



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

**"ESTUDIO COMPARATIVO DE MODELOS REOLÓGICOS DE CRUDO A
CONDICIONES DE YACIMIENTO"**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Sergio Iván Padrón Ortega

G10070824

Director de tesis

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Co-director de tesis

Dra. Ernestina Elizabeth Banda Cruz

Altamira, Tamaulipas

Junio 2018



Cd. Madero, Tams., a 21 de Mayo de 2018

OFICIO No.: U1.122/18
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. SERGIO IVÁN PADRÓN ORTEGA
No. DE CONTROL G10070824
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

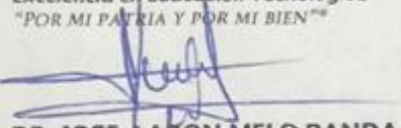
"ESTUDIO COMPARATIVO DE MODELOS REOLÓGICOS DE CRUDO A CONDICIONES DE YACIMIENTO "

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DRA. ERNESTINA ELIZABETH BANDA CRUZ
VOCAL:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTORA DE TESIS :	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. ERNESTINA ELIZABETH BANDA CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
*Excelencia en Educación Tecnológica**
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"


DR. JOSE AARÓN MELO BANDA
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB*NVGR mader



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Tecnológico Nacional de México y al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por los apoyos otorgados para la realización de este proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca No. 595608 / CVU: 740202 otorgada para el desarrollo de mis estudios de Maestría.

Agradezco al proyecto TNM “Estudio de las propiedades de transporte de crudos pesados en núcleos de yacimientos por aplicación de modificadores anfifílicos” con clave 5997.16-P por el apoyo brindado durante el proceso de investigación.

A todos los profesores del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero que me brindaron su apoyo, consejo y compartieron sus conocimientos para ayudarme en mi formación, así como sus palabras de aliento.

Agradezco también al Laboratorio de Termodinámica, al Instituto Mexicano del Petróleo por facilitarme el uso de sus equipos para la realización de mi proyecto de tesis de maestría y en especial al Dr. José Luis Mendoza de la Cruz persona a quien admiro, gracias por todo su apoyo y paciencia, gracias por compartir sus conocimientos conmigo por brindarme su tiempo siempre estaré agradecido.

A los miembros de mi comité, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y al Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar, por sus atenciones y disposición para la revisión de mi trabajo de tesis de maestría.

Agradezco a mi codirectora de tesis, la Dra. Ernestina Elizabeth Banda Cruz quien me ha acompañado desde mi formación como Ingeniero Químico y ahora Maestro en Ciencias, gracias por enseñarme a amar mi trabajo con su ejemplo y dedicación día con día, por ella comprendí que cuando a uno le gusta lo que hace el trabajo nunca será pesado y que nuestro trabajo siempre hablará por nosotros.

A mi directora de tesis, la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, nunca podré agradecerle lo suficiente por impulsarme y enseñarme a confiar en mí mismo, por su paciencia, tiempo

y disposición, más que una asesora, una segunda madre, mamá gallina. Nunca olvidaré sus palabras, admiro su dedicación y compromiso con su trabajo y sus alumnos, gracias totales.

A mis padres, Sergio E. Padrón Rodríguez y Alma Delia Ortega Guzmán, creo que nunca será suficiente un simple gracias por todo lo que han hecho por mí, los amo con toda mi alma. Todos mis logros son por y para ustedes.

Mis hermanas Sandra y Bere, que les puedo decir, ambas son grandes ejemplos para mí, muchísimas gracias por todo las quiero mucho, así como mi cuñado Edson, gracias por todos sus consejos.

A mis abuelos, espero que donde quiera que estén sepan que siempre están presentes en mi vida, los extraño mucho.

A todos mis compañeros y amigos de la Maestría en Ciencias, amigos de licenciatura que se han convertido en una segunda familia, gracias por hacer que todos los momentos fueran más agradables, no me queda más que desearles éxito.

“Hay días en que la recuerdo

y me pregunto:

¿Qué estará haciendo?

Hay noches en que le extraño

y me pregunto:

¿Qué me estoy haciendo?

-Mario Vargas Llosa.

Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Objetivo.	4
Objetivos específicos.	4
Hipótesis.	4
CAPÍTULO I ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	5
Antecedentes.....	6
1. Marco teórico.....	23
1.1 El petróleo.....	23
1.2 Composición del petróleo.	23
1.2.1 Compuestos del SARA	24
1.2.2 Clasificación por su índice de correlación.	25
1.2.2.1 Asfaltenos.	25
1.2.2.2. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos.....	25
1.3 Yacimientos, reservorios o depósitos de petróleo.....	26
1.3.1 Recuperación primaria.	27
1.3.2 Recuperación secundaria.	28
1.3.3 Recuperación terciaria.	28
1.4 Reología.	29
1.4.1 Parámetros reológicos.....	30
1.4.1 Modelos reológicos.....	31
1.4.1.1. Modelo Plástico de Bingham.....	31

1.4.1.2. Modelo Ley de Potencia.....	32
1.4.1.3. Modelo Herschel-Bulkley.....	33
1.4.1.4. Modelo de Robertson-Stiff.....	33
CAPÍTULO II METODOLOGÍA	36
Metodología.....	37
2.1 Caracterización física.....	37
2.1.1 Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA).....	37
2.1.2 Grados API.....	38
2.2 Reología.....	38
2.2.1 Reómetro rotacional.....	38
2.2.2 Reómetro capilar.....	39
2.2.3 Modelos reológicos y cálculo de sus parámetros.....	39
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
Evaluación de resultados.....	41
3.1 Caracterización física del crudo.....	41
3.1.1 Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA).....	41
3.1.1 Grados API.....	41
3.2 Reología.....	42
3.2.1 Reómetro rotacional.....	42
3.2.1.1 Ajuste de resultados al modelo de Bingham.....	50
3.2.1.2 Ajuste de resultados al modelo de Ley de Potencia.....	55
3.2.1.3 Ajuste de resultados al modelo de Herschel-Bulkley.....	59
3.2.1.4 Ajuste de resultados al modelo de Robertson-Stiff.....	64
3.2.1.5 Comparación del ajuste de los modelos reológicos.....	68

3.2.2 Reómetro capilar.....	73
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA.....	78
ANEXOS.....	82
ANEXO A Reogramas con escala de 0.1 a 100 s ⁻¹ para cada uno de los crudos estudiados.	83
ANEXO B Parámetros reológicos determinados para cada crudo.....	87
APÉNDICES.....	90
APENDICE A ASTM D-2007.....	91
APENDICE B ASTM D-7042-04.....	99
APENDICE C Análisis composicional por cromatografía de gases.....	106

Índice de tablas

Tabla 1.1 Resultados obtenidos del estudio reológico [1].....	7
Tabla 1.2 Parámetros reológicos obtenidos y desviación media cuadrática [1].....	8
Tabla 1.3 Caracterización general del crudo [4].....	11
Tabla 1.4 Parámetros de Herschel-Bulkely para emulsión y crudo a 15 °C [8].....	20
Tabla 1.5. Ecuaciones para calcular los parámetros reológicos de cada modelo [31].	35
Tabla 2.1. Tipos de geometrías para reómetro rotacional Anton Paar MCR 501 [43].....	39
Tabla 3.1. Composición SARA de los crudos pesados C1-AG y C3-U.....	41
Tabla 3.2. Grados API.	42
Tabla 3.3. Viscosidad y esfuerzo de corte del crudo C1-AG.	42
Tabla 3.4. Viscosidad y esfuerzo de corte del crudo C2-AY.	45
Tabla 3.5. Viscosidad y esfuerzo cortante del crudo C3-U.....	47
Tabla 3.6. Viscosidad y esfuerzo cortante del crudo C4-LM.....	49
Tabla 3.7. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).	51
Tabla 3.8. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).	52
Tabla 3.9. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).	53
Tabla 3.11. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Ley de Potencia).	55
Tabla 3.12. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Ley de Potencia).	56
Tabla 3.13. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo Ley de Potencia).	58

Tabla 3.14. Índice de comportamiento n a diferentes temperaturas (modelo de Ley de Potencia).....	59
Tabla 3.15. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Herschel-Bulkley).....	60
Tabla 3.16. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Herschel-Bulkley).....	61
Tabla 3.17. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo Herschel-Bulkley).....	63
Tabla 3.18. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Robertson-Stiff).....	65
Tabla 3.21. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C1-AG. .	68
Tabla 3.22. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C2-AY. .	69
Tabla 3.23. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C3-U.	71
Tabla 3.24. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C4-LM .	72
Tabla 3.25. Parámetros reológicos del crudo C3-U a 65°C y 200 psi.....	73

Índice de figuras

Figura 1.1 Dependencia entre el gradiente de velocidad y la tensión de corte [1].....	8
Figura 1.2 Dependencia entre el gradiente de velocidad y la viscosidad aparente [1].....	9
Figura 1.3 Comportamiento de la viscosidad aparente en función de la temperatura [1]. ...	10
Figura 1.4 Comportamiento experimental (puntos) y comportamiento del modelo (línea), BRV en fracción volumen [4].	11
Figura 1.5 Comportamiento del coeficiente de consistencia del modelo (predicho) vs experimental (observado). La consistencia de la mezcla crudo-BRV se encuentra en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [4].	12
Figura 1.6 Resultados predichos (línea) y experimentales (puntos) con respecto a la temperatura [4].	13
Figura 1.7 Comportamiento del índice del orden de flujo n (predicho) vs comportamiento del índice del orden de flujo n experimental (observado) [4].....	14
Figura 1.8 Efecto de la temperatura en el índice de comportamiento reológico de crudos Cupiagua y Cusiana y mezclas Cupiagua-Cusiana [6].....	16
Figura 1.9 Efecto de la Velocidad de Deformación en la Viscosidad Crudos Segregados y Mezclas sin aditivar [6].	16
Figura 1.10 Curva reológica del asfalto CIB original [7].....	18
Figura 1.11 Curva reológica del asfalto CIB modificado sin granulometría controlada [7].18	
Figura 1.12 Curva reológica del asfalto CIB modificado con granulometría controlada [7].	19
Figura 1.13 Curva de flujo para una emulsión ($T= 15^{\circ}\text{C}$, $f = 0.6$, 2000 ppm NA_2CO_3 , 10000 rpm) y crudo a la misma temperatura [8].	19
Figura 1.14 Gradiente de presión de una tubería de 24 pulgadas a diferentes números de Reynolds para crudo y emulsión a 15°C [8].....	20
Figura 1.15 Esfuerzo cortante vs velocidad de corte de 50% crudo mineral y 50% crudo pesado parafínico [10].	21

