



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA, UNIDAD LEGARIA**

**ANÁLISIS DE COMPATIBILIDAD Y ESTABILIDAD INTRÍNSECA DE
ASFALTENOS DE MEZCLAS DE CRUDOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Tecnología Avanzada

PRESENTA:

Ing. Jesús Emmanuel Rodríguez Núñez

DIRECTORES:

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

México, D.F. Julio de 2015



CICATA - IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

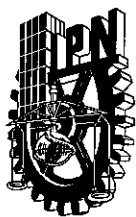
CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 7 del mes de julio del año 2015, el que suscribe Jesús Emmanuel Rodríguez Núñez alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B130662, adscrito al CICATA-Legaria, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Jorge Ancheyta Juárez y Dr. Fernando Trejo Zárraga y cede los derechos del trabajo titulado Análisis de compatibilidad y estabilidad intrínseca de asfaltenos de mezclas de crudos, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones emanuel_ro15@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Jesús Emmanuel Rodríguez Núñez

Nombre y firma del alumno



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 7 del mes de julio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

Análisis de compatibilidad y estabilidad intrínseca de asfaltenos de mezclas de crudos

Presentada por el alumno:

Rodríguez
Apellido paterno

Núñez
Apellido materno

Jesús Emmanuel
Nombre(s)

Con registro:

B	1	3	0	6	6	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Miguel Ángel Aguilar Méndez

Dra. Zenaida Carolina Leyva Inzunza

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderón Arenas



CICATA - I.P.N. U. LEGARIA
Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada
del Instituto Politécnico Nacional

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ABSTRAC

INTRODUCCIÓN

JUSTIFICACIÓN

OBJETIVOS

CAPITULO I	13
GENERALIDADES	1
1.1 El petróleo crudo	1
1.1.1 Composición.....	1
1.1.2 Estructura	2
1.1.3 Clasificación	3
1.1.3.1 Por gravedad API.....	3
1.1.3.2 Por composición	4
1.1.4 Propiedades del petróleo	5
1.1.4.1 Factor de caracterización K_{uop}	5
1.1.4.2 Gravedad específica.....	6
1.1.4.3 Viscosidad	6
1.1.4.4 Contenido de azufre.....	6
1.1.4.5 Contenido de nitrógeno y de metales	6
1.1.4.6 Contenido de residuo de carbón	7
1.1.4.7 Contenido de agua en el crudo	7
1.1.5 Situación en México	8
1.1.6 Distribución de las reservas de hidrocarburos en México	9
1.1.6.1 Región Marina Norte	9
1.1.6.2 Región Marina Suroeste.....	10

1.1.6.3	Región Norte.....	11
1.1.6.4	Región Sur	12
1.1.7	Reservas de petróleo en el mundo	13
1.2	Análisis SARA	14
1.2.1	Saturados.....	14
1.2.2	Aromáticos.....	15
1.2.3	Resinas	16
1.2.4	Asfaltenos	16
1.3	Mezclas de crudos	18
1.3.1	Mezclas de crudos para transporte.....	18
1.3.2	Parámetro de estabilidad.....	19
1.3.3	Compatibilidad.....	19
1.3.4	Tipo de mezclas para refinería.....	20
1.3.5	Agregación y precipitación de asfaltenos	20
1.3.6	Mecanismos de deposición de asfaltenos	21
CAPÍTULO 2		23
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		23
2.2	Caracterización de crudos.....	24
2.2.1	Peso específico	25
2.2.2	Gravedad API	26
2.2.3	Viscosidad.....	26
2.2.4	Análisis elemental.....	27
2.2.5	Contenido de azufre	27
2.2.6	Análisis termogravimétrico.....	28
2.2.7	Destilación simulada.....	29
2.2.8	Contenido de asfaltenos	29
2.2.8.1	Precipitación de asfaltenos a presión	29
2.2.8.2	Filtración al vacío	32
2.2.8.3	Purificación de asfaltenos	32
2.2.8.4	Contenido de cenizas en asfaltenos	33
2.2.8.5	Densidad de los asfaltenos	34

2.2.9	Parámetro de estabilidad.....	34
2.3	Coeficiente de variación del equipo de estabilidad	38
2.4	Preparación de mezclas	39
2.4.1	Método convencional.....	39
2.4.2	Método por extremos	43
2.4.3	Dilución del Crudo C-12.....	46
CAPÍTULO 3		48
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		48
3.1	Viscosidad y densidad	48
3.2	Análisis termogravimétrico	48
3.3	Análisis elemental	50
3.4	Destilación simulada	52
3.5	Propiedades de los asfaltenos	53
3.6	Estabilidad de asfaltenos	54
3.7	Tipos de mezclado	55
3.7.1	Método convencional.....	55
3.7.2	Método por extremos	57
3.7.3	Dilución del Crudo C-12.....	60
Bibliografía.....		65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Porfirinas típicas de Ni y de V.	7
Figura 2.	Emulsión W/O en crudo	8
Figura 3.	Ubicación geográfica de la Región Marina Norte	10
Figura 4.	Ubicación geográfica de la Región Marina Suroeste	11
Figura 5.	Ubicación geográfica de la Región Norte.	12
Figura 6.	Ubicación geográfica de la Región Sur.....	13
Figura 7.	Total de reservas de petróleo del mundo.....	13
Figura 8.	Polaridad en los compuestos del petróleo.	14
Figura 9.	Estructura de compuestos saturados.	15
Figura 10.	Compuestos aromáticos.	15
Figura 11.	Estructura química hipotética de un asfalteno.	17
Figura 12.	Teoría Coloidal.....	22

Figura 13. Diagrama del procedimiento experimental.	23
Figura 14. Tipos de picnómetros, a) cilíndrico, b) cónico.....	25
Figura 15. Viscosímetro Anton Par.	27
Figura 16. Medidor de azufre Horiba.	28
Figura 17. Analizador termogravimétrico.	29
Figura 18. Diagrama del proceso para la precipitación de asfaltenos.	30
Figura 19. Diagrama del equipo para precipitación de asfaltenos.....	31
Figura 20. Purificación de asfaltenos.	33
Figura 21. Matraz de Le Chatelier.....	34
Figura 22. Dispositivo óptico del equipo de estabilidad	35
Figura 23. Derivación de relación máxima floculación (FR max) y recíproca dilución heptano crítico (1/X),.....	38
Figura 24. Diagrama del proceso de mezclado por el método convencional.	41
Figura 25. Diagrama del proceso de mezclado para el método por extremos.....	45
Figura 26. Propiedades de los asfaltenos.....	54
Figura 27. Estabilidad de los asfaltenos.	55
Figura 28. Estabilidad en las mezclas por el método convencional.	56
Figura 29. Estabilidad en las mezclas por el método de extremos.	58
Figura 30. Diferencia de grados API en las mezclas.....	59
Figura 31. Estabilidad del método por extremo y método convencional.	59
Figura 32. Gravedad API de las mezclas.....	60
Figura 33. Contenido de azufre % peso de las mezclas.....	61
Figura 34. Viscosidad de diluciones C-12.....	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Intervalo de composición del petróleo a nivel mundial.	2
Tabla 2. Clasificación de petróleos crudos de acuerdo a su gravedad API.....	3
Tabla 3. Clasificación de crudos en México	8
Tabla 4. Propiedades de los crudos.	24
Tabla 5. Análisis físicos y químicos.....	25
Tabla 6. Tipo de muestra y diluciones de tolueno	37
Tabla 7. Prueba de repetibilidad.....	39
Tabla 8. Composición volumétrica de las mezclas por el método convencional.	43
Tabla 9. Composición volumétrica de las mezclas por el método por extremos.	46
Tabla 10. Mezclas del crudo C-12 con crudos pesados.....	46
Tabla 11. Mezclas del crudo C-12 con crudos ligeros.	47
Tabla 12. Viscosidad y densidad de crudos vírgenes.	48
Tabla 13. Análisis TG de crudos.	49

Tabla 14. Análisis TG crudos.	49
Tabla 15. Análisis elemental de crudos vírgenes, % peso.	50
Tabla 16. Análisis elemental de los asfaltenos, % peso.	51
Tabla 17. Análisis elemental de los maltenos, % peso.	52
Tabla 18. Intervalos de temperatura para determinar las fracciones del crudo.	52
Tabla 19. Fracciones obtenidas a partir de destilación simulada, % peso.	53
Tabla 20. Propiedades de los asfaltenos.	54
Tabla 21. Mezclas método convencional.	56
Tabla 22. Mezclas por el método por extremos.	57

RESUMEN

En la industria del petróleo es una práctica común mezclar crudos pesados con crudos ligeros u otros hidrocarburos para disminuir su viscosidad y favorecer el transporte hacia las instalaciones de producción y refinación. Si los crudos mezclados no son compatibles, la mezcla puede causar precipitación de asfaltenos, los cuales provocan problemas de ensuciamiento y taponamiento en las tuberías, así como problemas en las instalaciones de producción y refinación. Con el objetivo de encontrar crudos compatibles a mezclar que eviten tales inconvenientes, en este trabajo se realizó un estudio de estabilidad de las mezclas y compatibilidad de crudos vírgenes.

Para lograr este objetivo se prepararon mezclas con siete crudos vírgenes en diferentes proporciones, tomando en cuenta diferentes tipos de mezclado. Una vez realizada la caracterización física y química de los crudos y mezclas se procedió a analizar la estabilidad de estas últimas mediante el equipo ROFA FRANCE, el cual se basa en la metodología establecida en el método ASTM D7157-12.

A partir de las mezclas realizadas se pudo comprobar que es conveniente mezclar crudos con propiedades semejantes. Además se evidenció, que el valor de estabilidad es independiente de algunas propiedades del crudo, tales como: contenido de asfaltenos y gravedad API. Los resultados preliminares obtenidos permiten afirmar que es factible favorecer el transporte de crudos en la industria petrolera a partir de la dilución de crudos pesados con ligeros.

ABSTRACT

In the oil industry, it is common practice to mix heavy crude oil with light crude oil or other hydrocarbons for reducing its viscosity and for making possible the transport through the production and refining facilities. If the crudes blended are not compatible, blending can cause precipitation of asphaltenes, which cause problems of fouling and plugging in the pipelines and problems in production and refining facilities. With the aim of finding a compatible oil mix to avoid such drawbacks, in this work was performed a study of stability and compatibility of blends from virgin crudes.

To complete this goal were prepared seven virgin crudes mixtures in different proportions taking into account different types of blended. After chemistry and physical characterization of crudes and mixtures, it proceed to analyze the stability of the latter by ROFA FRANCE equipment, which is based on the methodology established in the ASTM D7157-12 method.

From the mixtures made it was found that it is convenient to mix crudes oil with similar properties. Further, it showed that the value of stability is independent of some properties from the crude oil, such as asphaltenes content and API gravity. Preliminary results show that it is feasible to promote the transport of crude oil in the oil industry from the dilution of heavy oil with light oil.

INTRODUCCIÓN

En México se producen crudos para exportación como el Papaloapan, Ceroso, Tamaulipas, entre otros, sin embargo, para el consumo nacional se utiliza el crudo ligero, aunque generalmente se emplean mezclas de crudo Istmo/Maya y otros tipos de crudos para carga a las refinerías. El consumo elevado de crudos ligeros está provocando el agotamiento de los mismos y en consecuencia se incrementa la disponibilidad de crudo pesado y extrapesado, como es el caso del descubrimiento de nuevos pozos con petróleo crudo de gravedad API de 12 aproximadamente.

Actualmente en las refinerías los crudos se procesan de forma planeada, tomando en cuenta la ubicación geográfica del crudo, los costos de transporte, de refinación, así como propiedades de viscosidad, °API, número ácido, contenido de metales y azufre, tratando mantener estables las condiciones de operación requeridas por los procesos en las refinerías.

Crudos de diferentes yacimientos del país son mezclados y transportados por oleoductos hacia las refinerías, donde se producen mezclas adicionales. Se conoce que muchos crudos al mezclarse generan mezclas inestables, en las que se produce precipitación de asfaltenos. Los asfaltenos precipitados provocan problemas de ensuciamiento y taponamiento en las tuberías, así como problemas en las instalaciones de producción y refinación, debido a esto, es necesaria la evaluación de los parámetros de estabilidad y compatibilidad de crudos.

La compatibilidad de una mezcla de crudos puede ser entendida como la capacidad que tiene la mezcla de mantener los asfaltenos presentes en su composición en suspensión, inclusive si los crudos son estables separadamente y los mismos forman precipitado al ser mezclados, son incompatibles.

En el presente estudio se trabajó con siete crudos vírgenes, entre los cuales hay crudos pesados, intermedios, ligeros y extraligeros. Los crudos fueron mezclados en diferentes proporciones y por diferentes métodos, con el objetivo de disminuir la viscosidad de los crudos pesados, evaluar la estabilidad de las mezclas obtenidas, para posteriormente analizar la compatibilidad de los crudos mezclados.

El presente trabajo consta de: resumen, introducción, justificación, tres capítulos, conclusiones y recomendaciones. En el primer capítulo se presentan las generalidades del petróleo como; composición, estructura, distribución geográfica de las reservas de hidrocarburos en México y las mezclas de crudos que se elaboran para ser transportado. De igual forma se hace referencia a la fracción pesada del crudo, mejor conocida como asfaltenos, así como sus propiedades y los problemas que causan durante el transporte. En el capítulo dos se describe la metodología realizada para llevar a cabo la elaboración de mezclas a partir de crudos vírgenes, así como las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físicas y químicas de los crudos y de las mezclas. En el capítulo tres se expone la discusión de los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de tesis de maestría.

De esta forma el trabajo que aquí se presenta es un estudio sistemático de la estabilidad de los asfaltenos en mezclas de crudos vírgenes con el propósito de entender la influencia del tipo de mezclado para la elaboración de mezclas de crudos.

JUSTIFICACIÓN

Con el fin de vencer las dificultades operacionales del transporte de los hidrocarburos pesados se han desarrollado varias alternativas cuyo objetivo principal es la reducción de viscosidad de estos hidrocarburos para llevarlos a especificaciones de transporte por tubería. El método más conocido es la dilución con hidrocarburos livianos y productos de refinería. Uno de los tantos problemas que se presentan con esta tecnología de transporte en la industria petrolera, es la incompatibilidad de los crudos al momento de ser mezclados, provocando problemas en los procesos de transporte debido a la precipitación de asfaltenos, que se traducen en pérdidas económicas debido a los periodos de paralización del trabajo por el reemplazo de equipos, de allí la inquietud de realizar pruebas a nivel laboratorio que nos permitan evaluar la compatibilidad y estabilidad de crudos.

Para el presente trabajo se realizaron mezclas de diferentes crudos vírgenes mediante tres métodos de mezclado, con la finalidad de reducir la viscosidad y favorecer el transporte de crudos pesados hacia los medios de producción. Por este motivo se analizó la compatibilidad de los crudos a partir de la estabilidad intrínseca de los asfaltenos presentes en las mezclas.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar la compatibilidad de crudos vírgenes mediante el análisis de la estabilidad intrínseca de sus asfaltenos.

Objetivos específicos

- Elaborar mezclas de crudos vírgenes y por tres métodos de mezclados diferentes y determinar.
- Determinar el parámetro de estabilidad intrínseca de asfaltenos de las mezclas.
- Analizar la compatibilidad de crudos vírgenes por medio de la estabilidad intrínseca de asfaltenos.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 El petróleo crudo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de color, olor, viscosidad, densidad, tensión superficial, volatilidad y poder calorífico muy variables. Las propiedades físicas del petróleo, tal como existe dentro de las rocas del yacimiento a temperatura y presión altas, con frecuencia con mucho gas natural disuelto, son diferentes de aquellas con las que el producto llega a la superficie. La viscosidad, tensión superficial y densidad del crudo son más bajas en el depósito y por ello, se mueve con más libertad a través de los poros de la roca.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de peso molecular diferente. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos tales como: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos; conocidos como SARA (1). El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos producción y conversión.

1.1.1 Composición

En la literatura se reporta que la composición y concentración de las diferentes impurezas en los crudos varía en el intervalo que se presenta en la Tabla 1 (2).

Los heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno se concentran en mayores cantidades en los residuos del petróleo crudo cuando éstos se someten a destilación atmosférica y de vacío.

Los heteroátomos, así como los metales no se encuentran en forma elemental en el petróleo, sino formando compuestos cuya complejidad varía con la estructura química del hidrocarburo y número de carbonos. De esta manera los crudos pueden tener diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento para la elaboración de combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Los compuestos de azufre son los más importantes constituyentes heteroatómicos del petróleo y su concentración varía de acuerdo al tipo de petróleo crudo. El contenido de azufre en un crudo puede variar de 0.04% peso para crudos ligeros a 6.0 % peso para crudos pesados incluyendo a los bitúmenes (3).

Tabla 1. Intervalo de composición del petróleo a nivel mundial. (3)

Compuesto	% peso
Carbón	83.0-87
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.04-6.0
Metales (Ni + V)	<1000 ppm
Asfaltenos	0.1-12
Residuos de carbón	0.2-10

En resumen, el contenido de heteroátomos (S, N, O), metales y de los distintos tipos de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos) se incrementan conforme el crudo es más pesado y al aumentar el intervalo de ebullición de la fracción del petróleo (2).

1.1.2 Estructura

Dependiendo del número de átomos de carbón y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes. Las cadenas lineales de carbón asociadas a hidrógenos, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse uniones dobles entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan uniones dobles alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión (4).

1.1.3 Clasificación

Conforme a las diferentes aplicaciones y tipos de actividades de donde son procesados los petróleos crudos existen diversas clasificaciones de acuerdo a sus propiedades y a su composición.

1.1.3.1 Por gravedad API

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su gravedad API, la cual es una escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API) y se evalúa mediante la siguiente correlación:

$$API = \frac{141.5}{\frac{sg_{60^{\circ}F}}{60^{\circ}F}} - 131.5 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde $sg_{(60^{\circ}F/60^{\circ}F)}$ se refiere a la gravedad específica de la muestra a 60 °F dividida entre la gravedad específica del agua 60 ° F.

Con base en la gravedad API, el petróleo se clasifica en diferentes tipos, mientras menor sea la gravedad API el crudo es más pesado, como se muestra en la Tabla 2 (5). Los crudos pesados son de color oscuro a negro y se definen como los crudos con gravedad API < 22.

Tabla 2. Clasificación de petróleos crudos de acuerdo a su gravedad API (5).

Petróleo crudo	Densidad, g/mL	Gravedad API
Extrapesado	≥ 1.0	≤ 10.0
Pesado	0.92-1.01	10.1-22.3
Mediano	0.87-0.91	22.4-21.1
Ligero	0.83-0.86	31.2-39.0
Extraligero	≤ 0.83	≥ 39.0

Un crudo ligero es usualmente rico en fracciones ligeras y una concentración baja de heteroátomos, metales y asfaltenos, a diferencia de los crudos pesados presentan un contenido mayor de heteroátomos, metales y asfaltenos, estos crudos son más viscosos que los ligeros, por lo tanto presentan mayor resistencia al movimiento. Los crudos pesados no se pueden producir, transportar y refinar por los procesos establecidos para crudos ligeros (6).

