinación de la humedad.

A.3.1 Norma ASTM D-4377

A.3.2 Norma ASTM E-203

A.3.3 Norma ISO 10101-1

A.3.4 Norma ISO 10101-2

A.3.5 Norma ISO 10101-3

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Kit de operación para equipo titulador Karl Fischer.	17
Tabla 2. Valor de la determinación de la humedad (ICP).	31
Tabla 3. Campos productores de Gas en la región Surcolombiana.	32
Tabla 4. Pruebas realizadas por el laboratorio de Crudos y Derivados.	35
Tabla 5. Listado de equipos e infraestructura.	36
Tabla 6. Cotización para equipo titulador Karl Fischer.	38
Tabla 7. Cotización para solventes y reactivos Karl Fischer.	38
Tabla 8. Cotización de equipo Karl Fischer para muestras gaseosas.	38
Tabla 9. Especificaciones técnicas de cabina para equipo Karl Fischer.	43
Tabla 10. Análisis de Riesgos y Amparos	44

## RESUMEN

En Colombia el gas natural debe estar bajo especificaciones de los parámetros de calidad establecidos en la Resolución de la CREG (Comisión de Regulación de Energía y Gas) Número 071 de 1999 (Reglamento Único de Transporte -RUT) que permitan su Transporte y Comercialización, en el ítem 6,3 CALIDAD DEL GAS se establece un Contenido máximo de vapor de agua y Temperatura de entrega mínima, actualmente las empresas Transportadoras y Operadoras realizan el monitoreo de los parámetros de calidad en tiempo real con equipos ubicados en todas sus entradas, salidas y puntos críticos mediante un sistema de monitoreo satelital SCADA con cromatografía en línea. Las transportadoras son las que se encargan del transporte del gas natural en todo el territorio nacional donde es recibido de las plantas tratadoras en los campos productores en condiciones óptimas de calidad, con este panorama del mercado los clientes de la Universidad son las diferentes empresas que operan los campos productores y las transportadoras de la región que utilizarían este servicio con mayor frecuencia que las más alejadas, en la región no se cuenta con un laboratorio que preste este servicio y la Universidad Surcolombiana sería la más apropiada por contar con los equipos y el personal apropiado ya que cuenta con un Laboratorio de CRUDOS Y DERIVADOS especializados en diferentes pruebas físicas y químicas.

Se cuenta un titulador Scott cuyo funcionamiento va dirigido a la medición de humedad para productos líquidos basado en la norma ISO 8655-3, este equipo puede ser adaptado para gases aplicando las normas ISO 10101-1, ISO 10101-2 e ISO 10101-3, utilizando accesorios con los que no se cuenta, se debe proyectar la adquisición del equipo que permitirá la medición de la humedad en muestras gaseosas ya que en la región existe una gran oferta de Gas Natural y por ende se le debe determinar este parámetro en cuestión, puesto que es requerido para su transporte y venta, estableciendo una nueva practica de laboratorio que genere un agregado social y económico tanto para la Universidad como para la región.

Se contó con capacitación de entes especializados en pruebas Karl Fisher como lo es el ICP. Y finalmente La Universidad SURCOLOMBIANA recibirá, por la realización de la práctica, el valor de gastos de las pruebas más un porcentaje de utilidad que cumple con los requerimientos exigidos por la reglamentación interna de la Universidad. En cuanto a la confidencialidad de la información, es obligación del Laboratorio mantener en reserva toda la información concerniente a las muestras proporcionadas por los clientes, destacando la ética profesional que ha caracterizado la prestación de servicios por parte de la Universidad Surcolombiana.

## ABSTRACT

In Colombia the natural gas must be under specifications about some parameters of quality established on CREG Resolution (Regulatory Commission of Energy and Gas) Number 071 of 1999 (Only Transport Regulations – in Spanish RUT) that allow its transport and commercialization, on item 6.3 named QUALITY OF GAS establishing a maximum content of water and minimum temperature of delivery. Actually, conveyor companies and operators, make monitoring of quality parameters in real time with equipment located in all inlets, outlets and critical points through a satellite monitoring system named SCADA with chromatography online. The conveyor has to transport the Gas in all national territory where is received from treater plants on producer fields in optimal conditions of quality. With this market overview, the University's customers are the different companies that operated in producer fields and the region's conveyor that would use this service with high frequency. In this region there is no laboratories who provide this kind of service and the Surcolombiana University will be the most appropriate to have the equipment and staff being that there is a crude and derivatives laboratory specialized on different chemical and physical tests.

There is a Scott titrator whose operation goes directed to measurement of wet for all liquid products based on Standard ISO 8655-3, this equipment can be adapted for gases applying the Standards ISO 10101-1, ISO 10101-2 and ISO 10101-3, using accessories which there isn't. It must be projected the acquisition of equipment that will allow the measurement of wet on gas samples being that in the region there is a high offer of natural gas and for this it should be determined this parameter in question, since it is required to its transport and sale, establishing a new test of laboratory which generate a social and economic aggregate for the University and the Region.

It was counted with training from specialized persons on Karl Fischer tests like ICP (Colombian Institute of Petroleum) and finally, the SURCOLOMBIANA University will get to make the test, the cost values plus a percent of utility who complies with the requirements required by the internal regulations of the University. Regarding information confidentiality, it is obligation of laboratory keep in reservation all information about the samples given by the customers, highlighting the professional ethics that it has characterized the provision of services by the Surcolombiana University.

## INTRODUCCIÓN

La determinación de la humedad para el gas natural y sus condensados es un parámetro de calidad para la comercialización de los mismos. A nivel regional no se cuenta con una entidad que preste éste servicio a la industria; por lo tanto, debemos aprovechar la existencia del Programa de Ingeniería de Petróleos en la Universidad Surcolombiana y las relaciones universidad-industria se puede plantear una solución efectiva a las necesidades de servicios de laboratorio.

Con la prestación del servicio de medición de la humedad para el gas natural y sus condensados por parte del Laboratorio de Crudos y Derivados del Programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana se abre una puerta de proyección social a la comunidad donde se puede certificar la calidad de los combustibles que venden las compañías Operadoras en Colombia.

Con la implementación de esta nueva prueba se apoya el desarrollo de la academia con la utilización de tecnologías modernas.

Las técnicas de titulación Karl Fisher son unas de las más usadas en laboratorios de todo el mundo para la determinación de agua en hidrocarburos líquidos y gaseosos aunque para el gas natural también es utilizada la cromatografía extendida, este parámetro es de gran importancia en la industria petrolera para la comercialización, transporte y refinación.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

- Investigar detalladamente las necesidades institucionales, regionales y la normatividad técnica para el montaje de la prueba de medición de la humedad para gases naturales y sus condensados en el Laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Surcolombiana.

### **Objetivos Específicos**

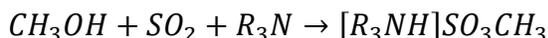
- Estudiar la viabilidad técnico-económica (costo-beneficio) del montaje de la prueba de medición de humedad para gases naturales y sus condensados por el método Karl Fischer y por medio de un equipo de medición directa en campo.
- Utilizar las normas ASTM 203, ASTM 4377, ISO 10101-1, ISO 10101-2 e ISO 10101-3 para determinación de humedad en gas natural y condensado.
- Implementar la prueba de medición de la humedad por el método Karl Fischer.
- Apoyar la docencia.

## MARCO TEÓRICO

PARA EL GAS NATURAL: El contenido de agua en un gas natural es expresado en metros cúbicos a una temperatura de 273,15 K (0°C) y una presión de 101.325 kPa (1 atm). Aplica para concentraciones de agua de entre 5 mg/m<sup>3</sup> y 5000 mg/m<sup>3</sup>.

La determinación de agua del gas natural por el método Karl Fischer se encuentra estipulada en la norma ISO 10101 cuyas partes son:

Reacciones e interferencias ISO 10101-1:



El metanol puede ser reemplazado por 2-metoxietanol (etilenglicol monometil éter) y la piridina (R<sub>3</sub> N) puede ser reemplazada por cualquier otra base orgánica nitrogenada disponible.

Diversos componentes del gas reaccionan con el reactivo Karl Fischer y pueden dar lugar a resultados erróneos. Tales componentes son agentes oxidantes y reductores como por ejemplo el ácido sulfhídrico, mercaptanos y ciertas sustancias nitrogenadas básicas.

Si la concentración del ácido sulfhídrico y los mercaptanos presentes en algunos gases naturales es menor al 20% del contenido de agua, la interferencia debido a su presencia puede ser corregida de la siguiente manera:

$$l(H_2O)_\theta = l(H_2O) - \frac{9l(SasH_2S)}{16} - \frac{9l(SasRSH)}{32}$$

Dónde:

$l(H_2O)_\theta$  Es el contenido de agua actual, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$l(H_2O)$  Es el contenido de agua absorbida o medida, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$9l(SasH_2S)$  Es el azufre medido como acido sulfhídrico, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$9l(SasRSH)$  Es el azufre medido como mercaptanos en el gas, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

No es aplicable este método para contenidos mayores de ácido sulfhídrico y RSH.

El gas natural cuenta con dos procedimientos para la determinación de agua por el método Karl Fischer estipulados en la norma ISO 10101 que son:

Procedimiento de titulación: ISO 10101-2 que consiste en tomar un volumen medido de gas pasarlo a través de una celda que contiene un volumen pequeño de solución absorbente, el agua en el gas es disuelta en la solución y seguidamente titulada con el reactivo Karl Fischer.

Reactivos:

- Reactivo Karl Fischer, sus componentes son: Metanol con un contenido de agua menor al 0.01% (m/m), 2-metoxietanol con un contenido de agua menor al 0.01 % (m/m), piridina anhidro, Dióxido de azufre licuado y seco y yodo. El agua equivalente es aproximadamente 5 mg/ml para este reactivo.

El reactivo Karl Fischer está disponible comercialmente con una cantidad de agua equivalente de 5 mg/ml. El reactivo puede ser adquirido como dos soluciones las cuales son mezcladas antes de su uso. Si se requiere, preparar el reactivo de la siguiente manera.

- Solución absorbente, sus componentes son: etilenglicol con un contenido de agua menor al 0.1% (m/m), dióxido de azufre licuado y seco, Piridina anhidro y Reactivo Karl Fischer.

Para el cálculo del agua equivalente T, expresado en miligramos de agua por litro, del reactivo Karl Fischer se usa la ecuación:

$$T = \frac{m}{V}$$

Dónde:

$m$  Es la masa, en miligramos, de agua adicionada.

$V$  Es el volumen, en mililitros, del reactivo Karl Fischer requerido para la titulación del agua adicionada.

Para calcular el contenido de agua l ( $H_2O$ ), expresado en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0 °C) y 101.325 kPa (1 atm), del gas usando la siguiente ecuación:

$$l(H_2O) = \frac{VT \times 1000(273.15 + \theta_A) \times 101.325}{V_A(P_A - P_w) \times 273.15}$$

Dónde:

$V$  Es el volumen, en mililitros, de reactivo requerido;

$T$  Es el agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro, de reactivo Karl Fischer;

$\theta_A$  Es la temperatura, en grados centígrados del gas húmedo;

$V_A$  Es el volumen, en litros, de gas que pasa a través de la celda;

$P_A$  Es la presión absoluta, en kilopascales, del gas en el medidor de gas húmedo;

$P_w$  Es la presión de vapor, en kilo pascales, del agua a temperatura  $\theta_A$

A través de la titulación volumétrica KF se puede determinar niveles bajos de agua, es aceptado generalmente que las titulaciones coulométricas KF son más precisas para la determinación rutinaria de bajos niveles de agua. Como regla general, si la muestra contiene concentraciones de 500 ppm o menos, la técnica coulométrica debe ser considerada.

Procedimiento coulométrico: ISO 10101-3 que consiste en tomar un volumen medido de gas pasarlo a través de una celda que contiene una solución anódica anhidra, previamente titulada. El yodo requerido para la titulación del agua disuelta es producido del yodo presente en la solución por la reacción Redox:



Calcular el contenido de agua  $\rho(H_2O)$ , expresada en miligramos por metro cubico de gas a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm), utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho(H_2O) = \frac{(m_1 - m_0)(273.15 + \theta_A) \times 101.325}{V_A(P_A - P_W) \times 273.15}$$

Dónde:

$m_0$  Es la masa, en microgramos, de agua obtenida durante la determinación en blanco;

$m_1$  Es la masa, en microgramos, de agua obtenida durante la determinación de la muestra;

$\theta_A$  Es la temperatura, en grados centígrados, del gas en el medidor de gas de la prueba;

$V_A$  Es el volumen, en litros, de gas que es pasado a través de la celda;

$P_A$  Es la presión absoluta, en kilo pascales, del gas en el medidor de gas de la prueba;

$P_W$  Es la presión de vapor, en kilo pascales, del agua a temperatura  $\theta_A$ .

**PARA HIDROCARBUROS LÍQUIDOS:** La determinación de agua para el crudo y productos del petróleo líquidos estables por el método Karl Fischer se encuentra estipulada en la norma ASTM D4377 y ASTM E203 las cuales hacen alusión a:

Para calcular el agua equivalente del reactivo KF, en miligramos por mililitro, se utilizan las ecuaciones:

Agua estándar:

$$F = 1000 \times \frac{G}{A}$$

Agua en metanol estándar:

$$F = D \times \frac{E}{A}$$

Tartratodihidratado de sodio como estándar:

$$F = 156.6 \times \frac{C}{A}$$

Dónde:

- G gramos de agua usada,
- C gramos de dihidrato de sodio usado,
- A mililitros de reactivo requerido para la titulación del estándar,
- D mililitros de agua en metanol estándar requerido, y
- E mililitros de agua por mililitro de agua en metanol estándar.

Para calcular el contenido de agua de la muestra se utiliza la ecuación:

$$agua, \%peso = \frac{(A - B) \times f \times 0.001 \times 100}{W}$$

Dónde:

- A mililitros de reactivo requerido para la titulación de la muestra,
- B mililitros de reactivo requerido para titular el solvente blanco,
- F agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro de reactivo KF, y
- W gramos de muestra

## 1. ANÁLISIS TÉCNICO

En Colombia el gas natural debe estar bajo especificaciones de los parámetros de calidad establecidos en la Resolución de la CREG (Comisión de Regulación de Energía y Gas) Número 071 de 1999 (Reglamento Único de Transporte -RUT) que permitan su Transporte y Comercialización, en el ítem 6,3 CALIDAD DEL GAS se establece un Contenido máximo de vapor de agua 97 mg/m<sup>3</sup> o 6.0 Lb/MPCS con una Temperatura de entrega máxima de 49 °C (120°F) y Temperatura de entrega mínima 7.2 °C (45 °F) bebido a que por fuera de estos parámetros y según sea la gravedad específica del gas hay presencia de hidratos de gas lo cual afecta las líneas de transporte causando restricción y por tanto aumento de presión lo cual causaría un riesgo a las comunidades y al medio ambiente por las cuales interviene la presencia del gaseoducto de igual manera el estar fuera de especificaciones en la cantidad agua afecta la integridad de las líneas ya que es altamente corrosiva, por tanto las distintas empresas Operadoras deben entregar el producto bajo estas especificaciones de transporte y comercialización, actualmente las Transportadoras realizan el monitoreo de los parámetros de calidad en tiempo real con equipos ubicados en todas sus entradas, salidas y puntos críticos mediante un sistema de monitoreo satelital SCADA con cromatografía en línea que de igual manera las empresas Operadoras la utilizan.

En el laboratorio de crudos y derivados de la Universidad Surcolombiana se cuenta con un Titulador TitroLine KF marca SCHOTT cuyo funcionamiento es la medición de humedad para productos líquidos basado en la norma ISO 8655-3, este equipo puede ser adaptado para gases utilizando los siguientes accesorios con los que no se cuenta:

KIT de Operación que incluye:

**Tabla 1. Kit de operación para equipo Titulador Karl Fischer**

<i>Accesorio</i>	<i>Valor</i>
2 jeringas de vidrio con agujas luerlock	
2 paquetes de septas de inyección (paquete 10)	
4 rollos de papel térmico	
4 paquetes de estándares formula coulo (en total 8 de agua, 32 ánodos y	\$ 7'453.000



## **1.2. Política Ambiental y manejo de residuos generados por la prueba.**

El laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Surcolombiana, está comprometido con el desarrollo de sus actividades en total armonía con el entorno, por lo cual promueve la investigación basada en las dinámicas naturales para la conservación y sostenimiento del medio ambiente, haciendo énfasis en el uso racional de los recursos naturales, prevención de la contaminación y cumplimiento de la normatividad ambiental vigente en Colombia.

Por tal motivo, es la política del laboratorio tener como prioridad en cada una sus actividades el control, la reducción y prevención de los impactos ambientales negativos, logrando un mejoramiento constante de la práctica. Del mismo modo, busca estimular una cultura de respeto al medio ambiente tanto en las instalaciones del laboratorio, como en el entorno de la institución, promoviendo la responsabilidad y el compromiso respecto a la conservación de éste.

De la misma manera, se espera que sus operarios trabajen bajo estándares favorables con el medio ambiente y hagan un uso adecuado tanto de la energía y el agua como de los recursos naturales que hacen parte de las actividades diarias y de las labores investigativas, minimizando el número de muestras colectados durante éstas.

## **1.3. Identificación de normas de seguridad para el desarrollo de la prueba y manejo de muestras.**

El Titulador TitroLine KF corresponde a una clase de protección II. Ha sido construido y controlado conforme a la Norma DIN 61 010, Parte 1 medida de protección eléctrica para instrumentos de medición. Ha sido probado y construido para garantizar una seguridad técnica. Para su conservación y manejo sin riesgos antes de su utilización se deben leer todas las reglas que están contenidas en estas instrucciones. El desarrollo y la producción se efectúan con un sistema que respeta las exigencias de la Norma DIN EN ISO 9001.

Las principales normas de seguridad identificadas para el desarrollo de la prueba con el equipo que se encuentra actualmente en el laboratorio son:

Por razones de seguridad técnica y funcionalidad, el Titulador TitroLine KF no podrá ser abierto más que por personas autorizadas. El trabajo sobre la

instalación eléctrica del equipo solo podrán realizarlo personas cualificadas que han recibido la formación técnica apropiada.

Antes de proceder al encendido, comprobar el voltaje del Titulador TitroLine KF y de la red. El voltaje está indicado en una placa de características. En caso de no respetarla, el Titulador TitroLine KF puede dañarse y causar daños corporales y materiales.

Cuando no esté seguro si el Titulador TitroLine KF tiene o no riesgos, déjelo fuera de servicio, evitando la puesta en marcha de modo involuntario. Debe desconectar el Titulador TitroLine KF de la red, desenchufándolo y apartarlo de su puesto de trabajo.

Es posible suponer un funcionamiento con riesgo: cuando el embalaje presente daños, cuando el Titulador TitroLine KF presenta un daño visible, cuando el Titulador TitroLine KF no funcione correctamente, cuando el líquido ha penetrado en la carcasa, el titulador fue modificado técnicamente, o personas no autorizadas han intervenido el aparato con intentos de reparación.

Si el usuario aún decide utilizar el aparato, los riesgos resultantes serán responsabilidad suya.

El Titulador TitroLine KF no debe ser almacenado ni manejado en lugares con humedad.

Se debe respetar el correspondiente reglamento con relación al uso de sustancias: reglamento de sustancias peligrosas, ley relativa a sustancias químicas y prescripciones e instrucciones indicadas por los fabricantes y proveedores de productos químicos. La utilización debe garantizar que las personas que trabajan con el Titulador TitroLine KF, sean personas expertas, tengan conocimiento de los líquidos que utilizan en la titulación y sepan que sustancias están en contacto con el Titulador TitroLine KF.

En todos los trabajos con soluciones de titulación: Llevar puestas las gafas de protección personal.

Durante el movimiento hacia arriba del embolo que se encuentra dentro del cilindro, permanece en la pared una micropelícula de sustancia que no ejerce ninguna influencia sobre la exactitud de la titulación. Existe la posibilidad de que una parte mínima de líquido de titulación empleado, se quede retenido en la parte inferior del émbolo pero este se evaporará. En el caso en que se utilicen líquidos que no estén permitidos para la titulación, estos producirán la disolución de los materiales del Titulador TitroLine KF o su corrosión (ver también Seguridad y advertencias).

El Titulador TitroLine KF contiene circuitos integrados (EPROM). Los rayos X y otras radiaciones con fuerte energía atravesarán la carcasa del equipo y afectarán al programa que contiene. El Titulador TitroLine KF no es apto para utilizarse en atmósferas con riesgo de explosión.

#### **1.4. Normas con la que se desarrollará la prueba de determinación de la humedad.**

- Para muestras líquidas:

ASTM D4377: MÉTODO ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE AGUA EN PETROLEOS CRUDOS POR TITULACIÓN POTECIOMÉTRICA KARL FISCHER

Este método incluye la determinación de agua en un rango de 0.02 al 2% en petróleos crudos. Los mercaptanos y sulfuros son conocidos por interferir con este método.

Este método está destinado para uso con reactivos estándar KARL FISCHER o piridina pura como reactivo Karl Fischer. Los valores fijados en el SI de unidades son considerados como estándar.

Esta norma no pretende aclarar todas las inquietudes sobre seguridad, si las hay, asociadas con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reguladoras antes de su uso.

- Para muestras gaseosas:

#### ISO 10101-3: DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD POR EL MÉTODO KARL FISCHER (MÉTODO COULOMETRICO)

Un volumen medido de gas es pasado a través de una celda de titulación, donde el agua es absorbida por una solución anódica. El yodo requerido para la determinación del agua por el reactivo Karl Fischer es generado coulometricamente del yodo. La cantidad de electricidad es directamente proporcional a la masa del yodo generado y por lo tanto es determinada la masa del agua.

El principio y las reacciones químicas del método Karl Fischer están dados en la norma ISO 10101-1:1993, cláusulas 3 y 4; las interferencias son descritas también en la cláusula 4 de la misma norma.

**1.5. GUIA DE LABORATORIO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AGUA EN EL PETROLEO Y SUS DERIVADOS POR EL METODO KARL FISCHER**

**FORMATO OFICIAL DE MICRODISEÑO CURRICULAR**

FACULTAD: **INGENIERIA**  
PROGRAMA: **INGENIERIA DE PETROLEOS**  
NOMBRE DEL CURSO: **LABORATORIO DE CRUDOS Y DERIVADOS**  
PRACTICA DE LABORATORIO N° 8

**PRACTICA DE LABORATORIO A REALIZARSE SEGÚN LA NORMA ASTM D 4377**

NOMBRE DE LA PRACTICA DE LABORATORIO:

**DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AGUA EN UN PETROLEO CRUDO Y SUS DERIVADOS POR EL METODO KARL FISCHER**

**1. JUSTIFICACION**

Debido a que el contenido de agua afecta directamente la calidad del petróleo y por ende su precio, la determinación de este parámetro es fundamental a la hora de su transporte y refinación. Siendo 1% y 0.5% respectivamente, los rangos máximos permitidos para su manipulación. De esta forma se pueden establecer los procedimientos a llevar a cabo para el mejoramiento de la calidad del crudo o producto en cuestión.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar el contenido de agua en un petróleo crudo o su derivado por el método Karl Fischer.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Aprender a utilizar el solvente adecuado de acuerdo con el tipo de muestra a la cual se le va a realizar el análisis.

Usar el reactivo Karl Fischer adecuado para la cantidad de agua esperada en la muestra.

Llevar a cabo la calibración del equipo antes realizar la determinación.

## **3. MATERIALES Y EQUIPOS**

### **Equipo para titulaciones Karl Fischer**

Se puede usar cualquier equipo de titulación automática al cual se le puedan hacer las adecuaciones necesarias para la utilización de los reactivos Karl Fischer. Para el caso del Laboratorio de Crudos y Derivados se cuenta con un titulador automático marca SCHOOT Titroline KF, listo para su utilización.

### **Homogenizador**

A pesar de que el titulador trae incorporado un homogenizador magnético en su celda de titulación, es necesario uno externo ya que antes de la realización de la prueba se debe homogenizar por unos minutos la muestra a analizar. El homogeneizador debe cumplir con unos requerimientos mínimos como una alta velocidad, capaz de mantenerla constante y no permitir ningún tipo de aireación.

### **Jeringas**

Como las muestras a analizar son de naturaleza líquida, son fácilmente adicionadas por medio de jeringas de vidrio de alta precisión, con agujas hipodérmicas cuyo diámetro interno debe ser el adecuado para evitar

problemas de contrapresión o bloqueo mientras se extrae la cantidad de muestra adecuada. Se debe contar con jeringas de distintas capacidades, una de 10  $\mu\text{L}$  para llevar a cabo la estandarización del equipo, jeringas de 2.5, 5 y 10  $\mu\text{L}$  para adicionar la muestra al equipo, y para la adición del solvente no es necesaria la utilización de jeringas ya que el equipo lo hace de manera automática.

### **Reactivos y solventes**

Los reactivos Karl Fischer son adquiridos en el mercado en distintas concentraciones las cuales son utilizadas para contenidos de agua dentro de unos rangos determinados. En el Laboratorio de Crudos y Derivados se cuenta con Reactivos Karl Fischer de concentraciones 2, 3 y 5. Se encontrara más información acerca de su composición en el marco teórico de la prueba.

Al igual que para los reactivos, el solvente a utilizar es elegido de acuerdo al tipo de muestra que se quiere analizar. De acuerdo a lo anterior, se debe contar con varios tipos de solventes a saber: metanol, xileno, cloroformo, piridina, y otras variedades de alcoholes y mezclas entre todos los anteriormente dichos.

## **4. MARCO TEORICO**

La muestra, conteniendo un máximo de 100 mg de agua (2% de humedad), es disuelta o dispersa en un líquido apropiado y titulado con reactivo KF, el cual consiste de yodo, dióxido de azufre, una base orgánica y un solvente (normalmente un alcohol, como metanol, etilenglicol o 2-metoxietanol). La titulación del punto final es determinada amperometricamente con un electrodo de platino el cual es sensible a cambios abruptos en la resistencia de la celda cuando el yodo es reducido por el dióxido de azufre en presencia de agua.

NOTA – **precaución:** el reactivo KF contiene cuatro componentes tóxicos, denominados como yodo, dióxido de azufre, piridina o cualquier otra base orgánica, y metanol o glicol éter. El reactivo debe ser almacenado en un área ventilada. Se debe tener cuidado de no inhalar los vapores del reactivo o tener contacto directo con la piel.

La ecuación general de esta reacción es la siguiente:



Dónde:

RN = una base orgánica tal como la piridina, y

R'OH = alcohol

*“Tomado de la norma ASTM D-203”*

## **5. PROCEDIMIENTO**

### **5.1 PROCEDIMIENTO PARA LA ESTANDARIZACION DEL EQUIPO**

- Llenar la celda de titulación del equipo hasta que tape completamente los electrodos.
- En una jeringa completamente seca y limpia, tomar una muestra de agua destilada.
- Verificar que no exista burbujas de aire dentro de la misma, y que no hay residuos de agua en la punta de la aguja, de ser así, limpiar la punta con tela que no deje residuos.
- Tarar la balanza analítica, y posteriormente pesar el conjunto jeringa-agua. Tomar nota de este peso.
- Adicionar una gota de agua a la celda de titulación del equipo Karl Fischer.
- Volver a pesar el conjunto jeringa-agua y por diferencia de peso, determinar la cantidad de agua adicionada a la celda de titulación.
- Introducir el parámetro hallado anteriormente al equipo Karl Fischer.
- Iniciar la titulación para la gota de agua.
- Al finalizar la prueba, el equipo determina automáticamente el parámetro de agua equivalente para el reactivo Karl Fischer y posteriormente el equipo se encuentra en las condiciones óptimas para ser utilizado.