Figura 1.16 Comparación de los modelos reológicos sugeridos, a 25°C [10].	22
Figura 1.17 Composición del petróleo [14].	24
Figura 1.18 Deformación laminar [30].	29
Figura 1.19 Comportamiento reológico de fluidos [30].	30
Figura 2.1 Obtención de saturados, aromáticos y resinas por el método de columna abierta.	37
Figura 3.1. Reograma del crudo C1-AG, a diferentes temperaturas.	43
Figura 3.2. Curva de viscosidad del crudo C1-AG, crudo pesado, a diferentes temperaturas.	44
Figura 3.3. Reograma del crudo C2-AY, a diferentes temperaturas.	45
Figura 3.4. Curva de viscosidad del crudo C2-AY, a diferentes temperaturas.	46
Figura 3.5. Reograma del crudo C3-U, a diferentes temperaturas.	47
Figura 3.6. Curva de viscosidad del crudo C3-U, a diferentes temperaturas.	48
Figura 3.7. Reograma del crudo C4-LM, a diferentes temperaturas.	49
Figura 3.8. Curva de viscosidad del crudo C4-LM, a diferentes temperaturas.	50
Figura 3.9. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C1-AG.	51
Figura 3.10. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C2-AY.	52
Figura 3.11. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C3-U.	53
Figura 3.12. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C4-LM.	54
Figura 3.13. Ajuste del modelo de Ley de Potencia de forma linealizada para el crudo C1-AG.	56
Figura 3.14. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C2-AY.	57
Figura 3.15. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C3-U.	57
Figura 3.16. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C4-LM.	58
Figura 3.17. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C1-AG.	60

Figura 3.18. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C2-AY.....	62
Figura 3.19. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C3-U.....	62
Figura 3.20. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C4-LM.....	64
Figura 3.21. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C1-AG.	65
Figura 3.22. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C2-AY a diferentes temperaturas.....	66
Figura 3.23. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C3-U a diferentes temperaturas.....	67
Figura 3.24. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas.....	68
Figura 3.25. Reograma del crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.....	73
Figura 3.26. Curva de flujo del crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.	74
Figura 3.27. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.	75

Resumen

En este trabajo de investigación, se busca estudiar el comportamiento reológico de cuatro crudos de tres tipos diferentes (un liviano, un pesado y dos extra pesados) y ajustarlo al modelo reológico que mejor los defina simulando condiciones de yacimiento y transporte.

La primera etapa de la investigación consistió en caracterizar físicamente los crudos a estudiar, realizando el análisis composicional por cromatografía de gases, así como caracterización SARA por la técnica de columna abierta y determinación de la gravedad API.

La segunda etapa radicó en el estudio de las propiedades reológicas en un reómetro rotacional a condiciones de presión atmosférica, con un rango de temperatura de 30 a 60°C con intervalos de 5°C simulando condiciones de ambiente y yacimiento, posteriormente, en esta misma etapa se llevó a cabo el desarrollo de los modelos reológicos correspondientes a cada temperatura y para cada crudo. Por último, en esta etapa, se determinó para cada crudo el modelo reológico que describiera mejor su comportamiento haciendo un análisis comparativo entre los modelos ya existente y reportados en literatura.

Finalmente, en la tercera etapa se realizó el estudio de un crudo extra pesado en un reómetro capilar de alta presión a condiciones de presión y temperatura de yacimiento y diferentes gastos volumétricos con la finalidad de simular las condiciones de transporte, todo esto para determinar su modelo reológico comparando con los resultados obtenidos en reómetro rotacional y evaluando las causas del diferente comportamiento obteniendo así la ecuación del modelo reológico que rige a este tipo de crudo.

Abstract

This research work inquiries to understand the rheological behavior of four crudes of three different types (light, heavy and extra heavy) and adjust it to the rheological model that best defines them simulating reservoir and transport conditions.

The first stage of the investigation consisted of physically characterizing the crude to be studied, performing the compositional analysis by gas chromatography, as well as SARA characterization by the open column technique and determination of API gravity.

The second stage was based on the study of the rheological properties in a rotational rheometer at atmospheric pressure conditions, with a temperature range of 30 to 60 ° C with intervals of 5 ° C simulating environmental and reservoir conditions, later in the same The development of the rheological models corresponding to each temperature and for each crude oil was carried out. Finally, in this stage, the rheological model that best describes its behavior was determined for each crude, making a comparative analysis between the models already existing and reported in literature.

Finally, in the third stage, an extra heavy crude oil was studied in a high pressure capillary rheometer at reservoir pressure and temperature conditions and different volumetric expenditures in order to simulate transport conditions, all to determine its model rheological comparison with the results obtained in rotational rheometer and evaluating the causes of different behavior obtaining the equation of the rheological model that governs this type of crude.

Introducción

El petróleo es, actualmente, la principal fuente de energía, y la materia prima más importante objeto de comercio entre los países. Más de la mitad de la energía que mantiene en actividad a nuestra civilización proviene de esta fuente energética no renovable. Se trata, entonces, de un recurso estratégico cuya carencia provocaría el declive de la economía mundial. Debido a todo esto, cabe destacar que, la innovación puede mejorar considerablemente la eficacia de las fuentes de energía, mejorar la calidad de los productos e incrementar la rentabilidad.

Si bien otros factores tales como la porosidad, la permeabilidad y la presión determinan como se comportará un yacimiento, la densidad y la viscosidad del petróleo son las propiedades que dictan el enfoque de producción que tomará una compañía petrolera. Los petróleos densos y viscosos, denominados petróleos pesados, presentan retos de producción especiales pero no insuperables. Los petróleos crudos naturales exhiben un amplio espectro de densidades y viscosidades. La viscosidad a la temperatura de yacimiento es generalmente la medida más importante para un productor de hidrocarburos porque determina cuán fácilmente fluirá el petróleo.

La industria petrolera debe enfrentar los problemas provocados por los fenómenos interfaciales así como por la viscosidad del crudo en casi todos sus procesos de interés. Para manipular cualquier fluido es relevante conocer las características de este mismo y con ello determinar si éstas sufrirán algún cambio en el transcurso de su manejo, parte de esta información está inmersa en los modelos reológicos.

Es importante realizar estudios reológicos que determinen el comportamiento del crudo con la finalidad de mejorar su explotación efectiva de yacimientos. Conocer las propiedades de yacimiento como presión, temperatura, así como el flujo será de suma importancia para realizar un mejor análisis del crudo ya que conforme el crudo fluye del yacimiento a la superficie los cambios de presión y temperatura genera cambios en la composición del mismo, lo que se puede ver reflejado en la deposición de asfáltenos. Con la finalidad de predecir el comportamiento de cada tipo de crudo, se estudiarán reológicamente cuatro crudos de tres tipos distintos simulando condiciones reales de operación a nivel experimental de laboratorio utilizando reómetros rotacional y capilar.

Objetivo.

Estudiar a nivel experimental el comportamiento reológico de cuatro tipos de crudo a condiciones de yacimiento y transporte, con el objeto de determinar a qué modelo reológico reportado en literatura se ajustan los datos obtenidos.

Objetivos específicos.

- Estudiar el comportamiento reológico del crudo a diferentes temperaturas y presión atmosférica en reómetro de placas paralelas.
- Determinar los modelos reológicos para los resultados obtenidos del reómetro rotacional a diferentes temperaturas y presión constante.
- Establecer condiciones óptimas iniciales de operación del reómetro capilar de alta presión.
- A partir de datos experimentales obtenidos del reómetro capilar de alta presión determinar el comportamiento reológico del crudo y comparar con modelos reportados en literatura.

Hipótesis.

Es posible estudiar el comportamiento reológico que presentan varios tipos de crudo simulando condiciones de operación reales de transporte y yacimiento como temperatura, presión y flujo a nivel laboratorio, a partir de los datos experimentales obtenidos, así como de sus características físicas.

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES Y
MARCO TEÓRICO

Antecedentes

En 2007, Laurencio y col. [1] estudiaron las emulsiones de petróleo pesado en agua (15° API) formuladas con un 70% de petróleo 29% de agua y 1% de tensoactivo nonil fenol etoxilado de seis moles.

En este estudio se determinaron las curvas de flujo a partir los esfuerzos de corte (τ) en un amplio rango de gradientes de velocidad ($\dot{\gamma}$). Su comportamiento reológico se rige por el tipo pseudoplástico. El modelo de Oswald de Weale, conocido como Ley de Potencia modela los fluidos newtonianos cuando el índice de flujo (n) es igual a uno, y cuando n es mayor que uno, representa a fluidos dilatantes [2].

El modelo de ley de potencia de Ostwald de Weale (ecuación 1.1) puede modelar fluidos pseudoplásticos, en este caso las viscosidades disminuyen con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir apenas se les aplica un esfuerzo cortante ($\tau > 0$). Su curva de flujo se describe por el modelo cuando el índice de flujo, que caracteriza la ley, es menor que uno [3].

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n \quad (1.1)$$

Donde:

n : índice de flujo ($n < 1$)

K : índice de consistencia

$\dot{\gamma}$: Gradiente de velocidad

A partir del estudio reológico reportaron los siguientes resultados, reflejados en la tabla 1.1, en la misma se muestra la dependencia entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad, lo que permite determinar de qué tipo de fluido se trata.

Tabla 1.1 Resultados obtenidos del estudio reológico [1].

