

## Investigación

# Inestabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo

María T. Gómez,<sup>1</sup> Gustavo Marroquín,<sup>1,2</sup> Jorge Ancheyta,<sup>1,\*</sup> Marco I. Soto,<sup>1</sup> Guillermo Centeno<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D. F. 07730, Fax: (55) 9175-8429, E-mail: jancheyt@imp.mx

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - IPN, Legaria 694, México, D. F. 11500

<sup>3</sup> Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, 89440 México

Recibido: 29 de abril 2003; aceptado: 11 de diciembre del 2003

**Resumen.** En este trabajo se estudió la estabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración catalítica del residuo de vacío del crudo Maya. La estabilidad se analizó mediante la cuantificación del contenido de sedimentos totales con el método ASTM D 4870, al cual se le hicieron ligeras modificaciones en cuanto a la cantidad de muestra y el tiempo de filtración. Las pruebas experimentales se realizaron por dos analistas en diferentes días. Con base en un análisis estadístico se encontró que el método presenta buena repetibilidad y la muestra permanece estable cuando las determinaciones se realizan en los dos primeros días de almacenamiento. Para tiempos mayores a dos días se tuvo inestabilidad en la muestra, lo que se atribuyó a la polimerización de las olefinas.

**Palabras clave:** estabilidad, sedimentos, hidrodesintegración.

**Abstract.** In this work the stability of samples obtained during the catalytic hydrocracking of Maya vacuum residue was studied. The stability was analyzed by means of the quantification of total sediments with the ASTM D 4870 method, in which some modifications in terms of amount of sample and filtration time were done. The experimental tests were carried out by two analysts in different days. On the basis on a statistical analysis good repeatability of the method was found and the sample remains stable when determinations were conducted in the first two days of sample storage. For periods of time higher than two days the sample exhibited instability, which was attributed to olefins polymerization.

**Key words:** stability, sediments, hydrocracking

## Introducción

El procesamiento de crudos en los centros de refinación, a través de los años ha conducido a la necesidad de utilizar crudos cada vez más pesados, y por consiguiente ha crecido la problemática para la infraestructura con que cuentan las refinerías; por esta situación y con la finalidad de superar este obstáculo, se ha considerado seriamente la necesidad de realizar modificaciones o en muchos casos la instalación completa de nuevas unidades de proceso [1].

Las consideraciones ambientales requieren del desarrollo de catalizadores y procesos mejorados para la eliminación de heteroátomos y convertir las cargas de hidrocarburos a productos con menor intervalo de ebullición [1-3]. Es muy importante la eliminación de impurezas metálicas como vanadio, níquel y hierro, puesto que se conoce ampliamente el efecto adverso que tienen estos compuestos en la actividad de los catalizadores que se usan en procesos dentro de la refinería tales como hidrotratamiento, hidroconversión y desintegración catalítica FCC, principalmente.

Existe un número importante de tecnologías disponibles para convertir residuos del petróleo a destilados ligeros. La capacidad mundial de procesamiento de residuos casi ha alcanzado el doble de su valor en los últimos 10 años logrando un nivel cercano a los 14 millones de barriles por día. En México,

la capacidad total para conversión de residuos corresponde al 2.74% de la capacidad mundial. Para el procesamiento de residuales se cuenta con dos unidades de hidrodesintegración que corresponden al 18.35% de la capacidad nacional de conversión de residuos y al 0.5% de la capacidad mundial [4-6].

La demanda creciente para producir destilados que generen combustibles más limpios utilizando como carga los residuales del petróleo, conduce a una hidroconversión de estos residuales a temperaturas más altas [7]. Sin embargo, a condiciones más severas se tienen serios problemas operacionales, tales como la deposición del coque sobre el catalizador, así como la formación de lodos o sedimentos en los productos de reacción [8], lo cual puede ocasionar problemas de inestabilidad de los mismos.

La estabilidad de un aceite residual se define como su habilidad para evitar la formación de lodos durante su manejo y almacenamiento. En un aceite residual estable no hay apilamiento o interacción entre las micelas formadas a partir de los asfaltenos. La propiedad que está directamente relacionada con este impedimento para formar micelas es la aromaticidad, es decir, el tipo y número de moléculas aromáticas presentes en la fase aceitosa. Así, un aceite debe poseer un cierto nivel de aromaticidad para lograr que los asfaltenos se encuentren en suspensión y no precipiten; por debajo de dicho nivel las micelas tienden a aglomerarse y a formar residuos con aspecto de lodo [9].

