

Revisión

## Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo

María T. Gómez,<sup>1</sup> Jorge Ancheyta,<sup>1\*</sup> Gustavo Marroquín,<sup>1,2</sup> Fernando Alonso,<sup>1,3</sup> Gerardo Betancourt<sup>1</sup> y Guillermo Centeno<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México, D. F. Fax: (55) 3003-8429; 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, Tamps., 89440, México

Recibido el 15 de enero del 2003; aceptado el 4 de julio del 2003

**Resumen.** Se presenta una revisión de la literatura sobre los aspectos más importantes relacionados con la formación, problemática y control de sedimentos y lodo en plantas de hidrodesintegración catalítica. La importancia del estudio de los sedimentos radica en que tienen una relación estrecha con la inestabilidad de los hidrocarburos y con la desactivación del catalizador y depositación y acumulación de los mismos en las tuberías, intercambiadores de calor y fondos de reactores y columnas de fraccionamiento. Se proponen algunas recomendaciones prácticas para mejorar la determinación de los sedimentos totales empleando métodos ASTM.

**Palabras clave:** Sedimentos, hidrodesintegración, residuos, petróleo.

**Abstract.** The most important aspects related to the formation, problems and control of sediments and sludge in catalytic hydrocracking units are reviewed in this work. The importance of the study of sediments is due to its relationship with instability of hydrocarbons and with the problems they cause such as catalyst deactivation and deposition and accumulation in pipes, heat exchangers and bottom of reactors and fractionation columns. Some recommendations are proposed in order to improve sediments determination by using ASTM methods.

**Keywords:** Sediments, hydrocracking, residues, petroleum.

### Introducción

La demanda creciente para producir combustibles más limpios a partir de crudos pesados, conduce a la necesidad de operar los procesos de hidrodesintegración de residuales a temperaturas más altas, con lo cual también se logran mayores conversiones [1]. Sin embargo, a estas condiciones más severas se tienen problemas de depósito de coque sobre el catalizador, así como la formación de lodos y sedimentos en el producto, los cuales reducen el tiempo de corrida de dichos procesos [2]. En la Fig. 1 se ilustra claramente lo anterior, en donde se aprecia que a mayor conversión la formación de sedimentos tiende a aumentar.

Empíricamente, se sabe que el lodo y los sedimentos se producen cuando la conversión a destilados alcanza un nivel superior a 50 %, sin importar el tipo de catalizador y la carga que se utilicen. Sin embargo, su estructura, propiedades y mecanismo de formación no está totalmente comprendido [3]. El entendimiento de la relación entre estos factores puede conducir a obtener mejores catalizadores o esquemas de procesamiento, los cuales ayuden a superar estas dificultades en los procesos de hidrodesintegración.

En algunos estudios reportados en la literatura se han propuesto varias alternativas para reducir la formación de sedimentos, tales como: (1) adición de solventes aromáticos, (2) hidrogenación después de la hidrodesintegración, (3) hidrotatamiento en dos etapas con mayor hidrogenación de anillos

aromáticos y heterocíclicos en el asfalto a temperatura baja e hidrodesintegración a temperatura alta [4].

Las primeras dos propuestas intentan disolver el sedimento después de su formación sin ningún aumento de conversión en el proceso, y la tercera puede ofrecer una conversión más alta sin la formación de sedimentos. Esta última opción requiere de un catalizador que pueda hidrogenar el asfalto antes de que se realicen las reacciones de desalquilación.

Las corrientes de subproductos altamente aromáticas son las más efectivas en la minimización de la precipitación de asfaltenos y la formación de sólidos [5]. En la práctica se acostumbra recircular una fracción de gasóleo pesado de las mismas plantas de hidrodesintegración y mantener una relación gasóleo de recirculación / carga fresca cercana a uno.

Debido a la importancia que tienen los sedimentos en los procesos de hidrodesintegración de residuales, en este trabajo se describen los aspectos más relevantes que deben tomarse en cuenta para tener un mejor conocimiento de la formación de los mismos, los métodos para su cuantificación, los problemas que ocasionan y las técnicas para su control.