N°	Gradiente de velocidad, γ (1/s)	Esfuerzo de corte, τ (Pa)		
		15 °C	25 °C	35 °C
1	90	20.1	16.2	11.3
2	150	29.0	19.1	18.5
3	250	41.1	27.0	20.1
4	400	59.0	39.5	26.3
5	650	70.1	44.6	37.2
6	800	82.5	60.1	45.1
7	999	95.0	65.6	52.3
8	1230	111.3	80.0	65.2
9	1550	136.0	100.3	76.0

Para los fluidos no newtonianos se utiliza el concepto de viscosidad aparente (μ_a). Esta viscosidad aparente puede ser relacionada a la ecuación (1.1), la viscosidad aparente en el caso de fluidos pseudoplásticos viene dada por la relación de la ecuación (1.2).

$$\mu_a = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (1.2)$$

Con los parámetros reológicos n y K , y el empleo de la ecuación (1.2), trazaron las curvas características de la viscosidad aparente contra el gradiente de velocidad para cada temperatura; determinando, la forma típica de la relación entre la viscosidad aparente y el gradiente de velocidad para las propiedades reológicas de la emulsión al variar la temperatura.

Con los resultados mostrados en la tabla 1.1, se representa de forma gráfica la dependencia entre el gradiente de velocidad y el esfuerzo de corte, para cada valor de temperatura (figura 1.1).

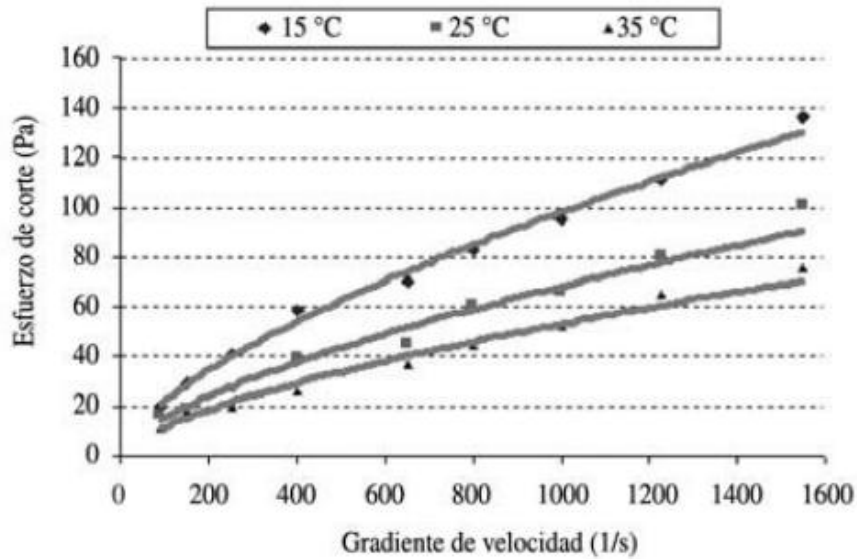


Figura 1.1 Dependencia entre el gradiente de velocidad y la tensión de corte [1].

A partir de las curvas obtenidas estimaron los parámetros n y K (índice de la ley de potencia e índice de consistencia) de la ecuación (1.1), para cada temperatura. Para los tres casos se presenta la desviación media cuadrática relacionada a cada línea de tendencia; según los resultados mostrados en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Parámetros reológicos obtenidos y desviación media cuadrática [1].

N°	Parámetros	Temperatura °C		
		15 °C	25 °C	35 °C
1	k (Pa.s)	1.134	0.819	0.626
2	n (adim)	0.646	0.640	0.643
3	R^2	0.998	0.981	0.982

Analizando los valores mostrados en la tabla 1.2, se establece que al aumentar la temperatura los valores del índice de consistencia disminuyen permaneciendo casi constantes los del índice de flujo con un valor promedio de 0.64, lo que indica que a estas tres temperaturas las características no newtonianas del fluido son similares. El estadístico

R^2 indica que el modelo explica la variabilidad del esfuerzo de corte con el gradiente de velocidad, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes.

Empleando los resultados mostrados en la tabla 1.2 y sustituyendo en la ecuación (1.2), se grafica la dependencia entre la viscosidad aparente y el gradiente de velocidad en escalas logarítmicas (figura 1.2)

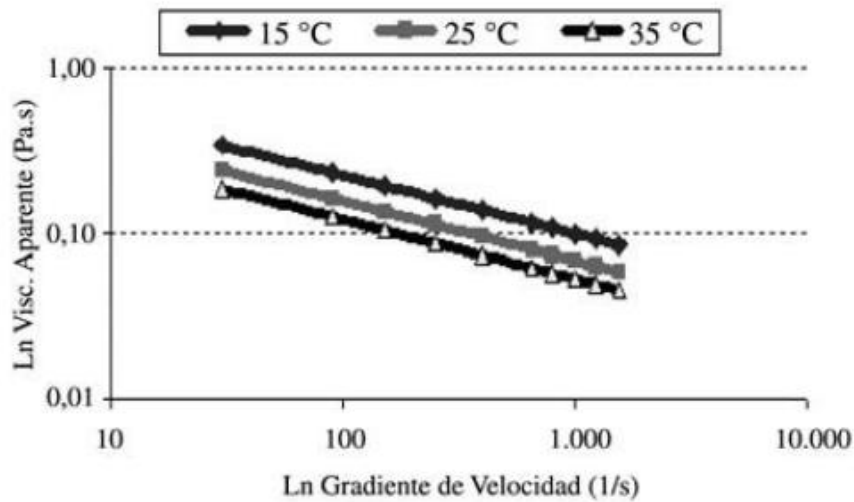


Figura 1.2 Dependencia entre el gradiente de velocidad y la viscosidad aparente [1].

Se puede notar en la figura 1.2, que los valores de viscosidad aparente en el caso de las tres temperaturas (15, 25 y 35°C) disminuyen con el aumento del gradiente de velocidad, lo que indica una relación proporcional entre estos dos parámetros.

Graficando los valores de viscosidad aparente para las temperaturas correspondientes, se obtiene la dependencia de la viscosidad en función de la temperatura; resulta graficándose en la figura 1.3.

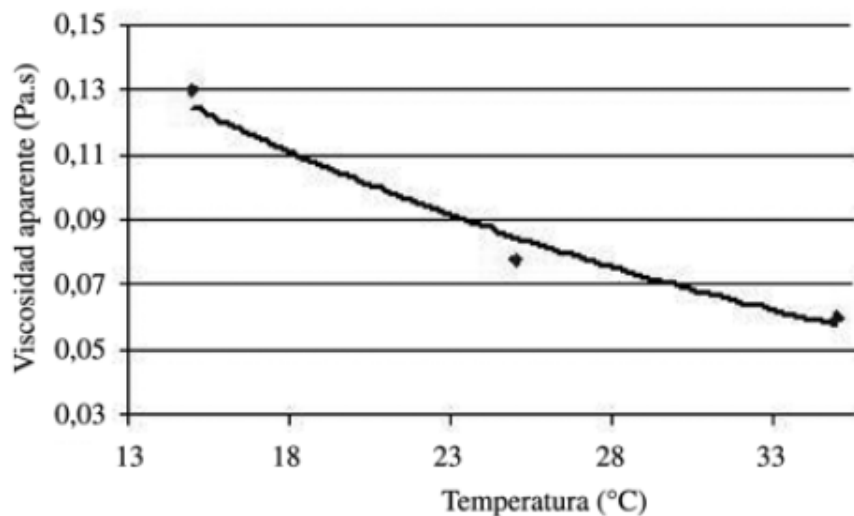


Figura 1.3 Comportamiento de la viscosidad aparente en función de la temperatura [1].

Al obtener los valores de tendencia de los puntos observados y realizando el ajuste de la ley exponencial, se obtuvo una probabilidad de 0.96 (R^2); lo que indica el grado de aproximación del modelo a los datos experimentales.

Por otro lado, en el 2015 Suarez y colaboradores realizaron un análisis de los coeficientes de ajuste reológicos determinados a partir del comportamiento del esfuerzo de corte en un amplio rango de gradientes de velocidad aplicados a un crudo de viscosidad mayor de 40000 cP a 25°C. Los ensayos se llevaron a cabo para diversas temperaturas y concentraciones de un reductor de viscosidad. Se encontró que a temperaturas menores de 25°C este crudo extrapesado tiene comportamiento No-Newtoniano de tipo pseudoplástico, asociado a los menores esfuerzos de corte requerido. Esto último también se obtiene a bajas temperaturas pero añadiendo el biorreductor de viscosidad (BRV), que muestra su efecto al disminuir los esfuerzos cortantes requeridos para movilizar al hidrocarburo [4].

En la tabla 1.3 se muestran los resultados obtenidos a nivel laboratorio del crudo utilizado en el análisis.

Tabla 1.3 Caracterización general del crudo [4].

Gravedad específica API	Densidad (g/cm ³)	% (V/V) sedimentos	% (V/V) agua	% (V/V) aceite	Viscosidad cP	Temperatura °C
10.3 ± 0.1	0.998 ± 0.002	< 0.1	< 0.1	99.9 ± 0.1	44.539 ± 006	25.0 ± 0.1

A partir de los resultados experimentales y el programa STATGRAPHICS, ajustaron el modelo de consistencia representado por la ecuación (1.3) mediante la técnica de regresión no lineal Marquard, encontrándose como resultado:

$$K = 0.9954 \exp(-0.9063B) + 8.4668 \exp\left(\frac{25.6072}{T}\right) - 12.8967 \quad (1.3)$$

El valor de coeficiente de correlación R^2 es de 97.4583, indicando una correlación estadística significativa entre la variable dependiente y las independientes, con un error estándar de 0.7244, por lo que el modelo es aceptado. Esto es menos notorio a valores de temperatura bajos. En las figuras 1.4 y 1.5 se muestran los comportamientos experimentales y del modelo de la constante de consistencia, así como el comportamiento del modelo contra el observado experimentalmente. El valor de K experimental se calcula a partir de los datos obtenidos con el reómetro (esfuerzo cortante, rapidez de deformación y viscosidad).