El fenómeno de la inestabilidad de productos del petróleo se asocia invariablemente con la composición química y con las propiedades físicas de los componentes. La inestabilidad ocurre debido a la baja resistencia del producto a influencias ambientales durante su almacenamiento o bien por la susceptibilidad a procesos oxidativos y/o degradativos.

En el caso de los crudos y residuales, los sedimentos y depósitos tienen una relación cercana con los lodos, tanto como sus composiciones lo estén; la principal diferencia parece estar en la naturaleza del material. Existe una suposición frecuente, pero no siempre real, de que los sedimentos se originan de los componentes inorgánicos del petróleo; sin embargo, ellos se pueden formar a partir de los componentes inherentes del aceite crudo, tales como las metaloporfirinas, o bien, por la introducción de contaminantes (Fe y otros metales) que el crudo puede arrastrar durante su transporte por ductos y bombas.

Los sedimentos también se pueden formar a partir de materiales orgánicos, aunque se infiere que se forman principalmente de materiales inorgánicos entre los cuales están las sales, arena, corrosión y otros contaminantes que son insolubles en el crudo y se asientan en el fondo de los recipientes de almacenamiento.

Como se mencionó anteriormente, la inestabilidad del crudo y sus productos se manifiesta en la formación de lodos, sedimentos y en general el líquido se torna oscuro. La formación de lodo o sedimento se presenta como alguna de las siguientes formas: (1) material disuelto en el líquido, (2) material precipitado, y (3) material emulsificado en el líquido. Bajo condiciones favorables, el lodo o sedimento se disolverá en el líquido con un incremento potencial de la viscosidad; el lodo o sedimento que es insoluble en el crudo, se puede asentar en el fondo de los tanques de almacenamiento o permanecer en el crudo formando una emulsión.

En la mayoría de los casos la porción más pequeña de los sedimentos se asentará con cierta facilidad; mientras que, la porción más grande permanecerá en el crudo en forma de emulsión.

Se debe enfatizar que la inestabilidad no se encuentra directamente relacionada con el contenido de nitrógeno, oxígeno y azufre. La formación de color, lodo y sedimentos, es el resultado de varios factores, de los cuales el principal podría ser la ubicación y la naturaleza del heteroátomo presente, el cual determina la reactividad [10].

Durante el almacenamiento del producto, los compuestos insaturados se pueden llegar a oxidar en presencia de aire, con lo cual pueden llegar a formar sedimentos. Sin embargo, la adición de un solvente aromático es efectiva en la disminución de la formación de sedimentos durante la hidrodesintegración, en cambio, no se puede evitar la oxidación durante el almacenamiento [11].

Durante la hidrodesintegración catalítica de los residuos, los lodos y sedimentos se producen a través de la hidrodesintegración de resinas y fracciones asfálticas ligeras, así como por la desalquilación de asfaltenos pesados; al reducirse la solubilidad mutua de estos últimos se provoca la sedimentación y la formación de lodos [11,12].

La formación de sedimentos es el mayor problema que se presenta en los reactores durante la hidrodesintegración de resi-

duos del petróleo, por lo que los rendimientos que se obtienen disminuyen por la presencia de lodos. La formación de un líquido aromático pesado es la primera etapa que origina la formación de sólidos o coque en el reactor. Esta formación de sedimentos ocurre debido a la disminución de la solubilidad de los asfaltenos en los maltenos [13]. Además, la solubilidad de hidrógeno en el sólido es más baja que en la fase ligera, lo que origina una pobre transferencia de hidrógeno y un incremento en las reacciones de aromatización y condensación [14, 15].

El enfriamiento de la fase pesada a la salida del reactor produce la precipitación de los sedimentos o sólidos. La continuación de las reacciones químicas en presencia de una deficiencia de hidrógeno origina irremediablemente la formación de conglomerados de partículas sólidas, mismas que se depositan en el interior del reactor [16].

Por otro lado, la presión parcial del hidrógeno tiene como función reducir la selectividad hacia las reacciones de condensación y en consecuencia, producir compuestos altamente insaturados, ya que estas reacciones originan la formación de coque y productos inestables en los equipos de proceso.