### **5.2 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AGUA**

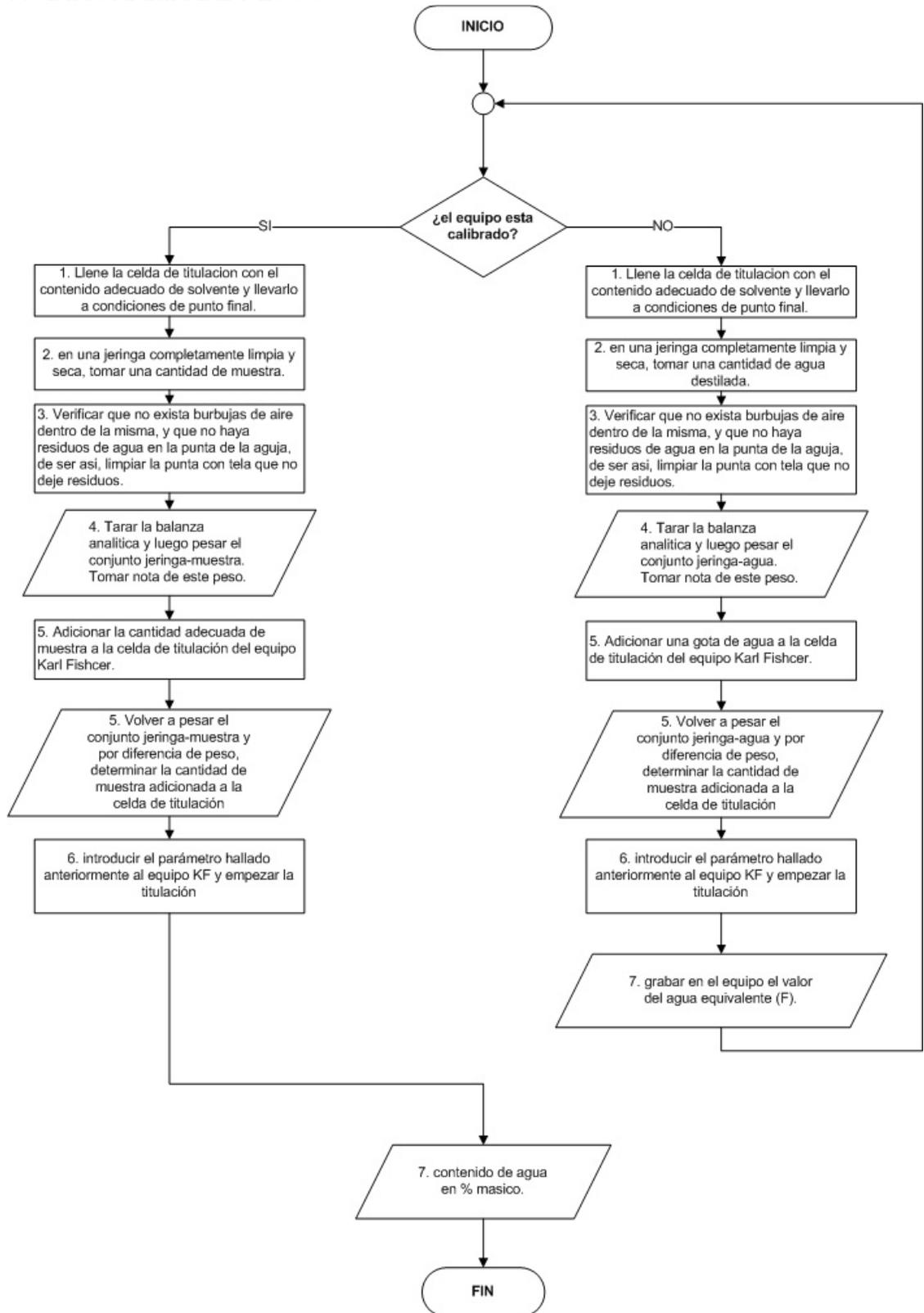
- Adicionar la cantidad adecuada de solvente a la celda de titulación y llevarlo a condiciones de punto final.

- En una jeringa completamente seca y limpia, tomar una cantidad de muestra para analizar.
- Verificar que no exista burbujas de aire dentro de la misma, y que no haya residuos de agua en la punta de la aguja, de ser así, limpiar la punta con tela que no deje residuos.
- Tarar la balanza analítica, y posteriormente pesar el conjunto jeringa-muestra. Tomar nota de este peso.
- Adicionar la cantidad adecuada de muestra a la celda de titulación del equipo Karl Fischer.
- Volver a pesar el conjunto jeringa-muestra y por diferencia de peso, determinar la cantidad de muestra adicionada a la celda de titulación.
- Introducir el parámetro hallado anteriormente al equipo Karl Fischer.
- Iniciar la titulación para la cantidad de muestra adicionada.
- Cuando el equipo termina la titulación arroja el resultado de la humedad en % másico.

## 6. CUESTIONARIO

- 6.1 ¿Cuáles son las sustancias o componentes que pueden interferir en la prueba?
- 6.2 Diga el tipo de solvente que debe utilizarse de acuerdo a la clase de muestra que se va a analizar.
- 6.3 Utilizando el método de titulación Karl Fischer, existen dos métodos de determinación del punto final. ¿Cuáles son? Explique cada uno de ellos.
- 6.4 Que sustancias componen el reactivo Karl Fischer?
- 6.5 Escriba la reacción química que ocurre durante la titulación y explíquela
- 6.6 ¿Comercialmente en que concentración está disponible el reactivo Karl Fischer?, explique el uso de cada concentración.

## 7. DIAGRAMA DE FLUJO



## **8. BIBLIOGRAFIA**

Norma Técnica ASTM D 4377 - Método estándar para la determinación del contenido de agua en petróleos crudos por titulación potenciométrica Karl Fischer.

Norma Técnica ASTM E 203 – Método estándar para la determinación del contenido de agua usando la titulación volumétrica Karl Fischer.

Determinación de Agua por titulación Karl Fischer – Peter Bruttel and RaginaSchlink.

## 2. ANÁLISIS ECONÓMICO

En Colombia hay 9 transportadoras que son: TGI, Promigas, Progasur, Transmetano, Transcogas, Transoriente, Transgastol, Transoccidente y Coinobras; las cuales que se encargan del transporte del gas natural desde los campos productores que son: Abanico-Ventilador, Apiay, Arianna, Ballena, Caldas Viejo, Cantagallo , Cerrito, Chuchupa, Cusiana, Dina, Don Pedro – Monserrate, El Centro, Espino – Chaparro, Gibraltar, Güepajé, La Cira – Infantas, La Creciente, Llanito, Maná, Montañuelo, Opón, Pauto – Floreña, Payoa, Piñal, Provincia, Rancho Hermoso, Río Ceibas, Sardinata, Tenay - Santa Clara y Toqui Toqui donde es recibido de las plantas tratadoras en condiciones óptimas de calidad y transporte hasta las principales ciudades para su posterior distribución.

Con este panorama del mercado los clientes de la Universidad son las diferentes empresas que operan los campos productores y las transportadoras de la región que utilizarían este servicio con mayor frecuencia que las más alejadas y aunque estas empresas realizan la medición de los parámetros de calidad con la cromatografía en línea no solo deben referenciarse en sus equipos si no también con los resultados de un laboratorio especializado que verifique estos parámetros en este caso la humedad del gas natural y condensado, en la región no se cuenta con un laboratorio que preste este servicio y la Universidad Surcolombiana sería la más apropiada por contar con los equipos y el personal apropiado.

### 2.1. Búsqueda de las empresas que prestan el servicio a la industria petrolera Colombiana.

En Colombia no existe una empresa que preste el servicio de medición de humedad para gas natural por el método Karl Fisher lo hacen con la cromatografía extendida; para crudos, condensados y productos del petróleo las siguientes empresas cuentan con la prueba de medición de humedad Karl Fisher:

- Instituto Colombiano del Petróleo ICP cuenta con las siguientes pruebas utilizando las normas en mención y su respectivo costo.

**Tabla 2. Valor de la determinación de la humedad (ICP)**

NOMBRE DEL ANALISIS	NORMA TÉCNICA	CANTIDAD	V. UNIT	TOTAL
CONTENIDO DE AGUA KARL FISCHER EN CRUDOS	ASTM D 4377	1	\$ 82.000	\$ 82.000
CONTENIDO DE AGUA KARL FISCHER	ASTM E 1064	1	\$ 110.000	\$ 110.000

## 2.2. Análisis de mercado.

Equipo De Trabajo

*Negocio:* Montaje de la prueba de humedad para el gas natural y condensados.  
*Nombre de quienes apoyan el negocio:* Universidad Surcolombiana.

Descripción De La Necesidad De Conocimiento Del Mercado

### INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y ALCANCE

El Programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana cuenta con laboratorios especializados como lo es el de CRUDOS Y DERIVADOS el cual desarrolla diferentes pruebas para fines educativos, es el único que hay en la región y que podría asesorar a la industria petrolera orientado a una gestión comercial competitiva, para atender la demanda del mercado por tal motivo se obvia el análisis de oferta de la prueba. Para la zona de influencia de la Universidad Surcolombiana se han definido líneas de Transportadoras y áreas productoras para el análisis de servicios con relación a las necesidades de éstas. Es el caso de la medición de humedad para el gas natural y condensado, la cual se encuentra dentro de los parámetros de calidad de los productos.

### NECESIDAD Y RESULTADOS ESPERADOS.

Se requiere conocer como lo hacen las diferentes empresas Operadoras y Transportadoras enfocadas a la prueba de interés para atender el servicio objeto de la presente Inteligencia de Mercado y brindar una mayor confiabilidad en la ejecución.

Identificar y validar elementos que permitan definir la estrategia a utilizar para el abastecimiento de dicho servicio.

La Universidad cuenta con CERTIFICACION DE EXISTENCIA Y REPRESENTACIÓN LEGAL, expedida por la Cámara de Comercio de Neiva Huila como una empresa sin ánimo de lucro. De igual manera no cuenta con INHABILIDADES E INCOMPATIBILIDADES.

La Universidad está a PAZ Y SALVO con el Sistema de Protección Social, y cuenta con CERTIFICACIÓN ARP.

El laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Cumple con los requisitos de seguridad industrial pertinentes como: respectivos extintores rotulados garantizado su uso en una eventualidad, cabinas extractoras de vapores, uso de elementos de protección personal como gafas de seguridad, mascara respiratoria protectora de vapores (media cara) y manejo de residuos orgánicos.

### *Análisis De La Demanda Local Empresarial*

Se encontró para la región de interés comprendida por los departamentos del Huila y Tolima treinta y cuatro (34) campos productores de gas natural y ocho (8) empresas operadoras que lo venden y entregan a diferentes transportadoras para su distribución, los campos con su respectiva producción en durante algunos días de febrero y marzo del 2011 en KPCD son:

**Tabla 3. Campos Productores de Gas en la Región Surcolombiana.**

CAMPO	OPERADOR A	15/02 /11	20/02 /11	01/03 /11	05/03 /11	10/03 /11	14/03 /11	Promedio
CHAPARRO	PETROBRAS COLOMBIA LTD.	570	591	578	596	594	579	590
ESPINO	PETROBRAS COLOMBIA LTD.	46	41	36	36	45	41	39
LA GLORIA	PERENCO COLOMBIA LIMITED	1658	1931	1976	1901	1881	1940	1896
LA GLORIA NORTE	PERENCO COLOMBIA LIMITED	561	666	445	484	487	534	456

<b>GUADUAS</b>	PACIFIC STRATUS ENERGY COLOMBIA LTD.	5170	4628	4518	4733	4610	4352	4594
<b>ABANICO</b>	KAPPA RESOURCES COLOMBIA LTD	1144	1138	1095	876	1096	1093	1074
<b>MANA</b>	INTEROIL COLOMBIA EXPLORATION AND PRODUCTION	3944	3975	4029	3806	3906	3512	3753
<b>TOQUI TOQUI</b>	INTEROIL COLOMBIA EXPLORATION AND PRODUCTION	1630	1624	1630	1576	1582	1555	1599
<b>TOQUI TOQUI 34</b>	INTEROIL COLOMBIA EXPLORATION AND PRODUCTION							
<b>BALCON</b>	HOCOL S.A.	1444	1418	1327	1488	1500	1576	1480
<b>DON PEDRO</b>	HOCOL S.A.	5048	5027	4891	4832	4740	2267	4265
<b>LA HOCHA</b>	HOCOL S.A.	2408	2952	3253	3259	2859	2864	3049
<b>PALERMO</b>	HOCOL S.A.							
<b>SAN FRANCISCO</b>	HOCOL S.A.	3847	3946	3471	3692	3797	4163	3745
<b>ANDALUCIA SUR</b>	ECOPETROL S.A	0	0	0	0	0	0	0
<b>ARRAYAN</b>	ECOPETROL S.A	297	289	289	286	282	282	287
<b>BRISAS</b>	ECOPETROL S.A	17	17	17	17	17	17	17
<b>CEBU</b>	ECOPETROL S.A	40	40	40	40	40	40	40
<b>DINA CRETACEO</b>	ECOPETROL S.A	155	155	155	155	155	155	155
<b>DINA TERCARIO</b>	ECOPETROL S.A	5771	5706	6501	6501	6501	6501	6501
<b>DINA TERCARIO S ECP</b>	ECOPETROL S.A	5	5	5	5	5	5	5
<b>HATO NUEVO</b>	ECOPETROL S.A							
<b>LA JAGUA</b>	ECOPETROL S.A	0	0	0	0	0	0	0
<b>LOMA LARGA</b>	ECOPETROL S.A	34	34	35	35	35	35	35

<b>MONSERRATE</b>	ECOPETROL S.A	3368	3116	3055	3035	2958	1453	2686
<b>ORTEGA</b>	ECOPETROL S.A	6	4	4	4	6	6	5
<b>PALOGRANDE</b>	ECOPETROL S.A	250	250	250	250	250	250	250
<b>PEÑAS BLANCAS</b>	ECOPETROL S.A	8	5	16	21	21	7	18
<b>PIJAO</b>	ECOPETROL S.A	67	67	67	67	67	67	67
<b>SAN LUIS</b>	ECOPETROL S.A	0	0	0	0	0	0	0
<b>SANTA CLARA</b>	ECOPETROL S.A	254	254	254	485	485	485	468
<b>SARDINATA</b>	ECOPETROL S.A	1120	1120	1120	1120	1120	1120	1120
<b>TELLO</b>	ECOPETROL S.A	722	901	1012	1017	967	872	779
<b>TEMPRANILLO</b>	ECOPETROL S.A	1370	1386	1352	1352	1352	1352	1352
<b>TEMPRANILLO NORTE</b>	ECOPETROL S.A	0	0	0	0	0	0	0
<b>TEMPRANILLO NORTE INFERIOR</b>	ECOPETROL S.A	2	2	2	2	2	2	2
<b>TENAY</b>	ECOPETROL S.A	1684	2013	2565	2565	2565	2565	2565
<b>TENAY VILLETA</b>	ECOPETROL S.A							
<b>TOLDADO</b>	ECOPETROL S.A	276	218	230	277	276	274	266
<b>TOY</b>	ECOPETROL S.A	85	99	99	89	89	89	87
<b>ESPINO</b>	PETROBRAS INTERNACIONAL S.A.	0	0	0	0	0	0	0
<b>RIO CEIBAS</b>	PETROBRAS INTERNACIONAL S.A.	4551	4667	4573	4598	4505	4512	4526
<b>YAGUARA</b>	PETROBRAS INTERNACIONAL S.A.	1009	967	962	975	980	965	965

Convirtiéndose en este caso como los principales clientes del negocio las siguientes empresas operadoras: PETROBRAS COLOMBIA LTD, PETROBRAS INTERNATIONAL S.A, PERENCO COLOMBIA LIMITED, PACIFIC STRATUS ENERGY COLOMBIA LTD, KAPPA RESOURCES COLOMBIA LTD, INTEROIL COLOMBIA EXPLORATION AND PRODUCTION, HOCOL S.A, ECOPETROL S.A.

*Publicación ministerio de minas y energía:* están publicados todos los campos productores de petróleo y gas de Colombia con sus respectivas empresas

Operadoras y la fiscalización de los productos, como a continuación se evidencia en la siguiente tabla donde solo aparece la cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM) que es donde se fija nuestra área de interés.

*Experiencia y cumplimiento con servicios anteriores:*

El Laboratorio de CRUDOS Y DERIVADOS de la Universidad SURCOLOMBIANA de Neiva, fue uno de los primeros laboratorios con que contó la Facultad de Ingeniería en su programa de Ingeniería de Petróleos, y en su fase inicial se denominó “Laboratorio de propiedades del petróleo”. Este laboratorio aparece en el contexto académico y de formación de profesionales desde la década de los 80, y su pertinencia se asocia con los albores de la carrera Ingeniería de Petróleos en la región Surcolombiana. En esta fase, el enfoque en los equipos y facilidades del laboratorio se orientó hacia la determinación de las propiedades físicas más importantes de los crudos y sus principales derivados.

En su fase inicial, el laboratorio sólo prestó servicios a la comunidad académica, formación de profesionales, y específicamente atendió los requerimientos de las asignaturas “Propiedades del Petróleo”, “Laboratorio de Petróleos” del programa de Ingeniería de Petróleos. En la década de los 90 del siglo XX, se empieza un proceso gradual de renovación y actualización de la dotación del laboratorio, con el propósito de atender las necesidades de docencia y proyectarse para inicios del siglo XXI, a la prestación de servicios de extensión y proyectos de proyección social en el área de Huila y su zona de influencia petrolera.

## PRUEBAS FISICAS Y QUIMICAS

A continuación se presentan las pruebas que se realizan y los equipos con que cuenta actualmente el laboratorio de propiedades de los fluidos.

**Tabla 4. Pruebas Realizadas por el Laboratorio de Crudos y Derivados**

PRUEBA	NORMA
Agua por destilación	ASTM D - 4006
Agua por Karl Fischer	ASTM D - 4377
Agua y sedimentos	ASTM D - 4007

Contenido de sal	ASTM D – 3230
Gravedad API	ASTM D – 1298
Derivados del Petróleo	ASTM D – 86
Punto de Inflamación y fuego por capsula abierta de Cleveland	ASTM D - 92
Presión de vapor Reid	ASTM D - 323
Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos	ASTM D - 445
Viscosidad Saybolt y Furol	ASTM D - 88

**Tabla 5. Listado De Equipos E Infraestructura**

EQUIPO	FABRICANTE
Titulador TitroLine Kart Fisher	Instruments Schott
Equipo de Centrífuga	A División Of. Damon
Analizador de sal en crudos	Precisión Scientific
Baño de Viscosidad Cinemática	PrecisionScientific
Viscosímetro Saybolt	Lab –Line Instruments
Baño de Presión de Vapor Reid	Lab –Line Instruments
Termo hidrómetros	ASTM
Viscosímetros	Canon Fenske

## RECURSO HUMANO

El laboratorio cuenta con el siguiente recurso humano:

**HAYDEE MORALES M:**

Formación Académica: Ingeniero de Petróleos, Especialista. Ingeniería ambiental  
 Área de Investigación: Producción, crudos y derivados  
 Email: haymora@usco.edu.co

**ERVIN ARANDA ARANDA:**

Formación Académica: Ingeniero de Petróleos, Especialista. Ingeniería ambiental  
 Área de Investigación: Producción, Recobro Mejorado, crudos y derivados  
 Email: ervinara@usco.edu.co

**RICARDO PARRA PINZÓN:**

Formación Académica: Ingeniero de Petróleos,  
 Área de Investigación: Yacimientos, crudos y derivados  
 Email: riparra@usco.edu.co

GELMO TIERRADENTRO:

Formación Académica: Auxiliar de laboratorio.

Área de Investigación: Fluidos de Perforación, crudos y derivados

Email:

## PROYECCION DEL LABORATORIO Y NECESIDADES

La actual apertura hacia la prestación de servicios de los laboratorios de la Facultad de Ingeniería, permitió el ingreso de recursos importantes para la universidad y la facultad en general y para los laboratorios en particular. Dicha apertura generó recursos económicos que permitieron en conjunto con la participación del presupuesto de la Universidad complementar y modernizar la dotación de los diferentes laboratorios con que cuenta el Programa de Ingeniería de Petróleos en la Universidad Surcolombiana.

Actualmente el laboratorio de CRUDOS Y DERIVADOS, presta sus servicios académicos a la comunidad estudiantil de la Universidad y a la comunidad industrial en general. Con respecto a lo anterior, se ha prestado en varias oportunidades servicios a ECOPETROL y a otras empresas del sector de los combustibles líquidos, encaminado al control de calidad y verificación de especificaciones.

Actualmente el laboratorio tiene la necesidad de la compra de algunos equipos que son importantes para la prestación de servicios en el área petrolera, lo mismo que la primordial necesidad de la implementación del programa de aseguramiento de calidad en los ensayos analíticos, el cual proporcione un soporte efectivo y unas conclusiones correctas acerca de la calidad del producto analizado, sirviendo además como una base adecuada para cualquier regulación administrativa.

En la siguiente tabla se presenta el listado de equipos y reactivos necesarios para complementar las pruebas existentes, lo mismo que sus respectivos precios ya cotizados en el presente año.

### **2.3. Costos y Cotización de equipos y reactivos para el montaje de la prueba.**

Para análisis de humedad en crudos, derivados del petróleo líquido estabilizados (GLP):

**Tabla 6. Costos para equipo titulador Karl Fischer**

<b>COMPRA DE EQUIPOS</b>		
<b>1</b>	Titulador Titroline KF – Schoot	\$ 27.000.000
<b>2</b>	Balanza analítica	\$ 6.484.400
<b>3</b>	Cable conexión Titulador - Balanza Analítica	\$ 144.420
<b>4</b>	Impresora TZ 3835 con interface S232-C 115	\$ 2.157.600
<b>5</b>	Cabina Karl Fisher	\$ 4.212.175
<b>6</b>	Teclado Karl Fisher	\$ 793.556
<b>7</b>	Homogenizador dispensador ultra T25 digital	\$ 7.961.544
		<b>\$ 48.753.695</b>

**Tabla 7. Cotización para solventes y reactivos Karl Fischer**

<b>REACTIVOS</b>		
<b>1</b>	Sustancia titulante Karl Fisher 3 litros	\$ 1.044.000
<b>2</b>	Agua destilada 1X20 litros	\$ 179.800
<b>3</b>	Disolvente para titulación de Karl Fischer con reactivos de dos componentes apura 1 Litro.	\$ 549.840
		<b>\$ 1.773.640</b>

Para análisis de humedad en muestras gaseosas:

**Tabla 8. Cotización de equipo Karl Fischer para muestras gaseosas**

<b>COMPRA DE EQUIPOS</b>			
<b>Ítem</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Artículo</b>	<b>Precio total</b>
<b>1</b>	1	Titulador Karl Fisher Petrotest Ckf-1	\$ 28.302.000
<b>2</b>	2	Jeringas De Vidrio Con Aguja LuerLock.	\$ 7.453.000
<b>3</b>	2	Paquetes De Septas De Inyección (Paquete 10)	
<b>4</b>	4	Rollos De Papel Térmico	
<b>5</b>	4	Paquetes De Estándares Formula Cou-Lo (En Total 8 De Agua, 32 Ánodos Y Cátodos)	
		Recargo por Reactivos Peligrosos	\$ 306.000
		<b>SUBTOTAL</b>	<b>\$ 36.061.000</b>
		<b>IVA 16%</b>	<b>\$ 5.769.760</b>
		<b>TOTAL</b>	<b>\$ 41.830.760</b>

NOTA – para ver las empresas las cuales hacen la oferta, referirse a las cotizaciones que se encuentran en la sección de anexos.

#### **2.4. Costos de adecuación del laboratorio para el montaje de la prueba.**

- *Estudio Previo Para La Adquisición De Equipos De Laboratorio Para El Programa De Ingeniería De Petróleos*

La Universidad Surcolombiana tiene dentro de sus deberes garantizar el normal desarrollo de las actividades propias de sus dependencias, propendiendo por un servicio público en óptimas condiciones y de manera oportuna, para lo cual, es necesario que éstas tengan a su disposición los implementos esenciales para su funcionamiento.

Teniendo en cuenta esto, el Programa de Ingeniería de Petróleos necesita una cabina para aislar y proteger el equipo completo de KARL FISCHER, la balanza analítica y la impresora, con el fin de realizar las prácticas con mayor seguridad por parte de los estudiantes del laboratorio de Crudos y derivados y para protección del equipo mismo, con el fin de garantizar a la comunidad estudiantil y docente de los elementos necesarios para el desarrollo de sus actividades académicas.

El presente requerimiento contractual se encuentra previsto en el plan de compras de la Universidad, para lo cual se adjunta al presente documento la certificación expedida en este sentido por parte de la División de Recursos.

- *Definición De La Forma De Solventar La Necesidad*

La necesidad descrita anteriormente puede ser satisfecha mediante la suscripción de un contrato de compra para la adquisición de equipos para el Laboratorio de Crudos y Derivados a suscribir con una persona natural o jurídica cuyo objeto o razón social se enmarque dentro de la venta de este tipo de elementos

- *Soportes*

Documentos que soportan el proceso contractual: certificado de disponibilidad presupuestal, estudios técnicos, certificado de inclusión en el plan de compras, presupuesto oficial, estudio de mercado.

- *Condiciones Técnicas Del Oferente*

Experiencia mínimo de 2 años.

- *Justificación De Factores De Selección De Oferente*

De conformidad con lo establecido en los Acuerdos 021 y 044 de 2005, 065 y 069 de 2010, y atendiendo al principio de la selección objetiva, el proponente se escoge teniendo en cuenta que todos los proponentes deberán cumplir con los estándares técnicos y de calidad de los bienes solicitados, escogiendo al que ofrezca mejor precio a la Universidad.

- *Justificación De Factores De Selección De Oferente*

*Condiciones contractuales*

Mecanismos de selección de contratista: Compra o Adquisición directa de bienes y/o servicios.

- *Fundamentos Jurídico De La Modalidad De Selección*

De conformidad con lo dispuesto en los Acuerdos 021 y 044 de 2005, 065 y 069 de 2010 (Estatuto de Contratación de la Universidad Surcolombiana), y Resolución 195 de 2010, se deberá adelantar un proceso contratación directa (proveedor exclusivo).

- *Tipo De Contrato*

## Compraventa

- *Objeto*

Compra de equipos para el laboratorio de crudos y derivados del programa de ingeniería de petróleos.

- *Obligaciones Del Contratista*

El contratista tiene a su cargo el cumplimiento cabal y oportuno de las siguientes obligaciones:

- a. Entregar los bienes contratados en excelentes condiciones de calidad en las instalaciones que la Universidad disponga, previo ingreso al sistema de Almacén de la División de Recursos de la Universidad Surcolombiana, ubicado en la sede Central de la institución.
- b. Instalar los equipos en el lugar que la dependencia señale.
- c. Entregar a título de venta los bienes, acorde con las especificaciones consignadas en el objeto contractual y en las especificaciones técnicas.
- d. Colaborar con la Universidad Surcolombiana, en lo que sea necesario para que el objeto del contrato se cumpla.
- e. Suscribir las correspondientes actas de iniciación, entrega y recibo de los bienes y liquidación del contrato.
- f. Cumplir a cabalidad con el objeto del contrato, teniendo en cuenta las cantidades establecidas en la necesidad a satisfacer; conforme a las normas legales del orden contractual y sobre todo aquellas que tienen que ver con la entrega oportuna de los bienes.
- g. El contratista deberá entregar la garantía del equipo que se pretende adquirir, si aplica.
- h. Efectuar las modificaciones requeridas por la Universidad Surcolombiana, de manera que garantice el cumplimiento de los fines del contrato.