### Composición de los residuos

La composición química de los residuos depende del origen del aceite crudo del cual provienen y del proceso utilizado en su refinación. Un residuo generalmente consta de una fase dis-

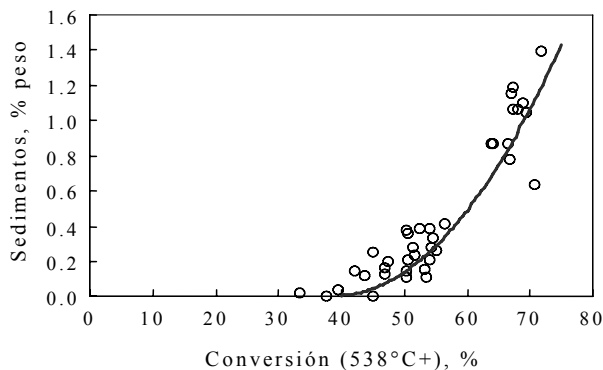


Fig. 1. Efecto de la conversión en la formación de sedimentos.

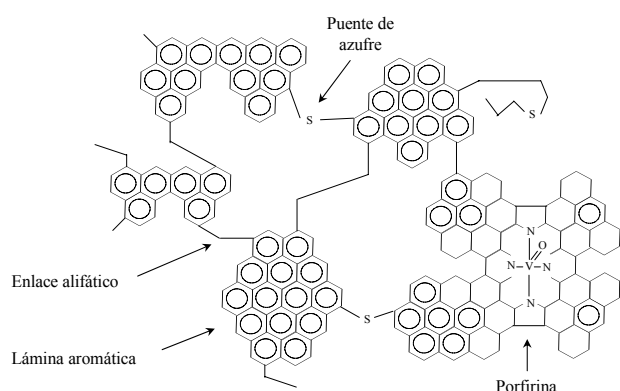


Fig. 2. Estructura de los asfaltenos.

persa integrada por asfaltenos, y de una fase continua, que consta principalmente de maltenos de peso molecular menor [6]. Los asfaltenos se presentan en forma de micelas y son estructuras de peso molecular alto y relación H/C baja, que forman complejos con maltenos de alto peso molecular también conocidos como resinas. Un residuo también contiene metales contaminantes tales como Níquel y Vanadio.

En la Fig. 2 se presenta una estructura asfaltenos propuesta por Katayama [7], en donde la parte aromática está interconectada a través de cadenas alifáticas, de puentes de azufre y de compuestos tales como porfirinas de níquel y vanadio.

Las estructuras metálicas típicas que se encuentran en los residuos se muestran en la Fig. 3. Se conoce que durante las reacciones de hidrotreamiento las estructuras de vanadio son más reactivas que las de níquel, lo cual se ha atribuido al átomo de oxígeno que está unido perpendicularmente al vanadio y que forma enlaces fuertes con los sitios activos del catalizador. Este átomo de oxígeno no está presente en las estructuras de níquel [8,9].

Los metales contenidos en los asfaltenos causan la desactivación del catalizador, la cual se realiza por acumulación de éstos en la boca de los poros del catalizador (Fig. 4), bloqueando los sitios activos y en consecuencia disminuyendo su actividad.

Los asfaltenos son particularmente importantes debido a que conforme esta fracción aumenta, existe un incremento en la formación de coque y también un aumento en la demanda de hidrógeno así como en la desactivación del catalizador, ya que los constituyentes de los asfaltenos fácilmente forman coque [10-14].

En la Fig. 5 se presenta un diagrama de fase solvente-residuo, en donde se puede ver que el parámetro de solubilidad se incrementa conforme el contenido de hidrógeno disminuye (mayor aromaticidad) debido a que la fuerza de atracción entre los aromáticos polinucleares (PNA) es la fuerza intermolecular más fuerte en los residuos y en los productos obtenidos en la conversión de ellos. Esto es muy importante en el mecanismo de formación de coque y de sedimentos lo cual se manifiesta con mucha frecuencia en los procesos de conversión de residuos [23].