Debido a que la formación de sedimentos es de primordial importancia en procesos de hidrodesintegración de residuos, puesto que la continuidad de su operación depende de dicha formación [17], en este trabajo se estudia el fenómeno de inestabilidad en función del contenido de sedimentos en muestras de residuo hidrodesintegrado.

## Experimentación

**Método de análisis.** Para el análisis de sedimentos totales se utilizó el método ASTM D 4870-99 [18], que consiste en pesar originalmente una muestra de hidrocarburo de 11 g con una precisión de 0.01 g, la cual se filtra a vacío a 100°C mediante 2 filtros medium Whatman GF/A de 47 mm de diámetro, previamente pesados con una precisión de 0.0001 g. Al terminar la filtración se procede a lavar la muestra retenida en los filtros. Posteriormente, dicha muestra se seca a 110°C por 20 min, se enfría en un desecador y se pesa con una precisión de 0.0001 g.

Cabe mencionar que la cantidad de muestra indicada en el método ASTM D-4870-99 se modificó, ya que al pesar la cantidad original (11 g), el tiempo de filtración en caliente en algunas ocasiones excedió 25 min y ello indicaba que el análisis de la muestra estaba fuera de método. Por esto la cantidad de la muestra se redujo a 1.5-5.0 g, mejorándose el control en la adición de la misma y reduciendo el tiempo de filtración (<25 min) [19].

**Reactivos.** Se utilizaron tolueno y *n*-heptano de alta pureza (grado HPLC). El *n*-heptano y el tolueno se mezclaron en una proporción de 85/15% vol. para realizar el lavado de los sedimentos según el método ASTM D-4870 [18].

La razón de emplear reactivos de alta pureza fue para evitar la posible interferencia de las impurezas en los resultados, sin embargo, también se pueden usar reactivos de grado industrial.

**Tabla 1.** Propiedades de la carga y producto de hidrodesintegración

	Carga	Producto
Peso específico 20/4 °C	1.057	0.997
Insolubles en nC <sub>7</sub> (asfaltenos), % peso	25.46	14.9
Azufre total, % peso	5.07	3.1
Ni + V, ppm	778.3	336

**Muestra problema.** La muestra para analizar es un producto de la hidrodesintegración catalítica del residuo de vacío del crudo Maya obtenida a nivel micro-reactor. En la Tabla 1 se presentan las propiedades principales de la muestra hidrodesintegrada así como las de la carga.

## Resultados y discusión

**Precisión del método.** Puesto que se hicieron ligeras modificaciones al método original de análisis (cantidad de muestra y tiempo de filtración) fue necesario realizar pruebas de repetibilidad y reproducibilidad del mismo para establecer su precisión y determinar el error experimental durante el análisis.

La repetibilidad es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.). Se determina mediante el análisis de una misma muestra repetida veinte veces [20-22].

La reproducibilidad es la precisión de un método expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo diferentes condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.). Se determina mediante el análisis por triplicado de una muestra valorada por dos analistas en dos días deferentes, siendo un total de 12 análisis [20-21].

El criterio de aceptación para tener buenos resultados de repetibilidad y reproducibilidad es que el coeficiente de variación (*CV*) sea menor a 2%. El *CV* se calcula como [20]:

$$CV = \left( \frac{DE}{\bar{y}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde la desviación estándar (*DE*) y el valor promedio ( $\bar{y}$ ) de los diferentes resultados experimentales ( $y_i$ ) se determinan con las siguientes ecuaciones [20-22]:

$$DE = \left[ \frac{N \left( \sum_{i=1}^N y_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^N y_i \right)^2}{N(N-1)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (3)$$

Para el caso de repetibilidad, el número de datos experimentales (*N*) es de 20 y para la reproducibilidad de 12.

Las pruebas de repetibilidad para determinar la concentración de sedimentos totales se realizaron diariamente durante dos semanas por un mismo analista, mientras que las pruebas de reproducibilidad se efectuaron por un segundo analista una vez que terminaron las primeras. Cada analista realizó 20 pruebas en diferentes días.