- i. Dar información inmediata al supervisor de las novedades que puedan ocasionar la parálisis de la ejecución del contrato.
- j. Obrar con lealtad y buena fe en las distintas etapas contractuales
- k. Soportar la relación de entrega a través de facturas de acuerdo a los bienes vendidos.
- l. Suscribir las notas de reunión y el enterado a las observaciones dejadas por el interventor.
- m. Demostrar el pago de los aportes al Sistema de Seguridad Social y parafiscales señalados por la Ley 789 de 2002, si estuviere obligado a ello.
- n. Cuando los bienes objeto del presente contrato sean rechazados por su mala calidad durante la recepción, la Universidad podrá solicitar el cambio al contratista quien los deberá efectuar dentro de los diez (10) días calendario siguientes al requerimiento. Los nuevos bienes que sean entregados en su lugar, serán sometidos al concepto técnico del supervisor del contrato.

Las demás que asigne el interventor del contrato por parte de la Universidad y se deriven de la naturaleza del contrato.

- *Especificaciones Técnicas Del Producto A Obtener*

Para tales efectos previo análisis de los requerimientos esta dependencia establece que para satisfacer la necesidad planteada el (los) bien(es) a adquirir deben cumplir con las siguientes características técnicas:

**Tabla 9. Especificaciones Técnicas de Cabina para equipo Karl Fischer**

I	DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO	UND	CANT	V/R UNIT.	VALOR TOTAL CON IVA
1	CABINA PARA LABORATORIO EN ALUMINIO DE 1 ½ x 1½, PISO DE VIDRIO CURVO, PUERTAS EN VIDRIO TEMPLADO CRISTAL, CON MULTIENCHAPE BLANCO, BASE EN ACERO INOXIDABLE, EXTRACOR DE 10 PULGADAS CON DUCTO, CON INTERRUPTOR PARA LA FLUORESCENTE Y EXTRACTOR	1	1	\$4.212.175	\$4.212.175
<b>SUBTOTAL</b>				<b>\$4.212.175</b>	<b>\$4.212.175</b>
<b>IVA 16%</b>					
<b>TOTAL</b>				<b>\$4.212.175</b>	<b>\$4.212.175</b>

LUGAR DE EJECUCION: Neiva, Huila  
 PLAZO: 15 días hábiles.

- Valor Y Forma De Pago

El valor total estimado para la presente contratación corresponde a la suma de CUATRO MILLONES DOSCIENTOS DOCE MIL CIENTO SETENTA Y CINCO PESOS (\$4.212.175.00) MCTE. La Universidad pagará al Contratista el valor del contrato dentro de los treinta (30) días siguientes a la presentación de la factura de los bienes efectivamente entregados con su respectiva acta de recibo a satisfacción suscrita por el interventor donde conste el cumplimiento de todas las obligaciones contractuales.

- Estudio De Condiciones Y Precios De Mercado

Análisis General De Los Precios De Mercado: Teniendo en cuenta el precepto constitucional contenido en el artículo 69 de la Constitución Nacional de 1991 y lo expuesto en la Ley 30 de 1992, la cual reconoce la autonomía universitaria traducida como el derecho que le asiste a las universidades de darse y modificar sus estatutos, y adoptar sus correspondientes regímenes, dentro de los cuales, al tenor de lo dispuesto en el artículo 94 ibídem, se encuentra el marco jurídico autónomo de contratación. El programa de Ingeniería de Petróleos solicitó cotizaciones del elemento a adquirir en las condiciones regularmente ofrecidas en el mercado. Los precios están regulados por la superintendencia de industria y comercio y las empresas Aluminio y Marquetería Huila, Vidrio Huila y Vidriería la Trece cuyas cotizaciones se anexan.

- Registro Previo

**Tabla 10. Análisis de Riesgos y Amparos**

AMPAROS	TIPO DE GARANTÍA	VALOR ASEGURADO	VIGENCIA	SI	NO
Cumplimiento	póliza	20%	Término de duración del contrato y 2 meses más	X	
Calidad	póliza	25%	Un año (1) año, contado a partir de la finalización del plazo del contrato	X	

- Normas Que Respaldan El Bien O Servicio A Contratar

Las normas que respaldan esta contratación están contenidas en el Plan de Acción, Plan de Compras, y el Estatuto de Contratación de la Universidad (Acuerdos 021 y 044 de 2005, 065 y 069 de 2010)  
Neiva, febrero de 2011.

## **2.5. Documentación requerida por el programa de ingeniería de petróleos para la adquisición de los equipos y reactivos.**

El programa de ingeniería de petróleos deberá presentar a la administración de la Universidad Surcolombiana un estudio de conveniencia en el cual se especifica el contratista que presenta la oferta de los equipos. Además se deberá de igual forma especificar los detalles técnicos del equipo a adquirir y el modo de obtención del mismo. También se deberá aclarar las condiciones del contrato, como plazo de entrega, pólizas de seguro entre otros.

Para más detalle del estudio de conveniencia que se debe presentar, dirijase al anexo A.2. Al que corresponde el documento presentado para la adquisición de los accesorios y suministros faltantes para el montaje de la prueba de medición de la humedad en muestras líquidas.

## **2.6. Adquisición de equipos.**

Inicialmente, a partir de año 2009 el Laboratorio de Crudos y Derivados contaba solamente con el titulador SCHOTT titroline KF sin los accesorios y por lo tanto no era posible la determinación de la humedad como lo establece la norma ASTM D 4377.

En el mes de marzo del presente año, la Universidad Surcolombiana hizo la adquisición de los accesorios faltantes para la realización de la prueba, quedando establecida como una nueva práctica de laboratorio que fomenta el desarrollo académico del programa de Ingeniería de Petróleos y genere un agregado social y económico tanto para la Universidad como para la región.

Aunque el equipo de titulación se completó satisfactoriamente, aún queda faltante la cabina que se encargaría de proteger todo el conjunto del equipo. Además, la determinación de la humedad solamente sería posible realizarse para muestras líquidas que correspondan a petróleos crudos y derivados estabilizados del mismo. Es por ello que se debe proyectar la adquisición del equipo que permitirá la medición de la humedad en muestras gaseosas ya que en la región existe una gran oferta de Gas Natural y por ende se le debe determinar este parámetro en cuestión, puesto que es requerido para su transporte y venta.

Lo anteriormente dicho es el objeto por el cual se incluye en este proyecto de investigación las cotizaciones correspondientes al titulador Karl Fischer cuyo

proceso de determinación de la humedad en muestras gaseosas, sigue lo establecido en las normas ISO 10101: 1- 3.

## 2.7. Costos de la prueba.

El cálculo de los costos se hicieron con base al Acuerdo No. 022 del 26 de abril de 2006 y Teniendo en cuenta que el desarrollo de las dos pruebas de verificación de resultados es de aproximadamente 1/2 hora para el cálculo de los diferentes egresos y teniendo en cuenta un 20% de utilidad con respecto al total de egresos:

ESTRUCTURA DE COSTOS PARA SERVICIOS DE LABORATORIO – DETERMINACION DE HUMEDAD EN EL PETROLEO CRUDO, SUS DERIVADOS Y CONDENSADOS ESTABILIZADOS POR EL METODO KARL FISCHER:

- *Muestras recepcionadas en el Laboratorio:*

### A. INGRESOS

Servicios de laboratorio	\$ 138.418
TOTAL INGRESOS:	\$ 138.418

### B. EGRESOS

-Mano de obra (Laboratorista)	\$ 10.000
-Viáticos y transporte	N/A
-Materiales e insumos	\$ 70.900
-Análisis de laboratorio externo	N/A
-Papelería, fotocopias y útiles de oficina	\$ 3.000
-Portes y mensajería	\$ 8.000
-Gastos legales	N/A
-Alquiler de equipos (Depreciación)	\$ 8.500
-Planta física	\$ 7.000
-Costos bancarios	\$ 482
-Imprevistos	\$ 3.300
-Validación interna y Certificación	\$ 5.000
TOTAL EGRESOS	\$116.182

EXCEDENTES (A-B)	\$ 22.236
------------------	-----------

Mano de obra: Costo de 1/2 hora de laboratorista \$ 10.000  
 Materiales e insumos: (1.773.640/50 pruebas)\*2 = \$ 70.900

Alquiler de equipos: Valor equipo/ (11520\*#horas utilizadas)  
 $48.753.695 / (11520 * 0.5) = \$8.500$   
 Planta física: 2,6%SMMLV \* HORAS DE USO  
 $2,6\%(535.600) * 0.5 = \$7.000$   
 Imprevistos: 3% del total de egresos = 3% (107.854) = 3.300

- *Muestras recolectadas por personal de la Universidad en diferentes Baterías o Estaciones de bombeo:*

Para el desplazamiento a campos cercanos a la ciudad de Neiva en el departamento del Huila se debe disponer de 1/2 día de jornada laboral de la persona que realizaría la recolección de muestras en este caso del laboratorista con un costo de \$ 80.000, y se alquila una camioneta la cual tiene un costo día de \$ 150.000 para el recorrido se toma este valor como base independiente de la cantidad de muestras a recolectar.

#### **A. INGRESOS**

Servicios de laboratorio	\$ 423.744
<b>TOTAL INGRESOS:</b>	<b>\$ 423.744</b>

#### **B. EGRESOS**

-Mano de obra (Laboratorista)	\$ 10.000
-Viáticos y transporte	\$ 230.000
-Materiales e insumos	\$ 70.900
-Análisis de laboratorio externo	N/A
-Papelería, fotocopias y útiles de oficina	\$ 3.000
-Portes y mensajería	\$ 8.000
-Gastos legales	N/A
-Alquiler de equipos (Depreciación)	\$ 8.500
-Planta física	\$ 7.000
-Costos bancarios	\$ 1.431
-Imprevistos	\$ 10.122
-Validación interna y Certificación	\$ 5.000
<b>TOTAL EGRESOS</b>	<b>\$353.953</b>

<b>EXCEDENTES (A-B)</b>	<b>\$ 69.791</b>
-------------------------	------------------

Mano de obra: Costo de 1 hora de laboratorista \$ 10.000  
 Materiales e insumos:  $(1.773.640/50 \text{ pruebas}) * 2 = \$ 70.900$

Alquiler de equipos: Valor equipo/ (11520\*#horas utilizadas)  
 $48.753.695 / (11520 * 0.5) = \$8.500$   
 Planta física: 2,6%SMMLV \* HORAS DE USO  
 $2,6\%(535.600) * 0.5 = \$7.000$   
 Imprevistos: 3% del total de egresos = 3% (337.400) = 10.122

**ESTRUCTURA DE COSTOS PARA SERVICIOS DE LABORATORIO – DETERMINACION DE LA HUMEDAD EN EL GAS NATURAL POR EL METODO KARL FISCHER**

El laboratorio de crudos y derivados no cuenta con toma muestras a presión para muestras gaseosas solo se realizara los costos para muestras recepcionadas en la Universidad, Teniendo en cuenta que el desarrollo de las dos pruebas de verificación de resultados es de aproximadamente 1 hora para el cálculo de los diferentes egresos y teniendo en cuenta un 20% de utilidad con respecto al total de egresos:

- *Muestras recepcionadas en el Laboratorio:*

**A. INGRESOS**

Servicios de laboratorio	\$ 511.050
<b>TOTAL INGRESOS:</b>	<b>\$ 511.050</b>

**B. EGRESOS**

-Mano de obra (Laboratorista)	\$ 20.000
-Viáticos y transporte	N/A
-Materiales e insumos	\$360.018
-Análisis de laboratorio externo	N/A
-Papelería, fotocopias y útiles de oficina	\$ 3.000
-Portes y mensajería	\$ 8.000
-Gastos legales	N/A
-Alquiler de equipos (Depreciación)	\$ 2.850
-Planta física	\$ 13.926
-Costos bancarios	\$ 1.631
-Imprevistos	\$ 12.283
-Validación interna y Certificación	\$ 5.000
<b>TOTAL EGRESOS</b>	<b>\$426.708</b>

<b>EXCEDENTES (A-B)</b>	<b>\$ 84.342</b>
-------------------------	------------------

Mano de obra: Costo de 1 hora de laboratorista \$ 20.000  
 Materiales e insumos:  $(9.000.440/50 \text{ pruebas}) * 2 = \$ 360.018$

Alquiler de equipos: Valor equipo/ (11520\*#horas utilizadas)  
 $32.830.320 / (11520 * 1) = \$2.850$   
 Planta física: 2,6%SMMLV \* HORAS DE USO  
 $2,6\%(535.600) * 1 = \$13.926$   
 Imprevistos: 3% del total de egresos = 3% (409.425) = 12.283

## 2.8. Estudio Financiero.

Según el decreto 3019 de 1989, los bienes muebles, maquinaria y equipo, tienen una vida útil de 10 años la cual se tomara para cálculos de valor presente neto (VPN) y tasa interna de retorno (TIR) y con un mercado de 20 pruebas por mes tanto para muestras de crudo como de gas natural.

### Servicios de laboratorio – Determinación de humedad en el petróleo crudo, sus derivados y condensados estabilizados por el Método Karl Fischer:

- *Muestras recepcionadas en el Laboratorio:*

En 1 mes se obtienen ingresos de \$ 444.800 y en 1 año \$ 5.337.600

Período (años)	Flujo de Fondos	Depreciación Lineal
0	-48753695	
1	5337600	4875369
2	5337600	9750738
3	5337600	14626107
4	5337600	19501476
5	5337600	24376845
6	5337600	29252214
7	5337600	34127583
8	5337600	39002952
9	5337600	43878321
10	5337600	48753690

TIR	1.68%
VPN	\$ 15,956,453.62

- *Muestras recolectadas por personal de la Universidad en diferentes Baterías o Estaciones de bombeo:*

En 1 mes se obtienen ingresos de \$ 1.395.820 y en 1 año \$ 16.749.840

Período años	Flujo de Fondos	Depreciación lineal
0	-48753695	
1	16749840	4875369
2	16749840	9750738
3	16749840	14626107
4	16749840	19501476
5	16749840	24376845
6	16749840	29252214
7	16749840	34127583
8	16749840	39002952
9	16749840	43878321
10	16749840	48753690

<b>TIR</b>	<b>32.26%</b>
<b>VPN</b>	<b>\$ 54,166,820.89</b>

**Servicios de laboratorio – Determinación de humedad en el gas natural por el Método Karl Fischer:**

- *Muestras recepcionadas en el Laboratorio:*

En 1 mes se obtienen ingresos de \$ 1.686.840 y en 1 año \$ 20.242.080

Período años	Flujo de Fondos	Depreciación lineal
0	-32830320	
1	20242080	3283032
2	20242080	6566064
3	20242080	9849096
4	20242080	13132128
5	20242080	16415160
6	20242080	19698192
7	20242080	22981224
8	20242080	26264256
9	20242080	29547288
10	20242080	32830320

<b>TIR</b>	<b>61.13%</b>
<b>VPN</b>	<b>\$ 91,548,498.92</b>

## 2.9. Propuesta económica laboratorio de crudos y derivados - cliente.

Neiva, mes día de año

Ingeniero

**Nombre**

Cargo

Empresa solicitante del servicio.

Neiva, Huila.

Cordial Saludo:

De acuerdo a la solicitud, con mucho gusto le enviamos la cotización para la realización del siguiente análisis:

DESCRIPCION	Cantidad	Valor Total
DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD EN PRODUCTOS LÍQUIDOS DEL PETRÓLEO (ASTM D 4377)	1	\$138.418
CONTENIDODEAGUAKARLFISCHER GAS NATURAL (ISO 10101-1)	1	\$ 423.744

La muestra con la respectiva orden de servicio se deben enviar a la siguiente dirección:

**Datos: Universidad Surcolombiana Nit. 891.180.084-2**

### **Recepción de muestras:**

**Universidad Surcolombiana  
Facultad de Ingeniería  
Laboratorio de Crudos y Derivados  
Atn: Haydee Morales  
Avda. Pastrana, Cra 1ª  
Neiva Huila**

Atentamente,

**HAYDEE MORALES**  
Coordinadora  
Laboratorio de Crudos y Derivados

### 3. MONTAJE DE LA PRUEBA.

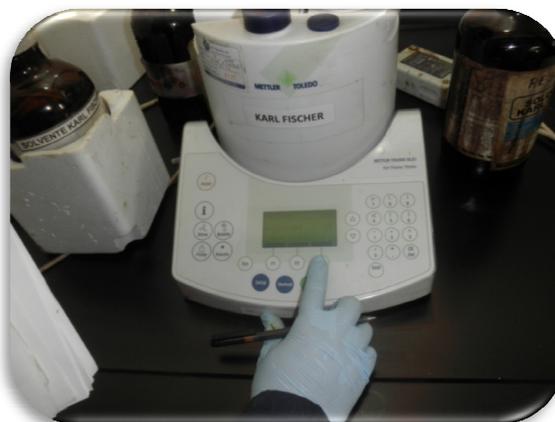


#### 3.1. Capacitación por parte del ICP en el desarrollo de prueba afines.

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en sus 15 años de experiencia en la realización de pruebas a combustibles y lubricantes, cuenta con personal idóneo y de amplia capacidad para desarrollar la determinación de la humedad en los derivados del petróleo.

Para la realización de la determinación, el ICP cuenta con un titulador de alta precisión marca METTLER TOLEDO modelos DL 32 y DL 50 los cuales hacen el análisis por el método coulométrico y potenciométrico respectivamente.

El alcance de esta prueba está dentro de un rango entre el 0 % al 2% de humedad en muestras líquidas productos del petróleo y que se encuentren estabilizadas ya que la configuración del equipo no estaría en capacidad de realizar la prueba en muestras inestables y volátiles como lo son los condensados del petróleo que contiene butano en su composición química.



*Equipo de medición de humedad por el método Karl Fisher. ECOPETROL S.A*

Luego de recibir la muestra, se procede a su homogenización para evitar tomar mediciones erróneas de la humedad.

De acuerdo a la composición de la muestra es elegido el tipo de solvente que se va a utilizar para la determinación, debido a que no todas las sustancias son completamente solubles en un solo tipo de solvente.

De forma similar se escoge la concentración del titulador de acuerdo a la cantidad de agua estimada en la muestra, ya que a concentraciones altas el titulador se desgasta más rápidamente y por lo tanto se debe usar uno de mayor concentración.

Previamente a la realización de la prueba, se debe haber calibrado el equipo. Esto debe realizarse por lo menos dos veces al día. El procedimiento para calibrar el equipo se realiza titulando agua con una pureza grado IV. Primero se debe llenar una jeringa con agua pura como se describió anteriormente, luego secar la punta de la misma para evitar residuos en ella, tarar la balanza analítica, pesar el conjunto jeringa-agua, anotar su peso, introducir una gota de agua al recipiente titulador, volver a pesar el conjunto jeringa-agua, tomar apunte de su peso, por gravimetría determinar la cantidad de agua que fue adicionada y por ultimo ingresamos ese valor en el equipo para que automáticamente se haga la calibración.

Luego de calibrado el equipo y tener la muestra homogenizada, se procede a realizar los mismo pasos que para su calibración, excepto que para este caso se hace con la muestra a la cual se le calculara la humedad. Procedemos a tomar una cantidad de muestra en una jeringa convenientemente elegida, luego se pesa el conjunto, después se adiciona una cantidad de muestra que de acuerdo a la humedad esperada así mismo será la cantidad agregada, volver a pesar el conjunto y por gravimetría determinar el peso de la muestra adicionada. Por último ingresamos el anterior valor al equipo y él me determinara automáticamente el valor de la humedad.

Aunque el equipo hace el análisis automáticamente, cabe resaltar el fundamento teórico del mismo:

$$agua, \%masico = \frac{CF}{W} * 10$$

Dónde:

C reactivo Karl Fischer requerido para titular la muestra, mL,

F agua equivalente del reactivo Karl Fischer, mg/mL,

W muestra usada, g, y

10 factor para convertir a porcentaje.

F, además es el parámetro que el equipo determina al momento de hacer la calibración.

Como lo indica la norma ASTM D 4377, hay interferencia al momento del análisis, si la muestra contiene en su composición mercaptanos o azufre.

Para determinar la repetibilidad y reproductibilidad de la determinación se puede hallar de la siguiente manera:

Para la repetibilidad usamos la siguiente ecuación:

$$r = 0.034(x^{\frac{1}{3}})$$

Donde x es la media de la muestra que varía entre 0 al 2%

Y para la reproductibilidad usamos:

$$R = 0.111 * X^{\frac{1}{3}}$$

Donde al igual que para la repetibilidad, x es la media de la muestra que varía entre el 0 al 2%.





### 3.3. Implementación y operación.

Partiendo de que el laboratorio de crudos y derivados ya cuenta con el equipo necesario para la determinación de la humedad en el petróleo crudo y derivados estabilizados del mismo, su respectiva operación se hará de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM D 4377 y la ejecutara el encargado del laboratorio, monitor o coordinador del mismo.

Para la determinación de la humedad en muestras de gas natural, se proyecta que su implementación se hará de manera gradual en lo que resta del presente año y el próximo, y cuya operación al igual que para los líquidos, estará a cargo del encargado del laboratorio, monitor o coordinador. La operación de los equipos a adquirir, se hará de acuerdo a lo establecido por la norma ISO 10101-3.

### 3.4. Recepción de muestras.

Formato de recepción de muestras:

Fecha:		Hora:	
No. Cotización:			
Nombre Contacto, Empresa, Teléfono			
Ciudad/departamento:			
Identificación de la(s) Muestra(s):			
Descripción de la muestra:			
Análisis de Laboratorio Requeridos por Muestra:			
Documento adicional que se envía con la muestra:			
Punto de muestreo:		Sitio de muestreo:	
Fecha de muestreo:		Tomado por:	
Pozo/ estación/ terminal/planta/unidad:		Código del usuario:	
Producto: corriente <input type="checkbox"/> carga <input type="checkbox"/> aguas <input type="checkbox"/> suelos <input type="checkbox"/> otros <input type="checkbox"/>			
Tanque:		Línea:	Tender No.:
Caudal:		Api:	Temperatura:
Presión:			

### **3.5. Confidencialidad e Integridad de los Resultados**

Dado que la operación y manipulación tanto de los equipos como de las muestras a analizar, son ejecutadas por un personal competente y capacitado, es de asegurarse que los resultados proporcionados por ellos, son integrales y que cumplen con las exigencias de calidad requeridas para su puesta en marcha.

En cuanto a la confidencialidad de la información, es obligación del Laboratorio de Crudos y Derivados del Programa de Ingeniería de Petróleos, mantener en reserva toda la información concerniente a las muestras proporcionadas por los clientes, destacando la ética profesional que ha caracterizado la prestación de servicios por parte de la Universidad Surcolombiana.



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En la región se cuenta con una Planta tratadora de gas la cual lo entrega en especificaciones de distribución domiciliaria, Para el control de la planta se tiene una medición de cromatografía en línea a la entrada y otra a la salida de la planta, con el mismo cromatógrafo y hay otro cromatógrafo que está en el punto de venta Centro de Compresión DINA (transferencia de custodia) donde es entregado a la transportadora y con las cuales se hace seguimiento a la mayoría de los parámetros de calidad exigidos por el RUT como Contenido  $\text{CO}_2$ , Contenido de  $\text{N}_2$ , Contenido total de  $\text{H}_2\text{S}$ , Contenido total de  $\text{S}_2$ , Contenido de  $\text{O}_2$  estos tres últimos se deben realizar con equipos especializados y no con cromatógrafo un monitoreo seguro de referencia se hace una vez al mes con muestras enviadas al ICP, de igual manera al GLP entregado por la planta y que es comercializado hay que hacerle cromatografía, humedad y demás parámetros según la norma NTC2303 de calidad del GLP pero no se le está realizando la medición de humedad, para el gas la medición de humedad se hace con medidor de humedad en línea solo a la salida en el punto de venta Centro de Compresión DINA con aras de promover educación de alta calidad se recomienda el montaje de las pruebas de medición de los parámetros de calidad para el gas y condensados anteriormente mencionados y especialmente la adquisición de equipos necesarios para la adecuación la prueba de medición de humedad para gas natural con el Karl Fisher por un costo de \$ 9'761.000 en el laboratorio de crudos y derivados el cual se convertiría en un servicio rápido, económico y asequible promovido por la academia quien además de beneficios pedagógicos obtendría económicos.
- La Universidad recibirá por la Determinación de la Humedad en el Gas Natural por el método Karl Fischer el valor de \$ 116.800 y por la Determinación de Humedad en el Petróleo Crudo, sus Derivados y Condensados Estabilizados por el método Karl Fischer el valor de \$ 108.400, el cual se realizara con una frecuencia de mínimo una vez al mes a la industria para tener comparativos con los medidores en campo.
- Para el desarrollo de las pruebas se aplicaran: la Norma ASTM 4377 en la determinación de humedad en el petróleo crudo, sus derivados y condensados estabilizados; y las Normas ISO 10101-1, ISO 10101-2 e ISO 10101-3 para determinación de humedad en el gas natural.

- Actualmente se está implementando la prueba de medición de la humedad por el método Karl Fischer para el Petróleo Crudo, sus Derivados y Condensados Estabilizados.
- El alto costo de los equipos con los que se cuenta actualmente hace que la prestación del servicio Determinación de humedad en el petróleo crudo, sus derivados y condensados estabilizados por el Método Karl Fischer con recepción de muestras en el laboratorio tenga un VPN negativo en el que se cumple la depreciación de los equipos a 10 años y en él que no se recupera la inversión realizada por la Universidad, mientras que si se desarrollan pruebas a muestras recolectadas por personal de la Universidad en campo el VPN es positivo con un valor considerable por tal motivo se recomienda esta modalidad de prestación de servicio y de igual manera comprar los equipos faltantes para el servicio Determinación de humedad en gas natural por el Método Karl Fischer ya que representa un VPN positivo donde se recupera la inversión y se obtienen utilidades considerables.

## BIBLIOGRAFÍA

- Página web del Ministerio de Minas y Energía, Producción de crudo y gas de Colombia durante lo corrido del 2011: [www.upme.gov.co](http://www.upme.gov.co).
- ISO 10101-1: GAS NATURAL – DETERMINACION DE AGUA POR EL METODO *KARL FISCHER*
- ISO 10101-2: Gas Natural – Determinación de agua por el método Karl Fischer, Parte 2: Procedimiento de titulación
- ISO 10101-2: GAS NATURAL – DETERMINACION DE LA HUMEDAD POR EL METODO *KARL FISCHER*, Parte 3: Procedimiento Coulometrico
- ASTM D 4377:METODO ESTANDAR PARA LA DETERMINACION DE AGUA EN PETROLEOS CRUDOS POR TITULACION POTECIOMETRICA *KARL FISCHER*
- RESOLUCIÓN 71 DE 1999 (diciembre 3)Diario Oficial No. 43.859 de 19 de enero de 2000 COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS Por la cual se establece el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural-(RUT).
- Perspectiva de Análisis Tecnológico a los Límites de Especificación de la CALIDAD DEL GAS NATURAL Establecidos en la Regulación Colombiana Hernández Suarez Sandra M., Fuentes Osorio José A., Abril Blanco Henry.
- Listado de pozos campos y contratos vigentes en explotación de la página del MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA - DIRECCIÓN DE HIDROCARBUROS:  
<http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/Consolidado+%20puntos%20fiscalizacion-Pozos%20por%20contrato+MME-40.pdf>
- Cotizaciones realizadas con empresas vendedoras de equipos especializados para pruebas en la industria petrolera especialmente para la determinación de la humedad en gases naturales (ver anexo A2).