También se observa que cada fracción ocupa únicamente un área. El contenido de hidrógeno es una medida inversa de la aromaticidad, que es similar a la relación atómica H/C debido a que el contenido de carbón de todas las fracciones del petróleo, convertidas o no, es aproximadamente constante (80-85 %). Esto indica que los asfaltenos son insolubles en *n*-heptano debido a una combinación de peso molecular alto y aromaticidad alta. En resumen, el diagrama de fases solvente-residuo proporciona una mejor definición de los asfaltenos y de otras fracciones que la definición común de separación.

El grado de dispersión de los asfaltenos es mayor en los crudos de naturaleza nafténica/aromática debido a la mayor solubilidad de los naftenos y los aromáticos en los constituyentes parafínicos. Este fenómeno también actúa a favor de la disolución de cualquier lodo que se pudiera formar, con lo que disminuye la posibilidad de que los lodos se depositen.

De acuerdo con lo anterior, no es sólo el contenido de asfaltenos el que influye en la tendencia de una carga a formar lodos y sedimentos, sino también la calidad de dichos asfaltenos, de ahí que el factor de aromaticidad de los mismos, definido como la relación entre el número de carbonos aromáticos y el número de carbonos totales, se ha utilizado para realizar estudios de desactivación de catalizadores de hidrotreamiento [15-16].

### Formación de los sedimentos

La estabilidad de un aceite residual se define como su habilidad para evitar la formación de lodos durante el almacenamiento y manejo del mismo. En un aceite residual estable no hay apilamiento o interacción entre las micelas formadas a

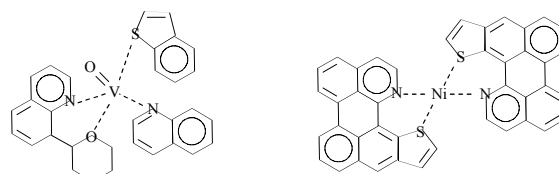
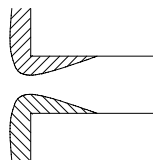


Fig. 3. Estructuras de los compuestos de Vanadio y Níquel.



**Fig. 4.** Contaminación por deposición de metales en la boca del poro del catalizador.

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. 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 lodo y sedimentos [17].

La formación de lodo y sedimentos 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 y sedimentos se disolverán en el líquido con un incremento potencial de la viscosidad; el lodo y sedimentos que son insolubles en el crudo, se pueden asentar en el fondo de los tanques de almacenamiento o permanecer en el crudo formando una emulsión.

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 (fierro 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.

Algunas cargas pesadas como crudo y bitumen presentan una tendencia a la formación de lodo lo cual se refleja como un incremento en la viscosidad y en el punto de escurrimiento. Los heteroátomos, particularmente nitrógeno, azufre y trazas de metales, los cuales se encuentran en altas concentraciones en estos productos, se esperaría que también contribuyeran a la formación de sedimentos y lodo, sin embargo, se debe enfatizar que la inestabilidad no se encuentra directamente relacionada con el contenido de estos heteroátomos. La formación de lodo y sedimentos es el resultado de varios factores, dentro de los cuales la ubicación y la naturaleza del heteroátomo presente en la molécula de asfaleno, lo cual determina la reactividad, es uno de estos factores [18].