Durante la realización de los análisis la muestra presentó señales de inestabilidad, ya que conforme transcurrían los días se obtenía mayor cantidad de sedimentos. Este comportamiento puede ser porque la muestra contenía una cantidad considerable de productos ligeros o también la inestabilidad puede ocurrir debido a la baja resistencia del producto a influencias ambientales durante su almacenamiento.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos por los dos analistas durante diferentes días de análisis. Se observa que con el analista 1 se obtuvieron valores de sedimentos entre 0.80 y 0.91 % peso, y con el analista 2 los valores estuvieron

**Tabla 2.** Resultados experimentales de cuantificación de sedimentos totales

No. de análisis	Días	Sedimentos (% peso) Analista 1	Días	Sedimentos (% peso) Analista 2
1	1	0.80	9	0.97
2	1	0.82	9	0.99
3	1	0.82	9	1.01
4	1	0.81	9	0.97
5	2	0.84	13	1.09
6	2	0.85	13	1.14
7	2	0.84	13	1.10
8	2	0.86	13	1.14
9	2	0.86	14	1.19
10	2	0.85	14	1.07
11	3	0.86	14	1.22
12	3	0.85	14	1.25
13	6	0.86	15	1.17
14	6	0.87	15	1.18
15	7	0.87	15	1.23
16	7	0.88	15	1.24
17	7	0.89	16	1.30
18	7	0.89	16	1.25
19	7	0.90	16	1.24
20	7	0.91	16	1.25
Valor mínimo		0.80		0.97
Valor máximo		0.91		1.30
Diferencia		0.11		0.33
Promedio		0.8565		1.1500
Varianza		0.0009		0.0108
Desviación estándar		0.0296		0.1040

**Tabla 3.** Valores estadísticos de la repetibilidad

Variables	Analista 1	Analista 2
$\sum y_i$	17.13	23.00
$\sum y_i^2$	14.69	26.66
$N$	20	20
$y$	0.86	1.15
$DE$	0.0296	0.1040
$CV, \%$	3.46	9.05

entre 0.97 y 1.30 % peso. El analista 1 obtuvo resultados muy similares en los primeros días de prueba, mientras que con el analista 2 se obtienen valores de sedimentos más altos.

En la figura 1 se observan de manera más clara las diferencias entre los resultados obtenidos por ambos analistas, así como la tendencia que existe al incrementarse los valores de sedimentos conforme transcurre el tiempo.

La determinación de la repetibilidad de los resultados se realizó para cada analista mediante las ecuaciones descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Los  $CV$  de los dos analistas son mayores al del criterio de aceptación. El valor de  $CV$  más bajo se obtuvo con el analista 1, quien realizó los análisis en los primeros días.

Con base en estos resultados se podría pensar que el método no presenta buena repetibilidad, sin embargo, para demostrar lo contrario, se calcularon los  $CV$ 's con los contenidos de sedimentos obtenidos por el mismo analista en el mismo día de prueba. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos. De esta tabla se observa que con el analista 1 se

cumple con  $CV$  con resultados del mismo día, sin embargo, con el analista 2, los valores de  $CV$  siguen siendo altos.

Por lo tanto se puede concluir que la repetibilidad se cumple sólo con los análisis realizados en los primeros días. Esto significa que el problema de la variación en el contenido de sedimentos no deriva del método o del analista, sino de otros efectos, tales como la estabilidad de la muestra.

Los resultados de reproducibilidad del método con dos analistas y pruebas realizadas en dos días diferentes se presentan en la tabla 5.

En cada columna se utilizaron los resultados mostrados en la tabla 2 de los dos primeros días para el analista 1 y de diferentes días para el analista 2. Para el analista 1 se usaron los resultados de los días 1 y 2, ya que sólo en esos días se tuvieron un mínimo de tres análisis consecutivos por día.

De estos resultados se observa que el método aparentemente tampoco presenta buena reproducibilidad de los resultados experimentales, ya que los  $CV$ 's calculados son mayores al criterio recomendado. Sin embargo, al igual que en la repetibilidad, la reproducibilidad de los resultados de sedimentos pudiera estar influenciada por otros efectos y no por la incorrecta aplicación del procedimiento por parte del analista.