## **ANEXOS**

### **A. 1.**

**ESTUDIO DE CONVENIENCIA PARA ADQUISICIÓN DE LOS EQUIPOS  
FALTANTES NECESARIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA  
HUMEDAD EN MUESTRAS LIQUIDAS ESTABILIZADAS DE PETRÓLEO**

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
 NIT. 891.180.084-2  
 UNIDAD DE CONTRATACION  
 CONTRATO DE COMPRA O ADQUISICION DIRECTA DE BIENES UC – 0024 –  
 II10B

VALOR: \$41.197.964,00
FECHA: 29 DIC 2010

CONTRATISTA:	SERVI QUIMICOS E.U.
NIT:	826.002.964-0
REPRESENTANTE LEGAL:	SOFIA ALEXANDRA TARAZONA JIMENEZ
CC:	46.383.016 de Sogamoso – Boyacá
DIRECCION	Carrera 9ª No. 16-01 Esquina Sogamoso – Boyacá
TELEFONO	(7) 7729700

<p>OBJETO EL CONTRATISTA se compromete con LA UNIVERSIDAD a realizar el suministro de “EQUIPOS PARA EL LABORATORIO DE CRUDOS Y DERIVADOS DEL PROGRAMA DE INGENIERIA DE PETROLEOS DE LA UNIVERSIDAD SURVOLOMBIANA”.</p>
<p>ESPECIFICACIONES TECNICAS: EL CONTRATISTA se compromete con LA UNIVERSIDAD a entregar los equipos, consolidados por el programa de ingeniería de petróleos, laboratorio de crudos y derivados; según requerimientos técnicos y demás especificaciones consignadas en los estudios previos y presupuesto oficial del 25 de Noviembre de 2010, en el proceso de adquisición directa No. 039 de 2010, el 29 de Diciembre de 2010, y la cotización recibida el 29 de Diciembre de 2010, presentada por el contratista, documentos que forman parte integral del presente contrato, así:</p>

I	DESCRIPCION DEL PRODUCTO	U N D	CA NT	V/R UNIT.	% I V A	VALOR UNITARIO CON IVA	VALOR UNITARIO SIN IVA	VALOR TOTAL CON IVA
1	BALANZA ANALITICA 320X T MODELO CON CALIBRACION AUTOMATICA MEDIANTE PRENSA INTERNA Y SERVOMOTOR, TECLADO LOGICO DE DIEZ TECLAS, DOS PUERTAS LATERALES Y UNA SUPERIOR Y UN JAULERO FRONTAL INCLINADO. IMPRESIÓN DE DATOS SEGÚN GI.P Y SALIDA RS 232/V24 – CON NUEVE UNIDADES DE PESADA RANGO DE PESADA PRECISION – 220 (GRS +/- 0.05 MGRS)	E Q U I P O	1	5.590.000	16%	6.484.400	5.590.000	6.484.400
2	CABLE CONEXIÓN TITULADOR TITROLINE KARL FISCHER MARCA SCHOTT PARA BALANZA ANALITICA	U N D	1	124.500	16%	144.420	124.500	144.420
3	TECLADO TZ 3835 PARA TITULADOR KARL FISCHER MARCA SCHOTT	U N D	1	684.100	16%	793.556	684.100	793.556

I	DESCRIPCION DEL PRODUCTO	U N D	CA NT	V/R UNIT.	% I V A	VALOR UNITARIO CON IVA	VALOR UNITARIO SIN IVA	VALOR TOTAL CON IVA
4	IMPRESORA TZ 3835 CON INTERFASE R-S232-C 115 V 160H/, INCLUIDO CABLE 1.5 m TZ 3090 1	U N D	1	1.860.000	16%	2.157.600	1.860.000	2.157.600
5	HOMOGENIZADOR DESPENSADOR ULTRA TURRAX MODELO T25 DIGITAL; EQUIPA PARA VISCOSIDADES MEDIAS Y ALTAS T25 DIGITAL SI. DISPERSER. 115V ULTRA TURRAX , QUE INCLUYA LOS SIGUIENTES	U N D	1	6.863.400	16%	7.961.544	6.863.400	7.961.544

	ELEMENTOS. 1 S25N-18G DISPERSING TOOL. RANGE 10-1.500 ML2 R1825. STAND PLATE 560MM GR A Y3. R182. CLAMP. BOOS HEAD COMPLETE. RH3 CLAMP STRAP.4 RH3 CLAMP STRAP.							
6	FLASH AND FIRE POINTS TESTER BY CLEVELAND OPEN-CUP ASTM D92 115V 50/60Hz	U N D	1	5.596. 210	16 %	16.909.204	5.596.210	16.909.204
7	CRONOMETRO DIGITAL CASIO	U N D	2	74.50 0	16 %	86.420	149.000	172.840
8	TERMOMETRO DIGITAL DE PUNZON -40°C + 150°C/-40°F + 302°F	U N D	2	45.00 0	16 %	52.00	90.000	104.400
<b>TOTAL CON IVA GRUPO 1</b>								<b>16.470.000</b>
1	EQUIPO DESTILADOR MANUAL DE PETROLEOS CONFORME A ASTM D86. E133. AND RELATED ASTM Y OTROS ESTANDARES INTERNACIONALES CONECTAR A 115 VOLTS 50/60 Hz.	U N D	1	14.19 8.276	16 %	16.470.000	14.198.27 6	16.470.000
<b>TOTAL CON IVA GRUPO 2</b>								<b>16.470.000</b>
<b>SUBTOTAL</b>								<b>35.515.486</b>
<b>IVA 16%</b>								<b>5.682.478</b>
<b>TOTAL</b>								<b>41.197.964</b>

**PARAGRAFO:** La documentación que sustenta la necesidad y en general sirve de soporte precontractual al proceso de contratación se encuentra incorporada en la respectiva carpeta del contrato, documentación que para todos los efectos legales hace parte integral del presente contrato.

**VALOR:** Convienen las partes que el valor del presente contrato se establece en la suma de

**CUARENTA Y UN MILLONES CIENTO NOVENTA Y SIETE MIL NOVECIENTOS SESENTA Y CUATRO PESOS (\$41.197.964.00) MCTE.**

**FORMA DE PAGO:** LA UNIVERSIDAD pagara a EL CONTRATISTA el valor del presente

Contrato, dentro de los treinta (30) días siguientes a la presentación de la factura venta, previa certificación de recibido a satisfacción por parte del interventor del contrato. La factura deberá cumplir con todos los requisitos del decreto 4270 de 2008. **LA UNIVERSIDAD** cancelara el valor correspondiente, simultáneamente con el acta del recibo final

donde se conste el recibo a satisfacción, de conformidad con los requisitos establecidos en la resolución No. 0260 de 2005 emitida por el consejo superior universitario de la universidad surcolombiana – manual de interventoría y sus respectivos anexos (facturas, certificados de pago de parafiscales, pagos de seguridad social, entre otros). En todo caso, la entrega de los dineros queda sujeta a la disponibilidad de los recursos aprobados en el programa anual mensualizado de caja (PAC) de la universidad Surcolombiana.

**CANTIDADES Y ENTREGA: EL CONTRATISTA** deberá entregar los bienes objeto del

presente contrato en la división de recursos de la universidad surcolombiana, ubicada en la avenida pastrana borrero con carrera primera, del a ciudad de Neiva, dentro del plazo establecido.

**PLAZO:** El plazo de ejecución del presente contrato se fija en treinta (30) días, contados a

partir del acta de inicio, previo cumplimiento de los requisitos que para el perfeccionamiento y ejecución del contrato se exijan. No obstante el plazo contractual podrá ajustarse en caso de fuerza mayor o caso fortuito, no se pueda ejecutar en el término inicialmente fijado. La vigencia por su parte, será de cinco (05) meses a partir de la fecha del perfeccionamiento.

**IMPUTACION PPTAL:** el valor del presente contrato se imputara con cargo al rubro

presupuestal: 21170512390-Adq. Mat. Equipos Educativos. Recursos propios; según consta en el certificado de disponibilidad presupuestal No. 103 10000724 del 25 de agosto de 2010.

**OBLIGACIONES DEL CONTRATISTA:** Para el desarrollo del presente contrato, EL

CONTRATISTA se obliga para con LA UNIVERSIDAD, sin perjuicio de las acciones consagradas en el código civil y código de comercio, especialmente a: a. entregar los bienes contratados, en excelentes condiciones de calidad, acorde con las especificaciones consignadas en el objeto contractual y en las especificaciones técnicas. B. EL CONTRATISTA se compromete a efectuar los cambios necesarios por defectos o daños de fábrica de los mismos. C. colaborar con la UNIVERSIDAD, en lo que sea necesario para que le objeto del contrato se cumpla. D. suscribir las correspondientes actas de iniciación, entrega y recibido de los bienes y liquidación del contrato. E. cumplir a cabalidad con el objeto del contrato, teniendo en cuenta las cantidades establecidas en la necesidad a satisfacer; conforme a las normas legales del orden contractual y sobre todo aquellas que tienen que ver con la entrega oportuna de los bienes. F. EL CONTRATISTA deberá entregar la garantía de los equipos comprados. G. efectuar las modificaciones requeridos por la UNIVERSIDAD de manera que garantice el

cumplimiento de los fines del contrato. H. dar información inmediata al interventor de las novedades que puedan ocasionar la parálisis de la ejecución del contrato. i. obrar con lealtad y buena fe en las distintas etapas contractuales. J. soportar la relación de entrega a través de facturas de acuerdo a los bienes vendidos. K. suscribir las notas de reunión y el enterado a las observaciones dejadas por el interventor. L. demostrar el pago de los aportes al sistema de seguridad social y parafiscales señalados por la ley 789 de 2002, si estuviere obligado a ello. M. cuando los bienes objeto del presente contrato sean rechazados por su mala calidad durante la recepción, LA UNIVERSIDAD podrá solicitar el cambio al CONTRATISTA quien los deberá efectuar dentro de los diez (10) días calendario siguientes al requerimiento. Los nuevos bienes que sean entregados en su lugar, serán sometidos al concepto técnico del interventor del contrato. N. las demás que asigne el interventor del contrato por parte de la UNIVERSIDAD y se deriven de la naturaleza del contrato.

**OBLIGACIONES DE LA UNIVERSIDAD:** se obliga a LA UNIVERSIDAD, en virtud del

Presente contrato, a: a) pagar el valor total del presente contrato, en el tiempo y forma establecida. B) a recibir los bienes entregados por EL CONTRATISTA, en cumplimiento del presente contrato, a menos que circunstancias constitutivas de fuerza mayor o caso fortuito, impidan el cumplimiento de estas obligaciones.

**EXCLUSION DE LA RELACION LABORAL:** este contrato no constituye vínculo laboral entre

LA UNIVERSIDAD y EL CONTRATISTA, y por lo tanto, EL CONTRATISTA no tiene derecho al reconocimiento ni al pago de prestaciones sociales, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 30 del acuerdo 021 de 2005.

**GARANTIAS:** con el fin de asegurarse el cumplimiento de las obligaciones contractuales, LA

UNIVERSIDAD exigirá a EL CONTRATISTA el otorgamiento de una póliza de seguros o garantía única, constituida en una entidad financiera reconocida en el país y vigilada por la superintendencia financiera, que cubrirá los siguientes riesgos: a) **amparo de cumplimiento**, por el veinte por ciento (20%) del valor total del contrato y una vigencia por el termino de duración del mismo y os (2) meses más. B) **amparo de calidad**, por el veinticinco por ciento (25%) del valor total del contrato y por una vigencia de un (1) año, contado a partir de la finalización del plazo del presente contrato.

**INHABILIDADES E INCOMPATIBILIDADES:** EL CONTRATISTA, declara no estar incurso

En inhabilidades e incompatibilidades para contratar con la universidad surcolombiana.

**INTERVENTOR:** el control y vigilancia de la ejecución del contrato la ejercerá HAYDE

MORALES, coordinador del laboratorio de crudos y derivados, quien tendrá como función verificar el cumplimiento de las obligaciones del CONTRATISTA y ejercer un control integral sobre el mismo, para lo cual podrá, en cualquier momento, exigir la información que considere necesaria, así como la adopción de medidas para mantener, durante la ejecución del contrato las condiciones técnicas y económicas existentes al momento de su suscripción. Además, podrá emitir conceptos en todos los asuntos de orden técnico, económico y jurídico que se susciten durante su ejecución. Igualmente deberá suscribir las actas que se deban elaborar en la ejecución del presente contrato, conforme a lo estipulado en el manual de interventoría de la universidad.

**PERFECCIONAMIENTO Y EJECUCION:** de conformidad con el artículo 38 del acuerdo 021

De 2005 y el acuerdo 044 de 2005 (modificación), el presente contrato se perfecciona con la firma de las partes y el registro presupuestal. Para su ejecución requiere: 1. Suscripción y aprobación de las garantías exigidas para el presente contrato. 2. Pago de publicación en el diario único de contratación por cuenta de EL CONTRATISTA. PARAGRAFO: EL CONTRATISTA dispone de cinco (5) días hábiles a partir de la suscripción del contrato para la legalización de estos documentos.

**DOMICILIO CONTRACTUAL:** para todos los efectos legales se fija como domicilio el municipio de Neiva

En constancia y aceptación de los estipulado se firma,

<p>Por LA UNIVERSIDAD</p>  <p><b>JULIO HERNAN ZAMBRANO CRUZ</b> Vicerrector Administrativo C.C. No. 12.100.965 de Neiva Res. Ordenación del Gasto No. 145 del 17 de noviembre de 2009</p>  <p>Va. Ho. Al texto leído de la Minuta. <b>JORGE ENRIQUE MÉNDEZ</b>, Asesor Jurídico - Unidad de Contratación</p> <p><i>Proyecto Justicialy Magroth Touzillo Méndez</i> Unidad de Contratación e-mail: contratacion@univiva.edu.co</p>	<p>4 DE DICIEMBRE 2010 Por EL CONTRATISTA</p>  <p><b>SOFIA ALEXANDRA TARAZONA JIMENEZ</b> C.C. No. 46.383.016 de Sogamoso (Boy) Representante Legal SEVI QUÍMICOS E.U. NIT. 826.083.964 0</p>
---	---

**A. 2**

**COTIZACIONES DE EQUIPOS PARA LA MEDICION DE LA HUMEDAD  
EN GASES NATURALES**

SEÑORES  
**ECOPETROL**  
ANT. SR. LUIS HERRERA  
TEL. 320.2725035

BOGOTA D.C  
MARZO 7 DE 2011  
COTIZACION No.PT11.0002

E-mail: [luisal.herreraca@ecopetrol.com.co](mailto:luisal.herreraca@ecopetrol.com.co)

ITEM	CANT	DESCRIPCION	V/UNIT	V/TOTAL
1	1	TITULADOR KARL FISCHER CKF-1	\$28.302.000	\$28.302.000

MARCA: PETROTEST  
REFERENCIA: 16-1880

ASTM D 1533, ASTM D 4377,  
ASTM D 4928, ASTM D 6304,  
ISO 10 337, ISO 12 937, EN  
61 000-3-2, EN 61 000-3-3,  
IP 356, IP 386.

TITULADOR KARLFISHER CKF-1

90-264V, 47-63Hz, 12Vdc  
+batería

**USOS:** BIODISEL, DIESEL,  
ACEITE, GASOLINA, SOLVENTES  
ENTRE OTRAS.

### DATOS TECNICOS

. Control: corriente escalonada multinivel con sistema de control ACE,  
microprocesador controlado.

Detección del punto final: Polarización AC

. Velocidad de titulación (máx.): 2.0 mg/ minuto

. Rango de medición: 1ug-100 % agua (concentraciones desde  
1 ppm).



**Casa Científica**

FUNDADA EN 1981  
REACTIVOS QUÍMICOS  
EQUIPO Y MATERIAL DE VIDRIO PARA LABORATORIO

Carrera 27A No. 49A - 41  
PBX 312 63 10 - 570 7717  
Fax. 312 63 04 - A.A. 52680 - Bogotá, D.C.  
E-mail: [casacam@casacientifica.com](mailto:casacam@casacientifica.com)  
<http://www.casacientifica.com>



- . Sensibilidad: 0.1ug agua.
- . Precisión +/-3 ug (10ug-100ug)
- +/-5ug(100ug-1mg)
- +/-0.5 % por encima de 1mg
- . Compensación de flujo: control automático
  - Tipo de celda: Celda de flujo bajo
  - Impresora: Térmica de alta velocidad 42 caracteres
- . Display: 40 caracteres LCD con retroiluminación
- . Interface: RS 232
- . Formato de resultados: ppm/ug/%,(mg/kg para IEC)
  - Reactivos: Todos los disponibles comercialmente ya sean reactivos de dos componentes o sencillos.
  - Estadísticas: valores máx., min medio hasta 99 corridas
  - Dimensiones (cm): 25 x 24.5 x 12 (WxDxH)
  - Peso: 3.5 kg

### **Características especiales:**

Sistema de control ACE .  
Display calcula ppm, mg/kg ó % durante la titulación.  
Software para descargar resultados incluido.

### **Vida de los reactivos**

Se espera que una carga de reactivos dure aprox. 3-4 semanas en una celda de titulación si no se usa. En uso, se espera 1 cambio de reactivos para realizar 30-50 test.

### **Ensamblaje de la celda:**

Celda de bajo flujo diseñada especialmente para uso en campo, recipiente de titulación, electrodos generador y detector con conectores Rodavis, puertos de inyección dobles y tubo de secado.

El electrodo generador tiene una celda de electrolisis combinada. El electrodo detector es de platino y mide corriente/resistencia por polarización AC.



El tubo desecado contiene un tamiz molecular para detener una contaminación de la celda y electrodos por la humedad atmosférica.

**Accesorios:**

Vidriería, adaptador de corriente, adaptador para carro y cablede alimentación.

ITEM	CANT	DESCRIPCION	V/UNIT	V/TOTAL
2	1	KIT PARA 1 AÑO DE OPERACIÓN. MARCA: PETROTEST. REF: 16-1883. 2 JERINGAS DE VIDRIO CON AGUJAS LUER LOCK. 2 PAQUETES DE SEPTAS DE INYECCION. 4 ROLLOS DE PAPEL TERMICO 4 PAQUETES DE ESTANDARES FORMULA COU-LO.	\$7.453.000	\$7.453.000
3	1	<b>RECARGO POR REACTIVOS</b>	\$306.000	\$306.000

**MÁS IVA 16%**

**TIEMPO DE ENTREGA:**

60 A 90 DIAS DESPUES DE RECIBIDA LA ORDEN DE COMPRA

**FORMA DE PAGO:**

50% ANTICIPO, 50% CONTRAENTREGA



Carrera 27A No. 49A - 41  
PBX 312 63 10 - 570 7717  
Fax. 312 63 04 - A.A. 52680 - Bogotá, D.C.  
E-mail: [casacam@casacientifica.com](mailto:casacam@casacientifica.com)  
<http://www.casacientifica.com>



**GARANTIA:**

UN AÑO POR DEFECTOS DE FABRICACION MAS NO POR MAL MANEJO.

**VALIDEZ:**

30 DIAS FECHA COTIZACION

ATENTAMENTE,

*I.Q Sandra Riveros V.*

ASESORA COMERCIAL  
Tel. 3126310 ext. 106  
Email: [ventas@casacientifica.com](mailto:ventas@casacientifica.com)  
Nit. 860.502.528-1





COTIZACION

No. PL-11-032

Bogotá, D.C., 10 de Marzo de 2011

Señores:  
UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
Atn. Sr. Antonio Ballén  
Ciudad: Neiva

REFERENCIA: OFERTA TITULADOR KARL FISHER MODELO C20

Estimado Doctor:

En respuesta a su solicitud a continuación encontrará la cotización de acuerdo a sus necesidades:

1. Ofertas Económica Compra Local
  - i. Titulador Marca: METTLER TOLEDO, Modelo: C20 D
2. Condiciones Comerciales
3. Capacitación

Cualquier inquietud adicional con gusto será atendida, Quedamos a la espera de sus gratas noticias.

Cordial saludo,

ING. PEGGY JOHANNA LASCANO M.  
Consultor Senior  
Segmento Entidades  
Tel: (1) 422 2300 ext 1119  
Cel.: 317 4025599 www.vansolix.com



Bogotá: Calle 23 No. 118-31  
Parque industrial Puerto Central PBX: (57) 4 222 900  
Línea nacional gratuita : 01-8000-126969  
Nit: 860001710-6



ITEM	CANT	Descripción ofrecida
1	1	<p><b>C20D SISTEMA DE TITULACION KARL FISHER COULOMETRICO MODELO C20 MARCA METTLER TOLEDO</b></p> <p>La rutina de Karl Fischer Titrator combina la rapidez y precisión de muestras de bajo contenido de agua (desde 1 ppm hasta el 5%). Incluye la celda de condensación, la cual ofrece alta precisión y el cumplimiento de normas ASTM (D1533), para análisis de humedad en aceites, derivados del petróleo, crudos, etc. y comodidad de uso.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pantalla táctil a color con OneClick™ interfaz de usuario</li> <li>• Interfaz de usuario en Inglés, alemán, francés, español, Italiano, chino, ruso, polaco y coreano.</li> <li>• Conexión a impresoras USB o impresoras compactas USB-P25 para asegurar registro en conformidad con las buenas prácticas del laboratorio.</li> </ul> <p>Especificaciones Técnicas Titulador Coulométrico Karl Fischer marca Mettler Toledo, modelo C20D.</p> <p>Determinaciones rápidas y precisas del contenido de agua.  Rango de medición: 1 ppm a 5%  Métodos KF standard: dos (2)  Métodos de usuario: cinco (5)  Número máximo de resultados por método: tres (3)  Funciones Estadísticas  Recálculo de resultados  Interfaz con el usuario VGA, touch screen a color  Datos "online" en la pantalla: tiempo, contenido de agua, potencial, velocidad de agitación, volumen &amp; deriva.  Conectividad a un software (opcional) LabX vía USB o Ethernet (TCP/IP).  Conectividad a impresora USB o impresora compacta USB-P-25 (no incluida) con cumplimiento GLP.  Puerto COM serial, para comunicación a balanza  Elementos "Plug &amp; Play": solvent manager, bureta, impresora USB, Memory Stick  Condiciones ambientales: +5 a 40°C &amp; máx. 80% de H.R.</p> <p>Reactivos REQUERIDOS (NO incluidos en el suministro estándar):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- MERCK No 1092576</li> <li>- HYDRANAL 34806</li> </ul> 
<b>SUBTOTAL ANTES DE IVA \$24.346.000</b>		 <p>Bogotá: Calle 23 No. 116-31  Parque Industrial Puerto Central - PBX: (571) 4 252 900  Línea nacional gratuita: 01-8000-166966  Nit: 860001710-6</p>



## **2. CONDICIONES COMERCIALES**

**PLAZO DE ENTREGA:** 45 A 60 Días después de recibida la orden de compra y el pago del correspondiente anticipo

**FORMA DE PAGO :** 40 % anticipado – 60 % A 30 Días F.F.

### **INSTALACION Y**

**ENTRENAMIENTO :** Se realizará por un ingeniero de VANSOLIX S. A entrenado en la fábrica.

**GARANTIAS :** Contra de efectos de fabricación y materiales por un (1) año, a partir de la fecha de venta.  
Como Representantes exclusivos de METTLER TOLEDO de Suiza para Colombia desde 1968, garantizamos asistencia técnica, suministro de repuestos genuinos y servicio de mantenimiento.

**VALIDEZ OFERTA :** 30 días a partir de la fecha

## **3. CAPACITACIÓN**

Nuestra compañía, Vansolix S.A., se hace responsable de:

1. Capacitación & Puesta en Marcha del Titulador:

Será dictada por un especialista capacitado en fábrica y el alcance es:

Fase 1. Manejo básico del equipo y configuración métodos. Duración: Medio (1/2) día.

Fase 2. Teoría y refuerzo en práctica y solución de problemas e inquietudes o dudas con respecto al manejo y operación del equipo. Duración: Medio (1/2) día

Asistencia permanente vía telefónica, mail y presencial de ser necesaria.

La capacitación será realizada en idioma español, por un ingeniero especializado de Vansolix, capacitado directamente en la casa matriz Mettler Toledo – Suiza.



**A. 3. NORMAS REFERENCIADAS PARA LA DETERMINACION DE LA  
HUMEDAD**

**A. 3.1. NORMA ASTM D – 4377**

**NORMA ASTM D 4377**  
**METODO ESTANDAR PARA LA DETERMINACION DE AGUA EN PETROLEOS**  
**CRUDOS POR TITULACION POTECIOMETRICA *KARL FISCHER***

**1. Ámbito de aplicación**

- 1.1 este método incluye la determinación de agua en un rango de 0.02 al 2% en petróleos crudos. Los mercaptanos y sulfuros son conocidos por interferir con este método.
- 1.2 Este método está destinado para uso con reactivos estándar KARL FISCHER o piridina pura como reactivo Karl Fischer.
- 1.3 Los valores fijados en el SI de unidades son considerados como estándar.
- 1.4 Esta norma no pretende aclarar todas las inquietudes sobre seguridad, si las hay, asociadas con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reguladoras antes de su uso.

**2. Documentos referenciados**

2.1 Normas ASTM:

- D 1193 especificación para reactivo agua
- D 4006 método de prueba para la determinación de agua en crudos por destilación (API MPMS capítulo 10.2)
- D 4057 practica para el muestreo manual de petróleo y productos del petróleo (API MPMS capítulo 8.1)
- D 4177 Practica para el muestreo automático de petróleo y productos del petróleo (API MPMS capítulo 8.2)
- E 203 Método de prueba para la determinación del agua usando el reactivo Karl Fischer Volumétrico.

2.2 Normas API:

- MPMS capítulo 8.1 Muestreo manual de petróleo y productos de petróleo (ASTM practica D 4057)
- MPMS capítulo 8.2 Muestreo automático de petróleo y productos de petróleo (ASTM practica 4177)
- MPMS capítulo 10.2 Determinación de agua en petróleos crudos por destilación (ASTM método de prueba D 4006)

**3. Resumen y método de prueba**

- 3.1 luego de homogenizar el petróleo crudo con un mezclador, una gota de crudo, en un solvente homogenizado, es valorado hasta un punto electrométrico final usando el reactivo Karl Fischer.

**4. Significado y uso**

4.1 el conocimiento del contenido de agua en el petróleo es importante en refinación, compra, venta, o transporte del mismo.

## 5. Interferencias

Un número de sustancias y clases de componentes asociados con la condensación u el oxido-reducción reaccionan interfiriendo con la determinación del agua por Karl Fischer. En petróleos crudos, las interferencias más comunes son los mercaptanos y los sulfuros. A niveles por debajo de 500 µg/g (ppm) (como azufre) la interferencia de estos componentes es insignificante. Para más información de sustancias que interfieren en la determinación de agua usando el método de titulación usando el reactivo Karl Fischer, ver la norma ASTM E 203.