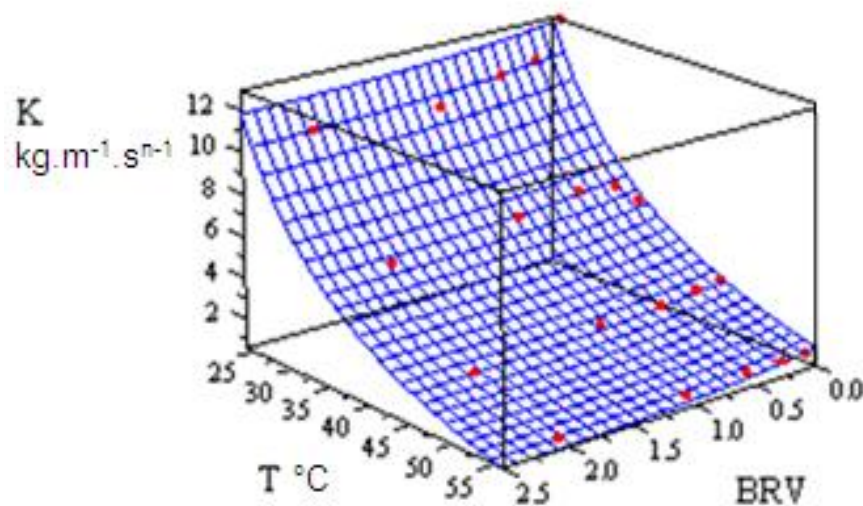


Figura 1.4 Comportamiento experimental (puntos) y comportamiento del modelo (línea), BRV en fracción volumen [4].

En la figura 1.4 se observa que los resultados experimentales se encuentran en la misma región espacial que los resultados teóricos; el valor del coeficiente de consistencia disminuye con la temperatura, y decrece con la concentración de BRV, especialmente a bajas temperaturas; a temperaturas del orden de 40°C o más, el cambio de K es poco sensible a la concentración del reductor de viscosidad. En esta investigación el resultado concordó con las observaciones experimentales en el sentido de que el crudo tiende a disminuir su viscosidad con el aumento de la temperatura, y a mayor concentración de aditivo, habiendo una relación entre ambos.

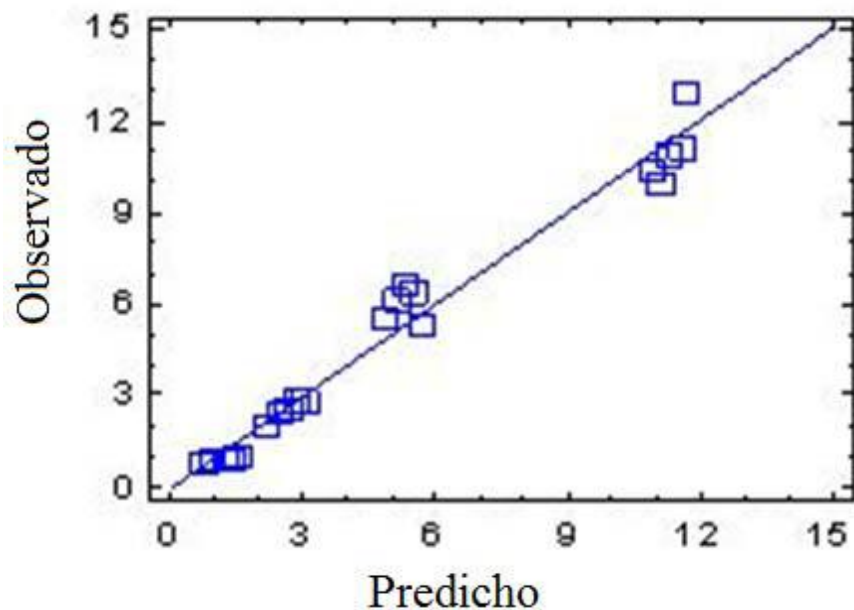


Figura 1.5 Comportamiento del coeficiente de consistencia del modelo (predicho) vs experimental (observado). La consistencia de la mezcla crudo-BRV se encuentra en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [4].

En la figura 1.5 se muestran los valores del modelo (predichos) del coeficiente de consistencia con los obtenidos a partir de los datos experimentales mediante el reómetro. Las desviaciones de los puntos con respecto a esta línea se deben a las limitaciones propias del modelo, ya que pueden ocurrir procesos que influyan sobre la consistencia que no se conocen o se comprenden del todo y además de que el modelo es fundamentalmente

empírico, sin considerar de forma explícita los procesos de interacciones moleculares que tienen lugar en el sistema que influyen sobre su reología.

Para analizar la influencia de la temperatura y la concentración de BRV sobre el orden de flujo, se aplicó la técnica estadística de análisis multivariable, obteniéndose como resultado:

$$n = 0.816645 - 0.00652474 B + 0.00249039 T \quad (1.4)$$

En la figura 1.6 se presenta la variación del coeficiente n con respecto a la temperatura, donde resulta claro la tendencia de aumento de n con respecto a la temperatura, lo cual en este caso indicó que mientras más aumenta esta variable, el valor del orden de flujo tiende a 1, es decir, se aproxima más al comportamiento Newtoniano. Los resultados experimentales del coeficiente n y los predichos por el modelo se muestran en la figura 1.7 las discrepancias son menores del 10 %.

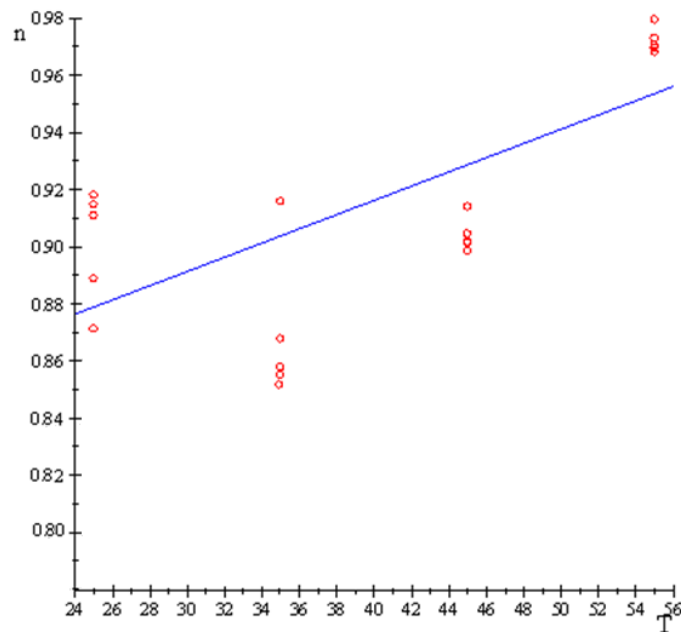


Figura 1.6 Resultados predichos (línea) y experimentales (puntos) con respecto a la temperatura [4].

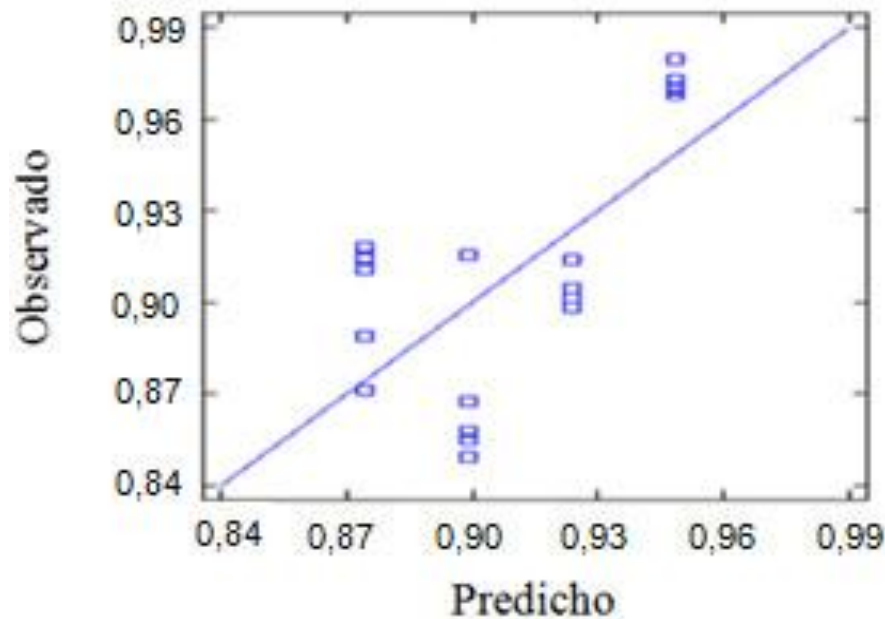


Figura 1.7 Comportamiento del índice del orden de flujo n (predicho) vs comportamiento del índice del orden de flujo n experimental (observado) [4].

La viscosidad del flujo es directamente proporcional a la consistencia, de la tal forma que esta se relaciona con el rozamiento entre las capas del fluido en el régimen laminar y con la transferencia del momento a nivel molecular. Los resultados experimentales indican que el incremento de la temperatura disminuye significativamente la viscosidad aparente, lo cual corresponde con el comportamiento de esta propiedad en los líquidos. Por otra parte, la disminución de la consistencia con respecto a la concentración de BRV, especialmente a baja temperatura, puede atribuirse a la influencia de este compuesto sobre la fase asfáltica presente en los crudos extrapesados y que se encuentran como los principales responsables de su alta viscosidad [5].