### Estabilidad de la muestra

La estabilidad es la propiedad de una muestra de conservar su integridad fisicoquímica y concentración de la sustancia de interés después de almacenarse durante un tiempo determinado bajo condiciones específicas. Se determina por comparación de los resultados de los análisis iniciales de tres muestras con los obtenidos de las mismas muestras después de perma-

**Tabla 4.** Repetibilidad de análisis realizados en el mismo día

Analista	1			2				
Pruebas	1-4	5-10	15-20	1-4	5-8	9-12	13-16	17-20
$y$	0.81	0.85	0.89	0.98	1.12	1.18	1.20	1.26
$DE$	0.0096	0.0089	0.0141	0.0191	0.0263	0.0789	0.0351	0.0271
$CV, \%$	1.18	1.05	1.58	1.94	2.35	6.67	2.91	2.15

**Tabla 5.** Resultados de la reproducibilidad

	No. de análisis*			
Analista 1	1-3, 5-7	1-3, 5-7	1-3, 5-7	1-3, 5-7
Analista 2	1-3, 5-7	5-7, 9-11	9-11, 13-15	13-15, 17-19
$\sum y_i$	11.27	11.78	11.88	12.34
$\sum y_i^2$	10.76	11.86	12.09	13.18
$y$	0.93	0.98	0.99	1.03
$DE$	0.1254	0.1656	0.1730	0.2117
$CV, \%$	13.35	16.87	17.47	20.59

\* Según la tabla 2.

neces almacenadas por un tiempo determinado en diferentes condiciones.

Para análisis químicos el criterio de aceptación para que una muestra se considere estable es que el coeficiente de estabilidad ( $CE_k$ ) para cada día de análisis ( $k$ ) tenga un valor de  $100 \pm 3\%$ . El cálculo de  $CE_k$  se realiza de la siguiente manera [20-22]:

$$CE_k = \frac{\sum_{i=1}^3 CE_i}{3} \quad (4)$$

El coeficiente de estabilidad para cada una de las tres muestras ( $CE_i$ ) se determina de la siguiente manera:

$$CE_i = \frac{C_{i,k}}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

donde  $C_{i,k}$  es la concentración de sedimentos para la muestra “ $i$ ” en el día de análisis “ $k$ ”, y  $C_0$  es la concentración inicial de sedimentos analizada en el primer día.

Para determinar la estabilidad de la muestra se utilizaron los resultados del analista 1 de diferentes días de almacenamiento reportados en la tabla 2 y el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6. Se emplearon los resultados del analista 1 ya que sólo con él se tuvieron valores de concentración inicial ( $C_0$ ), puesto que el analista 2 inició las determinaciones hasta el día nueve.

Se puede observar que se cumple con el criterio de aceptación sólo en los días 1 y 2, ya que los valores se encuentran dentro del intervalo recomendado. Este analista finalizó las pruebas el día 7 en donde el coeficiente de estabilidad está fuera del intervalo.

Es claro que el valor del  $CE$  aumenta con el transcurso de los días de análisis, esto demuestra que el tiempo de almacenamiento afecta de manera importante los resultados de contenido de sedimentos.

**Tabla 6.** Estabilidad de la muestra para el analista 1

Día de análisis ( $k$ )	$C_0$	1	2	7
Muestra ( $i$ )	Concentración de sedimentos ( $C_{i,k}$ )			
1	0.80	0.82	0.85	0.88
2	0.84	0.82	0.84	0.89
3	0.87	0.81	0.86	0.89
Coeficientes de estabilidad				
$CE_1$		102.50	106.25	110.00
$CE_2$		97.62	100.00	105.95
$CE_3$		93.10	98.85	102.30
$CE, \%$		97.74	101.70	106.08

Lo anterior significa que la estabilidad de la muestra únicamente se presenta en los primeros días de análisis, lo cual confirma la buena repetibilidad que se obtuvo con los resultados del analista 1 en estos días.