## 6. Equipo

6.1 *Equipo Karl Fischer*, usando el punto final electrométrico. Un ensamble sugerido del equipo es descrito en el anexo A2.

6.1.1 Actualmente hay disponibles en el mercado ensambles de la titulación Karl Fischer, algunos de los cuales detienen la titulación automáticamente en el punto final. Las instrucciones para el funcionamiento de estos dispositivos son proporcionados por el fabricante y no se describen en este documento. Este método de ensayo no está diseñado para su uso con tituladores coulometricos Karl Fischer.

6.2 *Mezclador*, para homogenizar la muestra de crudo.

6.2.1 *sin aireación, alta velocidad, cortante*, capaz de responder a la eficiencia de la homogenización descrita para el método en el anexo A1. El tamaño de la muestra está limitada a lo sugerido por el fabricante para el tamaño de la sonda.

6.3 *jeringas*:

6.3.1 las muestras y las bases líquidas son más fácilmente adicionadas a la titulación por medio de jeringas de vidrio de precisión con accesorios LUER y agujas hipodérmicas de longitud adecuada. Los agujeros de las agujas usadas deben ser lo más pequeña posible, pero lo suficientemente grande como para evitar los problemas derivados de la contrapresión /bloqueo mientras se hace el muestreo. Los tamaños recomendados para las jeringas son los siguientes:

6.3.1.1 *Jeringa*, 10 µL, con una aguja lo suficientemente larga para introducirla por debajo de la superficie de la solución base in la celda durante el procedimiento de estandarización (ver sección 9).

6.3.1.2 *Jeringas*, 2.5 mL, 5 mL y 10 mL para muestras de petróleo crudo (ver sección 10).

6.3.1.3 *Jeringa*, 20 mL o más grandes para muestras de solvente.

## 7. Reactivos y materiales

- 7.1 Pureza de los reactivos – reactivos de grados químicos son usados en toda la prueba. A menos que se indique lo contrario, se pretende que todos los reactivos deberán ajustarse a las especificaciones de la Comisión de Reactivos Analíticos de la Sociedad Americana de Química, cuando tales especificaciones se encuentran disponibles. Otros grados pueden ser usados, siempre y cuando se compruebe que el reactivo es de pureza lo suficientemente alta para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.
- 7.2 *Pureza del agua* – a menos que se indique lo contrario, las referencias para el agua se definirán por el tipo IV como lo especifica la norma D 1193.
- 7.3 1-Etilpiperidina (99%). (**peligro** – irritante e inflamable).
- 7.4 *Reactivos Karl Fischer*, el reactivo estándar contiene piridina (7.4.1) o reactivo piridina pura (7.4.2).
- 7.4.1 *reactivo Karl Fischer Etilenglicol monometil éter*, estabilizado, contiene piridina, (1mL =5mg de agua) – se debe utilizar el reactivo Karl Fischer fresco. Debe ser usado con un solvente en 7.6.1 (**peligro** – combustible, dañino si es ingerido, inhalado o absorbido por la piel).
- 7.4.2 *Piridina pura Karl Fischer* (un componente) reactivo diluido con xileno – diluir tres partes de piridina pura Karl Fischer (un componente) a 1 parte de xileno. Se debe usar este reactivo fresco.
- 7.5 *metanol (anhidro)*, máximo 0.1% de agua pero preferiblemente menos de 0.05%. (**peligro** – inflamable. Vapor dañino. Puede ser mortal o causar ceguera si se ingiere o se inhala. No puede hacerse atóxico).
- 7.6 *Muestra solvente* – usar 7.6.1 para el reactivo estándar Karl Fischer que contiene piridina y 7.6.2 para la piridina pura.
- 7.6.1 *muestra de solvente* – mezclar 40 mL de 1-etilpiperidina, 20 mL de metanol, y 40 mL de reactivo Karl Fischer en una botella de cristal hermética. Permita reposar la mezcla por una noche antes de adicionar 200 mL de xileno. Puede ser requerido metanol adicional en algunos casos para el funcionamiento adecuado de los electrodos. (**peligro** – ver 7.3)
- 7.6.2 *muestra de solvente para el reactivo de piridina pura* – mezclar 3 partes de cloroformo con 1 parte de piridina pura usando parte del solvente de dos componentes (contiene óxido de azufre y amina inodora disuelta en metanol) y almacenar en una botella de vidrio hermética. Una evaluación de un número de petróleos crudos han demostrado que el xileno puede ser sustituido por cloroformo sin cambio aparente en la exactitud de este método. (**peligro** – inflamable, vapor dañino). (también ver 7.4.1).
- 7.7 *xileno*, grado reactivo. Menos de 0.05% de agua.

7.8 *Cloroformo*, grado reactivo. (**peligro-** nocivo si se inhala o se ingiere). Carcinógeno (positivo en animales). Irritante en la piel y los ojos. Puede producir vapores tóxicos si se quema.

## 8. Muestreo y muestras de prueba

8.1 muestreo, es definido como todos los pasos requeridos para obtener una gota representativa de los contenidos de cualquier tubería, tanque u otro sistema, y llevar dicha muestra a un laboratorio donde se le realizara la prueba. El recipiente de ensayo y el volumen de la muestra deberán ser de dimensiones suficientes para permitir la mezcla como se describe en 8.1.2.1

8.1.1 *muestra de laboratorio* – solamente muestras representativas obtenidas como se especifica en la práctica D 4057 (API MPMS capítulo 8.1) y la práctica D 4177 (API MPMS capítulo 8.2) son usadas para este método.

8.1.2 *Muestras de ensayo* – el siguiente ejemplo de procedimiento se aplica además del contemplado en 8.1.1

8.1.2.1 mezclar la muestra de ensayo de crudo inmediatamente (por 15 min) antes del análisis para asegurar una homogenización completa. Mezclar la muestra de ensayo a una temperatura ambiente (25°C) en el recipiente original.

8.1.2.1.1 para volúmenes de muestra más pequeños, 50 a 100 mL, se requiere un mezclador no aireado de alta velocidad. Usar el tiempo de mezclado, velocidad y altura por encima del fondo del recipiente que satisfagan lo dicho en el anexo A1. Limpiar y secar el mezclador entre muestras.

8.1.2.2 el tamaño de la muestra de ensayo es seleccionada como se indica en la tabla 1 basada en el contenido de agua esperada.

## 9. Calibración y estandarización

9.1 estandarice el reactivo Karl Fischer por lo menos una vez al día.

9.2 Adicionar suficiente solvente para la limpieza, secar el recipiente de titulación para cubrir los electrodos. El volumen del solvente depende del tamaño del recipiente de titulación. Sellar todas las aberturas del recipiente y empezar la agitación magnética para una agitación suave. Encender el circuito indicando y ajustando el potenciómetro hasta dar un punto de referencia con aproximadamente 1  $\mu\text{A}$  de corriente de flujo. Adicionar el reactivo Karl Fischer en cantidades adecuadas al solvente para producir que la aguja se desvíe desde el punto de referencia. Al principio, la aguja se desvía debido a la concentración local del reactivo sin reaccionar sobre los electrodos, pero caerá de nuevo cerca del punto de referencia. La aguja volverá a caer más lentamente después de cada adición de reactivo de Karl Fischer. El punto final es alcanzado cuando, después de adicionar una gota de reactivo, la aguja se desvía menos de 1  $\mu\text{A}$  desde el punto de referencia por un tiempo de 30 s. agitar el recipiente de titulación para secar las paredes internas del mismo. Añadir

más reactivo Karl Fischer, si es necesario, hasta alcanzar el punto final por mínimo 30 s.

9.3 Estandarizar el reactivo Karl Fischer con agua destilada por uno de los siguientes métodos:

9.3.1 desde una pipeta o jeringa llena y pesada previamente con una precisión de 0.1 mg, añadir 1 gota de agua destilada (alrededor de 20 mg) a la muestra de solvente a condiciones de punto final y volver a pesar la jeringa. Anotar el peso del agua adicionada. Titular el agua con el reactivo Karl Fischer adicionado desde una bureta hasta que es alcanzado el punto final por más de 30 s. apuntar con una precisión de 0.01 mL el volumen de reactivo Karl Fischer requerido para alcanzar el punto final.

NOTA2 – después de adicionada el agua no agitar la celda

NOTA 3 – cuando limpie la aguja tenga cuidado, de despejar cualquier líquido a través de la punta.

9.3.2 Llenar una jeringa de 10 µL con agua teniendo cuidado de eliminar cualquier burbuja de aire, limpie la aguja con papel para remover cualquier gota de agua residual de la aguja y con precisión determinar el peso de la jeringa más agua a 0.1 mg. Adicionar el contenido de la jeringa a la muestra de solvente en la celda la cual ha sido ajustada al valor final asegurándose que la punta de la jeringa este por debajo de la superficie de la muestra de solvente. Sellar el recipiente inmediatamente. Remover cualquier solvente de la aguja y limpiar con un papel tejido y volver a pesar la jeringa a 0.1 mg. Titular el agua con el reactivo Karl Fischer como en 9.3.1

Tabla1. Tamaño de la muestra - basado en el % de agua en el tamaño de la muestra.

Contenido de agua esperada, %	Tamaño de la muestra, g
0-0.3	5
0.3-1	2
1-2	1

9.4 calcular el agua equivalente del reactivo Karl Fischer de la siguiente manera:

$$F = W/T$$

Dónde:

$F$  = Agua equivalente del reactivo Karl Fischer, mg/mL,

$W$  = agua adicionada, mg, y

$T$  = reactivo requerido para la titulación del agua adicionada, mL.

9.5 repetir el proceso hasta que los valores de  $F$  difieran en menos de 2%. Si la variación entre las dos titulaciones es mayor al 2%, vaciar el contenido de la

titulación del recipiente. Introducir una mayor cantidad de solvente en el recipiente y repetir el procedimiento de estandarización. Si las titulaciones consecutivas difieren aun en más del 2% relativo, es probable que sea el reactivo Karl Fischer, el reactivo o ambos que se hayan desgastado.

9.6 Determinar y anotar el valor de agua equivalente promedio.

## 10. Procedimiento

10.1 adicionar la muestra de solvente fresco al recipiente de titulación y llevar el solvente a condiciones de punto final como se describe en 9.2.

10.2 añadir el crudo al recipiente de titulación inmediatamente después del paso de mezclado descrito en 8.1.2.1 usando uno de los siguientes métodos:

10.2.1 empezando con una limpieza, secar la jeringa (10 o 5 mL), enjuagar la jeringa dos veces con la muestra y descargue los residuos. Retirar la cantidad de muestra requerida y eliminar cualquier burbuja de aire. Pesar la jeringa con una precisión de 0.1 mg. Inyectar la muestra dentro del recipiente de titulación, limpiar la aguja con un papel, y volver a pesar la jeringa. Titular la muestra hasta llegar a un punto final que se mantenga por más de 30 s y anotar el volumen de titulante Karl Fischer con una precisión de 0.01 mL (ver la nota 2 y la nota 4)

NOTA 4 - El disolvente debe ser cambiado cuando el contenido de la muestra sea superior a 2 g de crudo por 15 ml de disolvente o cuando 4 mL de titulante por 15 mL de solvente han sido adicionados al recipiente de titulación.

10.2.2 para crudos viscosos, adicionar la muestra con un gotero seco y limpio y pesar el conjunto. Rápidamente transferir la cantidad requerida de muestra al recipiente de titulación con el gotero. Volver a pesar el gotero. Titular la muestra como en 10.2.1

NOTA 5 – luego de adicionada la muestra no agitar la celda.

## 11. Cálculos

11.1 Calcular el contenido de agua de la muestra así:

$$water, mass \% = \frac{CF}{W} * 10$$

Dónde:

C = reactivo Karl Fischer requerido para titular la muestra, mL,

F = agua equivalente del reactivo Karl Fischer, mg/mL,

W = muestra usada, g, y

10 = factor para convertir a porcentaje.

## 12. Precisión

12.1 La precisión de este método de ensayo según lo determinado por el examen estadístico de los resultados de las pruebas entre laboratorios es el siguiente:

12.1.1 *repetibilidad* – la diferencia entre dos resultados obtenidos sucesivamente por el mismo operador con el mismo equipo bajo condiciones de operación constantes en materiales de ensayo idéntico, a largo plazo, en la operación normal y correcta del método, excede los siguientes valores solamente en un caso de veinte. Ver tabla 2.

12.1.1.1 reactivo estándar Karl Fischer:

$$r = 0.034(x^{\frac{1}{3}})$$

12.1.1.2 reactivo piridina pura de Karl Fischer:

$$r = 0.032(x^{\frac{1}{3}})$$

Dónde:

X = media de la muestra de 0 a 2%

12.1.2 *Reproductibilidad* – la diferencia entre dos resultados simples e independientes obtenidos por diferentes operadores trabajando en diferentes laboratorios sobre materiales de ensayo idénticos, a largo plazo, excede los siguientes valores solamente en un caso de veinte. Tabla 2. Intervalos de precisión.

% en masa de agua	Reactivos estándar	Karl Fischer	Reactivos con Piridina pura	
	<i>r</i>	<i>R</i>	<i>r</i>	<i>R</i>
0.05	0.013	0.041	0.012	0.035
0.1	0.016	0.052	0.015	0.044
0.3	0.023	0.074	0.021	0.064
0.5	0.027	0.088	0.025	0.075
0.7	0.030	0.099	0.028	0.084
1.0	0.034	0.111	0.032	0.095
1.3	0.037	0.121	0.035	0.104
1.5	0.037	0.127	0.037	0.109
1.7	0.041	0.132	0.038	0.113
2.0	0.043	0.140	0.040	0.120

12.1.2.1 *reactivos estándar Karl Fischer:*

$$R = 0.111 * X^{\frac{1}{3}}$$

12.1.2.2 *reactivo piridina pura de Karl Fischer:*

$$R = 0.095 * X^{\frac{1}{3}}$$

Dónde:

X = media de la muestra de 0 a 2%

12.2 *sesgo:*

12.2.1 comparados los resultados del método de ensayo D 4006, no se encontró un sesgo significativo.

12.2.2 La interferencia de mercaptanos y azufre sigue la estequiometría teórica de 1 a 0.28, que es 1000 µg/g (ppm) de mercaptano/azufre que puede generar una respuesta equivalente a 280 µg/g (ppm) (0.03% en masa) de agua por este método. La validez de la corrección de los contenidos de agua medidos para niveles de azufre, sulfuros y mercaptanos no han sido evaluados.

## ANEXOS

### (Información obligatoria)

#### A1. EFICIENCIA DE LA HOMOGENIZACION DE MEZCLADORES DESCONOCIDOS

A1.1 la eficiencia de la homogenización de cada mezclador desconocido debe ser evaluado antes de su uso. El grado del crudo, el tamaño de la muestra, y el recipiente o portamuestra que se espera será usado con el mezclador que sería usado en la prueba. Las especificaciones de esta prueba deben ser conocidas antes de aplicar este método y cualquier cambio en el procedimiento de mezclado sería reevaluado para esta prueba. El petróleo crudo en esta prueba debe estar seca (menos de 0.1% de agua).

A1.2 pesar el portamuestra con una precisión de 0.01g. Llegar el recipiente hasta la mitad (o el nivel normalmente usado) con el crudo seco. Sumergir el mezclador en el crudo hasta quedar 5 mm por encima del fondo del recipiente y proceder a mezclar a alta velocidad por un tiempo mínimo requerido. Se sugiere que el tiempo de mezclado este entre 1 y 5 min a 5 – 7 mil rpm. Determinar inmediatamente el contenido de agua en el crudo seco. Obtener el promedio de los resultados obtenidos.

A1.3 pesar el crudo y el recipiente con una aproximación de 0.01 g. sumergir el mezclador entre el crudo como se dijo en A1.2. Conociendo el peso del crudo, adicionar suficiente agua hasta incrementar su contenido a 1% por encima del nivel base encontrado en A1.2. Desde una jeringa llena con agua previamente pesada (con aproximación de 0.1mg), inyectar el agua por debajo de la superficie del crudo cerca de la entrada al mezclador. Volver a pesar la jeringa (con una precisión de 0.1 mg) y determinar la cantidad de agua adicionada. Limpiar cualquier residuo de crudo en la aguja antes de ser pesada. Mezclar la muestra de la misma manera que se describe en A1.2. Determinar la cantidad de agua en el crudo inmediatamente después del mezclado. Tome la muestra de crudo justo por debajo del nivel de líquido.

A1.4 sin volver a mezclar el crudo, determinar el contenido de agua en el crudo a los 15 y 30 min después del mezclado inicial hecho en A1.3.

A1.5 Remezclar la muestra de la misma manera que en A1.2. Inmediatamente después del mezclado, determinar el contenido de agua dos veces.

A1.6 los contenidos de agua en el crudo determinados en A1.3, A1.4 y A1.5 menos la base determinada en A1.2. Deben coincidir dentro de un 0.05% del agua adicionada. Si no coinciden, esta prueba debe ser repetida mientras se cambia el tiempo de mezclado, la velocidad de mezclado o la altura del mezclador, en el crudo o una combinación de estos, hasta que las condiciones se cumplan.

## **A2. EQUIPO**

### **A2.1 Ensamblés de titulación**

A2.1.1 el ensamble de titulación (fig. A2.1) se incluyen a continuación:

A2.1.1.1 *Bureta* – Una bureta graduada de 10 mL con subdivisiones de 0.05 mL y equipada con una llave de tres vías. Algunas grasas de las llaves se ven afectadas por el reactivo Karl Fischer.

A2.1.1.2 *Recipiente de reactivo* – cualquier botella de vidrio de tamaño adecuado.

A2.1.1.3 *agitador* – agitador magnético.

A2.1.1.4 Matraz de titulación, un matraz de tres cuellos de aproximadamente 500 mL de capacidad.

A2.1.1.5 el ensamble del equipo es mostrado en la figura A2.1. Se deben tomar todas las precauciones posibles para prevenir la absorción de la humedad de la atmosfera. Los espacios entre la botella y el tapón deben ser sellados con un material adecuado y las demás aberturas deben ser protegidas con tubos que contienen sulfato de calcio anhidro.

### **A2.2 Circuito Eléctrico**

A2.2.1 el circuito Eléctrico (fig. A2.1) incluye lo siguiente:

A2.2.1.1 *Microamperímetro*, Un microamperímetro D-C que tenga un rango de 0 a 50  $\mu\text{A}$  y una resistencia interna de aproximadamente 1500  $\Omega$ .

A2.2.1.2 *Batería*- una celda seca de 1.5 V.

A2.2.1.3 *Electrodos* – se pueden construir electrodos adecuados de la siguiente manera (fig. A2.2). colocar una pieza de alambre de platino de aproximadamente 25 mm de longitud (1 pulg) y un diámetro de 0.3 a 0.8 mm (0.01 a 0.03 pulg) dentro de una pieza de tubo de vidrio de diámetro pequeño de aproximadamente 160 mm de longitud. Aproximadamente 7.1 mm (0.28 pulg) del alambre debe extenderse por encima del cierre del interior del tubo y aproximadamente 15.2 mm (0.60 in) extendido por fuera del sello. Doble el tubo de vidrio ligeramente de 20 a 30 mm por encima del sello, como se muestra en la figura. A2.2. Haga un pequeño círculo de

aproximadamente 6,4 mm (0,25 pulgadas) de diámetro en el extremo del alambre de platino. Coloque suficiente mercurio en el tubo de vidrio para proveer contacto entre los cables para completar el circuito. Son requeridos dos electrodos. Tenga cuidado de que no se desarrollen fugas alrededor del sello ya que harán inútil el electrodo.

A2.2.1.4 *Potenciómetro*, un potenciómetro que tenga una resistencia de 2000  $\Omega$ .

A2.2.1.5 el ensamble del circuito se muestra en la figura A2.1

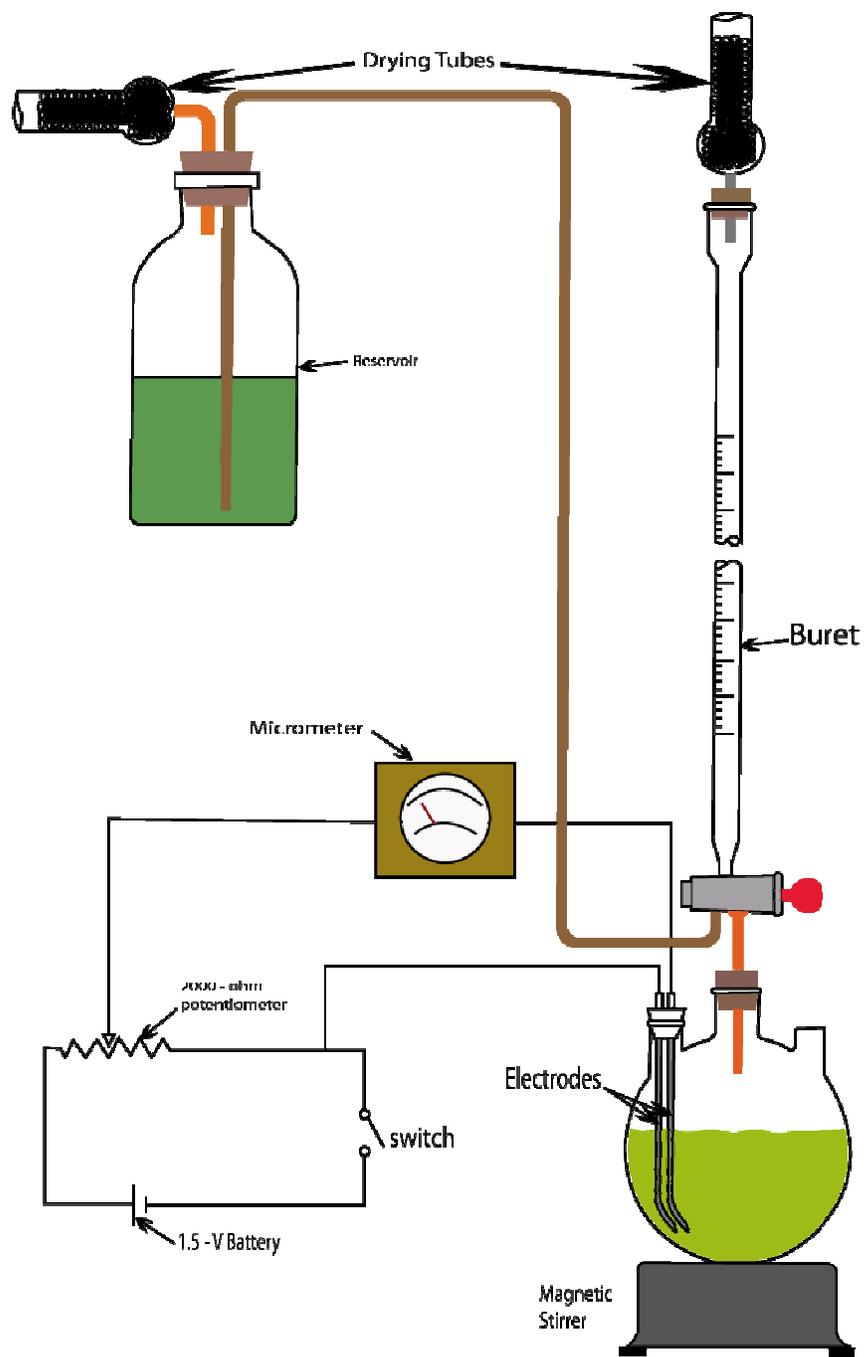


FIG. A2.1 Equipo para la Determinación de agua con el reactivo Karl Fischer

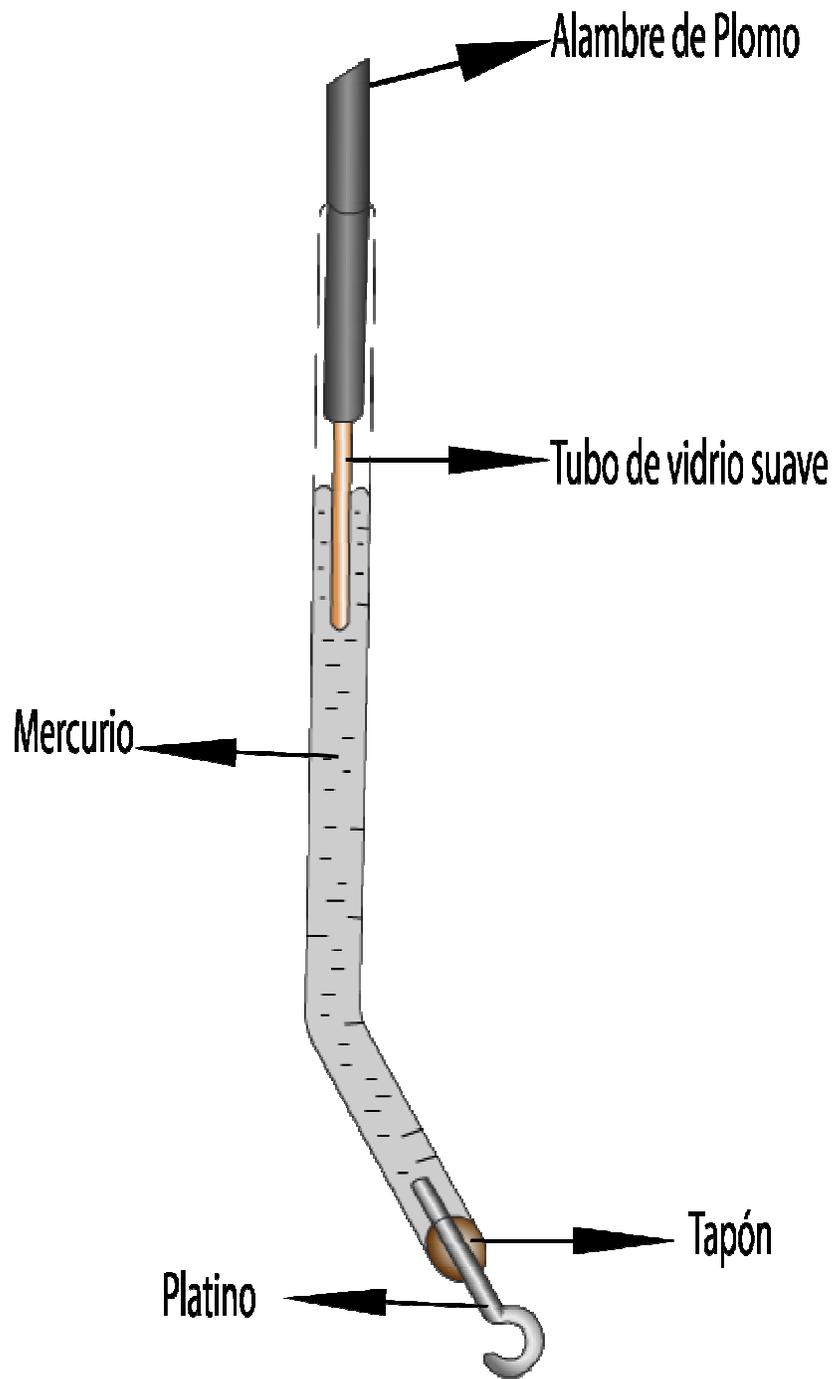


FIG. A2. 2 Electrodo

**A. 3. 2. NORMA ASTM E-203**

**NORMA ASTM E-203-96**  
**METODO DE PRUEBA ESTANDAR PARA LA DETERMINACION DE AGUA**  
**USANDO LA TITULACION VOLUMETRICA DE KARL FISCHER**

**1. Alcance**

- 1.1 este método de prueba está pensado como una guía general para la aplicación de la titulación volumétrica *Karl Fischer* para la determinación del agua libre y agua de hidratación en la mayoría de sólidos o líquidos y componentes orgánicos. Este método está diseñado para el uso con sistemas automáticos capaces de determinar el punto final de la titulación KF amperométricamente; un manual del método de titulación para determinar el punto final está incluido en el apéndice X1. Las muestras que son gaseosas a temperatura ambiente no son tenidas en cuenta en este documento (ver el apéndice X4). Este método de prueba abarca el uso del reactivo Karl Fischer piridina y piridina pura para la determinación del agua en la titulación volumétrica. La determinación del agua usando la titulación coulométrica no es discutida en este texto. Para la selección adecuada del tamaño de la muestra, la concentración de los reactivos KF y el equipo, este método es adecuado para la medición del agua sobre un amplio rango de concentración, eso es, partes por millos de agua pura.
- 1.2 Esta norma no pretende dirigir todas las inquietudes sobre seguridad, si las hay, asociadas con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reguladoras antes de su uso. Revisar la información actual del *Material Safety Data Sheets* (MSDS) para información adicional sobre la toxicidad primero procedimientos auxiliares y precauciones de seguridad para el uso de químicos en este procedimiento de prueba.