La precipitación de sólidos ocurre cuando las características de la fase líquida no son suficientemente adecuadas para mantener en solución los compuestos polares y/o de alto peso molecular, tales como en los siguientes casos [18]:

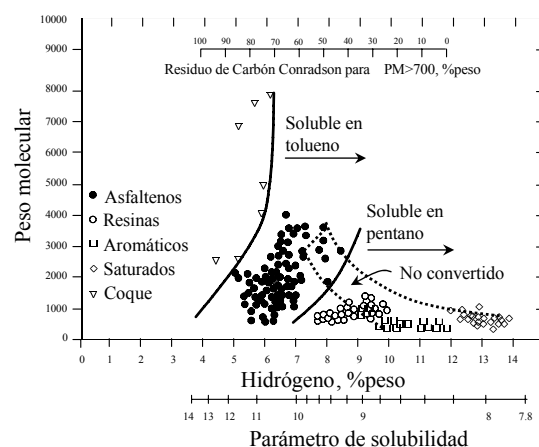
- Separación de asfaltenos, que ocurre cuando se incrementa la naturaleza parafínica del medio líquido.
- Separación de parafinas, que sucede cuando existe una diferencia de temperatura o un incremento en la aromaticidad del medio líquido.
- Formación de lodo y sedimento en un reactor, que aparece cuando las características del solvente provocan la separación.
- Formación de coque, que ocurre a temperatura alta y comienza cuando el poder solvente de la fase líquida es insuficiente para mantener en solución los precursores del coque.
- Formación de lodo y sedimento en combustibles, que se presenta debido a la interrelación de varios factores físicos y químicos.

La formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo es el mayor problema que se presenta en los reactores, ya que los rendimientos de productos valiosos disminuyen significativamente por la presencia de lodos.

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 de estos últimos en los maltenos se provoca la sedimentación y la formación de lodos. La primera etapa que origina la formación de sólidos o coque en el reactor es la formación de un líquido aromático pesado [19].

La solubilidad de hidrógeno en la fase ligera es baja, lo que provoca una pobre transferencia de hidrógeno y un incremento en las reacciones de aromatización y de condensación. El enfriamiento de la fase pesada a la salida del reactor produce la precipitación de los sedimentos. 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 [20].

Durante el almacenamiento de productos, los compuestos insaturados se pueden llegar a oxidar en presencia de aire, con lo cual pueden llegar a formar sedimentos.



**Fig. 5.** Diagrama de fase solvente-residuo.

Además de la formación de sedimentos a partir de los asfaltenos, existen otros productos secundarios que generalmente incrementan la viscosidad del producto y se presentan como material contaminante insoluble, tales como arena, polvo, material de aspecto lodoso, óxidos y productos de la corrosión, los cuales no se derivan directamente del combustible [6]. También se tiene contribución a la formación de sedimentos debido a la atrición del catalizador.

A bajas temperaturas los hidrocarburos saturados pueden tener menor solubilidad que los aromáticos de anillos pequeños, esto se debe a la formación de ceras cristalinas. Sin embargo, para una temperatura superior al punto de fusión de estas ceras (40 a 60 °C), donde se procesan los residuos, todas las fracciones llegan a ser menos solubles en hidrocarburos con menor contenido de hidrógeno y mayor peso molecular [21-23].

## Métodos para la determinación de sedimentos

Existen diferentes métodos analíticos para determinar el contenido de sedimentos, los cuales dependen principalmente del tipo de muestra que se desea analizar. A continuación se describen las técnicas más utilizadas.

El método ASTM D 4870-99 [24] cubre la determinación de los sedimentos totales en destilados que contengan arriba de 0.4 % peso y en residuales que posean más de 0.5 % peso, cuya viscosidad a 100 °C sea de 55 cSt máximo. Este método se emplea también para la evaluación de la cantidad total de sedimentos después de que los combustibles se han sometido a condiciones de envejecimiento acelerado.

El método consiste en tomar una muestra de hidrocarburo de 11 g con una precisión de 0.01 g, la cual se filtra a vacío a 100 °C a través de 2 filtros medium Whatman GF/A (47 mm de diámetro, previamente pesados con una precisión de 0.0001 g). Si el tiempo de filtración excede de 25 min, debe realizarse el mismo procedimiento anterior con la mitad de la muestra. Al terminar la filtración se enfría el aparato y 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.