En la figura 1 se muestra también una curva que representa la tendencia de todos los valores de sedimentos ( $\%Sed$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Esta curva se ajustó adecuadamente al siguiente polinomio de tercer orden con un valor de  $R^2 = 0.9643$ :

$$\%Sed = 0.843 - 1.188 \times 10^{-2}t + 3.452 \times 10^{-3}t^2 - 6.749 \times 10^{-5}t^3$$

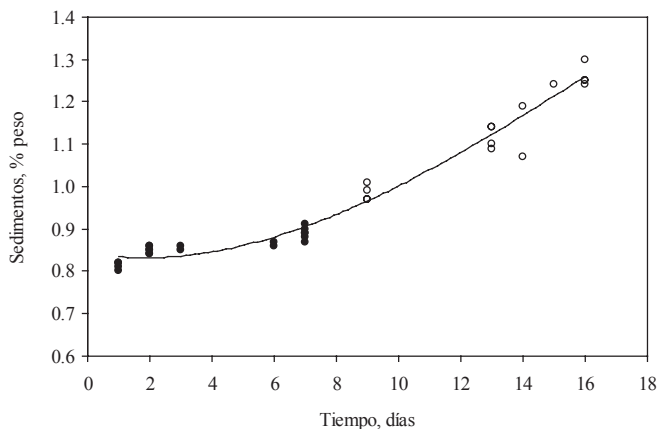
la derivada de la ecuación anterior es:

$$\frac{d\%Sed}{dt} = -1.188 \times 10^{-2} + 6.905 \times 10^{-3}t - 2.025 \times 10^{-5}t^2$$

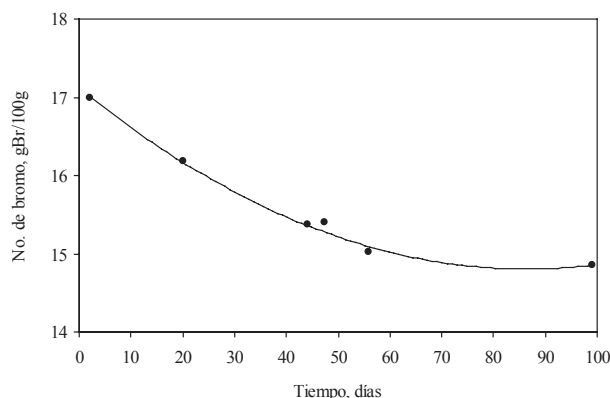
Para determinar el tiempo en el que el contenido de sedimentos no cambia, es decir, cuando la muestra no presenta problemas de estabilidad, la ecuación (7) se iguala a cero ( $d\%Sed/dt = 0$ ), y de la expresión resultante se despeja el tiempo, el cual para este caso resultó ser de  $1.82 \approx 2$  días. Esto implica que la estabilidad de la muestra se tiene sólo hasta el segundo día de almacenamiento.

Se sabe que una fracción del petróleo hidrodesintegrada (como la utilizada en este estudio) puede formar gomas debido a la polimerización de olefinas después que transcurre cierto periodo de tiempo, y éstas intervienen en su estabilidad. Este fenómeno puede ser una de las causas de la inestabilidad de este tipo de muestras durante el almacenamiento [23-24].

Por lo tanto, la inestabilidad de estas muestras se puede atribuir también al grado de insaturación de las mismas (nivel de especies olefinicas). Para verificar lo anterior, se realizaron análisis del número de bromo de las muestras a diferentes tiempos de almacenamiento. Cabe mencionar que el número



**Fig. 1.** Comportamiento del contenido de sedimentos con el transcurso del tiempo. (●) Analista 1, (○) Analista 2, (—) Ajuste a un polinomio de tercer orden.



**Figura 2.** Número de bromo del producto en función del tiempo.

de bromo es un indicativo del contenido de compuestos insaturados presentes en una muestra.

En la figura 2 se presenta la variación de esta propiedad respecto al tiempo. Se puede observar en general que el número de bromo de la muestra disminuye con el paso del tiempo, es decir, que la concentración de compuestos insaturados de la misma se reduce, lo cual sugiere que las especies olefinicas se están polimerizando y dicha polimerización finaliza en la formación de gomas, que incrementan el contenido de sedimentos durante el almacenamiento de la muestra.

En los primeros 20 días, que es cuando se hicieron las determinaciones de contenido de sedimentos, se aprecia una reducción de una unidad en el número de bromo, lo cual correspondió a un incremento en el contenido de sedimentos de aproximadamente 0.5 %peso para el mismo periodo de tiempo. La reducción del número de bromo siguió un comportamiento lineal hasta 50 días de almacenamiento, después de este tiempo, el valor de este parámetro se mantiene constante.