Los resultados de una investigación aplicada en el año 2000 [6] aportan elementos fundamentales para el manejo de crudos parafínicos (diseño y operación de oleoductos) y la optimización del uso de aditivos Depresores de Punto de Fluidez DPF. Los estudios reológicos soportan los análisis fluido-dinámicos que permiten predecir con mayor precisión la operación de transporte por oleoducto, a diferencia de tradicionales parámetros como punto de fluidez y punto de nube. Las evaluaciones de comportamiento reológico se

llevaron a cabo a nivel de laboratorio en viscosímetros concéntricos y se escalaron en el nivel de planta piloto en un Circuito de Pruebas Fluido-dinámicas CPF en tuberías con diámetros entre 1.27 y 15.24 cm (1/2 y 6"), donde se logró confirmar lo observado a escala laboratorio. Las pruebas se realizaron a temperatura y condiciones de velocidad de deformación similares a las presentadas en la operación de oleoductos y líneas de flujo de campos de producción. Igualmente, se estimó la viabilidad de reiniciar el bombeo después de una parada prolongada con temperaturas extremas, evaluando el esfuerzo de fluencia. El estudio ha permitido transportar en forma segregada el crudo Cupiagua sin aditivo DPF, demostrando que a pesar de su alto punto de fluidez, 300K (27°C), en condiciones dinámicas similares a las que se tienen en un oleoducto, el crudo fluye a temperaturas cercanas a 283K (10°C) sin compromiso para la integridad del tubo y dentro de las restricciones operativas y de equipos de la compañía que opera el oleoducto. Lo anterior ha generado ahorros significativos, tanto por el ahorro de aditivo, como también por la posibilidad de segregar los crudos que facilitan la operación de la planta de parafinas del Complejo Industrial Barrancabermeja.

De la información de las pruebas de comportamiento reológico que relaciona los Esfuerzos de Corte y las Velocidades de Deformación se obtienen los índices de comportamiento reológico que se presentan en la figura 1.8. Ésta muestra el carácter no-newtoniano de los crudos a bajas temperaturas por debajo del punto de fluidez y su tendencia a comportarse de fluido pseudoplástico $n < 1.0$ a newtoniano $n = 1.0$ en la medida en que se aumentan la temperatura y el contenido de Crudo Cusiana, que presenta un comportamiento más cercano a fluido newtoniano.

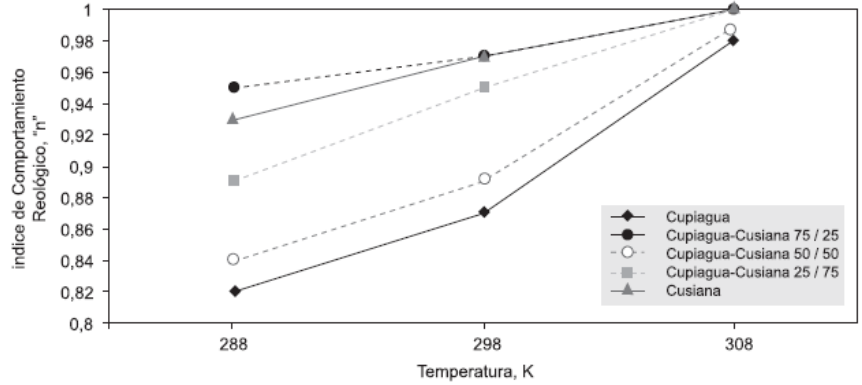


Figura 1.8 Efecto de la temperatura en el índice de comportamiento reológico de crudos Cupiagua y Cusiana y mezclas Cupiagua-Cusiana [6].

Con un leve incremento en la velocidad de deformación, como se observa en la figura 1.9, se obtienen cambios importantes de viscosidad en los crudos y mezclas. En la medida en que se incrementa la velocidad de deformación, se observan viscosidades que caen prácticamente en el mismo rango, sin importar el porcentaje de diluyente. Esta tendencia se observó cuando a dichas mezclas se les adicionó aditivo DPF, ratificando que los efectos fluido dinámicos deben ser considerados en el momento de tomar decisiones para el tratamiento de los crudos que faciliten su transporte.

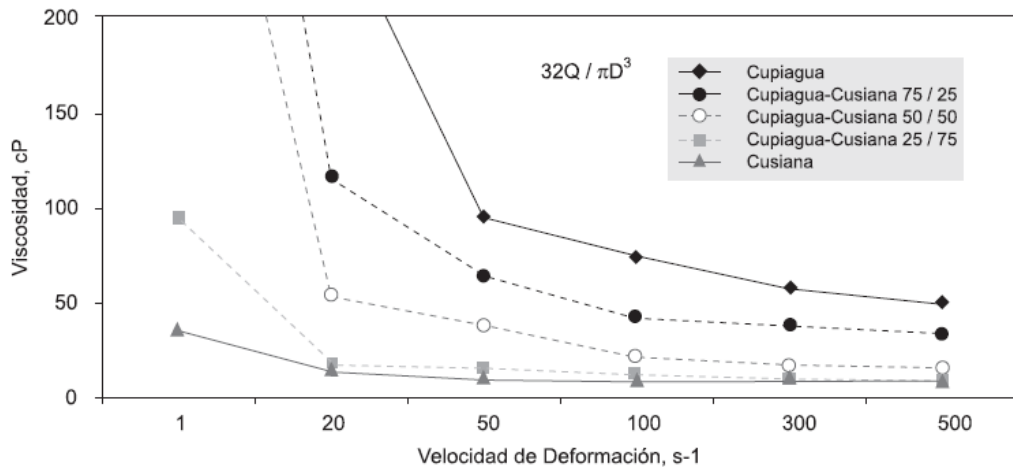


Figura 1.9 Efecto de la Velocidad de Deformación en la Viscosidad Crudos Segregados y Mezclas sin aditivar [6].

El estudio permitió concluir que los crudos y mezclas analizados presentaron comportamiento no-newtoniano, tipo Bingham-pseudoplástico, con temperaturas inferiores a sus puntos de fluidez. Dependiendo de la naturaleza del fluido, el comportamiento reológico permite concluir para este caso el no requerimiento de DPF por ser crudos pseudoplásticos altamente sensibles a la velocidad de deformación, o caudal por bombear. Las propiedades reológicas permitieron establecer la posibilidad de bombear crudo a temperaturas muy inferiores al punto de fluidez sin necesidad del uso de aditivos DPF. Las pruebas realizadas a escala laboratorio, banco y planta piloto dieron como resultado la posibilidad de reducir los consumos de aditivo depresor de punto de fluidez, y además, de transportarlo en forma segregada y sin aditivo.

Para describir el comportamiento reológico del asfalto proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) y del asfalto modificado con material reciclado (poliestireno expandido y grano de caucho de llanta reciclada) con control de granulometría y sin él, en el año 2009 se realizaron mediciones de viscosidad a diferentes temperaturas (con intervalos de 2 °C) con el viscosímetro rotacional Brookfield [7], y a partir de estos datos se propusieron varias expresiones matemáticas que describen el comportamiento de la viscosidad en términos de la temperatura, se evaluaron en términos del coeficiente de determinación y se hallaron las temperaturas de mezclado y compactación. Los resultados indican que el mejor ajuste en los tres casos corresponde al modelo tipo Arrhenius truncado, con correlaciones entre 0.9945 y 0.9968.

En las figuras 1.10 a 1.12 se presenta la curva reológica obtenida para el asfalto CIB original, modificado sin granulometría controlada. Se puede observar que para las tres muestras de ligante el comportamiento reológico representado por la gráfica directa de viscosidad contra temperatura es muy similar.

Para los tres asfaltos estudiados el modelo que presentó un mejor ajuste a los datos experimentales observados de viscosidad en términos de la temperatura fue del tipo Arrhenius truncado (R^2 entre 0.9945 y 0.9968; errores típicos entre 0.0458 y 0.0619).

En 2012 se estudió la predicción del comportamiento de flujo de emulsiones de crudo aceite-agua a través de tuberías, utilizando sus propiedades reológicas [8]. Los resultados

del reómetro se pueden representar como curvas de flujo de la tensión vs la velocidad de corte. Cada muestra fue monitoreada desde una baja (0.001 s^{-1}) hasta una alta (1000 s^{-1}) velocidad de corte y viceversa.

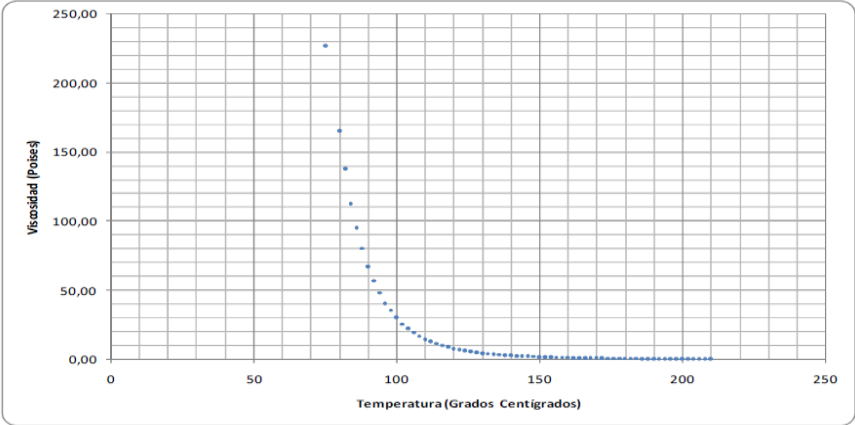


Figura 1.10 Curva reológica del asfalto CIB original [7].

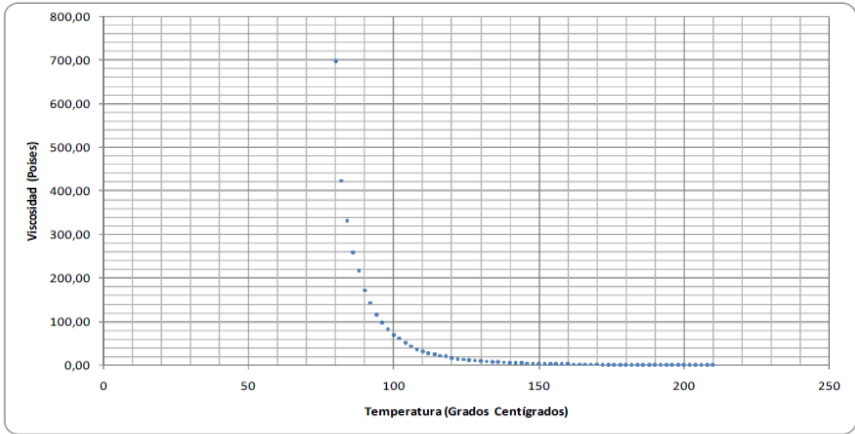


Figura 1.11 Curva reológica del asfalto CIB modificado sin granulometría controlada [7].