**2. Documentos referenciados**

- 2.1 En el apéndice X3 se da la lista de los métodos Karl Fischer ASTM, sus aplicaciones a varios productos químicos y los comités responsables.
- 2.2 Normas ASTM estándar:
- D 1152 especificación para el etanol (alcohol metílico)
  - D 1193 especificación para reactivos al agua
  - D 1348 métodos de prueba para la determinación de la humedad en la celulosa
  - D 1364 Método de prueba para la determinación de la humedad en solventes volátiles (método de titulación KF)
  - D 1744 método de prueba para la determinación de agua en productos líquidos del petróleo por el reactivo Karl Fischer
  - E 180 practica para la determinación de la precisión de los métodos ASTM para el análisis y prueba de productos químicos industriales
  - E 200 practica para la preparación, estandarización y almacenamiento de soluciones y reactivos estándar para análisis químicos

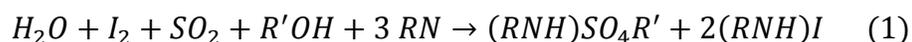
E1064 método de prueba para la determinación del agua en líquidos orgánicos por titulación coulométrica Karl Fischer

### 3. Resumen del método de prueba

3.1 la muestra, conteniendo un máximo de 100 mg de agua, es disuelta o dispersa en un líquido apropiado y titulado con reactivo KF, el cual consiste de yodo, dióxido de azufre, una base orgánica y un solvente (normalmente un alcohol, como metanol, etilenglicol o 2-metoxietanol). La titulación del punto final es determinado amperométricamente con un electrodo de platino el cual es sensible a cambios abruptos en la resistencia de la celda cuando el yodo es reducido por el dióxido de azufre en presencia de agua.

NOTA 1 – **precaución:** el reactivo KF contiene cuatro componentes tóxicos, denominados como yodo, dióxido de azufre, piridina o cualquier otra base orgánica, y metanol o glicol éter. El reactivo debe ser almacenado en un área ventilada. Se debe tener cuidado de no inhalar los vapores del reactivo o tener contacto directo con la piel.

3.2 la ecuación general de esta reacción es la siguiente:



Dónde:

RN = una base orgánica tal como la piridina, y

R'OH = alcohol

### 4. significado y uso

4.1 las técnicas de titulación que usan el reactivo KF son unas de las más usadas para la determinación de agua.

4.2 A través de la titulación volumétrica KF se puede determinar niveles bajos de agua, es aceptado generalmente que las titulaciones coulométricas KF (ver el método de prueba E 1064) son más precisas para la determinación rutinaria de bajos niveles de agua. Como regla general, si la muestra contiene concentraciones de 500 ppm o menos, la técnica coulométrica debe ser considerada.

4.3 Las aplicaciones pueden ser subdivididas en dos secciones: (1) componentes orgánicos e inorgánicos, en los cuales el agua puede ser determinada directamente, y (2) componentes en los cuales el agua no puede ser determinada directamente, pero cuyas interferencias pueden ser eliminadas por reacciones químicas o modificaciones del procedimiento. Otras discusiones de interés sobre interferencias están incluidas en la sección % y el apéndice X2.

4.4 El agua puede ser determinada directamente en presencia de los siguientes tipos de componentes:

## Organic Compounds

Acidos	Eteres
Aludos de acilo	aldehidos
Alcoholes	Halogenuros
Aldehidos, estables	Hidrocarburos (saturados e insaturados)
Amidas	Cetonas, estables
Aminas, debiles	Nitrilos
Anhidrodos	Ortoesteres
Disulfuros	Peroxidos
esteres	Sulfuros
	Tiocianatos
	Tioesteres

## Inorganic Compounds

Acidos	Oxido cuprico
Oxidos acidos	Desecantes
Oxidos de aluminio	Fulfato de hidrazina
Anhidridos	Sales de acidos organicos e inorganicos
Dioxido de bario	
Carbonato de calcio	

NOTA 2 – algunos ácidos, tales como el fórmico, acético y ácido adípico presentan leves interferencias. Para una alta precisión de los reactivos que tienen como base *piridina*, usar 30 a 50% de piridina en metanol como solvente. Cuando se utiliza reactivo de piridina pura, disponibles comercialmente como soluciones *buffer*, pueden ser adicionadas a la muestra previa a la titulación. Con ácido fórmico, sería necesario el uso de solventes con metanol puro y titulantes. **(14)**

NOTA 3 – ejemplos de aldehídos estables son los formaldehidos y azucares, entre otros. Los polímeros formaldehidos contienen agua como grupos metinol. Estos combinados con agua no son titulados. Adicionando un exceso de  $NaOCH_3$  en metanol permite liberar y titular esta combinación, luego aproximar la neutralización del exceso de base con ácido acético (ver nota 10).

NOTA 4 – son consideradas aminas débiles las que poseen una  $K_b < 2.4 \times 10^{-5}$ .

NOTA 5 – ejemplos de cetonas estables son las diisopropilcetoas, alcanfor, **benzofenona, benzil, dibenzolacetona, etc.**

NOTA 6 – el ácido sulfúrico a altas concentraciones, del 92%, se puede titular directamente; para concentraciones más altas ver la nota 14.

NOTA 7 – los componentes sujetos a reacciones de óxido-reducción interfieren en un sistema yodo-yodo.

## 5. Interferencias

5.1 un número de sustancias y clases de componentes interfieren en la determinación del agua por este método de titulación, descripciones completas las cuales se encuentran en la literatura **(1)**. Esta interferencia es asociada con reacciones de condensación u oxido-reducción.

5.2 Interferencias de muchas clases de componentes pueden ser eliminadas por reacciones químicas de con los componentes en forma inerte anterior a la titulación. Están en esta categoría:

Aldehidos y cetonas,  
activos  
Aminas, fuertes  
Amoniaco  
Sales ferricas  
Derivadas de hidrazina  
Sales hidroxilaminas  
Acido sulfurico  
Tioácidos  
Tioúrea  
Mercaptanos  
Metilato sodicof

NOTA 8 – esta interferencia seria reducida con el uso de piridina preferiblemente con metanol como solvente para el mismo o por el uso del reactivo KF y solvente preparado con etilenglicol monometil éter en lugar de metanol. Para reactivos con piridina pura, usar etilenglicol monometil éter, etilenglicol, alcohol bencílico o dimetilformamida en lugar de metanol como solvente y usar como titulante metanol puro **(14)**. La reacción cianhídrica seria usada para eliminar la interferencia **(1)**.

NOTA 9 – son consideradas aminas fuertes a aquellas cuyo valor de  $K_b > 2.4 \times 10^{-5}$ . Usar una solución de ácido salicílico-metanol (sección 7). En ciertos casos es aplicable ácido acético glacial.

NOTA 10 – además el ácido acético elimina la interferencia.

NOTA 11 – el fluoruro férrico no interfiere. La reacción con 8-hidroxiquinoleína es reportada para eliminar esta interferencia **(7)**.

NOTA 12 – con el reactivo piridina básica, añadir 1 M de  $SO_2$  en proporción 1:1 piridina-metanol o gastar reactivo KF. Con reactivos de piridina pura, los

dos métodos de reactivos serían usados y 1 mL de ácido sulfúrico es adicionado al solvente anterior a la titulación (nota 16).

NOTA 13 – adicionando olefinas a la reacción elimina la interferencia (1). La oxidación con una solución de yodo neutral elimina la interferencia de los mercaptanos (8).

NOTA 14 – el ácido sulfúrico, por encima del 92%. Adicionar a la muestra (10 g) a la piridina (35 mL), agitar para disolver el precipitado, y titular. Adición de 8 mL en proporción 1:1 de dióxido-piridina / 1 g de muestra también es satisfactoria, manteniendo una solución homogénea a lo largo de la titulación.

5.3 si no se trata de compuestos que figuran en el punto 5.2 que causan interferencias, la recuperación debe ser revisada debido a las cantidades de agua adicionadas a la matriz de la muestra.

5.4 muchos materiales reaccionan estequiometricamente con el reactivo KF. Cuando sus concentraciones son conocidas, se pueden aplicar correcciones. Una lista de tales materiales están dados en el apéndice X2.

## 6. Equipo

6.1 titulador volumétrico Karl Fischer, consiste de una celda de titulación, con dos electrodos de platino, un agitador magnético, una bureta graduada y una unidad de control. Muchas empresas de tituladores en general ofrecen accesorios opcionales que sirven a sus instrumentos para desarrollar la titulación KF.

## 7. Reactivos

7.1 pureza de los reactivos – Usar reactivos de grado químico en todas las pruebas. A no ser de que se indique lo contrario, todos los reactivos están hechos de acuerdo a las especificaciones del *Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society* donde tales especificaciones están disponibles. Se pueden usar otros grados, si se comprueba que la pureza del reactivo es lo suficientemente alta como para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.

7.2 Pureza del agua – a menos que se indique lo contrario, referirse al agua tipo II y III especificada en la norma D 1193.

7.3 Reactivos Karl Fischer – tradicionalmente, la piridina fue la base orgánica usada en los reactivos KF. Las formulaciones de piridina pura, sin embargo, están disponibles actualmente y preferidas por los fabricantes de los instrumentos KF para el uso de sus equipos. Esos reactivos son menos tóxicos, menos olorosos, y más estables que los que contiene piridina. El uso de reactivos con piridina pura es recomendada siempre que sea posible.

7.3.1 *titulante Karl Fischer con piridina pura* – comúnmente consiste de una mezcla de una base orgánica, dióxido de azufre y yodo disuelto en un solvente tal como el metanol o 2-metoxietanol. Los reactivos

con títulos de 1.00, 2.00 y 5.00 mg  $H_2O/ml$  pueden ser obtenidos comercialmente.

- 7.3.2 *Solvente Karl Fischer con piridina pura* – el metanol anhidro es el solvente más usado frecuentemente, sin embargo, otros alcoholes incluyendo glicoles y glicol éter también son usados. Algunos solventes estas disponibles en el mercado y también contienen una base orgánica y dióxido de azufre.
- 7.3.3 *Reactivo Karl Fischer con Piridina* – el reactivo KF puede ser preparado en el laboratorio o comprado. Son comúnmente usados dos tipos de reactivos. Dirigidos para su preparación y dilución si es necesario, junto con los recursos comerciales de proveer, son los siguientes:

NOTA 15 – **precaución:** seguir las precauciones estándar para la inhalación de gases tóxicos en la preparación de los reactivos (1) o (2) como se describe en 7.3.3.1 y 7.3.3.2. Hacer todas las operaciones en una cabina. Usar guantes de goma y mascarilla cuando se estén mezclando los químicos. Tener especiales precauciones al dispensar dióxido de azufre para prevenir inconvenientes de la solución dentro del cilindro de gas, el cual puede causar una explosión. Es mejor colocar una trampa entre la línea del cilindro de gas y el recipiente de absorción.

- 7.3.3.1 *reactivo Karl Fischer (solución de etilenglicol monometil éter, 1 mL = 6 mg de agua)* (2) – por cada litro de solución, disolver 133 +/- 1 g de yodo en 425 +/- 5 mL de piridina en una botella con tapón de vidrio. Añadir 425 +/- 5 mL de etilenglicol éter. Enfriar por debajo de los 4 °C en un baño frío. Adicionar 102 a 105 g de dióxido de azufre gaseoso ( $SO_2$ ) a la mezcla enfriada. Determinar la cantidad de dióxido de azufre adicionada por el cambio en el peso del cilindro del  $SO_2$  o el incremento del volumen (alrededor de 70 mL) de la mezcla de reactivo. Opcionalmente, adicionar acerca de 70 mL de  $SO_2$  líquido en pequeños incrementos. Mezclar bien y dejar reposar por lo menos 12 h antes de su uso (**precaución:** ver nota 15).
- 7.3.3.2 *Reactivo Karl Fischer (solución de metanol, 1 mL = 6 mg de agua)* – por cada litro de solución, disolver 133 +/- 1 g de yodo en 425 +/- 5 mL de piridina en una botella de vidrio con tapón seca. Adicionar 425 +/- 5 mL de metanol. Enfriar la mezcla en un baño frío por debajo de los 4°C. añadir 102 a 105 g de dióxido de azufre a la mezcla enfriada. Determinar la cantidad de  $SO_2$  añadida por el cambio en el peso del cilindro de  $SO_2$  o el incremento en el volumen de la mezcla del reactivo. Alternativamente, adicionar 7 mL de  $SO_2$  líquido en pequeños

incrementos. Mezclar bien y dejar reposar por lo menos 12 horas antes de su uso. (**precaución:** ver nota 15)

7.3.3.3 *Reactivo Karl Fischer (solución de etilenglicol monometil estabilizado, 1 mL = 6 mg de agua)*

7.3.3.4 *Reactivo Karl Fischer, Diluido* – preparar más soluciones diluidas del reactivo KF por dilución con el solvente adecuado como a continuación:

<b>Concentracion esperada</b>	<b>Litros de diluyente para adicionar/litro de 6 mg/mL de reactivo KF</b>
3	0.85
2	1.6
1	3.2
0.5	5.7

Estas soluciones diluidas no pueden ser preparadas por proporciones simples, ya que el agua adicionada con la disuelta seria acumulada. Los volúmenes a adicionar, indicados anteriormente, son calculados asumiendo los contenidos disueltos de agua 0.05%.

7.4 *metanol estándar (1 mL=1 mg de agua)* – esta solución puede ser almacenada convenientemente en una botella con un tapón de caucho para poder ser usada una jeringa hipodérmica.

7.5 *Tartrato de sodio dihidratado* – moler el material certificado (contenido de agua de 15.61 a 15.71%) hasta obtener un polvo fino (preferiblemente en la noche con un martillo de bola) y almacenar el material granulado en una botella tapada. Si existen dudas en cuanto a su contenido de agua, secar unos 2 o 3 g de la muestra en un horno a 155 +/- 5°C a peso constante (mínimo 4 h). (ver nota 18).

7.6 *Solventes:*

7.6.1 glacial.

7.6.2 Etilenglicol monometil éter, máximo contenido de agua del 0.1% (ver nota 1).

7.6.3 Metanol, máximo 0.15% de agua, de acuerdo con la especificación D 1152. (ver nota 1)

7.6.4 Piridina, máximo 0.1% de agua (ver nota 1)

7.7 *solventes, mezclados* – además de los solventes puros (7.6), las siguientes mezclas de solventes son usadas para disolver varias muestras:

7.7.1 *metanol – cloroformo (1:3)* – mezclar 1 volumen de metanol con 3 volúmenes de cloroformo. Usado para productos líquidos del petróleo.

7.7.2 *Metanol – ácido salicílico*– disolver 150 g de ácido salicílico en 1 L de metanol. Se usa para aminas.

7.7.3 *Piridina* – etilenglicol (1:4) – mezclar 1 volumen de piridina con 4 volúmenes de etilenglicol. Usado para componentes que contienen grupos carbonilos.

7.7.4 *Piridina* – *metanol* (1:4) – mezclar 1 volumen de piridina con 4 volúmenes de metanol. Usado para ácidos orgánicos.

7.8 *dióxido de azufre*, grado anhidro (ver nota 1 y nota 15)

## 8. **secado de solventes**

8.1 si es necesario preparar solventes secos en el laboratorio, pueden ser usados los siguientes tres métodos:

8.1.1 *destilación de metanol a partir de magnesio*, para reducir el contenido de humedad a un 0.005% de acuerdo con el método de prueba D 1744

8.1.2 *Destilación azeotrópica usando benceno*, para reducir la humedad a un 0.05%. adicionar 1 volumen de benceno a 19 volúmenes de piridina, etilenglicol monometil éter, o mezclas de ellos, y destilar. Deseche el primer 5% y use el residuo 95% seco.

8.1.3 *Tamices moleculares* – otros solventes como el metanos pueden ser secados a un contenido de humedad del 0.05% pasándolo a través de una columna con tamiz molecular, usando una parte de tamiz molecular por cada 10 partes de solvente.

## 9. **Detección del punto final**

9.1 en el mercado hay muchos ensambles de titulación especialmente diseñados para titulaciones volumétricas Karl Fischer. Todo lo que se requiere es oprimir el botón de “empezar titulación” o “inicio” en el instrumento justo antes o después de que la muestra ha sido adicionada a la celda de titulación. La detección del punto final es automática y la cantidad de agua en la muestra es calculada una vez que el operador ingrese el peso de la muestra en la memoria del instrumento. El método de detección de color y punto final está dado en el apéndice X1.

## 10. **Procedimiento para materiales solubles, líquidos o sólidos**

10.1 Medir 25 a 50 mL del solvente seleccionado dentro de la celda de titulación. Titular el agua que hay en el solvente con el reactivo KF de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento. El reactivo KF que es usado debe ser el titulador apropiado como para determinar la cantidad de agua anticipada en la muestra (ver 10.2)

10.2 pesar el contenedor de la muestra con el contenido de agua previo que dará una titulación rápida y precisa. Los manuales de operación del instrumento comúnmente sugieren los tamaños, sin embargo, de la tabla 1 también puede ser usado como una guía para los tamaños de las muestras de los tres tituladores más comunes. Tener en cuenta que muchas muestras pequeñas dificultan la precisión a la hora de pesar y transferir,

mientras que, para muestras más grandes puede resultar en una miscibilidad incompleta con el solvente seleccionado.

Contenido de agua	de 1 mg H <sub>2</sub> O/mL de titulante	de 2 mg H <sub>2</sub> O/mL de titulante	de 5 mg H <sub>2</sub> O/mL de titulante
100%	...	...	25 a 50 mg
10%	25 a 50 mg	25 a 100 mg	50 a 250 mg
1%	0.1 a 0.5 g	0.2 a 11 g	0.5 a 2.5 g
0.1%	1 a 5 g	2 a 10 g	5 a 20 g
100 ppm	5 a 10 g	10 a 20 g	...
25 ppm	>20 g	...	...

NOTA 16 – la técnica KF descrita aquí es referida algunas veces al método de “un componente” porque todos los reactivos están en el titulador, y el solvente es usado básicamente como un medio para disolver la muestra. También hay titulaciones volumétricas KF para “dos componentes” en la cual los tituladores contienen unos reactivos usuales, pero los solventes también contienen dióxido de azufre y una base. Hay muchas ventajas en el sistema de dos componentes puesto que las muestras fuertemente ácidas o básicas pueden reducir la capacidad buffer del sistema de un solo componente y de la reacción de la mezcla para ampliar el rango óptimo. El sistema de dos componentes provee una muestra inicial con capacidad buffer en el solvente en el cual proporcionaría un tiempo de reacción mucho más rápido. La determinación rápida del punto final también provee una medida más exacta de las concentraciones del agua. Los reactivos de dos componentes, sin embargo, son más susceptibles que las reacciones menos complejas de dióxido de azufre como en los sistemas de un componente. **(15)**

NOTA 17 – el rango de agua indicado es para macrotitulaciones. Cantidades considerablemente más pequeñas de agua pueden ser determinadas con precisión a microescala. Por ejemplo, menos de 300 µg de agua fueron tituladas en 1 mL de muestra de benceno por una técnica microamperométrica. **(4)**

10.3 *cálculos* – calcular el contenido de agua de la muestra de la siguiente manera:

$$\text{agua, \% peso} = \frac{(A - B) \times f \times 0.001 \times 100}{W} \quad (2)$$

Dónde:

A = mililitros de reactivo requerido para la titulación de la muestra,

B = mililitros de reactivo requerido para titular el solvente blanco,  
 F = agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro de reactivo KF, y  
 W = gramos de muestra

## 11. estandarización del reactivo Karl Fischer

- 11.1 estandarizar el reactivo KF diariamente o cuando sea necesario en el uso de cantidades de agua, dihidrato de sodio o agua en metanol como se muestra a continuación:

Agua equivalente F, mg/mL	Agua, mg	Tartrato de sodio dihidratado, g	Agua en metanol, estandar, mL
0.5	2.5-10	0.015-0.060	2.5-10
1	5-20	0.30-0.12	5-20
2	10-40	0.06-0.24	10-40
5	25-100	0.15-0.6	...

- 11.2 medir 25 a 50 mL de metanol o un solvente apropiado y adicionarlo a una celda de titulación limpia y seca y pretitular de acuerdo con las instrucciones del fabricante del instrumento.

- 11.3 Transferir la selección estándar al solvente pretitulado.

11.3.1 pese, con una precisión del 0.0001 g, la cantidad indicada de agua de una pipeta graduada convenientemente, jeringa hipodérmica u otro disponible, ó

11.3.2 transferir el dihidrato de sodio pesado previamente con una espátula seca, sumergiendo la espátula entre el alcohol y asegurarse de remover cualquier residuo adherido a la espátula (nota 18), o

11.3.3 usar una jeringa hipodérmica de capacidad adecuada para transferir la solución estándar de agua en metanol al frasco de titulación.

NOTA 18 – para facilitar la transferencia del titrato al recipiente se deber tener los cuellos abiertos ligeramente, si el tartrato es usado para la estandarización del reactivo KF para usarlo con muestras que contienen más de 1% de agua, existiría un sesgo el cual ha sido descrito en la referencia (13).

- 11.4 La titulación con el reactivo KF se hace de acuerdo a las instrucciones del fabricante del instrumento.

- 11.5 *Cálculos* – calcular el agua equivalente, E, del reactivo KF, en miligramos por mililitro, como se muestra a continuación:

*Agua estándar:*

$$F = 1000 \times \frac{G}{A}$$

*Agua en metanol estándar:*

$$F = D \times \frac{E}{A}$$

*Tartrato de sodio dihidratado como estándar:*

$$F = 156.6 \times \frac{C}{A}$$

Dónde:

G = gramos de agua usada,

C = gramos de tartrato de sodio dihidratado usado,

A = mililitros de reactivo requerido para la titulación del estándar,

D = mililitros de agua en metanol estándar requerido, y

E = mililitros de agua por mililitro de agua en metanol estándar.

## 12. Procedimiento para sólidos insolubles

12.1 en caso de que la muestra sea insoluble en el solvente o mezcla usada, pueden ser aplicadas una de las dos modificaciones. Puede ser valorada la totalidad de la mezcla, o después de la agitación, una gota de líquido flotante podrá ser retirada y titulada. Esta última modificación es usada particularmente en muestras alcalinas en las cuales son relativamente insolubles en el solvente usado. **(12)**

12.2 pese la muestra en una celda de titulación limpia y seca, adicionar 25 a 50 mL del solvente seleccionado (sección 7) y tapar la celda. Extraer el agua por agitación con un mezclador magnético por 15 min, o calentar si es necesario. Titular la mezcla a temperatura ambiente con el reactivo KF como se describió en 11.2 (nota 19). También titular el mismo volumen de muestra de solvente como un blanco.

NOTA 19 – si se desea, un exceso desconocido de KF puede ser adicionado a la celda, y luego se deja reposar, y después volver a titular con el reactivo estándar de agua en metanol, como se describió en el método D 1348.

12.3 *Cálculos* – calcular el contenido de agua de la muestra como se muestra a continuación:

$$water, weight\% = \frac{(A - B) \times F \times 0.001 \times 100}{W} \quad (6)$$

Dónde:

A = mililitro de reactivo requerido para titular la muestra mezclada,

B = mililitros de reactivo requerido para titular el solvente puro,

F = Agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro de reactivo KF y

W = gramos de muestra.

12.4 alternativamente, adicionar de 50 a 100 mL de solvente a la muestra en un matraz volumétrico, tapado y extraer de la misma manera como se

hizo antes. Completar hasta la marca con el solvente, mezclar, y dejar reposar hasta que se aclare. Transferir una cantidad adecuada del líquido flotante a una celda de titulación, y titularla con el reactivo KF como se describió en 11.2. también titular la misma cantidad de muestra del solvente.

12.5 *Cálculos* – calcular el contenido de agua de la muestra así:

$$water, weight\% = \frac{(A - B) \times F \times 0.001 \times 100 \times R}{W} \quad (6)$$

Dónde:

A = mililitro de reactivo requerido para titular la muestra mezclada,

B = mililitros de reactivo requerido para titular el solvente puro,

F = Agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro de reactivo KF,

W = gramos de muestra y

R = factor de alícuota.

### 13. Reporte

13.1 reportar el porcentaje de agua con una aproximación del 0.001%

### 14. precisión

14.1 la sensibilidad y la precisión depender de varios factores, por ejemplo, la concentración del reactivo KF, la técnica usada para titular, el equipo, la cantidad de agua titulada, y la naturaleza del material que se analiza.

14.2 Cuando se usan reactivos con base de piridina, la sensibilidad es menor que el 0.02 mg de agua cuando la medición es hecha usando el punto final amperométrico.

14.3 El siguiente (ver nota 20 ) es un ejemplo de la precisión alcanzada en un estudio de laboratorio para determinar el agua con reactivos con base de piridina en dos muestras de acetona que contienen 0.1% y 0.4% de agua y dos muestras de metil cetona con 0.05% y 0.17% de agua.