Cuando el tiempo de filtración excede de 25 minutos aún utilizando la mitad de la muestra, el resultado se reporta como “la filtración excede de 25 minutos”.

El método ASTM D 473-81 [25] cubre la determinación de sedimento en aceites crudos y combustóleo por extracción con tolueno. Consiste en tomar una muestra representativa de 10 g con una precisión de 0.01 g, misma que se coloca en un dedal y este último dentro del sistema de extracción. A continuación se inicia la extracción con tolueno caliente (una vez que haya empezado el goteo de solvente a través del dedal), se mantiene la extracción durante 30 min, asegurándose que la mezcla de hidrocarburo y tolueno no exceda los 20 mm de altura en el dedal.

Cuando la muestra a analizar tiene alto contenido de agua, al contacto con el tolueno se forma un azeótropo (tolue-

no-agua), mismo que se separa utilizando un recipiente pequeño entre el condensador y el dedal, el azeótropo normalmente se va al fondo del recipiente por lo que el tolueno en exceso se vierte sobre el dedal de extracción.

Al terminar la extracción se seca el dedal durante 1 h (115-120 °C), se enfría en un desecador también por 1 h y se pesa el residuo ( $\pm 2$  mg). La cantidad de sólidos se cuantifica en porciento y se reporta como “sedimento por extracción”.

El método ASTM D-473 utiliza un procedimiento de extracción y se puede usar para diferenciar entre sedimento orgánico e inorgánico, ofreciendo la opción de determinar componentes extraños (arcilla, lama, arena, finos de catalizador y coque) de los constituyentes orgánicos inherentes de la muestra.

El método ASTM D 4871-88 [26] cubre la determinación de sedimentos en aceites crudos por filtración a través de membranas. En esta determinación se toma una muestra representativa (10 g  $\pm$  0.0001 g), se adicionan 100 mL de tolueno, se agita y se calienta a  $90 \pm 2$  °C durante 15 min para disolver cualquier cera en el crudo.

Posteriormente se filtra a vacío (10 a 15 min.) a través de filtro de nylon con membrana de porosidad 0.45  $\mu$ m. El filtro que contiene el residuo se lava con tolueno a 90 °C, se seca y se pesa para obtener el peso final de sólidos.

Cabe mencionar que si la naturaleza de la muestra o la cantidad de sedimento ocasiona que la filtración sea demasiado lenta (> 30 min.), se reduce la cantidad de muestra a 5 g ó menos y se repite la prueba utilizando nuevamente 100 mL de tolueno.

El método ASTM D 1796-97 [27] cubre la determinación de agua y sedimento en aceites combustibles por el método de centrifugado en el intervalo de 0 a 30 % vol.

Este método consiste en colocar 50 mL de combustóleo y 50 mL de agua saturada con tolueno en cada uno de los dos tubos de centrifugado, las muestras se centrifugan durante 10 minutos a una fuerza centrífuga entre 500 y 800 rpm. Después de dicha centrifugación, el volumen de mayor gravedad permanece en el fondo del tubo (agua y sedimento), donde se toma la lectura mediante la graduación. Se reporta la suma de los resultados leídos en cada tubo como porcentaje de agua y sedimento.

Para la mayoría de las cargas pesadas, los metales se concentran en los sedimentos. Los principales metales que se encuentran son el níquel y el vanadio, los cuales dependen del tipo de carga que se procese. Los componentes metálicos inorgánicos del petróleo o un combustible líquido provienen originalmente con el crudo, o bien se arrastran durante el manejo y el almacenamiento del mismo; los primeros son principalmente sustancias metálicas como Ni, V, Na, Fe, sílice, etc.; los últimos pueden ser contaminantes tales como arena, polvo y productos de la corrosión.

Las propiedades de muchos combustibles líquidos se ven directamente influenciadas por la concentración, tamaño y forma de cristales parafínicos, los cuales se forman al enfriarse el combustible. Los crudos que tienen puntos de escurrimiento mayores son algunas veces más parafínicos, y por lo

tanto tienden a formar materiales parafínicos que remarcan la formación de lodos.