Los crudos extrapesados son materiales que se encuentran en estado sólido o semisólido y son incapaces de fluir a condiciones ambientales.

El bitúmen algunas veces se refiere como asfalto natural o crudo extrapesado. Son materiales semisólidos, viscosos y de características brillantes que pueden existir en forma natural o con materiales minerales que exceden del 50 % peso, frecuentemente se localiza en los poros y cavidades de arenas, rocas y sedimentos arcillosos y toda la matriz mineral se llama roca asfáltica. Generalmente los bitúmenes encontrados en depósitos de arenas de alquitrán son materiales altamente viscosos.

La arena de alquitrán es una expresión conocida en la industria del petróleo para describir los yacimientos de arenas impregnadas con crudo pesado, crudos negros viscosos y que no se pueden recuperar por los métodos tradicionales (7) .

1.1.3.2 Por composición

Desde el punto de vista químico, existe una clasificación de los petróleos crudos, que se basa en la proporción relativa de tres componentes principales: parafinas, naftenos y aromáticas

- Base parafínica: Son hidrocarburos con cadenas lineales o ramificadas. En las fracciones ligeras son de cadenas lineales y en las pesadas son ramificadas. Aceites ligeros, generalmente líquidos con excepción de algunas ceras con números altos de carbonos; su viscosidad es baja y el porcentaje de azufre también es bajo.
- Base parafínica - nafténica: Son aceites cuya densidad y viscosidad son un poco mayor a la del grupo anterior. Los nafténicos: son petróleos crudos poco comunes, se cree que derivan de aceites parafínicos bio degradados; por ejemplo, los aceites del Golfo de México.
- Base aromática: Son aquellos que contienen uno o más anillos aromáticos que pueden sustituirse con anillos nafténicos y/o cadenas laterales parafínicas. Constituyen la clase más abundante de los petróleos crudos. Aromáticos – nafténicos y asfálticos. Aceites pesados y con viscosidad alta, generalmente se trata de aceites biodegradados (8).

1.1.4 Propiedades del petróleo

1.1.4.1 Factor de caracterización K_{uop}

El Factor de caracterización K_{uop} expresa la afinidad del producto petrolero que puede estar comprendido entre dos límites extremos: hidrocarburos parafínico con un contenido máximo de hidrógeno e hidrocarburos aromáticos con un contenido mínimo de hidrógeno.

Se ha demostrado que por fraccionamiento de un petróleo con carácter uniforme en fracciones con límite de destilación angosto, la densidad de las fracciones es aproximadamente proporcional con la raíz cúbica de las temperaturas de ebullición absolutas.

El factor de proporcionalidad es precisamente el factor de caracterización dado por la siguiente ecuación:

$$K_{uop} = \frac{(T_b)^{1/3}}{\rho_{15.6^\circ C/15.6^\circ C}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

T_b = Temperatura de ebullición media en R.

P = Densidad relativa a 15.6 °C

Para fracciones del petróleo en lugar de temperatura media se puede usar la temperatura a la cual destila el 50% en la curva ASTM. Los valores del factor de caracterización para diferentes hidrocarburos y productos del petróleo son (10):

- $K_{uop} = 13$ Hidrocarburos parafínicos normales e iso
- $K_{uop} = 12$ Hidrocarburos en los que el peso relativo de las cadenas y de los anillos es equivalente
- $K_{uop} = 11$ Hidrocarburos nafténicos puros o aromáticos poco sustituidos
- $K_{uop} = 10$ Hidrocarburos aromáticos puros
- $K_{uop} = 12.5 - 13$ Productos parafinosos
- $K_{uop} = 10-11$ Hidrocarburos nafténicos y aromáticos

1.1.4.2 Gravedad específica

Propiedad que se utiliza para normalizar las densidades de los líquidos, medidas a cualquier temperatura, es decir, transformar la densidad de un crudo medida normalmente a temperatura ambiente, a una temperatura específica o de referencia de 60 ° F.

El uso de esta propiedad permite conocer la gravedad API de cualquier crudo, lo que se traduce en conocer la calidad del petróleo (12).

1.1.4.3 Viscosidad

Viscosidad cinemática: medida de la resistencia a fluir de una sustancia por efecto de la gravedad. La unidad cgs de la viscosidad cinemática es centímetro cuadrado por segundo, llamado stoke (St). Frecuentemente se usa cSt, como unidad de viscosidad cinemática.

Viscosidad dinámica: es la relación que existe entre el esfuerzo cortante aplicado y la tasa de corte. Esta medida es comúnmente llamada “Viscosidad del líquido”, y la unidad cgs de ésta es el gramo por centímetro-segundo o dina-segundo por centímetro cuadrado (12).

1.1.4.4 Contenido de azufre

El contenido de azufre, es una de las propiedades con mayor influencia en el valor el crudo además de la gravedad API. Esta propiedad se determina según el método ASTM D-129, mediante el empleo de una bomba de combustión.

El azufre presente en el crudo se transforma al quemarse el combustible derivado del petróleo en SO₂, el cual al oxidarse se convierte a SO₃ y este último al entrar en contacto con agua forma H₂SO₄, dando lugar al fenómeno de la “lluvia ácida”, que se produce en los alrededores de las plantas donde funcionan grande hornos, lo que causa un gran deterioro del suelo y la vegetación (12).

1.1.4.5 Contenido de nitrógeno y de metales

Un contenido alto de nitrógeno en un crudo es indeseable ya que los compuestos nitrogenados causan envenenamiento de los catalizadores utilizados en una refinería. De la misma manera, los metales disminuyen la vida útil de un catalizador y ocasionan problemas de corrosión en equipos y tuberías.

Ciertos metales se pueden encontrar en el petróleo en forma de heterocompuestos. Los metales que generalmente se especifican en la caracterización de un crudo son el níquel y el vanadio. Debido a que son cantidades mínimas, el contenido de metales se expresa en partes por millón (ppm). Para determinar el contenido de metales se utiliza la técnica de absorción atómica. En la Figura 1 se muestran dos moléculas típicas estructuradas con níquel, vanadio y nitrógeno.

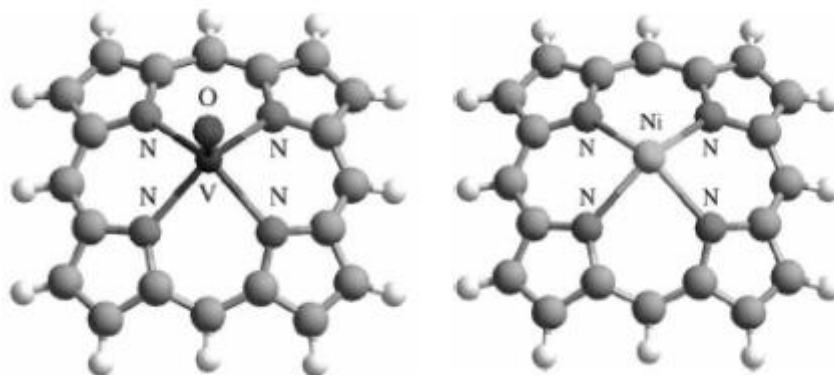


Figura 1. Porphirinas típicas de Ni y de V.

1.1.4.6 Contenido de residuo de carbón

Es el residuo carbonaceo formado después de la evaporación y pirolisis del crudo. Es un parámetro que indica la tendencia de un crudo a generar coque, el cual es el causante fundamental de los taponamientos de tuberías de proceso y limita el tiempo de vida de los equipos petroleros. Los métodos para su determinación son: Conradson (ASTM D-189) y Ramsbottom (ASTM D-524)

1.1.4.7 Contenido de agua en el crudo

La presencia de agua es indeseable, no solo porque es una impureza sin valor, que reduce la gravedad API del crudo, sino porque contiene sales inorgánicas que pueden provocar corrosión u obstrucción en los equipos empleados en la industria petrolera. Las especificaciones de contenido de agua son variables que dependen del tipo de crudo y del tipo de proceso de refinación empleado. Para crudos ligeros debe ser menor del 0.5 % peso, mientras que para crudos pesados no debe ser mayor del 1 % peso (13).

En la actualidad más del 90 % del crudo producido en el mundo viene asociado con cantidades apreciables de agua (alcanzando valores de hasta 50 %), en forma de gotas, con un diámetro entre 1-20 micras, formando una emulsión de agua en petróleo (W/O), como se muestra en la Figura 2.

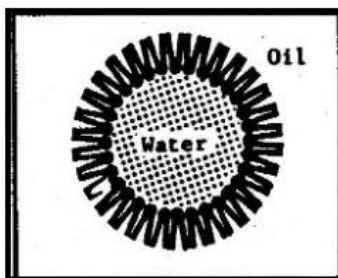


Figura 2. Emulsión W/O en crudo (12).

1.1.5 Situación en México

México es reconocido a nivel mundial como productor y comercializador de diferentes tipos de petróleo.

Para el mercado de exportación se preparan tres variedades de petróleo crudo, estos se clasifican de acuerdo a la Tabla 3 (14).

Tabla 3. Clasificación de crudos en México (5), (14).

Crudo	° API	Tipo de crudo	Azufre % peso
Olmecca	39.3	Extraligero	0.8
Istmo	33.6	Ligero	1.3
Maya	22	Pesado	3.3

En México se producen otros tipos de crudos, por ejemplo, el Papaloapan, Ceroso, Tamaulipas, entre otros, sin embargo, para exportación se concentran en los tres primeros y para el consumo nacional principalmente se utiliza el crudo ligero, aunque generalmente se emplean mezclas de crudo Istmo/Maya y otros tipos de crudos para carga a las refinerías. El consumo alto de crudos ligeros está provocando el agotamiento de los mismos y en consecuencia se incrementa la disponibilidad de crudo pesado y extrapesado, como es el caso del descubrimiento de nuevos pozos con petróleo crudo de gravedad API de 12 aproximadamente (15).

México se encuentra dentro de los países importantes del ramo del petróleo, ya que ocupa el lugar número 14 de reservas probadas a nivel mundial, así como el lugar número 5 en producción de petróleo crudo, sin embargo, las reservas mayores de petróleo están constituidas de crudos pesados por esta razón es importante el impulso de investigaciones que conlleven al aprovechamiento de estos tipos de crudos para la elaboración de los diferentes combustibles (16).

1.1.6 Distribución de las reservas de hidrocarburos en México

Las reservas de hidrocarburos en México se encuentran localizadas geográficamente en cuatro regiones del territorio nacional incluyendo las costas y aguas marítimas de la República Mexicana.

1.1.6.1 Región Marina Norte

Geográficamente, la región se localiza en el Suroeste de la República Mexicana, en aguas territoriales nacionales, frente a las costas de los estados de Campeche, Yucatán y Quintana Roo. Abarca una superficie aproximada de 166, 000 km² e incluye parte de la plataforma continental y el talud del Golfo de México, como se muestra en la Figura 3. Cantarell y KuMaloob-Zaap son los activos que constituyen a esta región



Figura 3. . Ubicación geográfica de la Región Marina Norte, (PEMEX, 2013).

1.1.6.2 Región Marina Suroeste

En términos geográficos, la región se localiza en aguas territoriales que comprenden la plataforma y el talud continental del Golfo de México. Su extensión es de 352, 390 km² aproximadamente. Colinda al Sur con los estados de Veracruz, Tabasco y Campeche; al Este con la región Marina Noreste; y al Norte y Poniente con aguas territoriales nacionales, como se aprecia en la Figura 4. Los activos integrales que conforman esta región son los de Abkatún-Pol-Chuc, Litoral de Tabasco y Holok-Temoa.



Figura 4. Ubicación geográfica de la Región Marina Suroeste (PEMEX, 2013).

1.1.6.3 Región Norte

Esta región presenta la mayor extensión territorial con 3.7 millones de km² incluyendo una porción terrestre y otra marina. De acuerdo a la Figura 5, se encuentra en la parte Norte de la República Mexicana y colinda al Norte con Estados Unidos de América y sus aguas territoriales del Golfo de México al Norte, al Sur con el río Tesechoacán ubicado en el estado de Veracruz y un límite convencional que se prolonga en forma horizontal a partir de dicha referencia hacia la costa del Océano Pacífico y se extiende hasta el límite de las aguas territoriales, al Oriente con la línea de costa del Estado de Veracruz, la isobata de 500 metros del Golfo de México y los límites convencionales de los proyectos exploratorios Tlancanán y Pullman, y al Occidente con aguas internacionales del Océano Pacífico. Administrativamente está conformado por los activos de producción Aceite Terciario del Golfo, Poza Rica-Altamira y Veracruz, además del Activo Integral Burgos, así como por los activos de exploración Aguas Profundas Norte y Tampico-Misantla-Golfo (17) (18).



Figura 5. Ubicación geográfica de la Región Norte (PEMEX, 2013).

1.1.6.4 Región Sur

Comprende la totalidad de los estados de Tabasco, Campeche, Chiapas, Yucatán y Quintana Roo y parte de Veracruz, Oaxaca y Guerrero; así como el mar territorial y zona económica exclusiva. Colinda al Norte con la Región Norte en el paralelo 18 grados, con la Región Marina Suroeste y la región Marina Noreste, al Oriente con la Región Marina Suroeste y la Región Marina Noreste, al Sureste con Belice y Guatemala; al Sur y Poniente con el Océano Pacífico. Su superficie se constituye en 921,489 km² como se puede observar en la Figura 6. Esta Región está constituida administrativamente por cuatro activos de producción: Bellota-Jujo, Cinco Presidentes, Macuspana, Muspac y Samaria Luna (17) .



Figura 6. Ubicación geográfica de la Región Sur (PEMEX, 2013).

1.1.7 Reservas de petróleo en el mundo

El total de recursos de petróleo del mundo es de aproximadamente 9 a 13×10^{12} trillones de barriles. El petróleo convencional representa sólo un 30% del total, correspondiendo el resto a petróleo pesado, extrapesado y bitumen, como se puede apreciar en la Figura 7 (19).

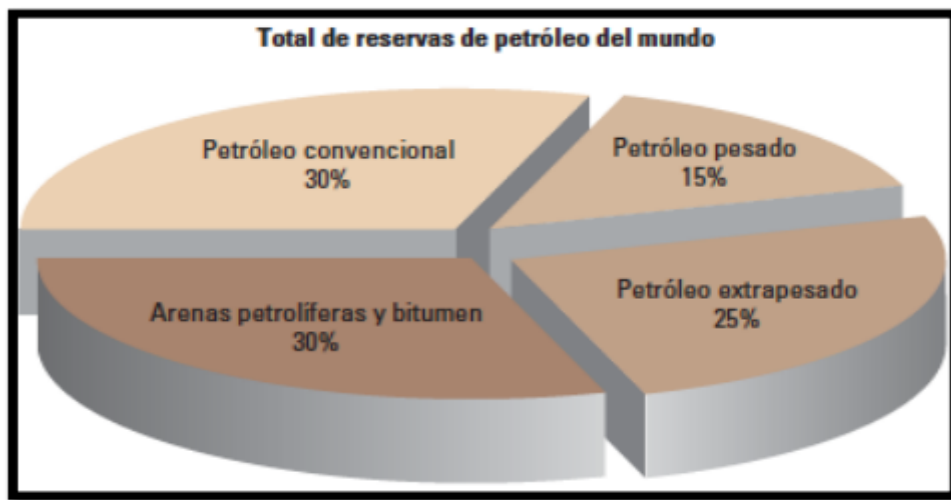


Figura 7. Total de reservas de petróleo del mundo (Schlumberger, 2011).

1.2 Análisis SARA

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variable y de pesos moleculares diferentes. El análisis SARA es un análisis composicional que busca cuantificar por medio de la elusión de los diferentes compuestos, entre los cuales, los más importantes son: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, estos compuestos presentan una diferencia en su polaridad como se muestra en la Figura 8.

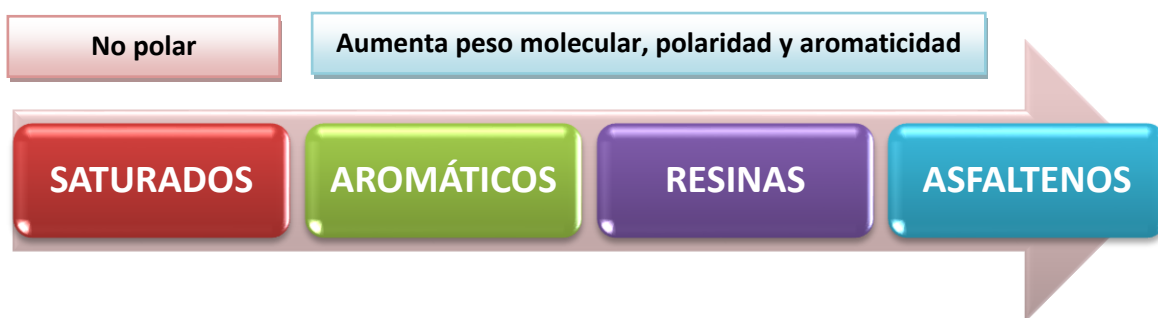


Figura 8. Polaridad en los compuestos del petróleo.

1.2.1 Saturados

Estas moléculas contienen el número máximo posible de átomos de hidrógeno. Son aceites blancos no polares constituidos por hidrocarburos alifáticos lineales o con cadenas laterales alifáticas y aromáticas.

El intervalo de peso molecular medio está comprendido entre 300 y 2000. Están constituidos por una cadena de átomos de carbono enlazados cada uno de 0 a 3 átomos de hidrógeno, excepto en el más sencillo, el metano (CH_4). Cada carbono está ligado siempre a otros cuatro átomos (carbono o hidrógeno); y su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Cuando su estructura es de cadena recta se llaman parafinas normales o n-alcános.

Los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por carbonos o cadenas hidrocarbonadas, formando las isoparafinas o isoalcános. En estos hidrocarburos hay una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. El número de átomos de carbono del anillo formado puede ser variable. Tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a las de los alcános del mismo número de átomos de carbono. En los petróleos crudos, los anillos más frecuentes son los de cinco o seis átomos de carbono. En estos anillos, cada átomo de

hidrógeno puede ser sustituido por una cadena parafínica recta o ramificada, llamada alquilo como se presenta en la Figura 9 (20) .