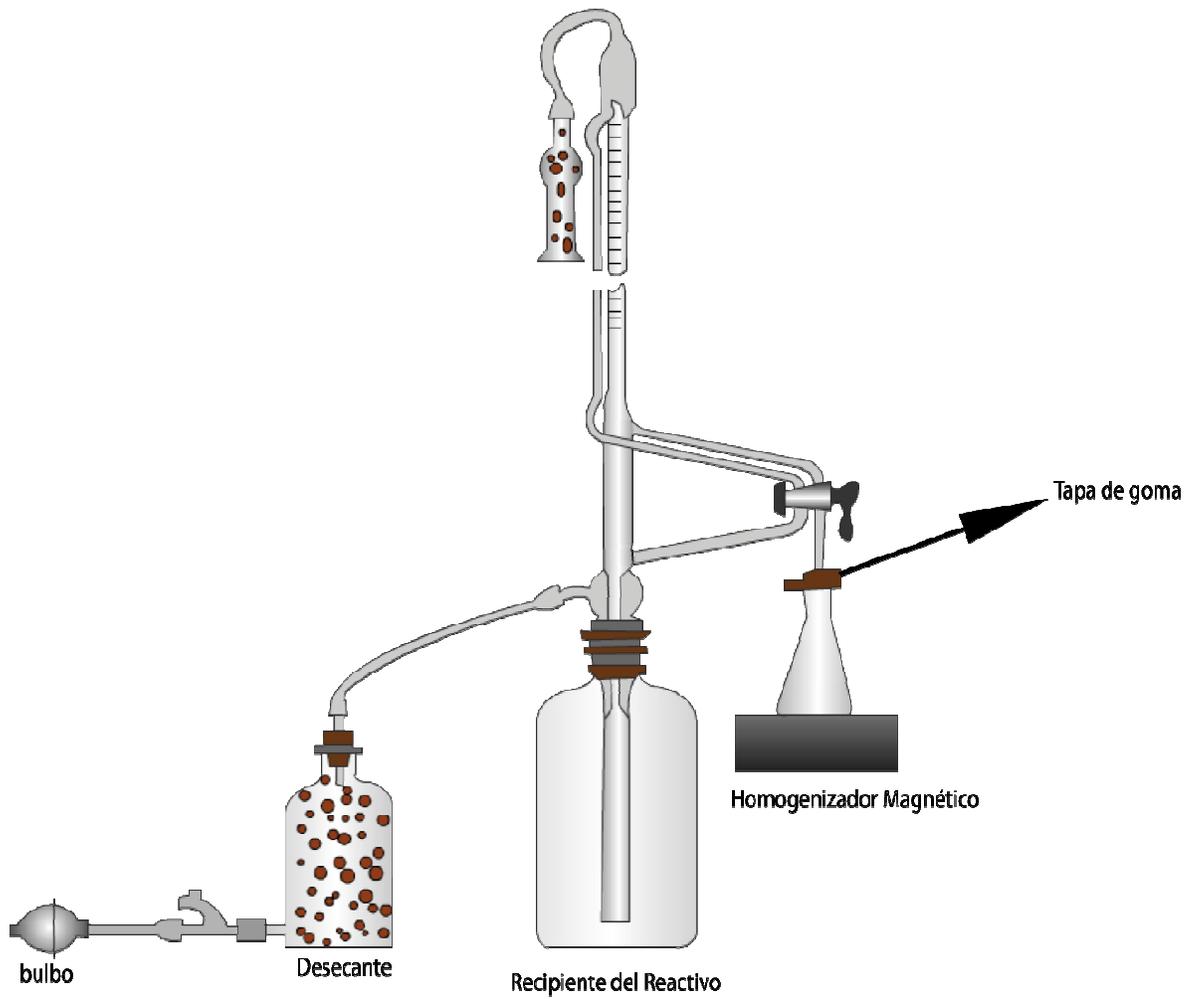


FIG. X1. 1 Ensamble del equipo de titulación Karl Fischer

### **A. 3.3. NORMA ISO 10101-1**

## **GAS NATURAL – DETERMINACION DE AGUA POR EL METODO KARL FISCHER**

**Precaución** – las normas locales de seguridad se deben tener en cuenta, cuando el equipo está localizado en áreas peligrosas. Debido a la toxicidad y el olor de la piridina, el usuario debe asegurarse de mantener una ventilación adecuada.

### **1. Ámbito de aplicación**

Esta parte de la norma ISO 10101 especifica los requerimientos generales para la determinación del agua en el gas natural usando el método Karl Fischer. Las partes ISO 10101-2 e ISO 10101-3 especifican dos métodos individuales de determinación, un procedimiento de titulación y un procedimiento coulométrico, respectivamente.

### **2. Referencias normativas**

Las siguientes normas contienen disposiciones que, a través de las referenciadas en este texto, constituyen disposiciones de esta parte de la norma ISO 10101. En el momento de la publicación, las ediciones indicadas fueron válidas. Todas las normas están sujetas a revisión, y las partes en los acuerdos basados en esta parte de la norma ISO 10101 se les animan a investigar la posibilidad de aplicar las ediciones más recientes de las normas indicadas a continuación. Los miembros de la IEC y la ISO mantienen registros de las normas internacionales vigentes.

ISO 6712:1982, *análisis de gas* – muestreo y equipo de transferencia para el suministro de gases de una unidad de análisis.

ISO 10101 – 2:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 2: procedimiento de titulación.

ISO 10101-3:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 3: procedimiento coulométrico.

### **3. Principio**

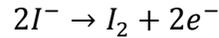
La reacción de agua presente en la muestra con el yodo y el dióxido de sulfuro en una mezcla de piridina/metanol (reactivo Karl Fischer).

#### **3.1 Principio del primer método (ISO 10101-2)**

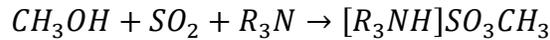
Un volumen medido de gas es pasado a través de una celda que contiene relativamente un volumen pequeño de solución absorbente. El agua en el gas es disuelto en la solución absorbente y subsecuentemente titulada con el reactivo Karl Fischer, siendo el punto final detectado voltaméricamente.

#### **3.2 principio del segundo método (ISO 10101-3)**

Un volumen medido de gas es pasado a través de una celda que contiene una solución anódica anhidra, previamente titulada. El yodo requerido para la titulación del agua disuelta es coulométricamente producido del yodo presente en la solución por la reacción.



#### 4. reacciones e interferencias



NOTA 1 el metanol puede ser reemplazado por 2-metoxietanol (etilenglicol monometil éter) y la piridina ( $R_3N$ ) puede ser reemplazada por cualquier otra base orgánica nitrogenada disponible.

Diversos componentes del gas reaccionan con el reactivo Karl Fischer y pueden dar lugar a resultados erróneos. Tales componentes son agentes oxidantes y reductores como por ejemplo el ácido sulfhídrico, mercaptanos y ciertas sustancias nitrogenadas básicas.

Si la concentración del ácido sulfhídrico y los mercaptanos presentes en algunos gases naturales es menor al 20% del contenido de agua, la interferencia debido a su presencia puede ser corregida de la siguiente manera:

$$\ell(H_2O)_\theta = \ell(H_2O) - \frac{9\ell(S \text{ as } H_2S)}{16} - \frac{9\ell(S \text{ as } RSH)}{32}$$

Dónde:

$\ell(H_2O)_\theta$  Es el contenido de agua actual, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$\ell(H_2O)$  Es el contenido de agua absorbida o medida, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$9\ell(S \text{ as } H_2S)$  Es el azufre medido como ácido sulfhídrico, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

$9\ell(S \text{ as } RSH)$  Es el azufre medido como mercaptanos en el gas, en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm);

No es aplicable este método para contenidos mayores de ácido sulfhídrico y RSH.

NOTA 2 el azufre presente como ácido sulfhídrico y mercaptanos pueden ser determinados por titulación potenciométrica (ver ISO 6362-3) o por cualquier otro método disponible.

## **5. Muestreo**

Llevar a cabo el muestreo de acuerdo a las directrices generales de muestreo dadas en la norma ISO 6712. Durante el muestreo, asegurarse de que la temperatura de la corriente de gas este por encima del punto de rocío. Si es necesario debe ser calentado el equipo de muestreo.

Todas las partes en contacto con el gas serán de acero o vidrio. Las puntas de los tubos son sujetos firmemente y las piezas conectoras deben ser hechas de fluoelastómeros.

## BIBLIOGRAFIA

1. ISO 760:1978, *Determinación de agua – método Karl Fischer (método general)*
2. ISO 6326-3:1989, *Gas natural – determinación de compuestos de azufre – parte 3: determinación de ácido sulfhídrico, azufre mercaptano y carbonilo de azufre por potenciómetro.*
3. FISCHER, K. *NeuesVerfahrenzur mass-analytischenBestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festenKörpern. AngewandteChemie* 48 (1935), 26, p. 394.
4. KAESLER, H. *DirekteBestimmung des Wassergehaltes in gases nach Karl Fischer. Gwf-gas/erdgas* 125 (1984), 3 , pp. 125-131.
5. SCHOLZ, E. *Karl Fischer Titration, MethodenzurWasserbertimmung. Springer-verslag, Berlin, Heidelberg, 1984.*

#### **A. 3.4. NORMA ISO 10101-2**

## **Gas Natural – Determinación de agua por el método Karl Fischer**

### **Parte 2:**

#### Procedimiento de titulación

### **1. Ámbito de aplicación**

Esta parte de la norma ISO 10101 especifica un procedimiento volumétrico para la determinación del contenido de agua en un gas natural. Los volúmenes son expresados en metros cúbicos a una temperatura de 273,15 K (0°C) y una presión de 101.325 kPa (1 atm). Aplica para concentraciones de agua de entre 5 mg/m<sup>3</sup> y 5000 mg/m<sup>3</sup>.

### **2. Referencias normativas**

Las siguientes normas contienen disposiciones que, a través de las referenciadas en este texto, constituyen disposiciones de esta parte de la norma ISO 10101. En el momento de la publicación, las ediciones indicadas fueron válidas. Todas las normas están sujetas a revisión, y las partes en los acuerdos basados en esta parte de la norma ISO 10101 se les animan a investigar la posibilidad de aplicar las ediciones más recientes de las normas indicadas a continuación. Los miembros de la IEC y la ISO mantienen registros de las normas internacionales vigentes.

ISO 6712:1982, *análisis de gas* – muestreo y equipo de transferencia para el suministro de gases de una unidad de análisis.

ISO 10101 – 2:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 2: procedimiento de titulación.

ISO 10101-3:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 3: procedimiento coulométrico.

### **3. Principio**

Un volumen medido de gas es pasado a través de una celda que contiene un volumen relativamente pequeño de solución absorbente. El agua en el gas es extraída por la solución absorbente y, seguidamente es titulada con el reactivo Karl Fischer. El diseño de la celda y de la solución absorbente son elegidas de tal manera que garanticen una recolección eficiente del agua a altas ratas de flujo necesarias.

El principio y las reacciones químicas del método Karl Fischer están dadas en la norma ISO 10101-1:1993, cláusulas 3 y 4; las interferencias están descritas también en las cláusulas 4 de la norma ISO 10101-1.

En la cláusula 4 de la norma ISO 10101-1:1993 se describe las sustancias que interfieren las cuales pueden estar presentes en el gas natural y también se describen las correcciones para la interferencia por el ácido sulfhídrico y los mercaptanos.

#### 4. Reactivos

**4.1 Reactivo Karl Fischer**, del cual el agua equivalente es aproximadamente 5 mg/ml.

**NOTA 1** para más aplicaciones, los reactivos Karl Fischer están disponibles comercialmente con una cantidad de agua equivalente de 5 mg/ml. El reactivo puede ser adquirido como dos soluciones las cuales son mezcladas antes de su uso.

Si se requiere, preparar el reactivo de la siguiente manera.

##### 4.1.1 componentes

**4.1.1.1 Metanol**, con un contenido de agua menor al 0.01% (m/m). usar metanol seco disponible comercialmente o metanol secado en el laboratorio por uno de los siguientes procedimientos.

- a) Colocar dos litros de metanol en un matraz de doble cuello de 3 litros y adicionar 10 g de virutas de magnesio. Adicionar un cristal de yodo, conectar el matraz a un condensador de reflujo y dejar toda la noche. Al siguiente día, agregar otros 5 g de viruta de magnesio y refluir por 1 h. conectar la punta del condensador del reflujo a una cabeza del alambique, un condensador de doble superficie y un matraz recolector. Desconectar el flujo de agua a través del condensador originalmente usado para el reflujo. Descartar los primeros 150 ml de condensado. Destilar el resto en frascos secos de 1 litro.
- b) Secar el metanol en un tamiz molecular recientemente activado.

**4.1.1.2 2-metoxietanol**, con un contenido de agua menor al 0.01 % (m/m)

**NOTA 2** este puede ser usado como alternativa al metanol (4.1.1.1), con una presión de vapor más baja y por lo tanto menos pérdidas debido a la evaporación durante el muestreo del gas.

**4.1.1.3 piridina**, anhidro.

**4.1.1.4 Dióxido de azufre**, licuado y seco.

**4.1.1.5 yodo**

#### 4.1.2 preparación

Mezclar 300 ml de metanol seco (4.1.1.1) o 2-metoxietanol (4.1.1.2) y 110 ml de piridina anhidro (4.1.1.3) en un frasco cónico de 750 ml. Pasar lentamente el dióxido de azufre líquido (4.1.1.4) en esta solución, mezclar cuidadosamente hasta lograr un incremento en el peso de 43 g. enfriar la solución en una mezcla helada. Cuando se enfríe, adicionar suficiente yodo (4.1.1.5) para dar un color café claro permanente. Luego añadir 63 g de yodo y mezclar hasta disolver. Completar hasta 500 ml con metanol seco o 2-metoxietanol. Dejar reposar el matraz cónico tapado por 24 h antes de su uso.

#### NOTAS

- 3 si se requiere, el reactivo puede ser diluido con piridina.
- 4 para la determinación de cantidades muy pequeñas de agua, es preferible  
Usar reactivo preparado recientemente.
- 5 los reactivos comerciales, cuando envejecen, pueden dar una respuesta  
Lenta cerca del punto final.

4.2 solución absorbente, preparar de la siguiente manera.

#### 4.2.1 componentes

- 4.2.1.1 etilenglicol, con un contenido de agua menor al 0.1% (m/m).
- 4.2.1.2 dióxido de azufre, licuado y seco.
- 4.2.1.3 Piridina, anhidro.
- 4.2.1.4 Reactivo Karl Fischer, (ver 4.1).

#### 4.2.2 preparación

Lentamente adicionar 20 g de dióxido de azufre (4.2.1.2) a 180 ml de piridina anhidro (4.2.1.3), muestras se mezclan cuidadosamente (solución A).

para preparar la solución absorbente, adicionar 55 ml de etilenglicol seco (4.2.1.1), 55 ml del reactivo Karl Fischer (4.2.1.4) y 73 ml de solución A un matraz de fondo redondo. Hervir bajo reflujo por 10 min con un tubo de secado en el condensador, y luego enfriar.

### 5. Equipo

5.1 equipo Karl Fischer, descrito en el anexo A.

5.2 medidor de gas húmedo, con precisión de +/- 1% del volumen pasado.

5.3 Tubo graduado, o botella Durand, lleno con cloruro de calcio anhidro (u otro agente secador).

NOTA 6 esto es usado para prevenir la difusión nuevamente del vapor de agua desde el medidor de gas a la celda de titulación.

**5.4 celda de titulación**, como se muestra en la figura A.1.

**5.5 jeringa de vidrio**, de 20 ml.

NOTA 7 la solución absorbente es más fácilmente adicionada y removida de la celda por cantidades de 20 ml en una jeringa graduada con un 6% en un montaje Luer y agujas hipodérmicas de longitudes adecuadas y con diámetros de 1 mm a 2 mm.

**5.6 jeringa**, con una aguja fija, de 10  $\mu$ L, para la estandarización del reactivo Karl Fischer.

## **6. Estandarización del reactivo Karl Fischer**

Estandarizar el reactivo Karl Fischer diariamente o antes de su uso, según convenga.

**6.1** usando una jeringa seca, introducir suficiente solución absorbente (4.2) hasta cubrir los electrodos en el equipo (5.1). encienda el equipo e inicie la homogenización. Adicionar el reactivo Karl Fischer (4.1) hasta que la aguja tome una posición cercana a cero. Cuando este punto es alcanzado, deje de adicionar, ya que si se añaden grandes cantidades del reactivo el electrómetro solamente se moverá alrededor de 0.02 V. Para lograr una máxima sensibilidad en el primer punto estable, ajustar el control cero hasta que la aguja del electrómetro este en cero. Agitar la celda varias veces hasta que todas las superficies internas se humedezcan. Una vez más, ajustar a la posición de cero adicionando más reactivo. Repetir el procedimiento hasta que la aguja permanezca estable en la posición de cero por lo menos 30 s.

NOTA 8 la aguja indicadora permanecerá en cero por lo menos 30 s cuando la titulación alcanza el punto final.

**6.2** usando una jeringa de 10  $\mu$ L (5.6), adicionar exactamente 10  $\mu$ L de agua destilada al contenido de la celda (5.4) con la punta de la aguja de la jeringa por debajo de la superficie de la solución absorbente titular hasta la posición de cero y tomar nota del volumen de reactivo usado. Una vez más, agitar la celda varias veces y si cambia la aguja del electrómetro, titular nuevamente a cero. Ignorar este volumen adicionar de reactivo Karl Fischer; esta representa el agua que pudo haber ingresado a la celda como vapor mientras fueron adicionador los 10  $\mu$ L de agua.

**6.3** añadir 10  $\mu$ L adicionales de agua a la celda, y titular nuevamente a la posición de cero. Tomar un promedio de las dos titulaciones. Si la variación es mayor al 2%, descartar el contenido de la celda. Introducir más solución

absorbente a la celda y repetir el procedimiento de estandarización. Si la valoración de otras dos porciones de 10 µL de agua destilada aun varia por más del 2%, es probable que el reactivo Karl Fischer envejeció y necesita ser reemplazado con un reactivo fresco.

Verificar la cantidad adicionada de la jeringa de 10 µL por su peso, usando una balanza con precisión de +/- 0.1mg. Asegurarse de que las pesadas estén dentro del 1%.

- 6.4** calcular el agua equivalente T, expresado en miligramos de agua por litro, del reactivo Karl Fischer usando la ecuación

$$T = \frac{m}{V}$$

Donde

m es la masa, en miligramos, de agua adicionada;

V es el volumen, en mililitros, del reactivo Karl Fischer requerido para la titulación del agua adicionada.

## **7. Muestreo**

Ver norma ISO 10101-1:1993, clausula 5.

## **8. Procedimiento**

NOTAS

9 El equipo puede ser usado en el laboratorio, o fuera de él en una planta de procesamiento, con las precauciones adecuadas. Las diferencias entre esos enfoques son descritos en el numeral 8.3. Debido a la dificultad del muestreo en las corrientes de gas sin alterar su contenido de agua, el equipo es más probable que se utilice con más frecuencia fuera del laboratorio.

10 si es hecho dentro o fuera del laboratorio, la primera determinación es probable que sea errónea, debido a las incertidumbres asociadas con las conexiones entre la muestra de flujo y las líneas de muestreo purgadas. Por esta razón, repetir las determinaciones es necesario en una corriente de flujo continuamente a 1L/min.

**8.1** remover el contenido de la celda (5.4) y adicionar 20 ml de solución absorbente (4.2) a la celda de titulación usando una jeringa seca (5.5). si es necesario, adicionar suficiente agua hasta que el medidor muestre un exceso de agua y titular nuevamente a cero con el reactivo Karl Fischer (4.1).

**8.2** cerrar la línea de entrada de gas con un tapón de vidrio de 7/16, y la salida con uno de 5/13. Agitar la celda varias veces hasta que todas las superficies internas sean humedecidas y ajustar otra vez a la posición de cero adicionando más reactivo. Repetir este procedimiento hasta que la aguja permanezca estable en la posición cero.

**8.3** Las subclausulas 8.3.1 y 8.3.2 se refieren a l uso del equipo en el laboratorio, o en la planta, respectivamente.

**8.3.1** apague el mezclador y proceder a 8.4. si la muestra es tomada de una línea la cual es purgada continuamente, el tiempo de purga puede ser reducido como se indica en 8.4.

**8.3.2** en el laboratorio, desconectar el equipo de la red eléctrica, cambiar su funcionamiento a batería y verificar que las baterías son suficientes. Apague el mezclador y cerciórese de que el interruptor este en "READ". El equipo está ahora listo para funcionar en la planta.

**PELIGRO** – el equipo no es a prueba de fuego ni intrínsecamente seguro. Se deben tener en cuenta las normas locales de seguridad a la hora de utilizar el equipo en zonas peligrosas. Como precaución mínima, se debe hacer una prueba para gases inflamables en el área en el cual será usado el equipo.

**8.4** abrir la válvula de muestreo y purgar la línea de 5 mm a aproximadamente 10 L/min. Conectar el medidor de gas húmedo (5.2) al punto de muestreo y ajustar el flujo hasta una rata de flujo requerida (1 L/min para corrientes que contienen menos de 50 mg de agua por metro cubico). Purgar durante 30 min.

**8.5** desconectar el medidor de gas húmedo y conectar el tubo de entrada de gas de la celda al punto de muestra, usando una unión metálica (con anillos de policloropreno) que es capaz de conectar vidrio a vidrio o metal a vidrio.

NOTA 11 en ningún caso debe ser usadas conexiones de PVC o similares para conectar el punto de muestra a la celda. Este tipo de tubo permitirá la difusión del agua a la muestra.

**8.6** conectar la guarda de la salida del tubo de cloruro de calcio (5.3) al medidor de gas húmedo y la entrada a la salida de la celda.

NOTA 12 para la conexión puede ser usados tubos flexibles.

**8.7** conectar la celda a la corriente de gas mediante la inserción del tubo de entrada de gas a través de una junta cónica de 7/16 y permitir que el gas

pase a través de la celda por 5 min, adicionar el reactivo si es necesario para mantener el medidor en la posición de cero.

**8.8** anotar la lectura del medidor de gas húmedo en el momento conveniente cuando el voltímetro se encuentre en cero. Anotar la lectura de la bureta (con una precisión de 0.002 ml) asociada con el volumen de gas. Esta primera titulación puede ser ignorada, el resultado sería muy probablemente erróneo.

**8.9** Sin interrupción del flujo, pasar y adicionar un volumen de muestra (10 litros en caso de gases que contienen menos de 50 mg de agua por metro cubico), a través de la celda, una vez más adicionar reactivo para mantener el voltímetro cerca de la posición cero durante toda la titulación. Grabar la lectura del medidor de gas húmedo en el momento cuando el voltímetro este en cero, y la correspondiente lectura de la bureta (con una precisión de 0.002 ml). Grabar la temperatura y presión del gas en el medidor de gas húmedo.

**8.10** Repetir el procedimiento descrito en 8.9 como es necesario muchas veces para obtener una lectura constante (un mínimo de cuatro titulaciones).

## 9. Expresión de resultados

### 9.1 método de calculo

calcular el contenido de agua  $\ell(H_2O)$ , expresado en en miligramos por metro cubico a 273.15 K (0 °C) y 101.325 kPa (1 atm), del gas usando la siguiente ecuación:

$$\ell(H_2O) = \frac{VT \times 1000(273.15 + \theta_A) \times 101.325}{V_A(P_A - P_w) \times 273.15}$$

Dónde:

V es el volumen, en mililitros, de reactivo requerido;

T es el agua equivalente, en miligramos de agua por mililitro, de reactivo Karl Fischer,  
Calculado en 6.4;

$\theta_A$  es la temperatura, en grados centígrados del gas en el medidos de gas húmedos;

$V_A$  es el volumen, en litros, de gas que pasa a través de la celda;

$P_A$  es la presión absoluta, en kilopascales, del gas en el medidor de gas húmedo;

$P_w$  es la presión de vapor, en kilopascales, del agua a temperatura  $\theta_A$ .

Si es necesario, el contenido de agua observada puede ser erróneo debido a la composición de azufre en el gas descrito en la norma ISO 10101-1:1993, cláusula 4.

### **9.2 precisión**

la precisión de este método aún no ha sido establecida por correlaciones de laboratorio.

### **10. reporte de la prueba**

el reporte de la prueba deberá contener por lo menos la siguiente información:

- a) una referencia a esta parte de la norma ISO 10101;
- b) la fecha y hora del muestreo o medición;
- c) el lugar del muestreo o medición;
- d) si el análisis fue desarrollado en el sitio o si la muestra fue llevada al laboratorio;
- e) la temperatura y la presión del gas en el momento del muestreo o análisis;
- f) la concentración y corrección de las sustancias del gas que interfieren en la prueba.
- g) Ninguna desviación del procedimiento especificado.

## **ANEXO A**

(normativo)

### **EQUIPO KARL FISCHER**

El equipo es mostrado en la figura A.1 y A.2 y consiste esencialmente de lo siguiente:

#### **A.1 Bureta**

La bureta es tipo pistón con capacidad de 5 ml con dos vías principales PTFE, el cual es sujeto a la base del equipo. La escala de la bureta esta subdividida cada 0.005 ml. Es posible estimar la lectura de la bureta con una aproximación de 0.002 ml. Una bureta automática adecuada, con un desempeño menos a esta puede ser usada.

#### **A.2 recipiente**

Es una botella Durand modificada de 250 ml protegida por un tubo de secado como se muestra en la figura A.2. la conexión entre el recipiente y la bureta es una junta sellada con un tubo de neopreno.

#### **A.3 celda de titulación**

Esta celda está fijada con dos juntas cónicas de vidrio de 7/16 para la entrada de gas y el tubo de entrega, una junta cónica de vidrio de 5/13 para la salida de gas y

un conector roscado para el electrodo. Si se requiere, puede ser hecha una conexión más, a un costado de la celda, para un tabique.

Los conectores de vidrio no son lubricados (el sello es hecho por el reactivo cuando la celda es agitada para humedecer las paredes internas). El tubo de entrada de gas tiene un diámetro interno de 2.5 mm y se extiende por 5 mm de la base de la celda. El plomo flexible de la bureta es señalado a un jet fino, de 0.2 mm de diámetro interno, para prevenir la difusión del reactivo dentro de la celda.

NOTA 13 es necesaria una bureta principal de polietileno flexible de manera que la celda pueda ser agitada sin dañar ninguna conexión. Durante la duración normal de uso, la difusión de la humedad a través del tubo es despreciable. Si el reactivo es dejado en el tubo por algún tiempo, se debe lavar minuciosamente antes de su uso.

#### **A.4 base**

La base del equipo contiene un circuito electrónico el cual es mostrado en la figura A.3 y un mezclador magnético.

#### **NOTAS**

14 las funciones electrónicas son las siguientes.

Cuando un exceso de agua está presente, los electrodos son polarizados y la impedancia a través de ellos se convierten en el mismo orden de una resistencia de  $1\text{M}\Omega$ . Por lo tanto el voltímetro indica alrededor de 0.5 V. cuando un exceso de reactivo Karl Fischer está presente, los electrodos son despolarizados y la impedancia a través de ellos se convierte a una muy pequeña comparada a una resistencia de  $1\text{M}\Omega$ . El voltímetro ahora indica 0 V. este circuito proporciona una indicación mucho más nítida del punto final que los circuitos actuales de medida.

15 la experiencia ha mostrado que es necesaria el uso de una barra de agitación magnética de 20 mm a 25 mm de longitud, para asegurar una mezcla adecuada del contenido de la celda.