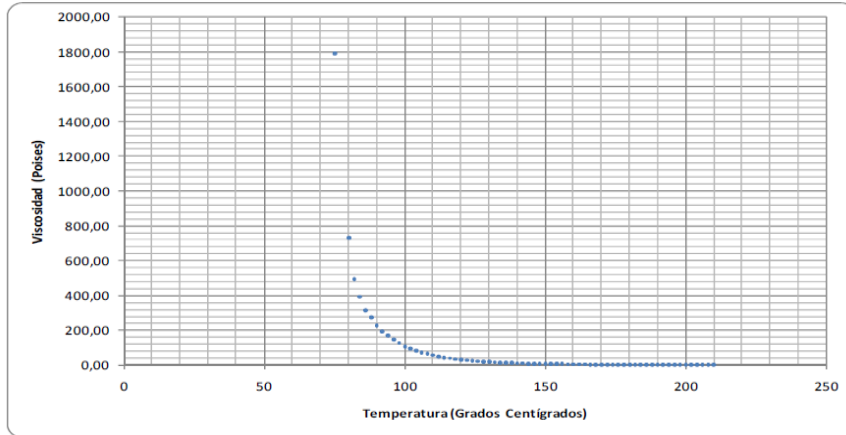


Figura 1.12 Curva reológica del asfalto CIB modificado con granulometría controlada [7].

Esto causa un fenómeno de floculación irregular que rompe las emulsiones y ofrece un estudio del comportamiento de estas como estudio histórico en función del tiempo y el manejo de la velocidad de corte. La figura 1.13 muestra tanto la curva de flujo hacia adelante como hacia atrás. La figura 1.13 indica también la curva de flujo para el crudo a la misma temperatura, presenta también un eje secundario para mostrar la viscosidad aparente. Cada curva de flujo se ajusta al modelo de Herschel-Bulkely y los parámetros se muestran en la tabla 1.4, mientras que el modelo de Herschel-Bulkely está representado por:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n + \tau_y \quad (1.5)$$

$$MRSE = \frac{\sum_m (\tau_{experimental} - \tau_{model})^2}{m} \quad (\text{Error cuadrático medio}) \quad (1.6)$$

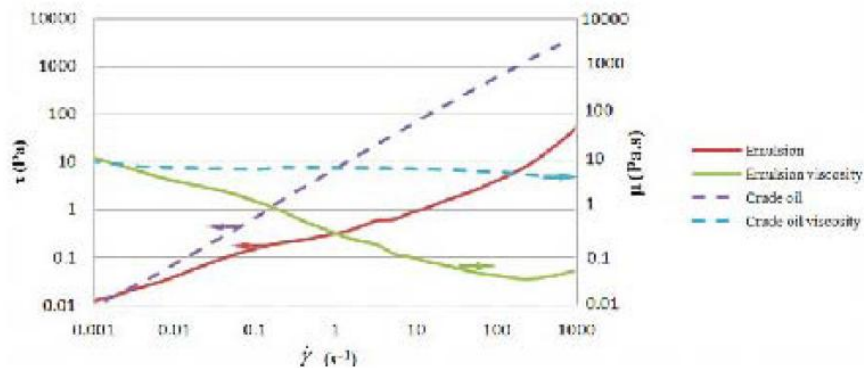


Figura 1.13 Curva de flujo para una emulsión ($T= 15^{\circ}\text{C}$, $f = 0.6$, 2000 ppm NA_2CO_3 , 10000 rpm) y crudo a la misma temperatura [8].

Tabla 1.4 Parámetros de Herschel-Bulkely para emulsión y crudo a 15 °C [8].

	K	n	τ_y	MRSE
Crude oil	8.013053	0.947999	0	2.80E-02
Emulsion	0.307375	0.545537	0.014541	0.008631

El gradiente de presión de la tubería podría ser estimado basado en la correlación de flujos turbulento y laminar del fluido Herschel-Bulkely. La figura 1.14 muestra el cálculo del gradiente de presión para una tubería de 24 pulgadas con una velocidad de 0.015 a 3.5 m/s para crudo y sobre la emulsión.

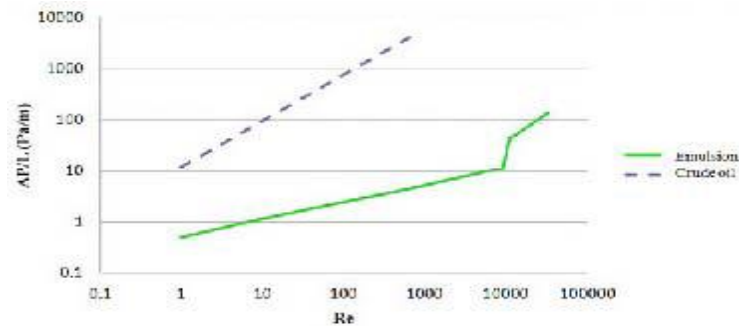


Figura 1.14 Gradiente de presión de una tubería de 24 pulgadas a diferentes números de Reynolds para crudo y emulsión a 15 °C [8].

El comportamiento reológico del crudo sintético con y sin surfactantes fue estudiado por Kumar y col. en 2013 [10]. Sus resultados experimentales mostraron que la viscosidad del crudo sintético disminuía cuando la temperatura se incrementaba en un 65.8 %.

El comportamiento de flujo del crudo sintético se estudió en un amplio intervalo de velocidad de corte y en un intervalo de temperatura de 25 a 50 °C. La figura 1.15 muestra el termograma en términos de esfuerzo cortante y velocidad de corte de la mezcla 50-50 a diferentes temperaturas.

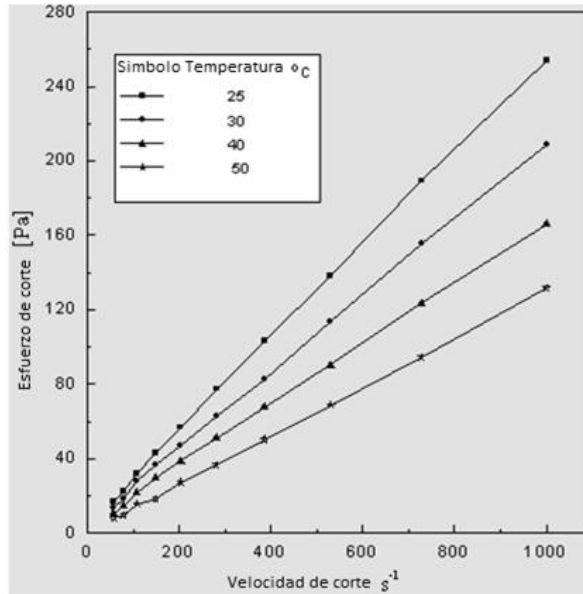


Figura 1.15 Esfuerzo cortante vs velocidad de corte de 50% crudo mineral y 50% crudo pesado parafínico [10].

El esfuerzo cortante aumentó gradualmente con la velocidad de corte. Se realizó un análisis del modelo para encontrar cierto modelo reológico que se ajustara a los datos experimentales. Se utilizaron tres modelos reológicos diferentes, el modelo de Ley de Potencia [11], el modelo de Casson [12], el modelo de Bingham [13], como se indica en la ecuación 1.7, 1.8 y 1.9 respectivamente.

$$\tau = k \gamma^n \quad (1.7)$$

$$\tau = \tau_0 + n \gamma \quad (1.8)$$

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + (\gamma n)^{0.5} \quad (1.9)$$

Donde:

τ = esfuerzo de corte aplicado (Pa)

γ = velocidad de corte (s⁻¹)

k = índice de consistencia (Pa sⁿ)

n = índice de comportamiento de flujo

τ_0 = tensión de esfuerzo aparente (Pa)

η = viscosidad aparente (Pa s)

Los datos experimentales se ajustaron con los modelos anteriores como se muestra en la figura 1.16.

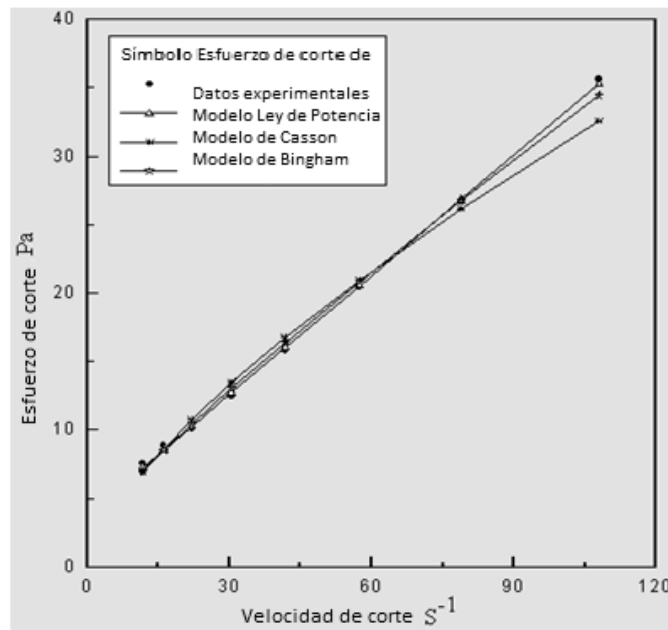


Figura 1.16 Comparación de los modelos reológicos sugeridos, a 25°C [10].

Los autores concluyeron que la tensión de corte requerida para fluir disminuyó considerablemente con la adición de aceite mineral. Por lo tanto, se requerirá menos energía para el arranque del flujo si se agrega crudo mineral. El aumento de la temperatura también tuvo un efecto positivo en la capacidad de fluir del crudo sintético, ya que disminuyó la viscosidad y la tensión de fluencia. Por lo tanto, el calentamiento puede ser la alternativa para garantizar el flujo.