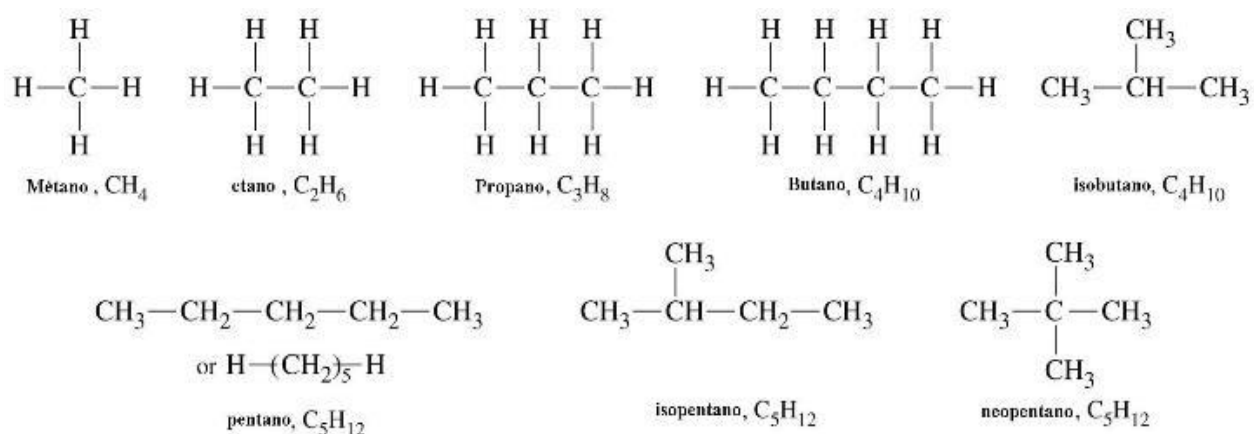


Figura 9. Estructura de compuestos saturados.

1.2.2 Aromáticos

Hace referencia al benceno y sus derivados estructurales. Los compuestos aromáticos son muy comunes en el petróleo, contienen anillos aromáticos sustituidos con cadenas alquilo y cicloalcanos. Se clasifican comúnmente en mono-, di-, tri- y poli-aromáticos en función de su número de anillos aromáticos presentes en la molécula. Son polares y en fracciones de alto peso molecular. En la Figura 10 se presentan algunos ejemplos de compuestos aromáticos (21).

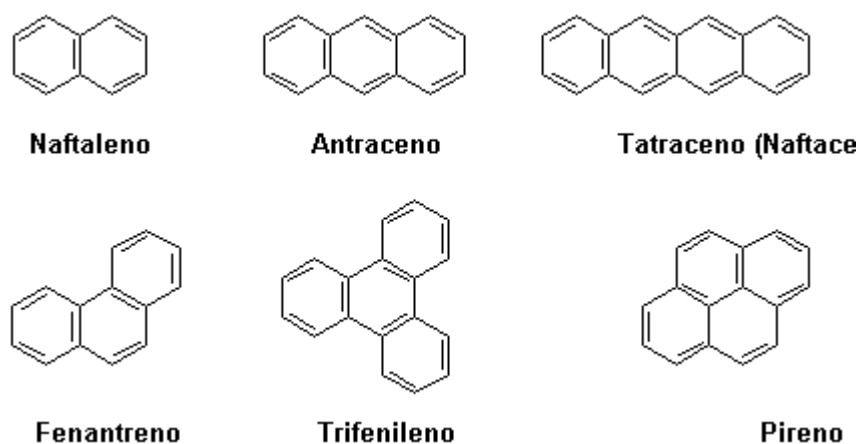


Figura 10. Compuestos aromáticos.

1.2.3 Resinas

Son moléculas con un carácter aromático alto, con presencia de heteroátomos y en ocasiones Ni y V que le dan cierto carácter polar. Presentan una masa molecular entre 500 y 1000 g/mol y una estructura similar a la de los asfaltenos, son los componentes con mayor poder de absorción y actúan como agente dispersante, peptizadores y estabilizadores de los asfaltenos. En estado puro son líquidos pesados o sólidos pegajosos de color rojizo (22) .

1.2.4 Asfaltenos

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va del negro hasta el café oscuro, y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos, empleando disolventes parafínicos de peso molecular bajo como el n-pentano y el n-heptano; son solubles en tolueno y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo (u otros solventes de hidrocarburos clorados), no tienen un punto de fusión definido y usualmente se expanden cuando se calientan para dejar residuos carbonaceos. Los asfaltenos comúnmente tienen un peso molecular aparente alto, que va desde 1000 hasta 20000 y un punto de ebullición por arriba de 540°C. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular (23).

La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La molécula de asfalteno está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. Se ha sugerido que las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados más grandes llamados micelas (23). La definición clásica de los asfaltenos se basa en su solubilidad, de tal forma que la fracción del petróleo insoluble en n-heptano o n-pentano pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos. Aquí cabe mencionar que la tendencia es definirlos con base únicamente en la solubilidad en n-heptano, aunque esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como en su procedencia (23).

Los asfaltenos se consideran como los componentes de menor valor de un aceite crudo, ya que causan un marcado aumento de su viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y de procesar. La mayor cantidad de heteroátomos se concentra en los asfaltenos, y se ha reportado que más del 90% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica (24).

En diversos estudios se ha encontrado que los asfaltenos son los principales componentes en diferentes aceites crudos (24) (25) y debido a su característica de ser no refinables, son motivadores de diversos problemas en su manejo, tales como taponamiento en equipos, depositación en líneas, reducción de la producción de productos destilables en la refinación del aceite crudo debido a su alta resistencia a la desintegración, iniciadores y/o motivadores de formación de coque en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación importante en los catalizadores, etc. (26).

Las estructuras químicas de los asfaltenos son hipotéticas, un ejemplo de este tipo de moléculas se muestra en la Figura 11. La concentración de asfaltenos se incrementa a medida que el petróleo crudo es más pesado.

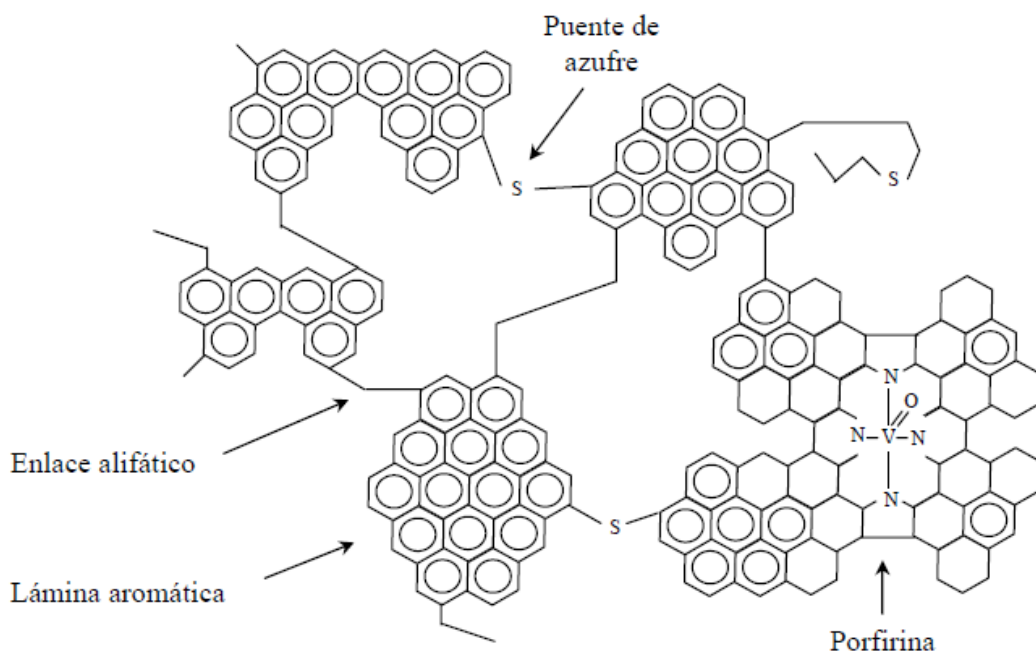


Figura 11. Estructura química hipotética de un asfalteno (27).

1.3 Mezclas de crudos

En general, el transporte es el vínculo entre las operaciones de explotación y proceso de hidrocarburos, y entre éstas y los consumidores de los mismos. Incluso, es base en las actividades de explotación, debido a que permite llevar los productos de los pozos a las estaciones de recolección y separación.

En México, PEMEX es la empresa encargada de desarrollar toda la cadena productiva de la industria petrolera, desde la exploración, hasta la distribución y comercialización de productos finales (28).

La elaboración de mezclas o dilución de crudos pesados para reducir la viscosidad, es uno de varios métodos utilizados en la industria petrolera desde la década de 1930. Entre los diluyentes más utilizados se encuentra el condensado obtenido a partir de la producción de gas natural, nafta, queroseno, aceites crudos más ligeros, etc. El uso de diluyentes permite el transporte de una gran cantidad o volumen de crudo pesado (29).

El resultado de mezclar crudos pesado con diluyente es una menor viscosidad y por lo tanto es más fácil bombear a un costo reducido

1.3.1 Mezclas de crudos para transporte

Una práctica común en la industria del petróleo es la mezcla de crudos y la mezcla de crudos con otros hidrocarburos, por ejemplo las mezclas obtenidas a partir de crudos pesados y extra pesados, son diluidas con disolvente para reducir la viscosidad y poder ser transportadas a través de tuberías. Los crudos mejorados o producidos a partir de diferentes fuentes, usualmente son mezclados antes de la refinería. Si los fluidos mezclados, no son compatibles unos con otros, pueden provocar precipitación de asfaltenos. Los asfaltenos precipitados pueden causar taponamientos y problemas de ensuciamiento en las instalaciones de producción, tuberías y refinerías, con todo lo asociado a los costos de reparación y las pérdidas de producción (30). Para reducir las condiciones de precipitación, es necesario predecir la estabilidad de la mezcla de crudos, aquí, estabilidad se refiere a qué tan solubles son los asfaltenos en el fluido. Una mezcla inestable podría precipitar asfaltenos tras un cambio ligero en la composición, temperatura o presión (31).

1.3.2 Parámetro de estabilidad

Para determinar la estabilidad de un crudo y una mezcla de crudos, poder establecer el orden correcto y las proporciones de mezclado de ellos y prevenir los problemas ocasionados por la precipitación de asfaltenos, es necesario evaluar dos parámetros: El poder de solvencia disponible (PS), que es una medida de la solvencia de los maltenos para los asfaltenos y depende de las propiedades químicas de esta fase aceitosa, el número de insolubilidad o poder de solvencia requerido por los asfaltenos para mantenerse disueltos (PI), el cual depende de la naturaleza química de los asfaltenos y de las resinas asociadas a estos. Con estos dos parámetros, se obtiene la reserva de estabilidad de un hidrocarburo dada por la relación entre los parámetros PS y PI.

Cuando un producto es estable, los asfaltenos presentes se encuentran suspendidos homogéneamente en la fase líquida; de lo contrario será inestable y los asfaltenos se aglomerarán y precipitarán. El cálculo de los parámetros de estabilidad para los crudos y las mezclas de ellos se presenta en la sección 2.2.9.

1.3.3 Compatibilidad

La compatibilidad de una mezcla de crudos puede ser entendida como la capacidad que tiene la mezcla de mantener los asfaltenos presentes en su composición en suspensión (32).

La compatibilidad de un crudo está expresada de acuerdo a la tendencia que tengan de precipitar asfaltenos al mezclarse, afectando las operaciones de la industria (32).

Una mezcla de crudos se considera compatible si el poder de solvencia disponible de la mezcla es mayor que el mayor poder de solvencia requerido de la mezcla, es decir, si estos dos parámetros son iguales la mezcla es críticamente compatible. Se dice entonces que hay compatibilidad si no se presenta precipitación de asfaltenos e incompatibilidad si se presenta precipitación de asfaltenos al mezclar los crudos.

Algunos estudios han mostrado que al mezclar crudos diferentes inicialmente estables, se puede generar precipitación de asfaltenos por órdenes de mezclado o proporciones de mezclado incorrectas. Aunque también se ha encontrado el efecto contrario en el que un

crudo inestable no presente problemas de precipitación cuando es mezclado con otro, ya que al mezclarse se previene la precipitación lo que indica que el primer crudo actuó como agente protector y un estabilizador de los asfaltenos (33).

1.3.4 Tipo de mezclas para refinería

Actualmente se reciben en refinerías, mezclas de diferentes tipos de crudo los cuales si no son compatibles, producirán como efecto un depósito de sedimentos sobre el equipo de bombeo y almacenamiento, principalmente con crudos muy pesados, que contienen cantidades altas de asfaltenos. Las mezclas de petróleo crudo que se reciben en refinerías, contienen contaminantes corrosivos, los cuales, cuando presentan cantidades altas de algún compuesto contaminante, éste afectará durante su paso por los ductos hasta llegar a los tanques de almacenamiento y las instalaciones de las refinerías (34).

1.3.5 Agregación y precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos son sólidos, por lo tanto no se pueden disolver en el petróleo, sino que se encuentran en suspensión. Para que puedan mantenerse en este estado se hace necesaria la presencia de compuestos peptizantes o sea que sean capaces de formar un puente de unión entre los asfaltenos y los demás componentes del crudo. Los peptizantes naturales del crudo son las resinas, que son compuestos semejantes a estos, pero de menor peso molecular, semisólido y formado mayormente por anillos nafténicos que contienen cadenas de radicales parafínicos. Las características químicas de las resinas hacen que su molécula posea una parte con afinidad por las parafinas. Al ser estas solubles en el crudo, crean una barrera uniéndose por un extremo con los asfaltenos y por el otro con las parafinas que pueden provocar su precipitación, evitando así que ambos entren en contacto.

Los parámetros que gobiernan la agregación de los asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de algunos de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de material insoluble en el crudo líquido (35).

La composición del crudo se refiere a las características del crudo y a la concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo incluyendo asfaltenos

y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n- pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces se eliminan algunas resinas de la micela – asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grande cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas (35).

1.3.6 Mecanismos de deposición de asfaltenos

De acuerdo a estudios realizados acerca de las condiciones bajo las cuales los asfaltenos se encuentran presente en el crudo, se destacan dos teorías:

- a) Teoría molecular descrita por Hirschberg y colaboradores en 1984, describe el fenómeno de la precipitación de asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico líquido-líquido de una mezcla de dos pseudocomponentes (asfaltenos-crudo), uno de los cuales representa los asfaltenos y el otro, el resto de las fracciones que constituyen el crudo; donde los asfaltenos se consideran moléculas polidispersas en el crudo. Esta teoría conocida como Teoría molecular, considera que los asfaltenos están disueltos en el crudo al igual que las moléculas.

- b) Teoría coloidal, esta teoría ha sido propuesta por Leontaritis y Mansoori en 1987. Consideraron que los asfaltenos se encuentran suspendidos coloidalmente en el crudo, debido a una capa estabilizante de resinas altamente polares que actúan como agentes peptizantes, rodeando su superficie como se presenta en la Figura 12, con lo

cual impiden que los asfaltenos se unan entre sí y precipiten. Esta teoría considera que los asfaltenos están presentes en el crudo formando una dispersión coloidal. Cuando las resinas son adsorbidas por los asfaltenos en la superficie, éstas actúan como una capa protectora, formando en conjunto con los asfaltenos entidades moleculares denominada micelas, separadas del crudo y sujetas a todo cambio termodinámico como temperatura, presión y composición, son los causantes de que las resinas se pasen a la fase líquida, dejando desprotegidos a los asfaltenos con la libertad de agregarse produciéndose la floculación y precipitación de estos agregados.

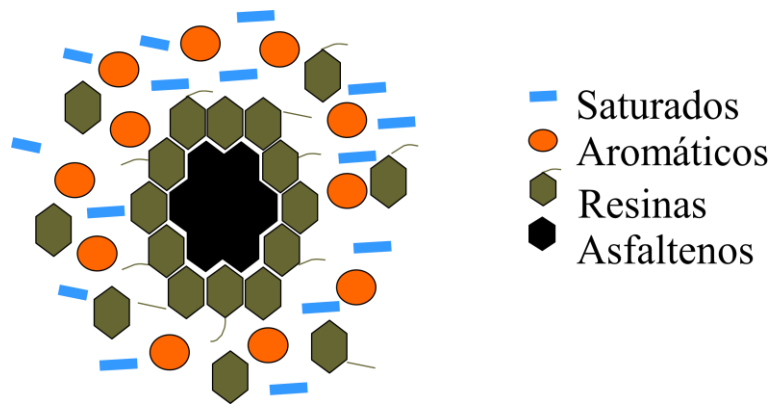


Figura 12. Teoría Coloidal.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan cada una de las etapas desarrolladas para la elaboración de este trabajo. En la Figura 13 se presenta de manera esquemática el diagrama del procedimiento experimental.

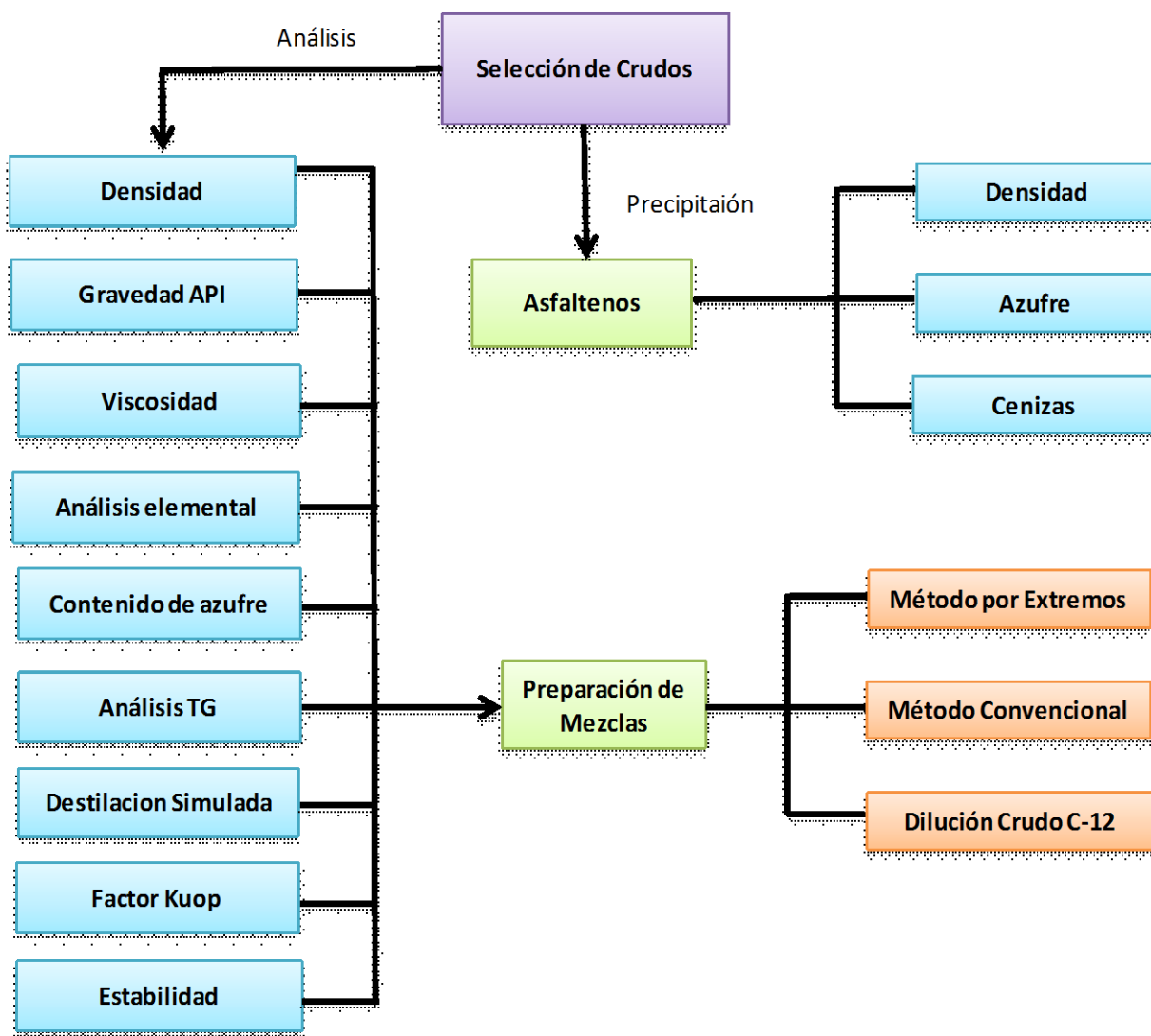


Figura 13. Diagrama del procedimiento experimental.