Por otro lado, los crudos pesados con frecuencia tienen puntos de escurrimiento altos y la susceptibilidad a la oxidación de estas cargas resulta en la inestabilidad y la incompatibilidad que se refleja en la formación de una fase separada (lodo o sedimento).

### **Problemas ocasionados por la formación de sedimentos y control**

La formación de sedimentos se relaciona directamente con la calidad de la carga y con el grado de conversión, siendo un subproducto de la hidrodesintegración de los asfaltenos. Los ciclos operacionales de una planta de hidrodesintegración están determinados por el nivel de sedimentos, el cual no debe rebasar 1 % peso en el producto, debido a que valores mayores ocasionan problemas operativos y costos altos de mantenimiento [28].

En las plantas comerciales de hidrodesintegración de residuos, los sedimentos causan problemas de taponamiento de los tubos de transferencia de calor en el reactor o en el calentador, problemas de operación debido a su acumulación en el fondo de los reactores y de columnas de destilación, así como problemas de corrosión en los equipos de proceso y en los tanques de almacenamiento [19].

Los sedimentos también causan problemas en los intercambiadores de calor, y dependiendo del nivel de los mismos en el fondo de dichos intercambiadores, se realiza el correspondiente mantenimiento, el cual consiste en una limpieza para mantener la eficiencia energética y así evitar el incremento en la diferencial de presión en el circuito.

Por otro lado, cuando un residuo se mantiene durante cierto tiempo a temperaturas de desintegración (420-430 °C), ocurren dos reacciones simultáneas: la desintegración propiamente y la policondensación. En general, es prácticamente imposible convertir aceites pesados en materiales más ligeros sin la formación de productos debido a las reacciones de policondensación, tales como alquitrán, coque, y sedimentos, los cuales constituyen un grave problema durante la operación, y además, afectan la actividad de los catalizadores [29].

Para controlar la precipitación de sólidos comúnmente se realiza lo siguiente [29]:

- a) La modificación de la composición de la mezcla de alimentación o de la recirculación
- b) La adición de destilados intermedios hidrogenados previamente, ya que con esto se incrementa la conversión y se disminuye la formación de sólidos
- c) Utilizando el proceso Eureka, el cual controla la formación de sólidos a baja presión en un intervalo de temperaturas de 415-430 °C mediante la separación de los productos desintegrados del reactor empleando vapor sobrecalentado.

En los procesos de hidrodesintegración catalítica la formación de coque se controla mediante la acción hidrogenante del catalizador, el cual sirve principalmente para transferir hidrógeno a los compuestos pesados [30]. En los reactores de lecho ebullente también se remueven los compuestos desintegrados más ligeros, dejando un material pesado más homogéneo que reacciona en la fase líquida. La formación de sólidos también se puede controlar agregando una fracción aromática a la alimentación, la cual sirve también como solvente para los sólidos [5].

Las variables de operación que se deben controlar en estos reactores para minimizar la formación de coque son:

- a) Temperatura de operación. La operación a temperaturas elevadas ( $\geq 420$  °C) promueve la formación de coque, lo cual se controla con la inyección de hidrógeno frío procedente del compresor de recirculación, con lo que se mantiene la operación isotérmica del reactor, reduciendo la formación de sedimentos.
- b) Tiempo de residencia del líquido. Esta es una variable de diseño que se fija para dimensionar el reactor, cuando el flujo de alimentación no alcanza el nivel mínimo de diseño en el reactor, se tienen problemas operativos y formación de coque. Por lo tanto, debe mantenerse el nivel de operación del líquido aumentando el volumen de residuo de vacío al reactor. Con esta acción se reducen los problemas de formación de coque debidos a niveles bajos de líquido.
- c) Presión parcial de hidrógeno. Cuando la presión parcial de hidrógeno disminuye, la formación de coque aumenta obteniéndose productos fuera de especificación, además de causar problemas operativos en la unidad. La presión parcial de hidrógeno se controla con la alimentación del hidrógeno de reposición.
- d) Actividad del catalizador. La actividad del catalizador disminuye en función del tiempo de operación, en la superficie de éste se depositan carbón y metales, provocando su desactivación y bajos niveles de desulfuración, desnitrificación y conversión. Adicionando catalizador fresco al reactor se mantienen los niveles de actividad del catalizador en el proceso.
- e) Control del lecho ebullente en el reactor. Esta es una variable que afecta la actividad del catalizador, el lecho debe expandirse alrededor de 30 a 40 %vol, cuando no se tiene un control en esta variable se reduce el flujo de recirculación provocando mayor inventario de catalizador en el reactor, así como problemas operacionales y arrastre de finos de catalizador por el fluido.
- f) Uso de filtros. Para disminuir la problemática provocada por los sedimentos en la sección de fraccionamiento, la sección de reacción debe contar con filtros tipo canasta (conectados en paralelo, uno en operación y otro de relevo), los cuales remueven partículas contenidas en la corriente (finos de catalizador, partículas de coque y productos de corrosión) antes de enviarse a la sección de fraccionamiento.

## Algunas observaciones sobre la determinación de sedimentos

En los procesos de hidrodesintegración de residuos que utilizan reactores de lecho ebullente se emplea de manera rutinaria el método ASTM D 4870-99 para la determinación de sedimentos en los productos de reacción, específicamente en el residuo hidrodesintegrado.

Para los residuos de carga no es posible determinar el contenido de sedimentos debido a que son muestras casi sólidas a temperatura ambiente y además porque tienen viscosidades mayores a 55 cSt @ 100 °C, ésta es una limitante del método ASTM D-4870. En algunas ocasiones, aunque las muestras tengan viscosidades menores a este valor no presentan sedimentos totales, debido probablemente a que existe buena solubilidad de los asfaltenos en los maltenos.

Algunas de las dificultades experimentales que se presentan generalmente durante la determinación del contenido de sedimentos totales son las siguientes:

- Se tienen problemas al pesar las membranas contenidas en su recipiente, particularmente con el tiempo de estabilización.
- Al pesar la cantidad de muestra indicada por el método, el tiempo de filtración algunas veces excede los 25 min, indicando que la muestra está fuera de método. Sin embargo, el problema se puede deber a que no se ha vertido toda la muestra en el filtro ocasionando confusión en el resultado.
- Durante el lavado del material insoluble, la manera en que se adiciona el solvente influye en los resultados obtenidos.

Para resolver estas dificultades se debe considerar lo siguiente:

- El peso de las membranas se realiza directamente, sin utilizar recipientes y con una precisión de 0.0001 g, reduciendo así el tiempo de estabilización.
- Se reduce la cantidad de la muestra a 1.5-5.0 g en vez de 11 g, con lo que se mejora el control en la adición de la misma y se reduce el tiempo de filtración.
- El lavado del material insoluble con el solvente se realiza utilizando pequeñas alícuotas con la finalidad de mejorar el contacto entre la muestra y el solvente.
- En el caso de muestras viscosas, éstas se deben homogeneizar previamente y luego pesar 1.5-5.0 g para determinar el contenido de sedimentos.
- Durante el procedimiento de lavado de los sedimentos se deben utilizar pequeñas alícuotas de solvente para mejorar la disolución del material soluble.