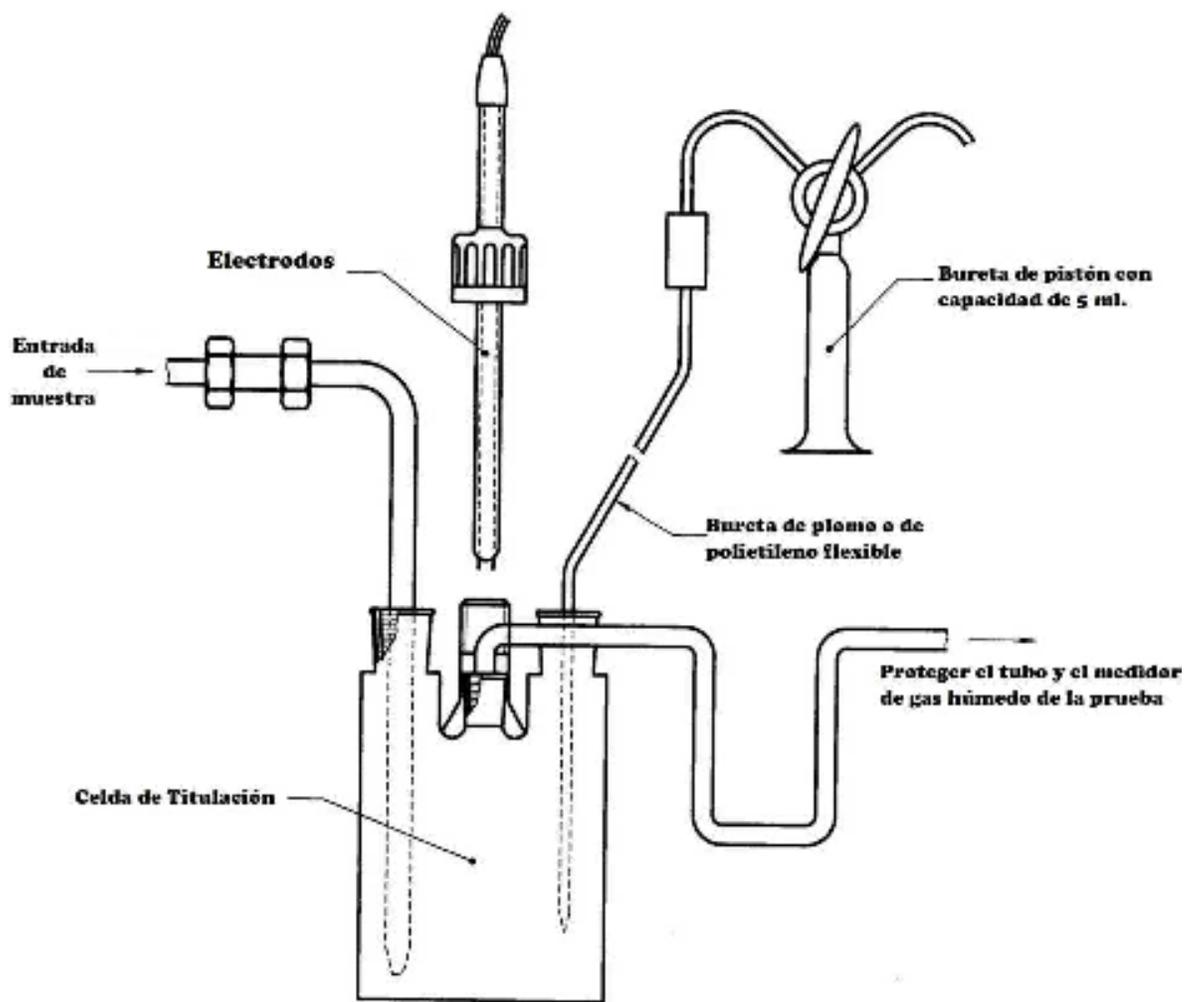


Figura A.1 Detalle de la Celda de Titulación

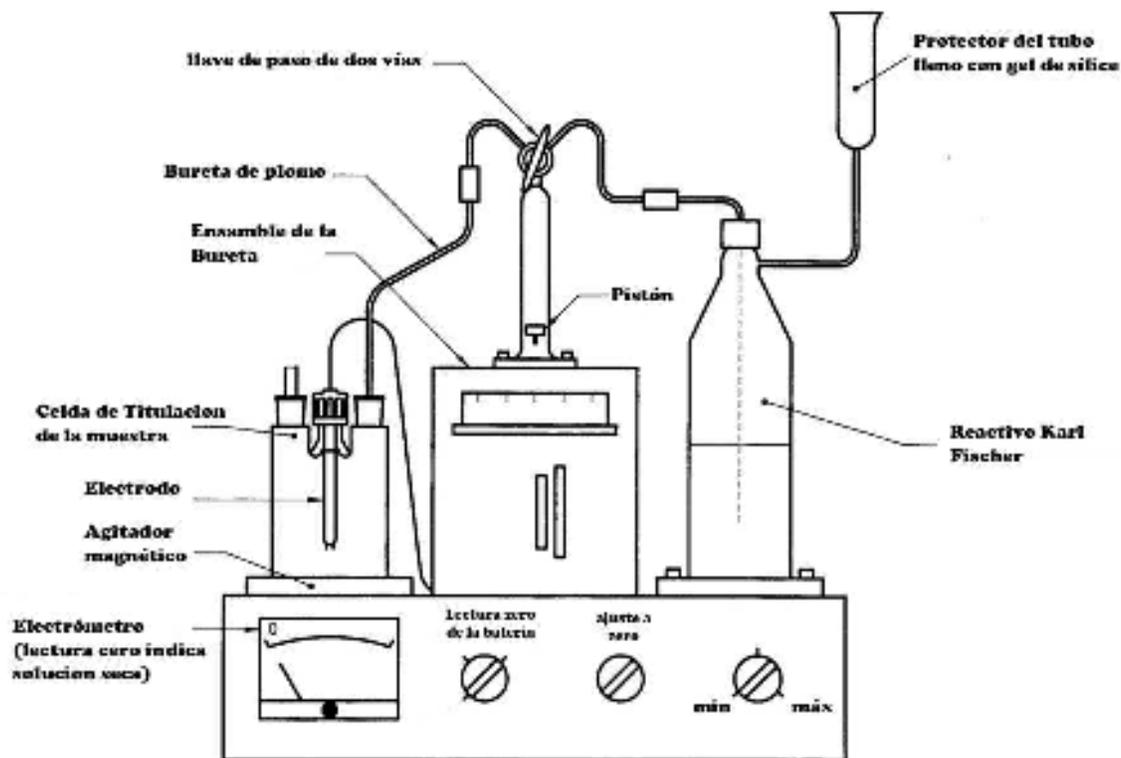


Figura A.2 Equipo de Titulación – ensamble típico

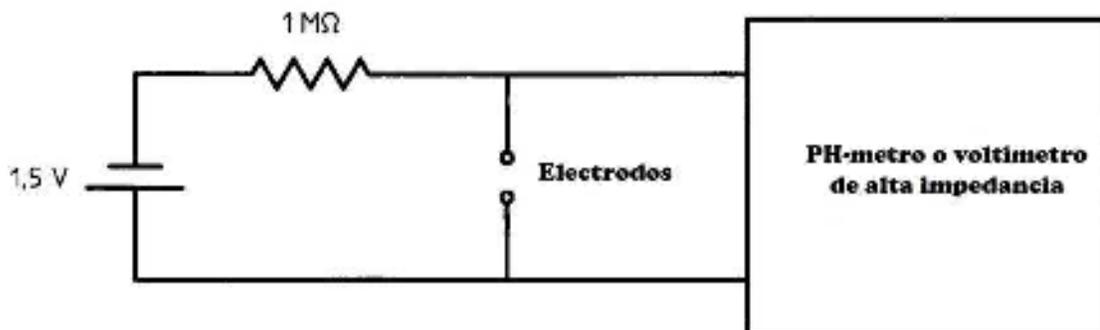


Figura A.3 Diagrama Esquemático del circuito

### **A. 3.5. NORMA ISO 10101-3**

# **GAS NATURAL – DETERMINACION DE LA HUMEDAD POR EL METODO KARL FISCHER**

## **PARTE 3:**

Procedimiento Coulometrico

### **1. Prefacio**

ISO (Organización Internacional de Estandarización) es una federación a nivel mundial de organismos nacionales de estandarización (miembros ISO). El trabajo de preparación de las normas estándares internacionales es normalmente llevada a cabo a través de los comités técnicos ISO. Cada miembro interesado en un tema para el cual ha sido establecido un comité técnico tiene el derecho de ser representado en ese comité. Las organizaciones internacionales, gubernamentales y no gubernamentales, en asociación con la ISO, también forman parte de este trabajo. ISO colabora estrechamente con la comisión electrotécnica internacional (IEC) sobre todos los aspectos de la estandarización electrotécnica.

Los proyectos de normas internacionales adoptados por los comités técnicos son circulados a los miembros para ser sujetos a votación. Para la publicación como una norma internacional requiere la aprobación de por lo menos un 75% de los miembros elegidos para votar.

La norma internacionales ISO 10101-3 fue preparada por el comité técnico ISO/TC 193, Gas Natural, Subcomité SC 1, Análisis del gas natural.

- Parte 1: Introducción
- Parte 2: Procedimiento de titulación
- Parte 3: procedimiento coulométrico

### **2. Referencias normativas**

Las siguientes normas contienen disposiciones que, a través de las referenciadas en este texto, constituyen disposiciones de esta parte de la norma ISO 10101. En el momento de la publicación, las ediciones indicadas fueron válidas. Todas las normas están sujetas a revisión, y las partes en los acuerdos basados en esta parte de la norma ISO 10101 se les animan a investigar la posibilidad de aplicar las ediciones más recientes de las normas indicadas a continuación. Los miembros de la IEC y la ISO mantienen registros de las normas internacionales vigentes.

ISO 6712:1982, *análisis de gas* – muestreo y equipo de transferencia para el suministro de gases de una unidad de análisis.

ISO 10101 – 2:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 2: procedimiento de titulación.

ISO 10101-3:1993, *gas natural* – determinación de agua por el método Karl Fischer – parte 3: procedimiento coulométrico.

### 3. Principio

Un volumen medido de gas es pasado a través de una celda de titulación, donde el agua es absorbida por una solución anódica. El yodo requerido para la determinación del agua por el reactivo Karl Fischer es generado coulométricamente del yodo. La cantidad de electricidad es directamente proporcional a la masa del yodo generado y por lo tanto es determinada la masa del agua.

El principio y las reacciones químicas del método Karl Fischer están dados en la norma ISO 10101-1:1993, cláusulas 3 y 4; las interferencias son descritas también en la cláusula 4 de la misma norma.

### 4. Reactivos

#### 4.1 Reactivos formulados especialmente para la determinación coulométrica.

NOTA 1 una composición típica de la solución anódica es la siguiente: 34% (m/m) triclorometano, 3% (m/m) tetraclorometano, 22% (m/m) metanol, el resto de dióxido de azufre y piridina.

Pueden ser usados otros reactivos, para el método Karl Fischer por determinación coulométrica, si han mostrado ser satisfactorios.

**4.2 Solución referencia**, e.g. una mezcla de agua y metanol, con un contenido de agua de 5 mg/L +/- 4% o 10 mg/L +/- 4%. Guardar esta solución en un frasco sellado con un **corcho**.

**4.3 Pentóxido de fósforo**, con indicador.

### 5. Equipo

El diagrama de la celda de titulación es mostrado en la figura 1 y el diagrama completo del equipo es mostrado en la figura 2. Las figuras 3 y 4 ilustran la

entrada de gas con una válvula de 3 vías y el tubo de secado en la línea de salida de gas, respectivamente.

Todas las partes las cuales entran en contacto con el gas deben ser de vidrio y acero inoxidable. Deben ser conexiones flexibles de policloropreno o fluoelastomeros. El rotor de la tapa de entrada del gas debe ser de politetrafluoretilino.

## **6. Muestreo**

Ver ISO 10101-1:1993, Clausula 5.

## **7. Procedimiento**

### **7.1 Instalación**

Seguir las instrucciones del fabricante para la adición del reactivo a la celda, para el encendido y para la determinación de cualquier agua inicial.

### **7.2 Prueba de determinación**

Lavar una jeringa de 10  $\mu$ L dos veces con la solución referencia (4.2) e introducir una cantidad medida (alrededor de 10  $\mu$ L) entre la celda anódica con la punta de la jeringa por debajo de la superficie del líquido. Encender el mezclador y empezar la determinación.

Los resultados, expresados en microgramos, deben de estar de acuerdo con la masa del agua introducida con la solución referencia dentro de la repetibilidad esperada. Si la aproximación no es suficientemente buena, buscar un defecto técnico en el aparato y resolverlo antes de su uso.

### **7.3 Medida**

Encender el agitador magnético. Purgar la línea de muestreo a la atmosfera a través de la válvula de 3 vías. Ajustar dicha válvula para dirigir los gases al recipiente de titulación y ajustar el flujo de gas entre 30 L/h y 40 L/h. Medir el flujo a la salida de la celda con un medidor de gas húmedo. El volumen de gas que será usado depende de la concentración de agua anticipada. Cuando este volumen ha pasado a través de la celda, retornar la válvula de 3 vías a la posición anterior.

NOTA 2 la rata de flujo optima depende de la geometría del equipo. Se debe realizar una comprobación de toda el agua que es absorbida pasando el mismo volumen de gas a diferentes ratas de flujo y que los resultados obtenidos son iguales.

Para bajas concentraciones, es preferible retrasar la determinación hasta que es pasado el volumen requerido de gas. El retraso del procedimiento solamente puede ser aplicado si está disponible como una función programable en el coulometro, el cual continúa para compensar el fondo con el tiempo ingresado a la memoria. Si este procedimiento es usado, el operador debe estar convencido de que la compensación automática está siendo aplicada correctamente. El desvío debe ser constante durante toda la determinación.

#### **7.4 Determinación en blanco**

En el caso de que las concentraciones de agua (menores a 100 mg/m<sup>3</sup>), realizar una determinación en blanco para corregir las pérdidas de yodo por evaporación durante el paso de la muestra de gas. Con este fin, instalar un absorbedor llenado con pentóxido de fósforo (4.3) lo más cerca posible de la entrada de la celda de titulación. Hacer pasar una cantidad de gas seco, bajo las mismas condiciones aplicadas para la muestra actual (flujo, tiempo, presión y temperatura). Repetir las determinaciones en blanco hasta que se logre un nivel constante.

NOTA 3 la concentración del vapor de agua en el equilibrio con pentóxido de fósforo en cantidades de 0.2 mg/m<sup>3</sup>. Bajo condiciones ambiente, las pérdidas de yodo por evaporación serán equivalentes a las concentraciones de agua de 1 mg/m<sup>3</sup> a 4 mg/m<sup>3</sup>.

Los contenidos de absorbedor serán reemplazados cuando la zona coloreada ocupa más del 50% de la longitud del absorbedor.

### **8. Expresión de resultados**

#### **8.1 Método de cálculo**

Calcular el contenido de agua  $\rho(H_2O)$ , expresada en miligramos por metro cúbico de gas a 273.15 K (0°C) y 101.325 kPa (1 atm), usando la siguiente ecuación

$$\rho(H_2O) = \frac{(m_1 - m_0)(273.15 + \theta_A) \times 101.325}{V_A(P_A - P_W) \times 273.15}$$

Dónde:

$m_0$  = Es la masa, en microgramos, de agua obtenida durante la determinación en blanco;

$m_1$  = Es la masa, en microgramos, de agua obtenida durante la determinación de la muestra;

$\theta_A$  = Es la temperatura, en grados centígrados, del gas en el medidor de gas de la prueba;

$V_A$  = Es el volumen, en litros, de gas que es pasado a través de la celda;

$P_A$  = Es la presión absoluta, en kilo pascales, del gas en el medidor de gas de la prueba

$P_W$  = Es la presión de vapor, en kilo pascales, del agua a temperatura  $\theta_A$ .

Si es necesario, el contenido de agua puede ser corregido por interferencias debido a los componentes de azufres como se describió en la norma ISO 10101-1:1993, clausula 4. Expresar el contenido de agua como  $\rho(H_2O)$ , en miligramos por metro cubico, cambiando el número de cifras significativas de acuerdo al valor de la repetibilidad.

## **8.2 Precisión**

### **8.2.1 Repetibilidad, r**

Si un operador determina dos resultados diferentes bajo condiciones repetibles, ambos resultados serían considerados como aceptables y de conformidad con esta parte de la norma ISO 10101, siempre que no difieran por más que el valor numérico de  $r$  mostrado gráficamente en la figura 5, determinada de acuerdo a la norma ISO 5725.

### **8.2.2 Reproducibilidad, R**

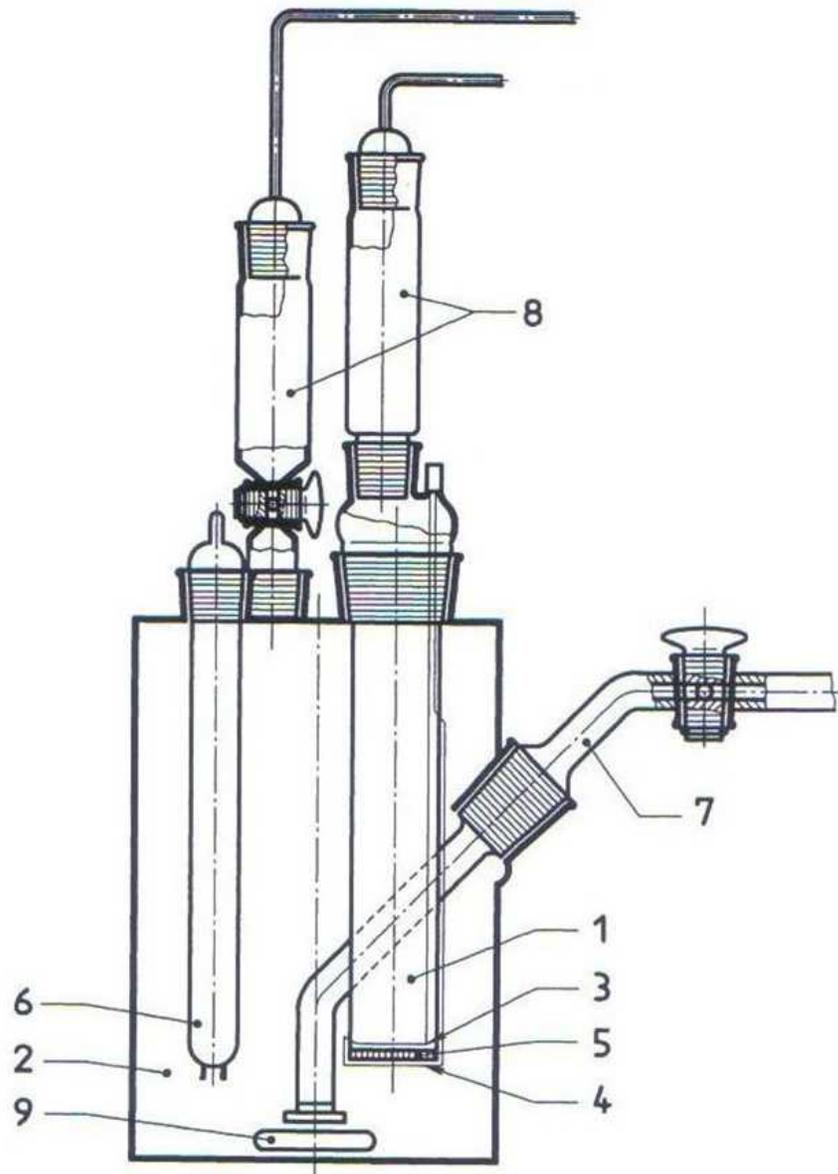
Si diferentes laboratorios determinan resultados bajo las mismas condiciones comparables, ambos resultados serían considerados como aceptables y de conformidad con esta parte de la norma ISO 10101, siempre y cuando no difieran por más del valor numérico de  $R$  mostrado gráficamente en la figura 5, determinada de acuerdo a la norma ISO 5725.

## **9. Reporte de la prueba**

El reporte de la prueba deberá tener por lo menos la siguiente información:

- a) Una referencia para esta parte de la norma ISO 10101;
- b) Fecha y hora del muestreo o medición;
- c) El lugar del muestreo o medición;
- d) Si el análisis fue desarrollado in-situ, o sobre una muestra llevada al laboratorio;
- e) La temperatura y presión de la corriente de gas a la hora del muestreo o análisis.
- f) La concentración y corrección para cualquier sustancia que interfiera en la determinación.

g) Cualquier desviación del procedimiento especificado.



- 1 celda catódica**
- 2 celda anódica**
- 3 ánodo**
- 4 cátodo**
- 5 diafragma**

- 6 electrodo doble de platino**
- 7 entrada de gas**
- 8 tubos de secado**
- 9 agitador magnético**

Figura 1 – Celda de Titulación

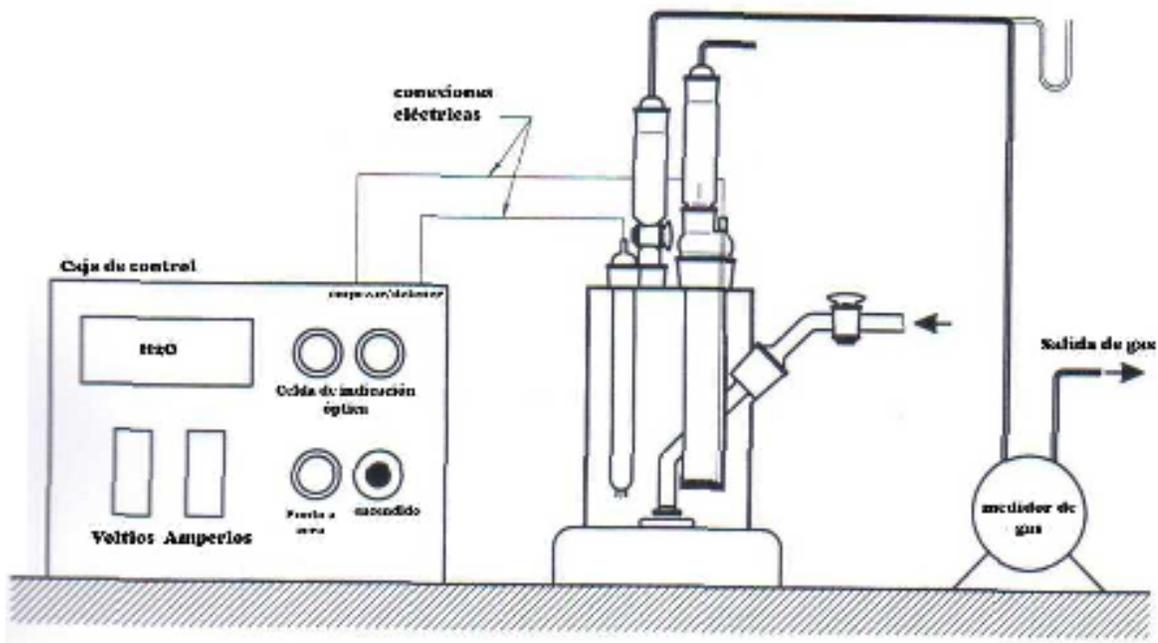


Figura 2 – Equipo Karl Fischer para la Determinación Coulométrica

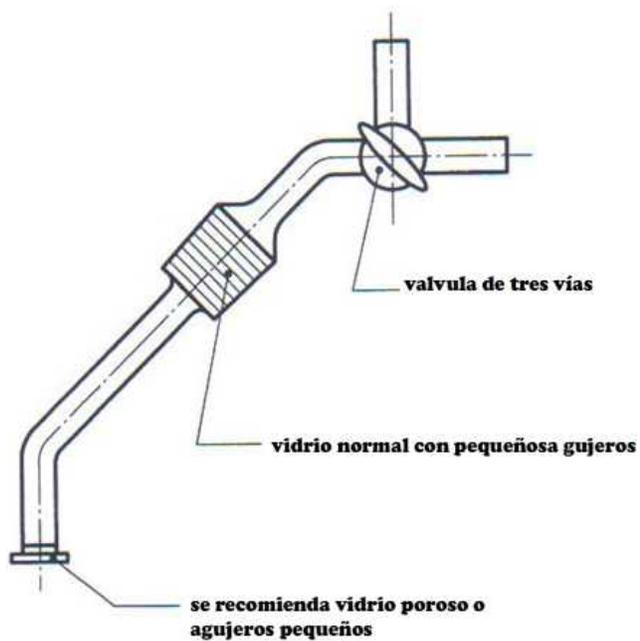


Figura 3 – Entrada de Gas con Válvula de Tres Vías

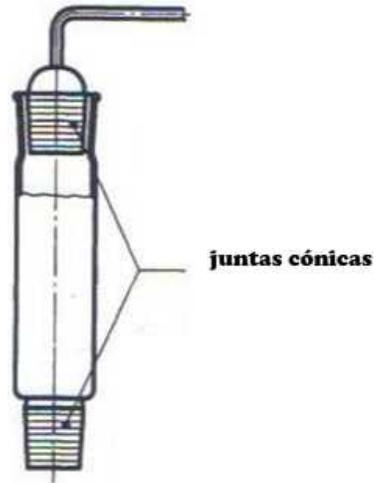


Figura 4 – Tubo de Secado en la Línea de Salida de Gas

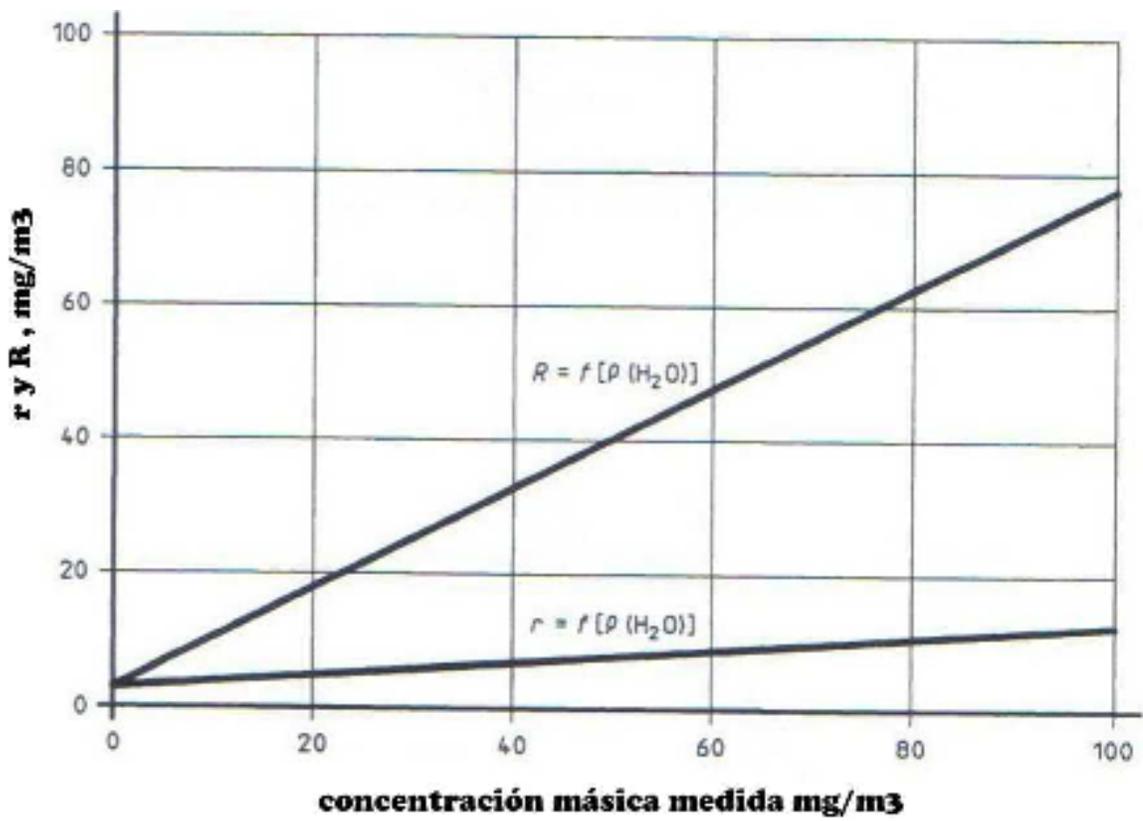


Figura 5 – Repetibilidad  $r$  y Reproducibilidad  $R$