2.1 Crudos utilizados

Para el presente estudio se realizaron mezclas de diferentes crudos en distintas proporciones y por diferentes métodos de mezclado. A los crudos y a cada una de las mezclas se les hicieron diferentes análisis en el laboratorio, para conocer algunas de sus propiedades como densidad, viscosidad, contenido de azufre, contenido de asfaltenos, estabilidad, entre otras. Las propiedades de los crudos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de los crudos.

Crudo	Densidad	°API	Tipo de Crudo	Factor K	Tipo de Crudo
C-12	0.9722	12.20	Pesado	11.49	Naftén parafínico
C-17	0.9390	16.82	Pesado	11.58	Naftén parafínico
C-20	0.9199	19.66	Pesado	11.71	Naftén parafínico
C-24	0.8964	23.67	Intermedio	11.81	Tendencia parafínico
C-29	0.8674	28.84	Intermedio	11.87	Tendencia parafínico
C-35	0.8324	35.32	Ligero	11.93	Parafínico
C-51	0.7559	51.51	Extraligero	12.18	Parafínico

Los crudos utilizados para la elaboración de las mezclas fueron rotulados como crudo C-12, C-17, C-20, C-24, C-29, C-35, C-51. El rotulado de las muestras de crudo es en relación con su gravedad API, por ejemplo el crudo C-12 presenta una gravedad API cercana a 12.

2.2 Caracterización de crudos

A cada uno de los crudos listados en la Tabla 5, se sometieron a una serie de análisis previos, con el fin de determinar sus propiedades físicas y químicas. Los análisis realizados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis físicos y químicos.

Análisis	Método
Peso específico 20/4 °C	ASTM D70
Gravedad API	ASTM D 287
Viscosidad	ASTM D 7042
Análisis elemental	ASTM D 5291
Contenido de azufre	ASTM D 4294
Análisis termogravimétrico	...
Destilación simulada	ASTM D 7169
Contenido de asfaltenos	ASTM D 3279
Contenido de azufre en asfaltenos	ASTM D 1252
Contenido de cenizas en asfaltenos	ASTM D 482
Densidad de asfaltenos	ASTM D 3279
Análisis de estabilidad	ASTM D 7157

2.2.1 Peso específico

Para determinar el peso específico de los crudos pesados se utilizó el método del picnómetro, este método cubre la determinación de la gravedad específica y densidad de materiales semi-sólidos bituminosos y asfaltos por medio de un picnómetro de vidrio con las dimensiones que se muestran en la Figura 14 (36), las dimensiones pueden variar dependiendo del tipo de picnómetro, ya que estos pueden ser de forma cónica o cilíndrica.

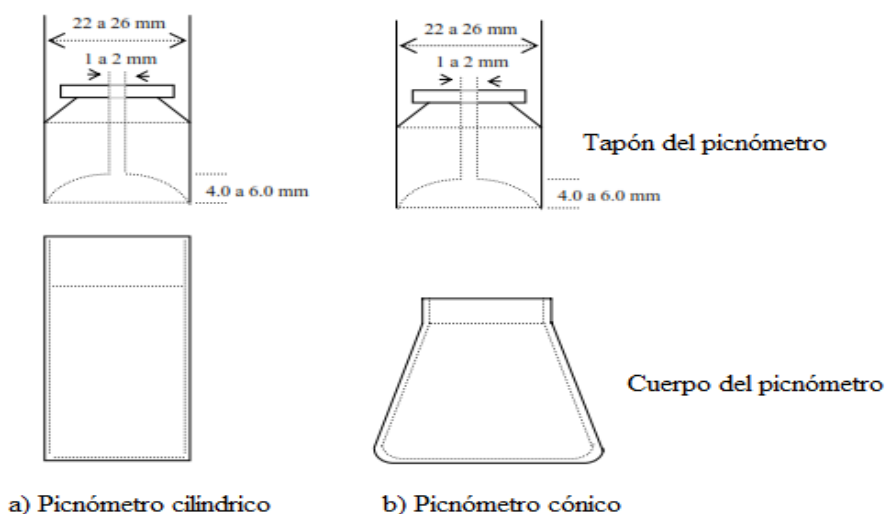


Figura 14. Tipos de picnómetros, a) cilíndrico, b) cónico

El picnómetro se limpió, se secó y se pesó (masa A). Se llenó con agua destilada y se le colocó su tapa suavemente, se colocó en un baño de agua a la temperatura de 20 °C durante 30 minutos, se secó el picnómetro y se volvió a pesar (masa B). Se llenaron $\frac{3}{4}$ partes de su capacidad y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 40 minutos y se pesó con su tapón (masa C). El volumen restante del picnómetro se llenó con agua destilada y se le colocó el tapón, posteriormente se metió dentro de un baño con agua que se mantuvo a 20 °C durante 30 minutos. Al finalizar los 30 minutos, éste se secó y se pesó (masa D).

El peso específico de la muestra se calculó a partir de su masa y de la masa del agua desplazada por la muestra del picnómetro lleno, a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Peso específico} = (C - A) / [(B - A) - (D - C)] \text{ Ec. (3)}$$

Donde:

A= Masa del picnómetro más tapón

B= Masa del picnómetro lleno con agua

C= Masa del picnómetro lleno parcialmente con la muestra

D= Masa del picnómetro con la muestra y agua

2.2.2 Gravedad API

Una vez determinado el peso específico de la muestra se calculó la gravedad API de acuerdo al método ASTM D-287 (37) con la siguiente ecuación (1):

2.2.3 Viscosidad

El valor de viscosidad de cada uno de los crudos, así como el de las mezclas se realizó por medio de un viscosímetro marca Anton Paar modelo SVM 3000, el cual se basa en el método ASTM D7042. La viscosidad se midió a las temperaturas de 15.5, 20, 25, 37.8 y 54.4 °C, esto con la finalidad de conocer el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura. El equipo utilizado se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Viscosímetro Anton Par.

2.2.4 Análisis elemental

El análisis elemental C, H, N, S es importante para conocer la composición química del petróleo durante el mezclado con fines de transporte o de almacenamiento, así como en el mejoramiento de crudos pesados. La prueba también se aplica a componentes pesados como los asfaltenos, ya que en esta fracción se acumulan los contaminantes propios del crudo. Los resultados de este análisis dan información sobre la solubilidad de los asfaltenos.

El análisis elemental de los crudos y asfaltenos se llevó a cabo bajo el principio del método ASTM D 5291 (38).

2.2.5 Contenido de azufre

Para analizar el contenido de azufre en las muestras de crudo, así como el de las mezclas realizadas, se utilizó un equipo para medir azufre marca Horiba, modelo SLFA 2100, Figura 16, el cual funciona bajo el método ASTM D 4294 (39), se encuentra entre un intervalo de medición especificado por el fabricante de 0 a 9.99 % peso de azufre.



Figura 16. Medidor de azufre Horiba.

El volumen de muestra líquida utilizada fue de 10 mL, que previamente fue homogeneizada. La muestra se colocó en una celda porta muestra, posteriormente se colocó una membrana de plástico y se ajustó con el aro del porta muestra. Se introdujo en el compartimiento del equipo, se identificó la muestra y se inició el análisis. El equipo hizo tres análisis automáticamente y obtuvo un promedio del porcentaje de azufre contenido en la muestra.

2.2.6 Análisis termogravimétrico

Para el análisis de termogravimetría se empleó un analizador termogravimétrico de alta resolución de la marca TA Instruments, figura 17, modelo 2950 bajo las siguientes condiciones de operación:

- 10 mg de muestra (aprox.) para cada corrida
- Portamuestra de platino
- Intervalo de temperatura: Temperatura ambiente á 700°C
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min
- Atmósfera: Nitrógeno
- Velocidad de flujo del nitrógeno: 50 mL/min



Figura 17. Analizador termogravimétrico.

2.2.7 Destilación simulada

La determinación de la distribución de los puntos de ebullición de los destilados del petróleo proporcionan información sobre el potencial de rendimiento en por ciento en masa de productos.

La destilación simulada aplicada a las muestras de crudos utilizadas en el presente trabajo se llevó a cabo bajo el método ASTM D 7169-11.

2.2.8 Contenido de asfaltenos

El contenido de asfaltenos se llevó a cabo siguiendo el método de precipitación a presión en reactor Parr reportado en la literatura (40) .

El proceso de desasfaltado realizado se presenta en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 18.

2.2.8.1 Precipitación de asfaltenos a presión

Se empleó un reactor batch marca Parr modelo 1370 HC2 de 2 L de capacidad. Este equipo cuenta con un controlador de temperatura, sistema de agitación, manómetro, sensor eléctrico de presión, línea de seguridad, alimentación de gas nitrógeno y un separador de gases y producto líquido como se muestra en la Figura 19.

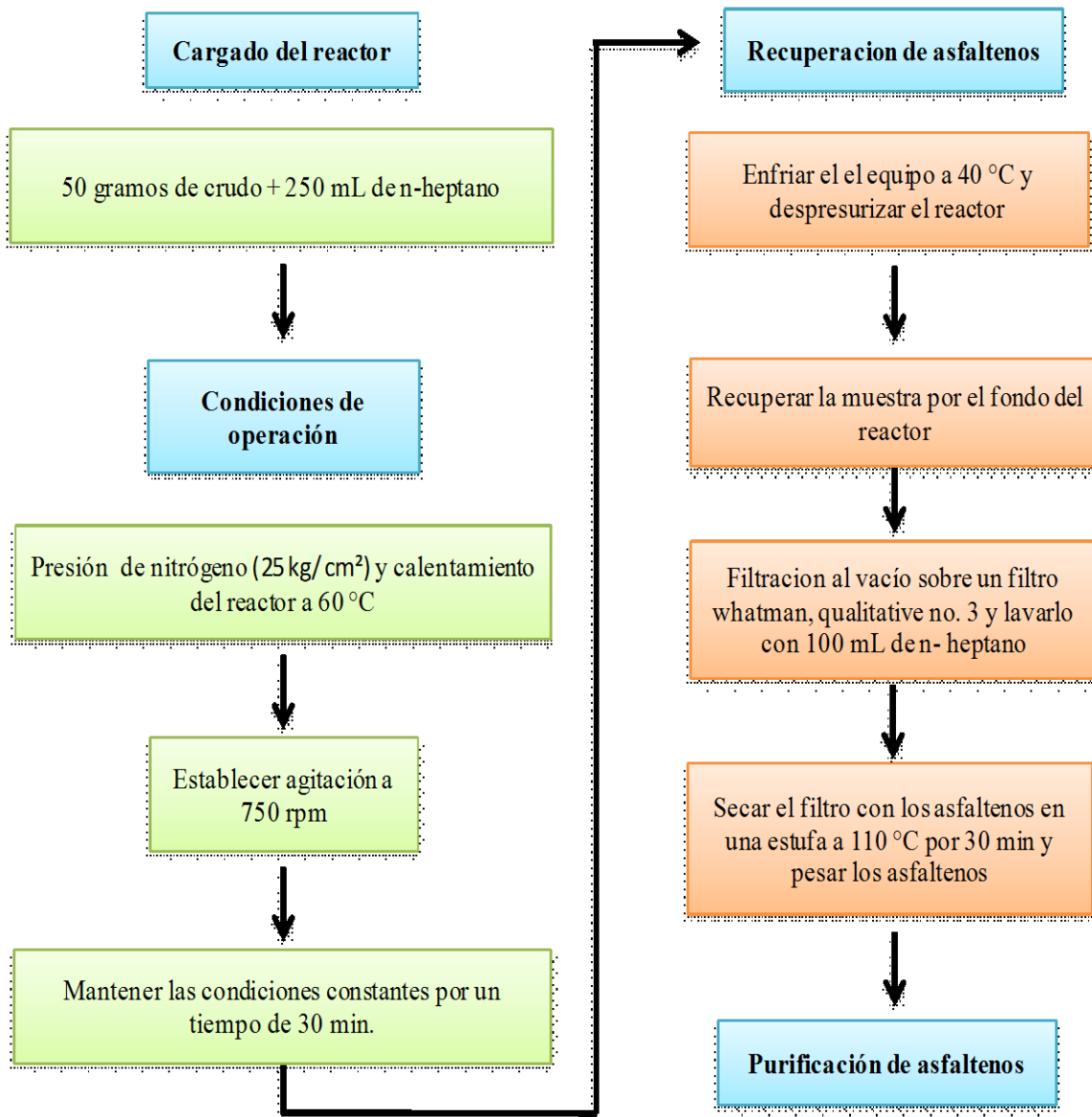


Figura 18. Diagrama del proceso para la precipitación de asfaltenos.

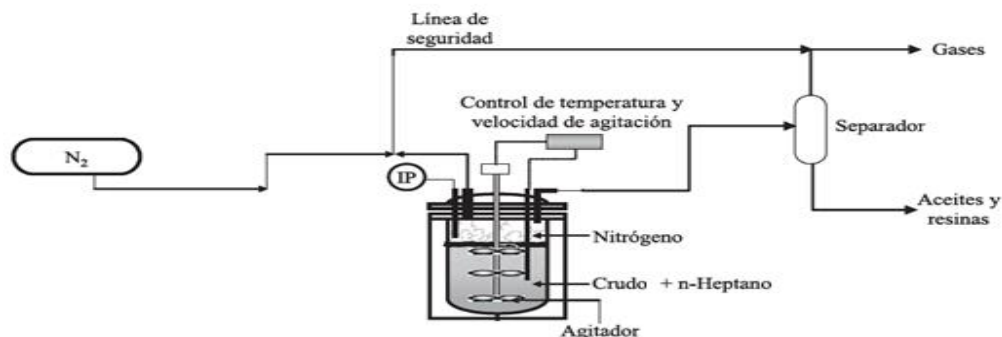


Figura 19. Diagrama del equipo para precipitación de asfaltenos.

a) Carga del reactor

El reactor Parr se trabajó a la presión de 25 kg/cm^2 y temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante de 30 min y un tiempo de reposo de 30 min.

Se utilizó una relación disolvente / crudo de 5:1 g/mL, se pesaron 50 gramos de crudo y 250 ml de n-heptano de acuerdo a un método establecido previamente (40), y se vaciaron en el reactor. Se colocó la tapa del reactor y se ajustaron las tuercas que se encuentran sobre las abrazaderas que permiten sellar el reactor. Posteriormente se verificó que las válvulas que se encuentran sobre la tapa del reactor estuvieran completamente cerradas y se presurizó con gas nitrógeno hasta alcanzar la presión de operación. Una vez presurizado se verificó que el reactor no presentara fugas, tanto en los accesorios como en el sello del reactor, al igual de que las conexiones eléctricas estuvieran conectadas adecuadamente y que el termopar se encontrara bien colocado en el termopozo, así también se probó el agitador para corroborar su buen funcionamiento.

b) Calentamiento y sedimentación

Se encendió el controlador para el calentamiento del reactor y se estableció el Set Point a 60°C y el sistema de agitación a 700 rpm, una vez alcanzada esta temperatura siguió la agitación y a los 30 minutos se suspendió, el calentamiento continuó durante 30 minutos y se dejó en reposo durante media hora.

c) Descarga

Se abrió la válvula del separador para despresurizar el reactor y recuperar el líquido y los gases. Posteriormente se abrió el reactor y se extrajeron los sedimentos.

Como resultado del proceso se obtiene el producto principal que son los asfaltenos precipitados y un subproducto que contiene gases, aceites y resinas.

2.2.8.2 Filtración al vacío

Para llevar a cabo la filtración se utilizó lo siguiente: matraz kitazato, crisol gooch, adaptador de hule, bomba de vacío y filtro tipo Whatman 934 AH No. 1827-10 y 1.5 μ m de tamaño de poro. Para llevar a cabo la filtración de asfaltenos se siguieron los procedimientos recomendados por el método ASTM D-3279 (41).

Los subproductos obtenidos del reactor Parr se vaciaron en el crisol gooch al igual que los asfaltenos sedimentados. Todo el producto líquido pasó por el filtro y los asfaltenos quedaron en el filtro. Finalmente los asfaltenos se enjuagaron con n-heptano hasta que el líquido obtenido de la filtración fuera incoloro.

2.2.8.3 Purificación de asfaltenos

Para garantizar que los asfaltenos extraídos no contengan impurezas u otros productos impregnados, éstos se purificaron a través de un proceso soxhlet, que consiste en un lavado con n- heptano, el cual se vaporiza, condensa y refluja sobre la muestra durante 24 horas, la muestra se coloca dentro de un filtro de celulosa, marca Whatman No. 2800432. El calentamiento se debe controlar de tal manera que la vaporización y la condensación estén en equilibrio para que el reflujo no se derrame en el tubo de celulosa.

Al finalizar el tiempo de reflujo, el equipo se enfría y los asfaltenos purificados quedan dentro del filtro de celulosa y las impurezas en el n-heptano. En la Figura 20 se puede apreciar cómo queda el n-heptano después de la purificación, posteriormente el filtro de celulosa con la muestra se recupera y se seca en una estufa durante 30 minutos a una temperatura de 80 °C y se deja enfriar dentro de un desecador durante una hora.



Figura 20. Purificación de asfaltenos.

2.2.8.4 Contenido de cenizas en asfaltenos

Se determina a través del método ASTM D 482 (42). El método de prueba determina la cantidad de cenizas en un intervalo de 0.001 a 0.18 % peso. Se pesan entre 11 y 100 g de muestra en una cápsula de porcelana o de platino y se quema hasta que se observen únicamente cenizas o carbón, se enfría y posteriormente se meten a un horno a una temperatura controlada de 775 ± 25 °C durante 20 minutos mínimo, se enfría y se pesa. El porcentaje de cenizas se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ Cenizas} = (m/M) * 100 \text{ Ec. (4)}$$

Donde:

m = Peso de la ceniza, g

M= Peso de la muestra, g

El porcentaje de cenizas que se mantiene después de que el hidrocarburo se ha quemado, refleja un indicativo de la cantidad de compuestos metálicos y contaminación por sólidos no combustibles.