## Conclusiones

El método ASTM D-4870 para la cuantificación de sedimentos en muestras de hidrocarburos pesados se modificó ligeramente en términos de cantidad de muestra y tiempo de filtración, con lo cual se logró que todos los análisis de muestras provenientes de la hidrodesintegración de residuos estuvieran dentro del método.

Respecto a la precisión del método, se obtuvo un coeficiente de variación menor al 2% sólo en los dos primeros días de análisis. Es decir, que la repetibilidad en los resultados sólo se asegura en los días iniciales.

La estabilidad de la muestra sólo se mantuvo también en los primeros dos días. En consecuencia, la inestabilidad de la muestra afectó la repetibilidad y la reproducibilidad de los resultados de sedimentos, por lo tanto, la variación de los mismos no se atribuye al método empleado o a una incorrecta aplicación del procedimiento por parte de los analistas.

Para tener resultados de sedimentos confiables en este tipo de muestras es recomendable que éstas no se almacenen

por más de dos días, de esta manera el método presentará una buena precisión en las determinaciones.

## Referencias

1. Kum, H.; García, J.; Morales, A.; Caprioli L., Galiasso R.; Salazar A. *Boletín Técnico INTEVEP*, Diciembre **1984**, 13, 239-251.
2. Longstaff D.C., Balaji G.V., Kim J.W., Kwak S., Tsai C.H., Hanson F.V., *UNITAR "Heavy Crude and Tar Sands" 6th International Conference (Houston 2/12-17/95) Proceedings*, **1995**, 2, 427-39.
3. Nag N.K. *NPRA Annual Meeting* (San Francisco, California), March 19-21, **1989**.
4. Schulman, B.L.; Dickenson, R.L. *UNITAR 5th International Conference (Caracas 8/4-9/91) Proceedings* **1991**, 4, 105-13.
5. Zambrano, R.G. *XLVI Reunión de Expertos de ARPEL*, Río de Janeiro, Agosto 16-19, **1982**.
6. Pazos, M.J.; Aquino, L.; Pachano, J. *Revista Técnica INTEVEP*, Julio **1981**, 1, 135-141.
7. Saito, K.; Shimizu, S.; *Petrotech* (Tokyo), **1985**, 8, 54-60.
8. Symoniak, M.F.; Frost, A.C. *Oil & Gas J.* March 15, **1971**, 76-81 (1971).
9. Dirección en internet: <http://www.sited92.de/html/essay/main1.htm>
10. Mushrush, G.; Speight, J.G. *Petroleum Products: Inestability and Incompatibility*, Taylor & Francis Publishers, Washington, USA, **1995**.
11. Mochida, I.; Zhao, X.-Z.; Sakanishi, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 334-337.
12. LePage, J.F.; Morel, F.; Trassard, A.M.; Bousquet, J. *ACS. Div. Petroleum Chem. Prepr.* April 5 **1987**, 2, 470.
13. Pemex-Subdirección de Producción, Taller de actualización tecnológica de hidrodesulfuración y reformación de naftas: Proceso H-Oil, México, Marzo 8-9, **2001**.
14. Aiba, T.; Kaji, H.; Suzuki, T. *Chem. Eng. Prog.* **1981**, 77, 37-44.
15. Miki, Y.; Yamadaya, S.; Oba, M.; Sugimoto, Y. *J. Catal.* **1983**, 83, 371-383.
16. Gray, M.R. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **1994**.
17. Beaton, W. I.; Bertolacini, R. *J. Catal. Rev. Sci. Eng.* **1991**, 33, 281-317.
18. Método ASTM D 4870-99, "Standard Test Method for Determination of Total Sediment in Residual Fuels", **1990**.
19. Gómez, M. T., Ancheyta, J., Marroquín, G., Alonso, F., Centeno, G., *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2003**, 47, 124-130.
20. Millar, J. N.; Millar J. C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ª edición, Ed. Prentice Hall, España, **2002**, 4-7, 21-23.
21. Juran, J. M.; Gryna, F. M., *Análisis y Planeación de la Calidad*, 3ª edición, Ed. Mc Gra Hill, México, **1995**, 442-446.
22. Montgomery, D. C., *Diseño y Análisis de Experimentos*, Ed. Iberoamérica, México, **1991**, 18-20.
23. Speight, J.G., *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, New York, USA, **2001**.
24. Mochida, I.; Zhao, X.-Z.; Sakanishi K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 418-421.