## Conclusiones y recomendaciones

Con relación a la revisión de la literatura sobre los mecanismos de formación de los sedimentos y las técnicas analíticas para la cuantificación de los mismos, se concluye lo siguiente:

- La formación de sedimentos y lodos tiene una relación estrecha con la inestabilidad de los hidrocarburos, lo cual se atribuye al contenido de heteroátomos (N, S, O) y a su localización en la molécula de asfalteno, así como al grado de saturación del combustible.
- Los principales problemas que ocurren debido a la formación de sedimentos son: desactivación del catalizador, taponamiento de los tubos de transferencia de calor en el reactor o en el calentador, problemas de operación por acumulación de éstos en los fondos del reactor y columnas de fraccionamiento y corrosión en los equipos y tanques de almacenamiento.
- Para controlar la formación de los sedimentos comúnmente se realiza lo siguiente: (1) se modifica la composición de la carga y/o la recirculación, (2) se adicionan destilados intermedios hidrogenados previamente, (3) se adiciona una fracción aromática a la alimentación, misma que actúa como un solvente de los sólidos.

## Referencias

1. Furimsky, E. *Appl. Catal. A* **1998**, *171*, 177-206.
2. Symoniak, M. F.; Frost, A. C. *Oil & Gas J.* **1971**, (March 15), 76-81.
3. Haensel, V.; Saddison, G. E. *Adv. Catal. Reforming, 7th World Pet. Congress* **1967**, *4*, 113-119.
4. Mochida, I.; Zhao, X.-Z.; Sakanishi, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 418-421.
5. Beaton, W. I.; Bertolacini, R. J. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1991**, *33*, 281-317.
6. LePage, J. F.; Morel, F.; Trassard, A. M.; Bousquet, J. *ACS. Div. Petroleum Chem. Prepr.* **1987**, *32*, 470.
7. Dirección en internet: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltenes.Molecul.html>
8. Chen, Y. W.; Hsu, W. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2526.
9. Ancheyta, J.; Betancourt, G.; Marroquín, G.; Centeno, G.; Castañeda, L. C.; Alonso, F.; Muñoz, J. A.; Gómez, M. T.; Rayo, P. *App. Catal. A* **2002**, *233*, 159-170
10. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*, 3rd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **1999**.
11. Speight, J.G. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **2000**.
12. Speight, J.G. In: *Asphaltenes and Asphalts. I. Developments in Petroleum Science*, 40, Yen T.F. and Chilingarian G.V. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Chapter 2, **1994**.
13. Ancheyta, J.; Betancourt, G.; Centeno, G.; Marroquín, G.; Alonso, F.; Garciafigueroa, E. *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1438-1443.
14. Ancheyta, J.; Betancourt, G.; Centeno, G.; Marroquín, G. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 462-467.
15. Seki, H.; Kumata, F. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 980-985.
16. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1233-1238.
17. Dirección en internet: <http://www.sitcd92.de/html/essay/main1.htm>
18. Mushrush, G.; Speight J. G. *Petroleum Products: Inestability and Incompatibility*, Taylor & Francis Publishers, Washington, USA, **1995**.
19. Mochida, I.; Zhao X.-Z.; Sakanishi, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 334-337.
20. Gray, M. R. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **1994**.

21. Wiehle, I. A.; Liang, K. S. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, *117*, 201.
22. Wiehle, I. A.; Liang, K. S. *Fuel Sci. & Tech. Int.* **1996**, *14*, 289.
23. Long, R. B. *Advances in Chemistry Series 195*, J. W. Bunger and N. C. Li, Eds., ACS, Washington, DC, 17, **1981**.
24. Método ASTM D 4870-99, "Standard Test Method for Determination of Total Sediment in Residual Fuels", **1999**.
25. Método ASTM D 473-81, "Standard Test Method for Sediment in Crude Oils by the Extraction Method", **1995**.
26. Método ASTM D 4871-88, "Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration", **1999**.
27. Método ASTM D 1796-97, "Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method", **1997**.
28. PEMEX, Subdirección de Producción, "Taller de actualización tecnológica de hidrodesulfuración y reformación de naftas: Proceso H-Oil", México, Marzo 8-9, **2001**.
29. Aiba, T.; Kaji, H.; Suzuki T. *Chem. Eng. Prog.* **1981**, *77*, 37-44.
30. Miki, Y.; Yamadaya, S.; Oba, M.; Sugimoto, Y. *J. Catal.* **1983**, *83*, 371-383.