2.2.8.5 Densidad de los asfaltenos

La densidad de los asfaltenos obtenidos se calculó siguiendo el procedimiento del método ASTM 70 (43), al cual se le hicieron unas modificaciones. Este método se usa para determinar la densidad o la porción esencialmente sólida de un gran número de partículas de agregado y da un valor promedio que representa la muestra. Se utilizó el matraz de Le Chatelier (Figura 21), cabe resaltar que en lugar de agua como lo indica el método se utilizó n-heptano.



Figura 21. Matraz de Le Chatelier.

2.2.9 Parámetro de estabilidad

El parámetro de estabilidad de cada uno de los crudos se midió mediante el equipo ROFA France, el cual se basa en el método ASTM D 7157-12. Este método cubre un procedimiento para cuantificar la estabilidad intrínseca de los asfaltenos presentes en el crudo, por medio de un instrumento automático usando un dispositivo óptico (Figura 22). El principio del funcionamiento del equipo se basa en la medición de la reflexión de la luz sobre la muestra durante el análisis; la reflexión es transducida a una señal de voltaje permitiéndole al software graficar voltaje vs tiempo, al llegar al onset (floculación de asfaltenos) se presenta un cambio súbito en la pendiente de la señal debido a que al precipitar los asfaltenos forman una capa oscura en el fondo de la celda obstaculizando el paso de la luz. En este momento el programa finaliza proporcionando el valor del parámetro de estabilidad encontrado.

Durante el análisis la muestra se titula con volúmenes discretos de n-heptano en intervalos de tiempo escogido para el análisis.

El método es aplicable a los productos de residuales de procesos térmicos y de hidrodesintegración, de igual forma a crudos que contienen una concentración mayor al 0.5 % masa de asfaltenos (44).

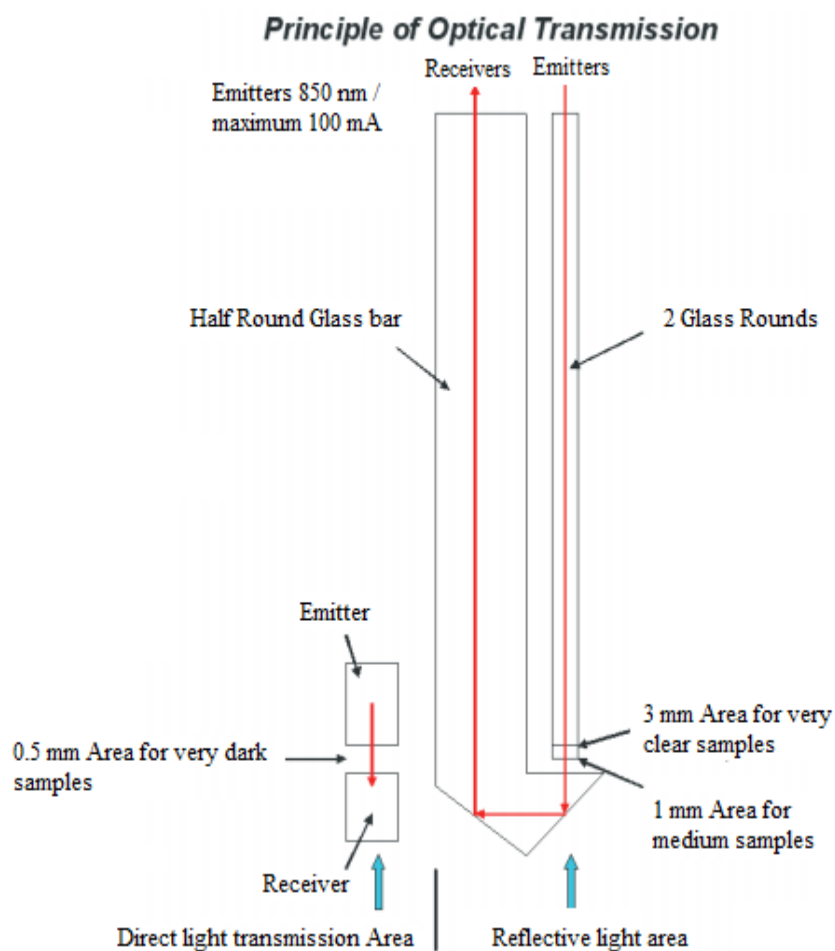


Figura 22. Dispositivo óptico del equipo de estabilidad (45).

La estabilidad de los asfaltenos se cuantifica en términos del estado de peptización de los asfaltenos (S-value), la estabilidad intrínseca del medio aceitoso (S_o) y el poder de solvencia requerido de los asfaltenos peptizados (S_a).

Para llevar a cabo el análisis de estabilidad se prepararon tres diluciones del crudo a analizar y tolueno, dependiendo del tipo de crudo las diluciones se elaboraron de acuerdo a la Tabla 6. Una vez elaboradas las diluciones, fueron sometidas a una agitación constante, posteriormente se introdujo el sensor óptico del equipo junto con el dispositivo que adiciona n-heptano a la dilución. Automáticamente el equipo proporciona el valor de estabilidad de la muestra en cuestión utilizando las siguientes ecuaciones:

$$M_{tol} = M_1 - M_{oil} \quad Ec. (5)$$

$$V_{arom} = \frac{M_{tol}}{D_{tol}} \quad Ec. (6)$$

$$FR = \frac{V_{arom}}{V_{arom} + V_{para}} \quad Ec. (7)$$

$$\frac{1}{X} = \frac{M_{oil}}{V_{arom} + V_{para}} \quad Ec. (8)$$

Donde:

M_{oil} = Masa de crudo, g

M_1 = Masa de crudo más tolueno, g

M_{tol} = Masa de tolueno en la dilución, g

V_{arom} = Volumen de tolueno en la dilución, mL

D_{tol} = Densidad el tolueno a 20°C = 0.8669 kg/L

FR = Relación de floculación

V_{para} = Volumen de n- heptano en la dilución en el punto de inflexión, mL

$1/X$ = Relación aceite dilución, g/mL

Tabla 6. Tipo de muestra y diluciones de tolueno (30).

Tipo de muestra	Dilución	Dilución 1	Dilución 2	Dilución 3
Líquido < 30 °C	Masa de la muestra, g	9	5.5	3
	Volumen de tolueno, ml	2	5.5	8
Líquido entre 30 – 100 °C	Masa de la muestra, g	7	5.5	3
	Volumen de tolueno, ml	4	5.5	8
Líquido > 100 °C	Masa de la muestra, g	4	3	9
	Volumen de tolueno, ml	7	8	2

De la regresión lineal y la extrapolación de FR frente a $1/X$ (figura 23) utilizando las expresiones dadas a continuación, se calculan los siguientes parámetros de estabilidad:

$$S = 1 + X_{\min} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$Sa = 1 - FR_{\max} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$So = (FR_{\max})S \text{ or } So = (FR_{\max})(1 + X_{\min}) \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde:

S = S-value de un crudo (parámetro de estabilidad)

X_{\min} = Consumo de solvente parafínico de crudo sin diluir, mL/g de crudo (a $FR = 0$)

Sa = Poder de peptización de los asfaltenos

FR_{\max} = Máxima relación de floculación (a $1/X = 0$)

So = Poder de peptización del crudo

Los resultados de la prueba son aceptables si el coeficiente de correlación (R^2) es igual ó mayor a 0.97 (30).

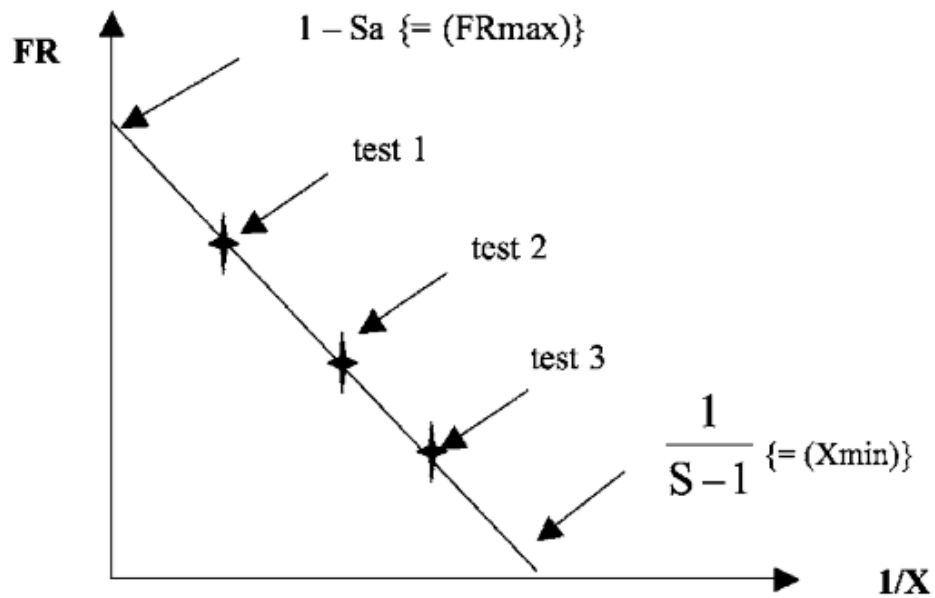


Figura 23. Derivación de relación máxima floculación (FR max) y recíproca dilución heptano crítico (1/X), (30).

2.3 Coeficiente de variación del equipo de estabilidad

Se realizaron nueve pruebas a las mismas condiciones para evaluar la repetibilidad de los valores de estabilidad calculados por el equipo, la muestra utilizada fue un crudo de 22 °API. El resumen de las nueve pruebas se presenta en la Tabla 7.

Con los datos obtenidos se calculó el coeficiente de variación con la ecuación siguiente:

$$Cv = \sigma / \bar{X} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde:

σ = desviación estándar

\bar{X} = media aritmética

Tabla 7. Prueba de repetibilidad.

No. experimento	S	So	Sa	r ²
1	2.24	0.77	0.65	0.9929
2	2.29	0.8	0.65	0.9992
3	2.37	0.83	0.65	0.9986
4	2.25	0.79	0.65	0.9984
5	2.38	0.85	0.64	0.9999
6	2.43	0.86	0.65	0.9997
7	2.48	0.89	0.64	0.9999
8	2.34	0.82	0.65	0.9998
9	2.29	0.8	0.65	0.9992
varianza (σ^2)	0.00677	0.00148	0.00002	0.0000
σ	0.08225	0.03842	0.00427	0.00221
\bar{X}	2.34	0.82	0.65	0.9992
Cv	3.5	4.7	0.7	0.2

A los valores de S reportados en el presente trabajo, analizados con el equipo de estabilidad se les aplicó el valor del coeficiente de \pm % 3.5.

2.4 Preparación de mezclas

Una vez analizado el parámetro de estabilidad y las demás propiedades de cada uno de los crudos seleccionados para el estudio, se prepararon diferentes mezclas con la finalidad de analizar su compatibilidad.

Para el presente trabajo se tomaron en cuenta tres métodos de mezclado.

2.4.1 Método convencional

Este método consiste en mezclar crudos de gravedad API semejante, de tal forma que un crudo pesado se la base para irle agregando crudos de mayor gravedad API. En la Figura 24 se presenta el diagrama del proceso de mezclado para el método convencional (MC).

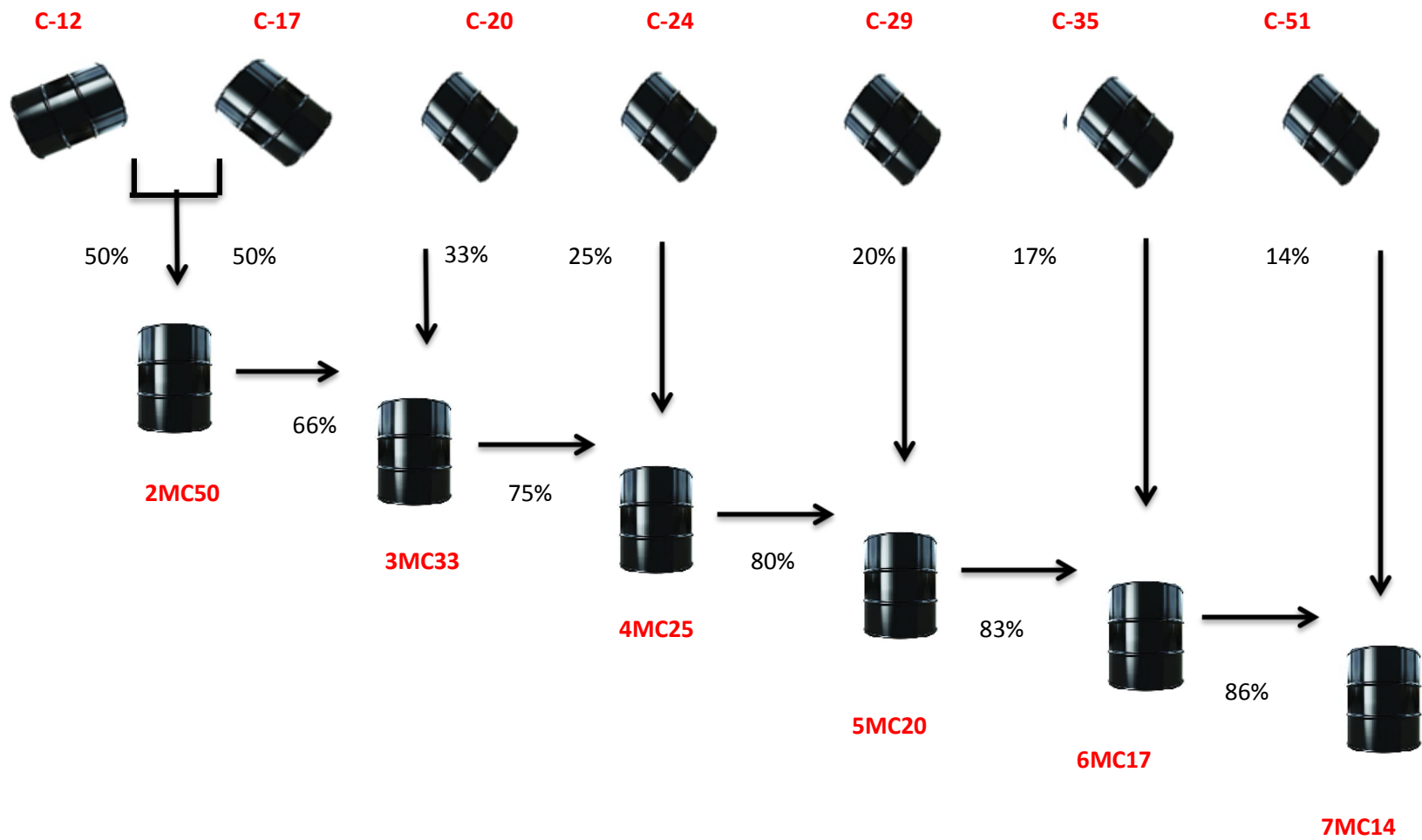


Figura 24. Diagrama del proceso de mezclado por el método convencional.

En la Figura 24 se puede observar que los crudos C-12 y C-17 se mezclaron para formar la mezcla 2MC50, la cual contiene 50 % del crudo C-12 y 50 % del crudo C-17.

Para formar la mezcla 3MC33 se tomó 66 % de la mezcla 2MC50 más 33 % del crudo C-20, de esta forma en la mezcla 3MC33 tenemos en la misma proporción los primeros tres crudos, siendo estos mezclados de menor a mayor gravedad API.

Para formar las demás mezclas se llevó a cabo el procedimiento empleado con la mezcla 3MC33. En la Tabla 8 se puede apreciar la composición en % volumen de cada una de las mezclas en relación a los crudos utilizados.

Tabla 8. Composición volumétrica de las mezclas por el método convencional.

Mezcla	Aportación de cada uno de los crudos (% volumen) a las mezclas						
	C-12	C-17	C-20	C-24	C-29	C-35	C-51
2MC50	50	50	-	-	-	-	-
3MC33	33	33	33	-	-	-	-
4MC25	25	25	25	25	-	-	-
5MC20	20	20	20	20	20	-	-
6MC17	17	17	17	17	17	17	-
7MC14	14	14	14	14	14	14	14

En total se obtuvieron seis mezclas a partir de siete crudos, a cada una de las muestras se les analizó la densidad, la gravedad API, el contenido de azufre y la estabilidad. El rotulado de las mezclas se realizó de la manera siguiente, por ejemplo para la mezcla 7MC14: el primer número es la cantidad de componentes en la mezcla y 14 es la proporción volumétrica de cada componente, MC significa que se hizo por el método convencional.

2.4.2 Método por extremos

El segundo método es el mezclado por extremo (ME), el cual consiste en mezclar crudos con la mayor diferencia posible entre sus gravedades API, de tal forma que el crudo disponible con gravedad API menor, se mezcla con el de gravedad API mayor como se muestra en la Figura 25.

En este método se inició con el mezclado de los crudos C-12 y C-51 en la misma proporción para formar la mezcla 2ME1, la cual su composición es de 50 % volumen de cada uno de los crudos.

Tomando en cuenta la gravedad API de la mezcla 2ME50, la mezcla 3ME33 se hizo con el crudo con mayor diferencia de gravedad API a la mezcla 2ME50, de tal forma que los crudos presentes en la mezcla 2ME50 y el crudo agregado se encontraran en las mismas proporciones.

Para la elaboración de las mezclas restantes, se tomó en cuenta el mismo criterio que con la mezcla 3ME33. En la Tabla 9 se puede observar la composición volumétrica de cada mezcla en relación a los crudos utilizados.