1. Marco teórico

1.1 El petróleo.

El petróleo [14] está definido como “Una mezcla natural de hidrocarburos, la cual puede existir en estado sólido, líquido o gaseoso, dependiendo de la presión y temperatura a las cuales se encuentre sujeto”. El petróleo, y en general los hidrocarburos tanto líquidos como gaseosos, proceden de la materia orgánica depositada y acumulada durante el proceso de sedimentación a través de una serie de transformaciones que se producen en el subsuelo.

1.2 Composición del petróleo.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos muy variados, en la que se encuentran:

Hidrocarburos líquidos, que forman la parte principal.

Hidrocarburos gaseosos, especialmente metano, acetileno, y butano, que se suelen encontrar almacenados en el subsuelo a enorme presión.

Hidrocarburos sólidos, como el asfalto y betunes disueltos en los hidrocarburos líquidos, los únicos que impregnan las rocas superficiales, cuando los demás, mucho más volátiles, se disipan en la atmósfera.

En el petróleo natural, además de hidrocarburos, existen nitrógeno, azufre, oxígeno, colesteroína, productos derivados de la clorofila y de las heminas (porfirinas) y, como elementos, trazas, vanadio, níquel, cobalto y molibdeno. Como consecuencia de los compuestos orgánicos nombrados, el petróleo presenta polarización rotatoria, lo cual revela claramente que se trata de un compuesto de origen orgánico, formado a partir de restos animales y vegetales.

En la siguiente clasificación, figura 1.17, se pretende englobar a todos los componentes del petróleo por sus características afines, tomando en cuenta que dependiendo de los elementos que lo compongan, la fracción de sustancias puras individuales tendrá variación [14].

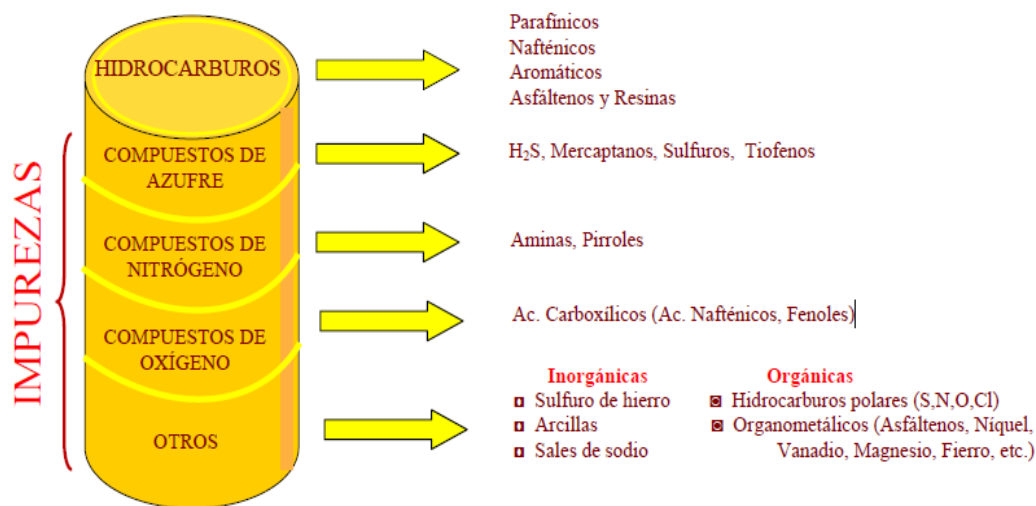


Figura 1.17 Composición del petróleo [14].

1.2.1 Compuestos del SARA

El aceite crudo tiene una gran variedad de compuestos químicos, los cuales pueden ser clasificados en función de su solubilidad y adsorbancia en: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). A continuación se presenta la definición de cada una de estas familias químicas [15, 16].

- *Saturados*: Mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y alguna vez con olefinas, que eluyen por percolación con n-heptano en una columna de sílice-alúmina.
- *Aromáticos*: Mezcla de hidrocarburos aromáticos que van de 1 a 6 anillos que presentan coloración amarilla y fluyen por percolación con n-heptano en una columna de sílice-alúmina.
- *Resinas*: Mezcla de compuestos polares que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre y fluyen por percolación con cloroformo y diclorometano en una columna de sílice-alúmina.
- *Asfaltenos*: Mezcla de compuestos polares insolubles en n-heptano que contienen elevado peso molecular con átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

1.2.2 Clasificación por su índice de correlación.

Esta forma de clasificación viene determinada a partir del proceso de destilación al cual es sometido el petróleo. Si en los residuos de destilación el contenido de ceras parafínicas es menor al 2%, el crudo puede ser llamado asfalteno y parafinas si el contenido es más del 5%.

1.2.2.1 Asfaltenos.

Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo, con un punto de fusión no definido, cuya compleja naturaleza no permite de manera precisa definirlos químicamente [17]. Dado que los problemas operativos causados por los asfaltenos están relacionados con la solubilidad de éstos, ha resultado conveniente definirlos a partir de criterios de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) de la mezcla original (petróleo crudo, bitumen, o residuo) mediante la presencia de un solvente no polar, principalmente naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, entre otros [18, 19].

Si el análisis del yacimiento resulta positivo, los ingenieros comienzan a diseñar un sistema de producción que transportará eficientemente sus fluidos, desde la formación hasta los pozos, las líneas de flujo, las instalaciones de producción y más allá de éstas. Durante este viaje, los fluidos del yacimiento experimentan cambios en las temperaturas y presiones que difieren considerablemente de sus condiciones locales iniciales [20].

1.2.2.2. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos.

Temperatura.

La temperatura comparte una relación directa con la capacidad de solubilización de los componentes del petróleo, como son las resinas y maltenos [21]. Ospino [11] plantea que cuando la temperatura de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los alcanos se aumenta proporcionalmente y como resultado los asfaltenos disminuyen su solubilidad en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, el balance termodinámico de las micelas resina-asfaltenos se desestabiliza y se agregan entre ellas en forma de flóculos.

Presión.

Se encuentra directamente relacionada con la densidad del crudo bajo condiciones isotérmicas [12]. Existe una separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resinas-asfaltenos que es mayor en densidades bajas, resultando de esta forma interacciones menos atractivas, lo que posibilita la precipitación de los asfaltenos [13]. El efecto de la presión es más agudo cuando el petróleo es rico en fracciones livianas y está cercano a su punto de burbuja [18, 22], ya que la caída de presión del crudo hasta ese punto promueve la expansión de los componentes más livianos como las cadenas de n-alcanos. Rodríguez y col. [23] mencionan que la disminución del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo, se traduce como un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. Se sabe que el problema de la deposición de asfaltenos por cambios de presión se manifiesta tanto en el yacimiento como en el pozo y en las facilidades de superficie, siendo la cara de la formación la zona más afectada por la despresurización [24].

Factores cinéticos.

Son desarrollados a partir del movimiento en aumento o disminución del flujo durante el procesamiento que puede ocasionar el rompimiento de las micelas conformadas por los asfaltenos y las resinas. Estos cambios en la energía cinética del fluido, además promueven alteraciones en la presión a la cual se encuentra sometido el crudo [25].

1.3 Yacimientos, reservorios o depósitos de petróleo.

Un yacimiento, depósito o reservorio petrolífero, es una acumulación natural de hidrocarburos en el subsuelo, contenidos en rocas porosas o fracturadas (roca almacén). Los hidrocarburos naturales, como el petróleo crudo y el gas natural, son retenidos por formaciones de rocas suprayacentes con baja permeabilidad.

La formación de los yacimientos de petróleo o gas requieren de cuatro etapas en su evolución diagenética dentro de una cuenca sedimentaria:

- Entierro profundo bajo sedimentos.
- Calentamiento y presión.
- Migración de los hidrocarburos desde la fuente (roca madre) hasta una zona porosa (roca almacén).

- Ser retenidos por rocas impermeables (trampa petrolífera).

También es importante tomar en consideración el factor tiempo; se sugiere que el Valle del río Ohio podría haber tenido tanto petróleo como el que hay en todo el Oriente Medio a la vez, pero se ha escapado por la falta de trampas geológicas que lo retuvieran. El Mar del Norte, en el otro extremo, ha aguantado millones de años de cambios del nivel del mar, proporcionando más de 150 yacimientos petrolíferos [26].

Aunque el proceso es generalmente el mismo, diferentes factores ambientales llegan a crear una gran variedad de depósitos. Existen yacimientos en casi todas las cuencas sedimentarias, desde superficiales hasta los 9000 m de profundidad y con una gran variedad de formas, tamaños y edades, sin embargo la mayor cantidad del petróleo procede de acumulaciones de materia orgánica en los mares ecuatoriales del Cretácico [26].

La producción de petróleo involucra dos aspectos. El primero es la producción última posible en función de las técnicas empleadas, y el segundo es el ritmo de producción de acuerdo con el comportamiento de los pozos y de los diferentes métodos de estimulación aplicables (fracturación, acidificación, inyección de vapor). Tradicionalmente se hace la distinción entre dos períodos durante la explotación de un yacimiento: la recuperación primaria y la recuperación secundaria. Desde el aumento del precio del petróleo al principio de los años 70, se considera además una eventual recuperación terciaria, y/o una recuperación (secundaria) mejorada [27].

1.3.1 Recuperación primaria.

Primera etapa de la producción de hidrocarburos, en la cual la energía del yacimiento natural, tales como la de drenaje por gas, el drenaje por agua o el drenaje gravitacional, desplaza los hidrocarburos del yacimiento hacia el pozo y hacia la superficie. Inicialmente, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión del fondo del pozo dentro de él. Esta elevada presión diferencial natural empuja los hidrocarburos hacia el pozo y hacia la superficie. No obstante, a medida que la presión del yacimiento disminuye debido a la producción, de la misma forma lo hace la presión diferencial. Para reducir la presión del fondo del pozo o incrementar la presión diferencial para aumentar la producción de hidrocarburos, es necesario implementar un sistema de levantamiento

artificial, tales como una bomba de varilla, una bomba eléctrica sumergible o una instalación de levantamiento artificial por gas.