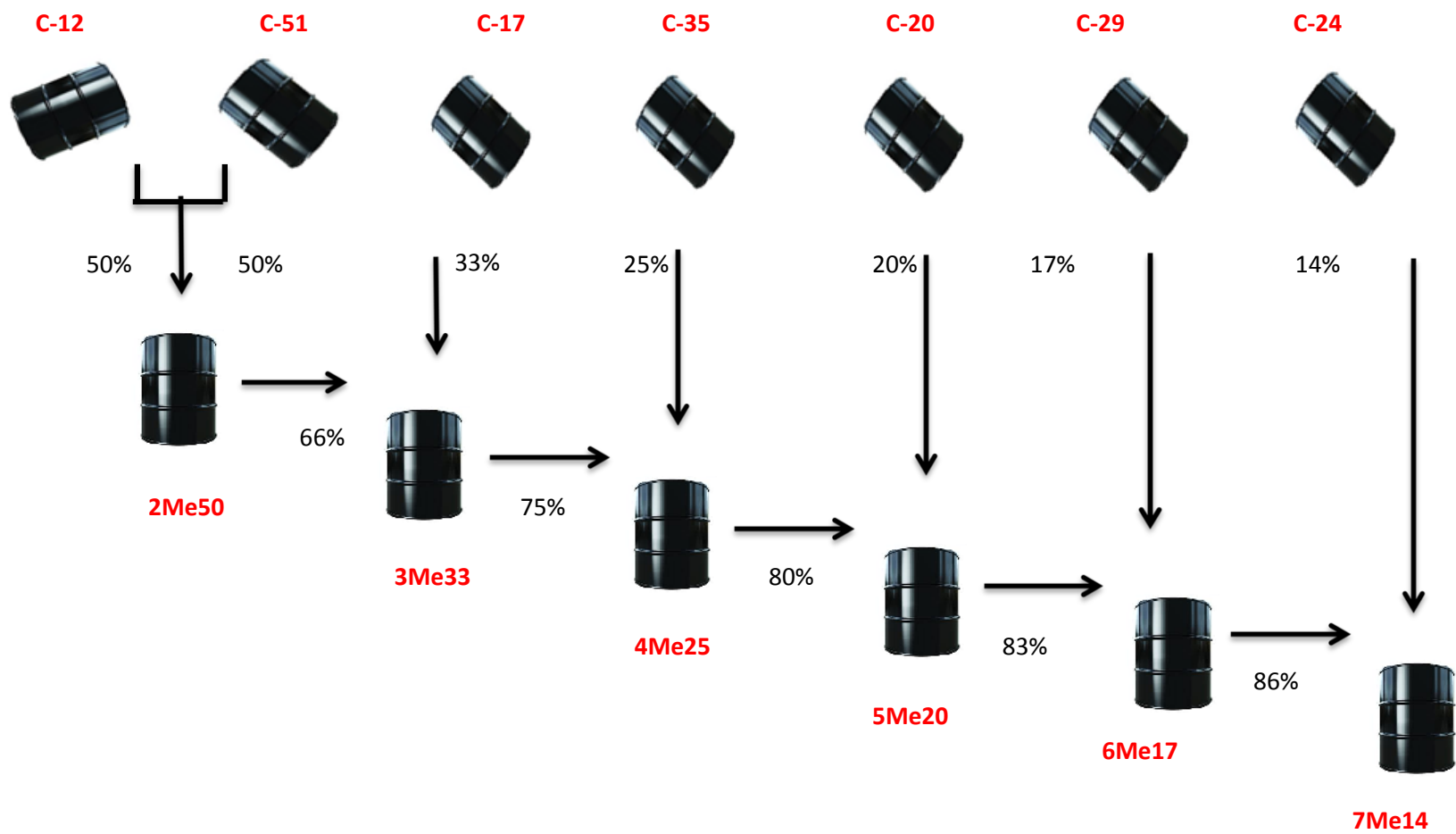


Figura 25. Diagrama del proceso de mezclado para el método por extremos.

Tabla 9. Composición volumétrica de las mezclas por el método por extremos.

Aportación de cada uno de los crudos (% volumen) a las mezclas							
Mezcla	C-12	C-17	C-20	C-24	C-29	C-35	C-51
2ME50	50	-	-	-	-	-	50
3ME33	33	33	-	-	-	-	33
4ME25	25	25	-	-	-	25	25
5ME20	20	20	20	-	-	20	20
6ME17	17	17	17	-	17	17	17
7ME14	14	14	14	14	14	14	14

Para este método ME significa método por extremos.

2.4.3 Dilución del Crudo C-12

En este método el crudo C-12 se mezcló con los otros crudos en diferentes proporciones como se muestra en las tablas 10 y 11 con la finalidad de disminuir la viscosidad del crudo C-12 y analizar con cuál crudo y en qué proporciones es más compatible.

Tabla 10. Mezclas del crudo C-12 con crudos pesados.

CRUDO C-17			CRUDO C-20			CRUDO C-24		
Mezcla	Crudo	% Vol.	Mezcla	Crudo	% Vol.	Mezcla	Crudo	% Vol.
17M20	C-12	80	20M20	C-12	80	24M20	C-12	80
	C-17	20		C-20	20		C-24	20
17M40	C-12	60	20M40	C-12	60	24M40	C-12	60
	C-17	40		C-20	40		C-24	40
17M60	C-12	40	20M60	C-12	40	24M60	C-12	40
	C-17	60		C-20	60		C-24	60
17M80	C-12	20	20M80	C-12	20	24M80	C-12	20
	C-17	80		C-20	80		C-24	80

Tabla 11. Mezclas del crudo C-12 con crudos ligeros.

CRUDO C-29			CRUDO C-35			CRUDO C-51		
Mezcla	Crudo	% Vol.	Mezcla	Crudo	% Vol.	Mezcla	Crudo	% Vol.
29M20	C-12	80	35M40	C-12	80	51M20	C-12	80
	C-29	20		C-35	20		C-51	20
29M40	C-12	60	35M40	C-12	60	51M40	C-12	60
	C-29	40		C-35	40		C-51	40
29M60	C-12	40	35M60	C-12	40	51M60	C-12	40
	C-29	60		C-35	60		C-51	60
29M80	C-12	20	35M80	C-12	20	51M80	C-12	20
	C-29	80		C-35	80		C-51	80

Por este método, en total se realizaron 24 mezclas tomando como base el crudo C-12. En el rotulado de las mezclas el primer número indica el crudo con el que se mezcló el crudo C-12 y el segundo número la proporción volumétrica a la que se encuentra ese crudo. Por ejemplo para la mezcla 29M20 el crudo C-29 se mezcló con el C-12 (crudo base) en una proporción de 20 % crudo C-29, 80% el crudo C-12.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Viscosidad y densidad

Los resultados obtenidos de los análisis de viscosidad y densidad a diferentes temperaturas de los crudos vírgenes se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Viscosidad y densidad de crudos vírgenes.

Crudos	15.56 °C			37.78 °C		
	Dinámica (cP)	Cinemática (cSt)	Densidad (g/cm ³)	Dinámica (cP)	Cinemática (cSt)	Densidad (g/cm ³)
C-12	-	-	0.9824	-	11549	0.9722
C-17	2599.9	2725.20	0.9540	479.0	510.11	0.9390
C-20	1382.0	1476.40	0.9361	249.6	271.34	0.9199
C-24	209.6	229.82	0.9119	61.5	68.58	0.8964
C-29	29.4	33.27	0.8825	13.1	15.10	0.8674
C-35	7.2	8.50	0.8482	4.1	4.90	0.8324
C-51	1.3	1.71	0.7732	0.9	1.20	0.7559

De la Tabla 12 se puede apreciar que a temperatura mayor, la densidad y la viscosidad son menores. Estas propiedades se analizaron a 15.56 °C y a 37.78 °C, debido a que ambas son necesarias para calcular la gravedad API y para verificar el valor de la viscosidad de transporte respectivamente. Se puede observar también que los crudos poseen viscosidades y densidades en un intervalo amplio, 0.7732-0.9824 g/cm³ a 15.56 °C y 1.20-11549 cSt a 37.78 °C, respectivamente.

3.2 Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis TG se presentan en las Tablas 13 y 14.

Tabla 13. Análisis TG de crudos.

Intervalos de Temperatura °C	Pérdida de peso, % peso		
	C-12	C-17	C-20
T/A – 65	0.95	1.42	2.18
65 – 415	52.23	53.73	59.17
415 – 487	29.33	30.44	17.89
487 – 570	1.71	1.41	3.38
570 – 691	0.61	0.54	7.27
Residuo	15.15	12.45	10.09

Tabla 14. Análisis TG crudos.

Intervalos de Temperatura °C	Pérdida de peso, % peso			
	C-24	C-29	C-35	C-51
T/A – 65	1.90	1.81	7.52	6.22
65 – 415	63.34	71.05	82.54	91.01
415 – 487	18.24	15.03	4.47	1.04
487 – 570	2.51	1.41	1.03	0.72
570 – 691	4.80	10.64	2.86	0.69
Residuo	9.18	0.03	1.54	0.29

En el análisis TG de los crudos se establecieron seis intervalos de temperatura para comparar el comportamiento de la pérdida de peso con respecto a la temperatura. Como se puede ver en la Tabla 13 y 14 en cada uno de los intervalos de temperatura la pérdida de peso incrementa conforme la gravedad API del crudo aumenta, esto se debe a que los crudos con gravedad API mayor contienen fracciones ligeras en mayor proporción y su contenido de residuos es menor, sin embargo el crudo C-20 presenta una pérdida de peso baja en comparación a los otros dos crudos de la Tabla 13 en el intervalo de temperatura de 415-487 °C, la cual es compensada con una pérdida de peso mayor en comparación a los con los crudos C-12 y C-17 en el intervalo de temperatura de 570-691 °C, un caso similar

es el crudo C-29 ya que su contenido de residuo es bajo, sin embargo es el que presenta una pérdida de peso mayor en el intervalo de temperatura de 570-691 °C.

3.3 Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental de los crudos vírgenes se presentan en la Tabla 15. La relación atómica H/C, es un indicador de la aromaticidad de la muestra, cuando ésta decrece la muestra es más aromática. La relación atómica H/C se calcula con la siguiente ecuación:

$$H/C = 11.9147 \left(\frac{H, \% \text{ peso}}{C, \% \text{ peso}} \right) \quad \text{Ec. (13)}$$

Tabla 15. Análisis elemental de crudos vírgenes, % peso.

Muestra	C	H	N %, p/p	S	Relación atómica H/C
C-12	83.31	10.52	0.51	5.42	1.50
C-17	83.50	10.22	0.52	5.51	1.46
C-20	83.93	11.37	0.38	4.15	1.61
C-24	85.00	12.13	0.23	2.54	1.70
C-29	85.02	12.29	0.22	2.38	1.72
C-35	85.18	13.51	0.11	1.15	1.89
C-51	85.46	14.31	0.02	0.17	2.00

Se puede observar que a gravedad API mayor los contenidos de carbón, hidrógeno y azufre incrementan, sin embargo el contenido de nitrógeno presenta un comportamiento inverso, los crudos de gravedad API menor presentan mayor contenido de nitrógeno.

La relación atómica H/C disminuye conforme disminuye la gravedad API del crudo, esto debido a que los crudos pesados presentan mayor contenido de carbón, por lo tanto son más aromáticos que los crudos ligeros.

Cada uno de los crudos se fraccionaron en asfaltenos y maltenos, posteriormente se les determinó su análisis elemental. En las Tablas 16 y 17 se muestra estos resultados para los asfaltenos y maltenos de cada una de las muestras.

El índice de solubilidad relativa, RSI por sus siglas en inglés (relative solubility index), proporciona información sobre la solubilidad de los asfaltenos y su influencia en la formación de coque, que toma en cuenta la relación atómica H/C de los asfaltenos y de los maltenos. Se calcula con la ecuación 14.

$$RSI = \frac{H/C \text{ asfaltenos}}{H/C \text{ maltenos}} \quad Ec. (14)$$

Tabla 16. Análisis elemental de los asfaltenos, % peso.

Muestra	C	H	N	Relación atómica H/C
AC-12	83.71	7.11	0.69	1.01
AC-17	83.90	7.91	0.65	1.12
AC-20	84.32	7.73	0.64	1.09
AC-24	86.06	7.23	0.54	1.00
AC-29	85.29	8.26	0.53	1.15
AC-35	84.83	8.75	0.53	1.23

A mayor RSI los asfaltenos tienden a favorecer la formación de coque. Por lo tanto de acuerdo a la tabla 15, el RSI no presenta tendencia alguna en cuanto a la densidad del crudo.

De la Tabla 16 se puede observar que los contenidos de C e H aumentan, conforme aumenta la gravedad API del crudo del cual provienen los asfaltenos, sin embargo para el caso del N, el comportamiento es inverso. De igual forma se puede apreciar que la relación H/C del crudo es mayor a la de los asfaltenos, lo cual significa que los asfaltenos son más aromáticos que el crudo total.

Tabla 17. Análisis elemental de los maltenos, % peso.

Muestra	C	H	N	Relación atómica H/C
MC-12	84.09	10.25	0.48	1.45
MC-17	83.96	10.15	0.49	1.44
MC-20	84.46	11.61	0.32	1.64
MC-24	84.89	12.44	0.22	1.75
MC-29	85.09	12.87	0.16	1.80
MC-35	85.05	13.92	0.07	1.95

En cuanto a los resultados del análisis elemental de los maltenos, se puede ver en la Tabla 17, que la composición de los maltenos es muy similar a la del crudo total e incluso la relación atómica H/C. Esto se debe a que en los maltenos se encuentran tres de los componentes principales del crudo: saturados, aromáticos y parte de las resinas.

3.4 Destilación simulada

Para la distribución de los puntos de ebullición de las fracciones obtenidas por destilación simulada se tomaron en cuenta nueve intervalos de temperatura los cuales se presentan en la Tabla 18. Los resultados de la composición de los crudos se reporta en la Tabla 19.

Tabla 18. Intervalos de temperatura para determinar las fracciones del crudo.

Intervalo de temperaturas	Fracciones del crudo	Abreviación
TIE-71 °C	Nafta ligera	NL
71-177 °C	Nafta intermedia	NI
177-204 °C	Nafta pesada	NP
204-274 °C	Turbosina	T
274-316 °C	Querosina	Q
316-343 °C	Gasóleo Ligero Primario	GLP
343-454 °C	Gasóleo Ligero de Vacío	GLV
454-538 °C	Gasóleo Pesado de Vacío	GPV
538+	Residuo de vacío 538 C°+	RV

TIE: Temperatura Inicial de Ebullición

Tabla 19. Fracciones obtenidas a partir de destilación simulada, % peso.

Crudo	Fracciones								
	N L	N I	N P	T	Q	GLP	GLV	GPV	RV
C-12	-	0.65	0.89	3.96	3.86	3.13	14.71	13.51	59.28
C-17	-	2.05	1.07	4.69	4.51	3.51	15.75	13.72	54.69
C-20	-	2.25	1.34	7.31	6.41	4.63	19.31	15.41	43.44
C-24	-	2.57	1.36	7.98	6.78	4.95	20.23	15.64	40.50
C-29	-	3.19	2.05	10.48	8.23	5.71	22.16	15.68	32.50
C-35	-	5.52	3.58	16.06	10.47	6.55	22.43	15.40	19.99
C-51	0.32	29.24	9.23	19.21	9.47	5.2	15.04	6.43	5.86

Se puede apreciar que el contenido de nafta ligera se encuentra presente únicamente en el crudo C-51 debido a que es un crudo extra ligero. El contenido de nafta intermedia, pesada y turbosina en los crudos, presenta un incremento conforme la gravedad API aumenta. El mismo comportamiento se presenta en la querosina, GLP, GLV y el GPV con excepción del C-51, esto debido a que la este crudo está compuesto principalmente por fracciones de bajo punto de ebullición. En cuanto al residuo de vacío se puede observar que a menor gravedad API del crudo, es mayor el contenido de residuo.

3.5 Propiedades de los asfaltenos

Se cuantificó el contenido de asfaltenos en cada uno de los crudos y posteriormente se caracterizaron. Los resultados se presentan en la Tabla 20, de la cual se puede observar que el contenido de asfaltenos es mayor en los crudos de gravedad API menor, el mismo comportamiento se presenta con los resultados de la densidad y el contenido de azufre asfaltenico a excepción del crudo C-17 que muestra un valor por debajo del crudo C-19.

Tabla 20. Propiedades de los asfaltenos.

Crudo	Asfaltenos, % peso	Azufre asfáltico, % peso	Densidad, g/ml
C-12	19.02	28.63	0.9870
C-17	13.46	17.66	0.8450
C-20	11.68	19.74	0.8355
C-24	6.97	16.27	0.6190
C-29	4.13	9.86	0.6090
C-35	0.86	4.20	-
C-51	0.20	0.00	-

En la Figura 26 se puede observar que el contenido de asfaltenos, el azufre asfáltico y la densidad se encuentran relacionados con la gravedad API del crudo, los asfaltenos provenientes de crudos pesados presentan densidad mayor, esto se debe a la presencia de heteroátomos y metales en su estructura.

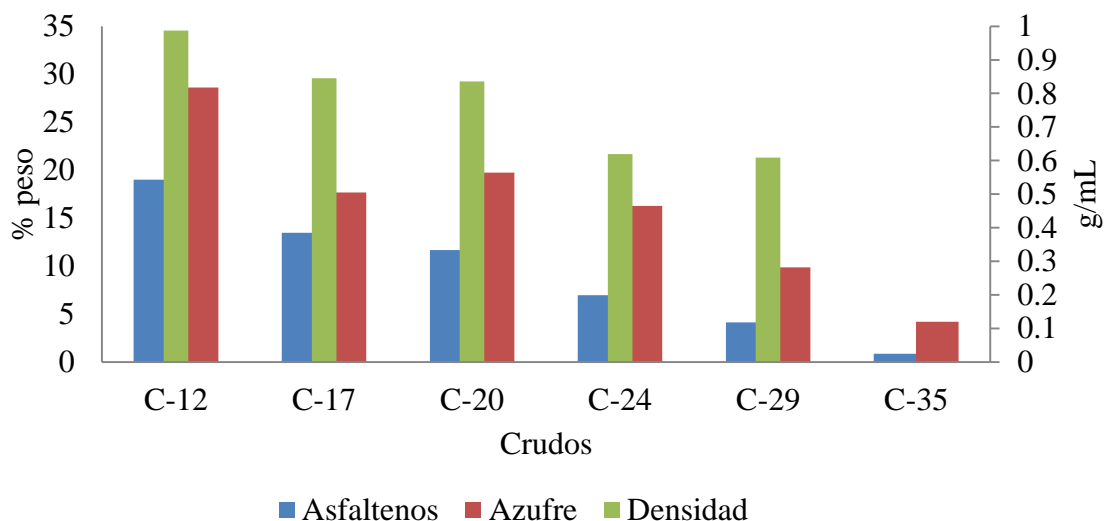


Figura 26. Propiedades de los asfaltenos.

3.6 Estabilidad de asfaltenos

Al comparar el contenido de asfaltenos presentes en el crudo con el parámetro de estabilidad, se puede observar que la estabilidad del crudo es independiente del contenido

de asfaltenos y de la gravedad API, por lo tanto se puede decir que la estabilidad no depende de estas propiedades del crudo, si no de la naturaleza del crudo mismo, ya que hay crudos ligeros que tienen la misma estabilidad que crudos los pesados como es el caso de los crudos C-12 y C-51 y crudos con un contenido de asfaltenos similares y estabilidades diferentes, esto se puede ver en la Figura 27.

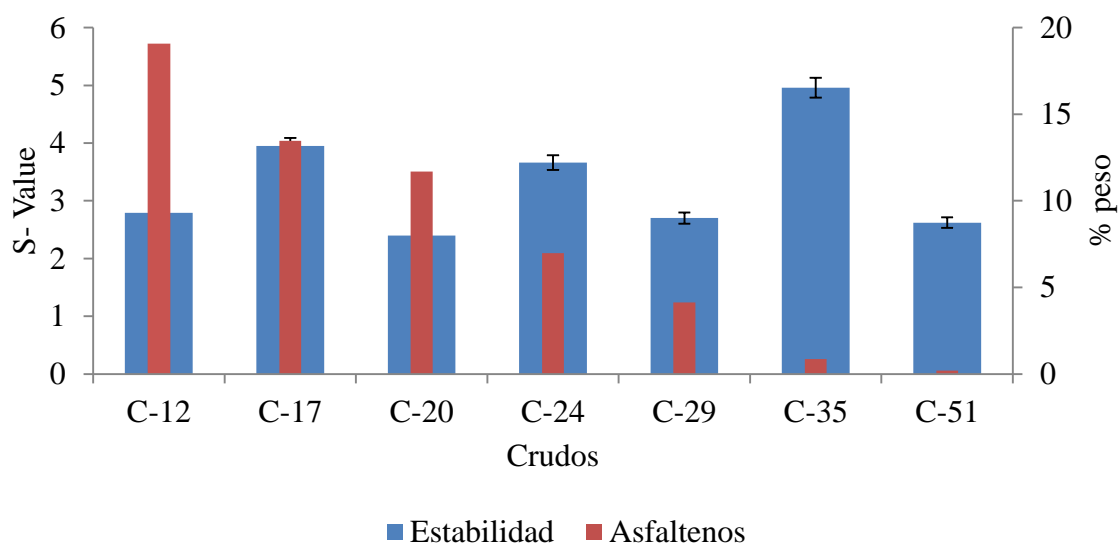


Figura 27. Estabilidad de los asfaltenos.

3.7 Tipos de mezclado

Los crudos vírgenes se mezclaron por tres métodos diferentes y a las mezclas se les analizó su valor de estabilidad.

3.7.1 Método convencional

Las mezclas realizadas por este método, así como su composición volumétrica y gravedad API se presentan en la tabla 21.

Tabla 21. Mezclas método convencional.

Mezcla	Crudo	% Vol.	°API	Mezcla	Crudo	% Vol.	°API																				
2MC50	C-12	50	13.96	5MC20	4MC25	80	19.26																				
	C-17	50			C-29	20		3MC33	2MC50	66.6	15.45	6MC17	5MC20	83	21.62	C-20	33.3	C-35	17	4MC25	3MC33	75	17.2	7MC14	6MC17	86	25.44
3MC33	2MC50	66.6	15.45	6MC17	5MC20	83	21.62																				
	C-20	33.3			C-35	17		4MC25	3MC33	75	17.2	7MC14	6MC17	86	25.44	C-24	25	C-51	14								
4MC25	3MC33	75	17.2	7MC14	6MC17	86	25.44																				
	C-24	25			C-51	14																					

Con este método se fueron mezclando crudos que presentaran la menor diferencia entre su gravedad API. Las mezclas se realizaron en contenedores que permitieran un mezclado homogéneo, al contenedor se le agregó primero el crudo de menor gravedad API y posteriormente el crudo de mayor gravedad API, así sucesivamente hasta incorporar todos los elementos de las mezclas. La gravedad API de las mezclas va desde 13.96 hasta 25.44.

A cada uno de las mezclas se les midió el valor de estabilidad, los resultados se presentan en la Figura 28.

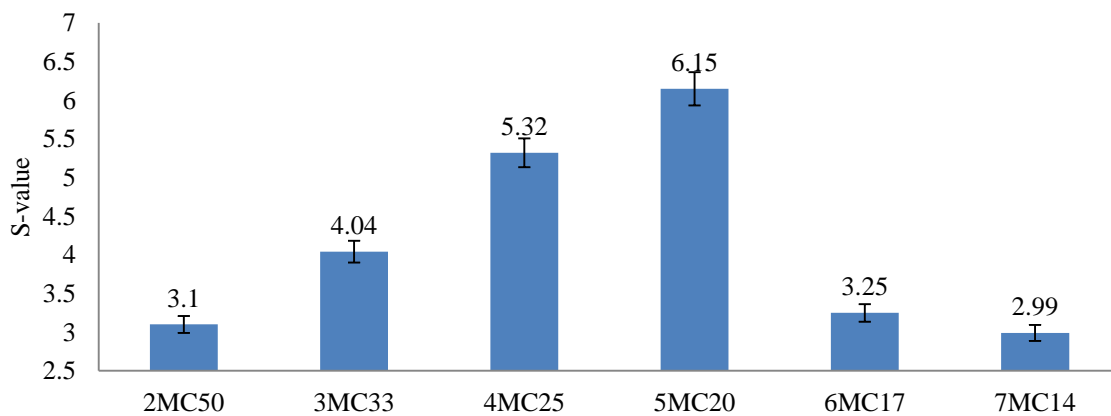


Figura 28. Estabilidad en las mezclas por el método convencional.

Como se puede ver en la Figura 28 al mezclar crudos con gravedades API cercanas, el valor de estabilidad incrementa, sin embargo cuando se agrega un crudo con una diferencia en gravedad API notoria, como en el caso de las muestras 5MC20 de 19.6 °API y el crudo de 35° API para formar la muestra 6MC17, habiendo entre ellos una diferencia de API aproximada de 15°, la estabilidad de la mezcla formada disminuye notoriamente. El mismo comportamiento se presenta en la mezcla 7MC14, la cual está formada por la mezcla 6MC17 de 21.62°API y el crudo de 51 °API, creando una diferencia de 29.38°API, lo cual provoca que la estabilidad de la nueva mezcla disminuya su valor.

3.7.2 Método por extremos

Las mezclas realizadas por este método, así como su composición volumétrica y gravedad API se presentan en la Tabla 22.

Tabla 22. Mezclas por el método por extremos.

Mezcla	Crudo	% Vol.	°API	Mezcla	Crudo	% Vol.	°API																				
2ME50	C-12	50	30.98	5ME20	4ME25	80	25.27																				
	C-51	50			C-20	20		3ME33	2ME50	66.6	24.85	6ME17	5ME20	83	25.50	C-17	33.3	C-29	17	4ME25	3ME33	75	27.49	7ME14	6ME17	86	25.01
3ME33	2ME50	66.6	24.85	6ME17	5ME20	83	25.50																				
	C-17	33.3			C-29	17		4ME25	3ME33	75	27.49	7ME14	6ME17	86	25.01	C-35	25	C-24	14								
4ME25	3ME33	75	27.49	7ME14	6ME17	86	25.01																				
	C-35	25			C-24	14																					

Para este método se fueron mezclando crudos que presentaran la mayor diferencia posible entre su gravedad API. Las mezclas se realizaron en contenedores que permitieran un mezclado homogéneo, al contenedor se le agregó primero el crudo de menor gravedad API y posteriormente un crudo de gravedad API menor, así sucesivamente hasta incorporar todos los elementos de las mezclas. Los grados API de las mezclas van desde 24.85 hasta 30.98.

A cada una de las mezclas se les midió el valor de estabilidad y los resultados se presentan en la Figura 29.

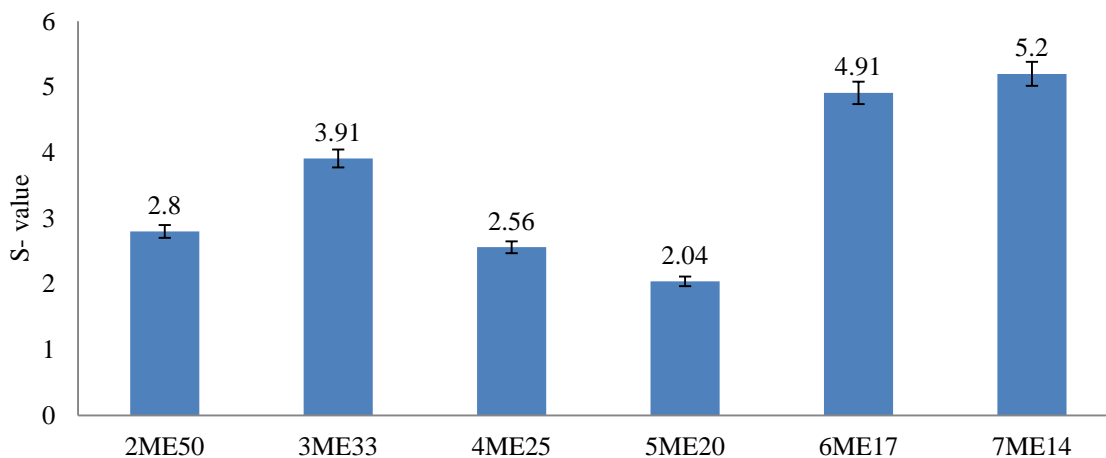


Figura 29. Estabilidad en las mezclas por el método de extremos.

Con el método de mezclado por extremos, a diferencia del método convencional, se puede ver que la estabilidad no presenta un comportamiento claro respecto al orden de mezclado de crudos, lo cual se puede explicar debido a la gran diferencia entre la gravedad API de los componentes mezclados. Por ejemplo, la mezcla 2ME50 presenta una gravedad API de 30.98 y está formada por dos crudos de 51 y 12 °API a las mismas concentraciones, estos dos crudos presentan una diferencia en API de 39. Al compararla con la mezcla 2MC50, la diferencia de la gravedad API de la mezcla 2ME50 es mayor (39 vs 5), por lo tanto el valor su valor de estabilidad es menor. Lo mismo sucede para las demás mezclas del método por extremos, si se compara el valor de estabilidad con la diferencia en la gravedad API entre los componentes que forman la muestra, los que presentan menor diferencia, presentan mayor estabilidad, a excepción de la mezclas 6M17 en de cada método, ya que la mezcla 6MC17 presencia mayo diferencia de grados API y mayor estabilidad que la mezcla 6ME17. Esto se puede apreciar al comparar las Figura 31.

También se graficó la diferencia de los grados API que se presentan las mezclas como se ve en la Figura 30. La mayor diferencia entre los grados API se encuentran en las dos últimas mezclas, por esta razón la estabilidad de éstas disminuye para el caso del método convencional.

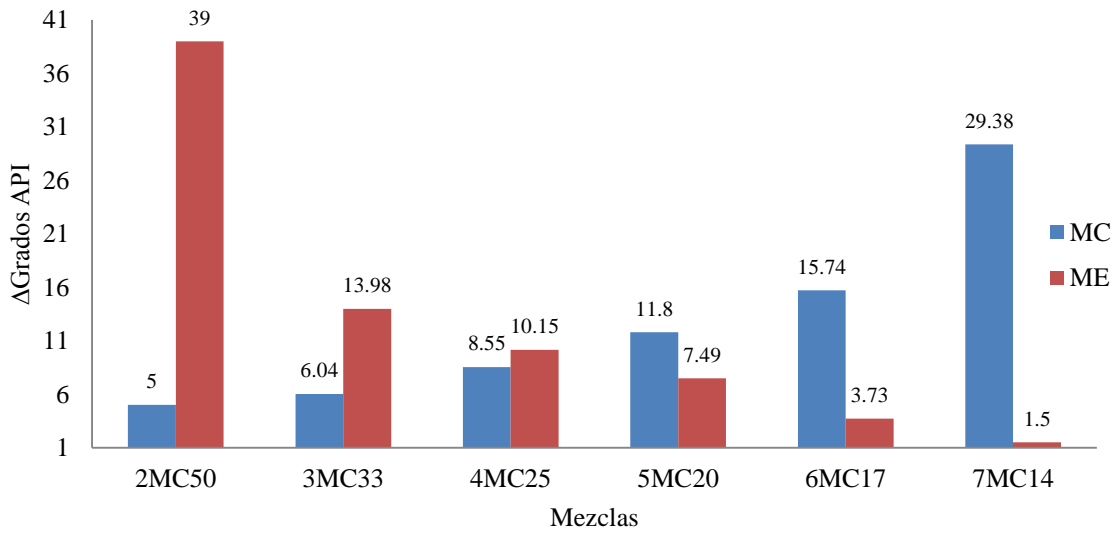


Figura 30. Diferencia de grados API en las mezclas.

En la Figura 31 se comparan los valores de estabilidad para cada una de la mezclas de los dos métodos mencionados anteriormente.

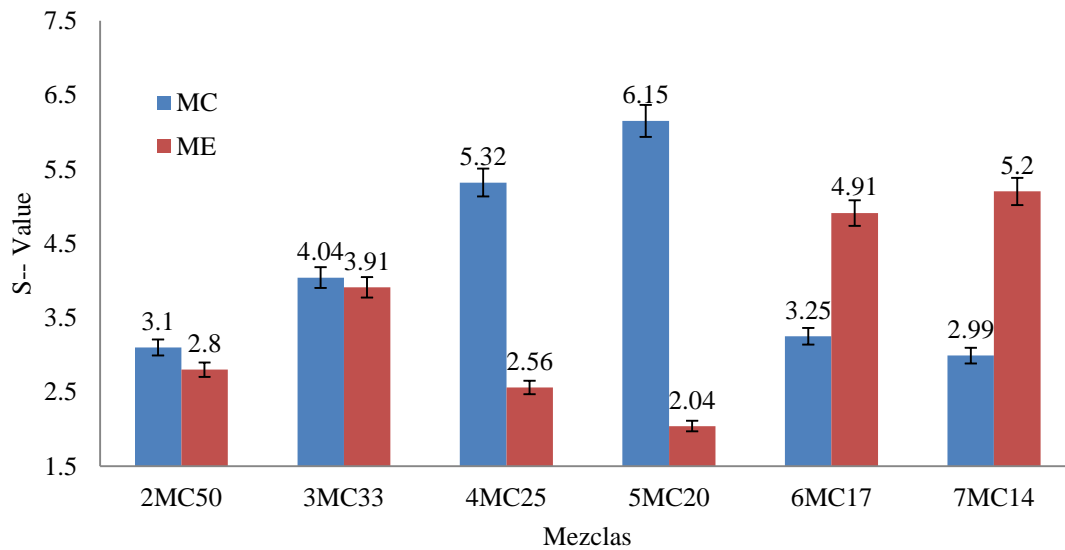


Figura 31. Estabilidad del método por extremo y método convencional.

De lo anterior se puede establecer que es más recomendable mezclar crudos con diferencia menor en gravedad API, ya que el valor de estabilidad es mayor que al mezclar crudos con diferencias grandes de gravedad API.

3.7.3 Dilución del Crudo C-12

A cada una de las mezclas elaboradas por este método se les analizó su gravedad API y contenido de azufre, los resultados se presentan en las Figuras 32 y 33. Para el caso de gravedad API y contenido de azufre los resultados experimentales obtenidos se compararon con los resultados teóricos calculados, con la finalidad de comprobar que se realizó un mezclado homogéneo. Se puede apreciar que la gravedad API experimental de las mezclas es similar a la gravedad API teórica.

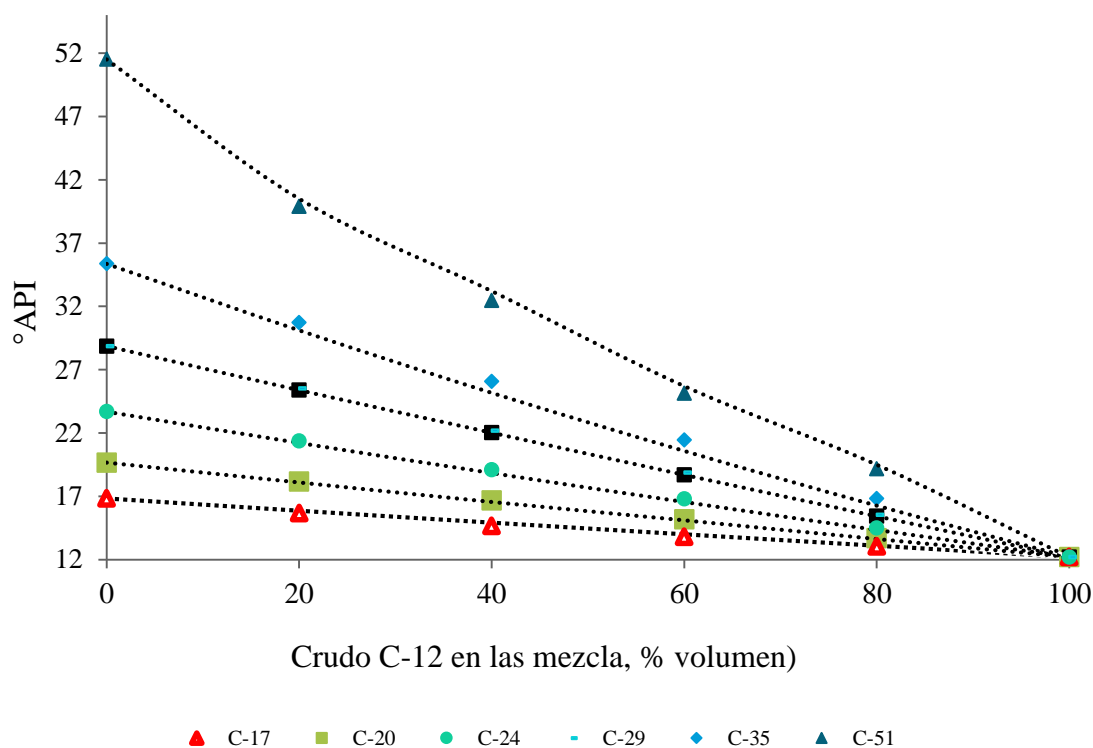


Figura 32. Gravedad API de las mezclas.

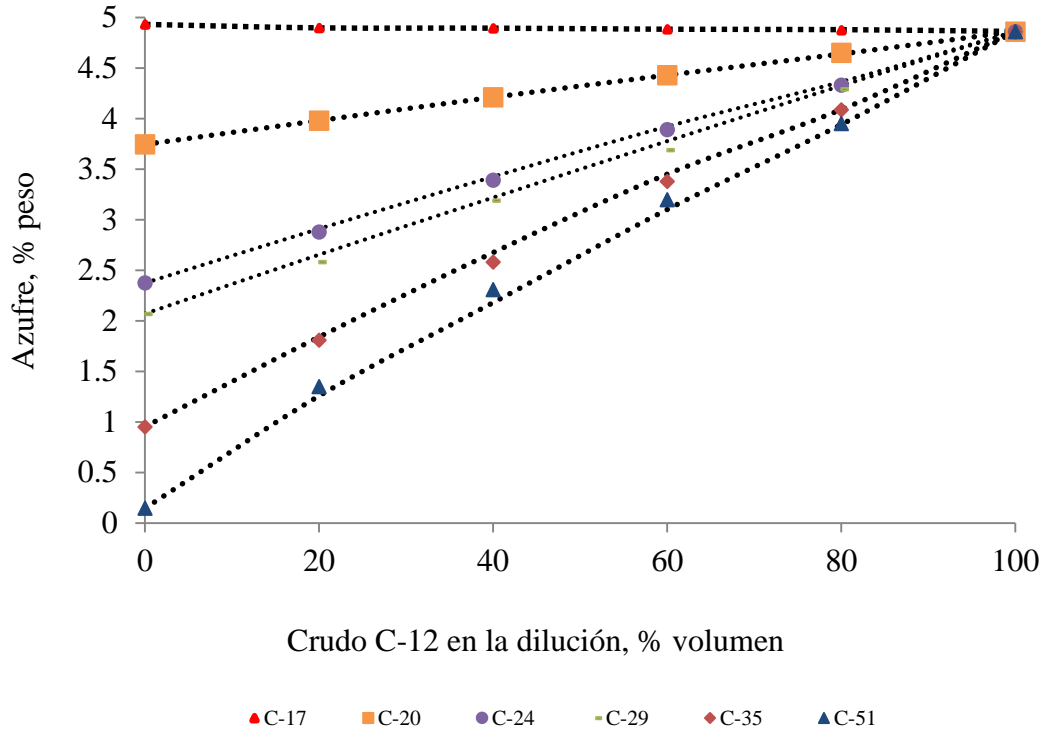


Figura 33. Contenido de azufre % peso de las mezclas.

De igual forma sucede con el contenido de azufre experimental y el teórico donde se puede corroborar que las mezclas se realizaron de manera homogénea.

La viscosidad de las mezclas se presenta en la Figura 34 la cual se midió a la temperatura de 37.8°C. Se puede apreciar que a medida que el crudo C-12 se diluye con los demás crudos la viscosidad disminuye. En la industria del petróleo es una práctica común mezclar crudos pesados con crudos más ligeros o disolventes para disminuir su viscosidad para favorecer el transporte. El valor típico de viscosidad para garantizar el transporte de los crudos es de 250 cSt a 37.8 °C. En la Figura 34 se puede observar que para que se pueda garantizar el transporte del crudos C-12 se tiene que diluir por lo menos con un crudo de gravedad API de 24 en un proporción volumétrica de 80-20 el crudo C-24 con el C-12 respectivamente, con el C-29 y el C-35 la proporción aproximada mínima es de 60-40 y con el C-51 es de 20-80. Las mezclas del crudo C-12 con los crudos C-17 y C-20 presentan viscosidades por arriba de los 250 cSt.

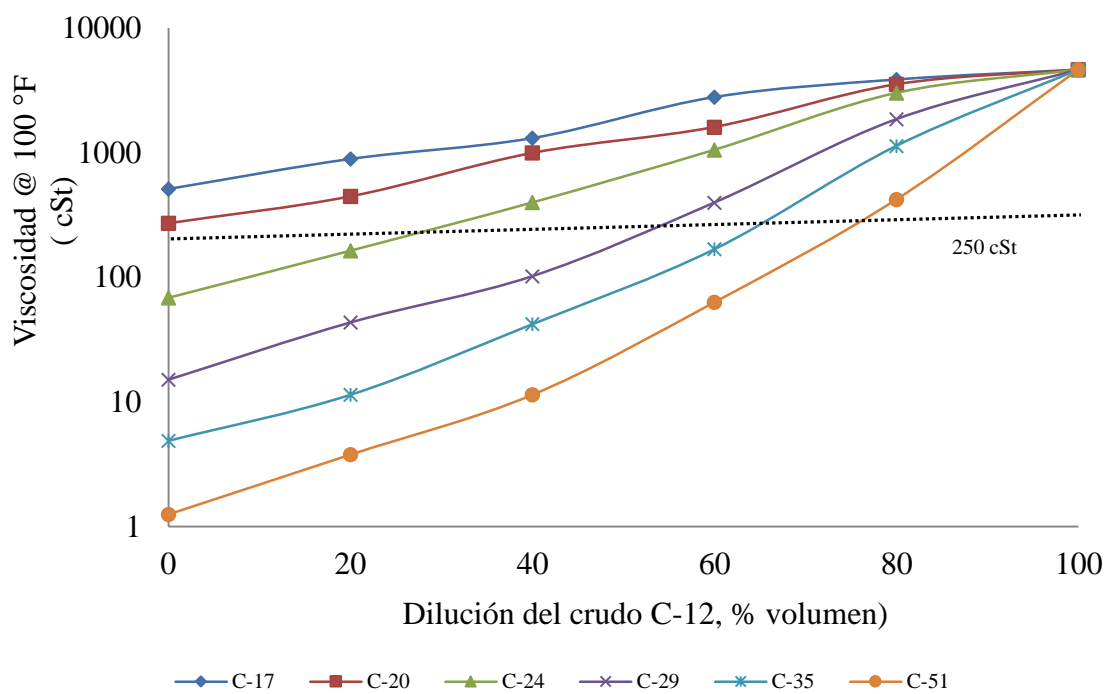


Figura 34. Viscosidad de diluciones C-12.

Los resultados de estabilidad de las mezclas elaboradas con los crudos pesados se presentan en la Figura 35 y con los ligeros en la Figura 35.

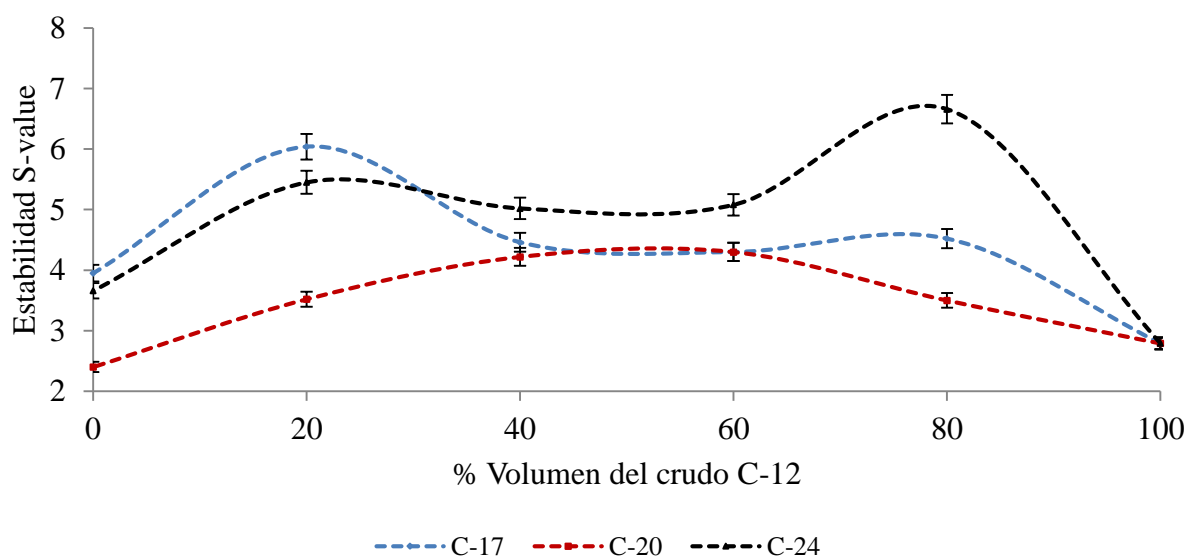


Figura 35. Estabilidad en mezclas del crudo C-12 con crudos pesados.

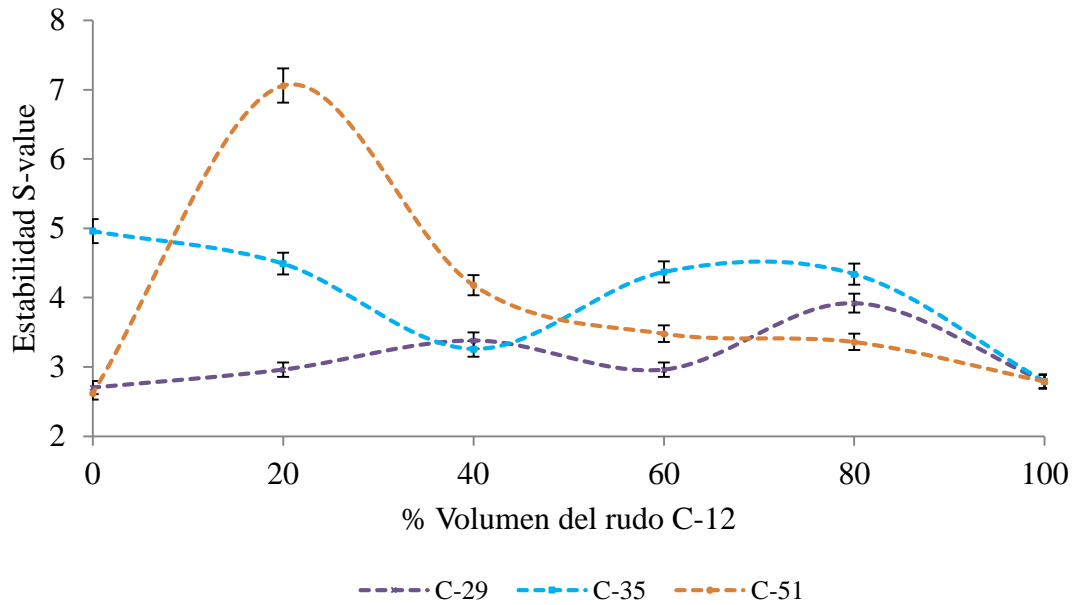


Figura 36. Estabilidad en mezclas del crudo C-12 con crudos ligeros.

Se puede observar que todas las mezclas en general mejoran la estabilidad del crudo C-12, ya que la estabilidad de éste es de 2.79, de igual forma se puede apreciar que los crudos más estables no son los que mejoran más la estabilidad del crudo C-12, como en el caso de crudo C-17, por lo tanto se puede decir que no es garantía, que al mezclar un crudo estable con el crudo C-12 se obtengan mezclas estables. Para el caso de crudo ligeros (Figura 36) se puede apreciar que en menores proporciones con el crudo C-12 mejoran la estabilidad de la mezcla, sin embargo para el caso de los crudos pesados sucede lo contrario, ya que en la Figura 35 se puede ver que las mezclas con estabilidad mayor se obtienen en cuando el crudo C-12 se encuentra en mayor proporción.

Las mezclas obtenidas con estabilidad mayor son la que se realizaron con los crudos C-24 y C-12, ya que las mezclas reportaron valores de estabilidad mayores que los crudos que las componen, también se puede decir que el crudo C-17 es una buena opción para disminuir la viscosidad del crudo C-12.

CONCLUSIONES

- Con el análisis TG se puede concluir que los crudos ligeros, presentan un mayor contenido de fracciones ligeras e intermedias que los crudos pesados, los cuales se destacan en su elevado contenido de residuo, a menor gravedad API el contenido de residuos presentes en el crudo es mayor.
- Del análisis elemental se puede concluir que la relación atómica H/C aumenta conforme incrementa la gravedad API del crudo, por lo tanto los crudos pesados son más aromáticos.
- Los asfaltenos de crudos pesados presentan un menor contenido de carbón e hidrógeno que los crudos ligeros, la relación atómica H/C aumenta conforme aumenta la gravedad API del crudo. La densidad de los asfaltenos se encuentra en relación con la densidad del crudo al igual que el contenido de azufre asfaltenico.
- Los maltenos presentan una composición similar a la del crudo en su totalidad, esto se debe a que en éstos se encuentran tres de las principales fracciones del crudo: saturados, aromáticos y parte de las resinas.
- De la destilación simulada se puede concluir que los crudos ligeros presentan un mayor contenido de naftas y destilados intermedios, a diferencia de los crudos pesados los cuales en su composición presentan un mayor contenido de fracciones de elevado punto de ebullición. El contenido de RV 538 °C+ presenta la misma tendencia que los asfaltenos en cuanto a la gravedad API del crudo.
- El valor de estabilidad de los crudos no depende del contenido de asfaltenos ni de la gravedad API, ya que se tienen crudos pesados con estabilidades similares a la de crudos ligeros.
- Las mezclas elaboradas por el método convencional presentan una mejor tendencia en cuanto a su valor de estabilidad.
- Las mezclas elaboradas por el método por extremos no presentan tendencia alguna en cuanto al valor de estabilidad, por lo tanto el valor de estabilidad que se obtendrá a mezclar crudos con una diferencia grande en grados API, será incierta.
- Las mezclas que presentaron mayor estabilidad con el crudo C-12 son las elaboradas con el crudo C-24.

Bibliografía

1. Speight, J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues,*” . Paris : s.n., 1984.
2. Speight, J. “*The Chemistry and Technology of Petroleum.* s.l. : Marcel Dekker, 1999.
3. Speight, J.G. “*Handbook of Petroleum Analysis.*” s.l. : Jonh Wiley & Sons, 2001.
4. Estrada, J “*Química minera.*”. México, D.F. : s.n., Noviembre 2011.
5. Tipos de petróleos crudos. <http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>. [Online]
6. Gray, M. R. “*Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*”. s.l. : Mercel Gekker, 1994.
7. <http://www.radford.edu/wkovarik/oilunconventional.html>.
8. <http://educaciones.cubaeduca.cu/medias/pdf/2428.pdf>.
9. Martinez, J. “*Deshidratación de crudo pesado en la terminal marítima dos bocas.*” México, D.F. : Tesis , 2009.
10. Rodríguez, J. *Procesamiento de crudos pesados usando caralizadores líquidos.* Unversidad de los Andes facultad de Ingeniería : s.n., 2007.
11. Wauquier, J. P “*El Refino del Petróleo.*”. Paris, Francia : ISE, 1994.
12. Marroquín, G. “*Reducción de aromáticos en combustible diesel mediante hidrotratamiento catalítico*”. ESQUIE-IPN, México, D.F. : Tesis de Maestria, 1999.
13. Rosal, R. del. “*Estudio de factibilidad técnico-económico de la ampliación del Sistema Nacional de Refinación*” . s.l. : Investigación tecnológica, publicación de la Academia de Ingeniería, A. C. , 2002.
14. Marroquín G. *Formacion de Sedimentos Durante el hidrotratamiento Catalítico de Crudos Pesados.* México, D.F. : Tesis de doctorado, CICATA-IPN, 2007.
15. PEMEX. *Las reservas de hidrocarburos de México.* 1° de enero de 20013.

16. <http://www.ri.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=134&ca>.
17. Camacho B. Christian, "*Evaluación de las Tecnologías Aplicadas al Transporte de Crudo Pesado en Tuberías*". México, D.F.: Tesis de grado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
18. B. González, L. Galeana, G. Villegas. "*Asphaltene Precipitation in crude oils: Theory and Experiments*". s.l. : AIChE Journal, 2004.
19. Brereton, R. "*Chemometrics: Data Analysis for the laboratory and Chemical Plant. England.*" : John Wiley & Sons, 2003.
20. Lamus, C. "*Uso de Análisis Multivariado en la Determinación SARA*". Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga : Tesis de Maestría, 2010.
21. Speight, J. G. "*The chemistry and technology of petroleum.*" Marcel Dekker. 1998.
22. Yen, T. F. and Chilingarian, G. V. "*Asphaltenes and asphalts.*"1: Development in petroleum science. Netherlands : Elsevier, 1994.
23. www.etcentre.org/cgi-win/. [Online]
24. Speight, J. G., Long, R. B., Trowbridge, T.D. s.l. : Fuel, 1984.
25. Gómez M. T., Ancheyta J., Marroquín G., Alonso F., Betancourt G, Centeno G. "*Formación de sedimentos durante la hidrodeseintegración de residuos del petróleo* Méx. : Rev. Soc. Química., 2003.
26. Hernández, B. "*Administración de la integridad en sistemas de transporte de hidrocarburos*". México, D.F. : Tesis de Maestría, 2010.
27. Gateau P, Henaut I, Barre L, Argillier JF "*Heavy oil dilution*". 2004.
28. Cimini, R "*Solubility and Phase Behavior of asphaltenes in Hydrocarbon Media. In Asphaltenes: Fundamentals and Applications*". New York : Plenum Press, 1995.
29. Leontaritis, K. J. "*Asphaltenes Flocculation during Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model*". San Antonio, TX. : s.n., 1987.

30. Castro, M. “*Estudio del Comportamiento de las Propiedades Fisicoquímicas y Reológicas de Mezclas de Crudos y su relación con la Compatibilidad.*” Universidad Industrial de Santander : Tesis de grado, 2004.
31. GIMENEZ.A., “*Análisis de compatibilidad de crudos utilizando medidas de refractometría*”. Universidad de Oriente Núcleo de Monagas. s.l. : Tesis de grado, 2006.
32. <http://www.conacyt.mx/index.php/el-conacyt/convocatorias-y-resultados-conacyt/convocatorias-fondos-sectoriales-constituidos/convocatoria-sener-conacyt-hidrocarburos-1/convocatorias-cerradas-fondos-sectoriales-constituidos-sener-conacyt-1/convocatoria-2010>. [Online]
33. Eslava G. “*Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*”. México : Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2000.
34. Método estándar ASTM D “*Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (Pycnometer method)*”. 70-03,. 2003.
35. Método estándar ASTM D287-92,. “ *Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products*”. 1999.
36. Método estándar ASTM D 4294-03,. “ *Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*”. 2004.
37. Standar Tes Method. “*Determination of Intrinsic Stability of Asphaltenes-Containing Residues, Heavy Fuel Oil, and Crude Oils*”. : s.n., 2012.
38. <http://www.rofafrance.com/images/basse%20definition/Rofa-S-Value-web.pdf>.
39. Centeno G., Trejo F., Ancheyta J., Carlos A. “*Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión.*” pp.179-188, México, D.F. : Journal of the Mexican Chemical Society, 2004.
40. Método ASTM D- 3279. “*Standard test method for n-heptane insolubles*”. American Society for Testing and Materials,. 1997.

41. Método estándar ASTM D 482-03. “*Standard test method for ash from petroleum products*”. 2004.
42. Método estándar ASTM D-70. “*Standard test method for density of semi-solid bituminous materials*”. 2003.
43. LÓPEZ E, PEREIRA M Y BANDEIRA C. “*Estudio del Modelo de Compatibilidad en Petróleos Brasileños*”. 2002.
44. LUCCAS J, FERNANDEZ T. . “*Evaluación de la factibilidad de la aplicación del método de refractometría para cuantificar asfaltenos*”. Universidad de Oriente Núcleo de Monagas. : Trabajo Especial de Grado., 2004.
45. RUSSEL T, WALTER S. “*Evaluación de un Método nuevo de estudio de la estabilidad del petróleo*”. Gran Bretaña : s.n., 1999.
46. Tipos de petróleos crudos. <http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>. [Online]
47. <http://www.conacyt.mx/index.php/el-conacyt/convocatorias-y-resultados-conacyt/convocatorias-fondos-sectoriales-constituidos/convocatoria-sener-conacyt-hidrocarburos-1/convocatorias-cerradas-fondos-sectoriales-constituidos-sener-conacyt-1/convocatoria-2010>.