La producción utilizando el levantamiento artificial se considera como recuperación primaria. La etapa de recuperación primaria alcanza su límite cuando la presión del yacimiento es tan baja que los índices de producción no son económicos, o cuando las proporciones de gas o agua en la corriente de producción son demasiado elevadas. Durante la recuperación primaria, se produce sólo un pequeño porcentaje de los hidrocarburos inicialmente en el lugar, típicamente alrededor del 10% para los yacimientos de petróleo. La recuperación primaria también se denomina producción primaria [28].

1.3.2 Recuperación secundaria.

Segunda etapa de producción de hidrocarburos durante la cual un fluido externo, como agua o gas, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Las técnicas de recuperación secundaria más comunes son la inyección de gas y la inundación con agua. Normalmente, el gas se inyecta en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para barrer el petróleo del yacimiento. Durante la etapa de recuperación primaria, puede comenzar un programa de mantenimiento de la presión, pero es una forma de recuperación mejorada. La etapa de recuperación secundaria alcanza su límite cuando el fluido inyectado (agua o gas) se produce en cantidades considerables de los pozos productores y la producción deja de ser económica. El uso sucesivo de la recuperación primaria y la recuperación secundaria en un yacimiento de petróleo produce alrededor del 15% al 40% del petróleo original existente en el lugar [29].

1.3.3 Recuperación terciaria.

Tradicionalmente, la tercera etapa de la producción de hidrocarburos que comprende métodos de recuperación que siguen a la inundación con agua o al mantenimiento de la presión. Las principales técnicas de recuperación terciarias utilizadas son métodos térmicos, inyección de gas e inundación química. El término se utiliza a veces como sinónimo de la

recuperación de petróleo mejorada (EOR) pero, debido a que los métodos EOR pueden aplicarse actualmente a cualquier etapa del desarrollo del yacimiento, el término recuperación terciaria se utiliza menos frecuentemente que en el pasado [47].

1.4 Reología.

La palabra reología [30] es introducida en 1920 por Eugene Bingham, la cual estudia el flujo y las deformaciones de la materia, estos estudios se dirigen principalmente a fluidos.

Los estudios reológicos de las sustancias se encargan de estudiar la viscosidad, la plasticidad, coeficientes de esfuerzos entre otras propiedades, con el objetivo de encontrar ecuaciones constitutivas, para el modelado del comportamiento de los materiales.

Los esfuerzos que provocan deformaciones en los fluidos son los esfuerzos tangenciales o cortantes y las deformaciones se ven reflejadas en el flujo del fluido, al tener un fluido sobre una superficie y aplicarle un esfuerzo tangencial se observaría una deformación laminar como se muestra en la figura 1.18.

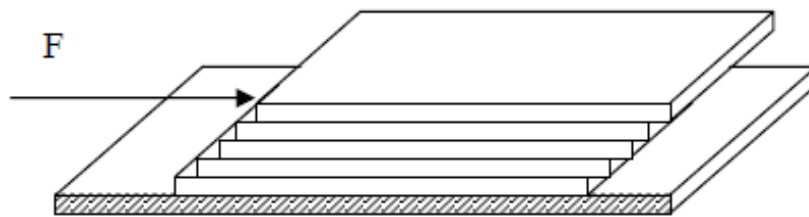


Figura 1.18 Deformación laminar [30].

La deformación o el flujo del fluido tiene que ver con una de las propiedades más conocida que estudia la reología, la cual es la viscosidad, y está definida como la oposición que presenta un fluido a los esfuerzos de corte, el comportamiento de la viscosidad está ligada íntimamente con la naturaleza del fluido, la cual, puede ser del tipo newtoniano o no newtoniano. El tipo newtoniano presenta una viscosidad constante esto es que el comportamiento de la viscosidad no cambia, en cualquier instante del movimiento del fluido. En la figura 1.19 se muestran algunos comportamientos reológicos de los fluidos.

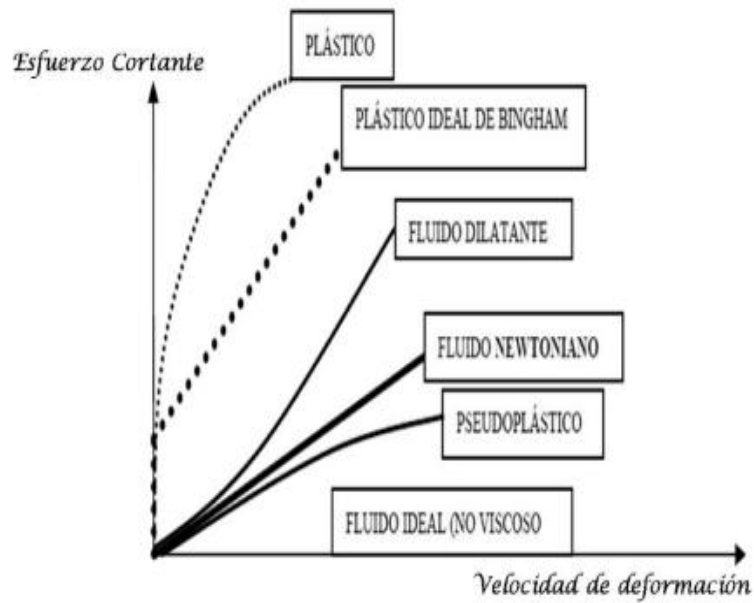


Figura 1.19 Comportamiento reológico de fluidos [30].

1.4.1 Parámetros reológicos.

Para la definición de los parámetros reológicos se toma en cuenta el flujo laminar, en el cual se establece que el fluido es un sistema con varias capas que se deslizan una sobre otra.

Esfuerzo de Corte (τ_i): Resistencia del fluido al movimiento deslizante de sus capas cuando se aplica una fuerza en forma tangencial a su superficie laminar. Tiene unidades de fuerza sobre área.

Tasa de Corte (γ_i): Diferencia entre las velocidades de dos capas dividida entre la distancia que las separa. Tiene unidades de velocidad sobre longitud.

Viscosidad (μ): Resistencia que opone un fluido a ser deformado. En términos matemáticos es la relación de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte.

Cuando un fluido es no newtoniano y no lineal presenta una viscosidad diferente para cada tasa de corte, esta es llamada viscosidad absoluta. La viscosidad plástica es generalmente explicada como la parte de la resistencia al flujo causada por fricción

mecánica y es afectada por la concentración de sólidos, el tamaño y la forma de las partículas sólidas y la viscosidad de la fase fluida [19].

Punto de Cedencia (τ_y): Esfuerzo cortante mínimo requerido para que se dé la deformación del fluido. Representa el valor del esfuerzo de corte para una velocidad de deformación igual a cero. Su valor aumenta con el contenido de sólidos y disminuye con aumentos en el contenido de agua o dispersantes.

Índice de Comportamiento (n): Indica la desviación del comportamiento reológico del fluido con respecto a los fluidos newtonianos, es decir, mientras más se aleje el valor de n de la unidad más pronunciadas serán las características no newtonianas del fluido.

Índice de Consistencia (k): Caracterización numérica de la consistencia del fluido, es decir, es una medida indirecta de la viscosidad, pero sus unidades dependen de n . A medida que k aumenta el fluido se hace más espeso o viscoso [31].

1.4.1 Modelos reológicos.

Los modelos reológicos son una relación matemática que nos permite caracterizar la naturaleza reológica de un fluido, estudiando la deformación dada a una tasa de corte específica. La reología permite analizar la hidráulica en la perforación rotatoria. Para ello, se utilizan normalmente los modelos de Plástico de Bingham y Ley de Potencia, por lo simple de las ecuaciones de flujo y la facilidad con la que se estiman los parámetros involucrados. Sin embargo, algunos autores [32-36] consideran que estos modelos no siempre tienen la capacidad de caracterizar el fluido en un rango amplio de tasas de corte y extienden el análisis a otros modelos reológicos. En este estudio se seleccionaron cuatro modelos reológicos con base al tipo de crudo a trabajar, así como los parámetros reológicos involucrados en cada uno de los modelos, estos modelos son, Plástico de Bingham, Ley de Potencia, Herschel-Bulkley y Robertson-Stiff. A continuación se define cada uno de ellos.

1.4.1.1. Modelo Plástico de Bingham.

Es un modelo de dos parámetros muy usado en la industria. La ecuación que lo define es:

$$\tau = \tau_y + \mu_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1.10)$$

donde:

τ : esfuerzo de corte,

τ_y : punto de cedencia,

μ_p : viscosidad plástica,

γ : velocidad de corte.

Un fluido Plástico de Bingham no comienza a fluir hasta que el esfuerzo de corte aplicado exceda el valor mínimo τ_y . A partir de este punto el cambio en el esfuerzo de corte es proporcional a la tasa de corte y la constante de proporcionalidad es la viscosidad plástica (μ_p) [36-40].

Este modelo resulta suficientemente exacto para muchas pastas y suspensiones finas debido a que este tipo de fluidos se comportan como sólidos hasta que alcanzan el esfuerzo de cedencia y luego adquieren un comportamiento similar a un fluido newtoniano.

1.4.1.2. Modelo Ley de Potencia.

Es un modelo de dos parámetros para el cual la viscosidad absoluta disminuye a medida que la tasa de corte aumenta. La relación entre la tasa de corte y el esfuerzo de corte está dada por la siguiente ecuación:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1.11)$$

donde:

τ : esfuerzo de corte,

γ : velocidad de corte,

K : índice de consistencia,

n : índice de comportamiento.

No existe un término para el punto de cedencia por tanto bajo este modelo de los fluidos comienzan a fluir a una tasa de corte cero [36-40].

1.4.1.3. Modelo Herschel-Bulkley.

Es el resultado de la combinación de aspectos teóricos y prácticos de los modelos Plástico de Bingham y Ley de Potencia. La siguiente ecuación describe el comportamiento de un fluido regido por este modelo:

$$\tau = \tau_y + K\gamma^n \quad (1.12)$$

donde:

τ : esfuerzo de corte,

τ_y : punto de cedencia,

γ : velocidad de corte,

K : índice de consistencia,

n : índice de comportamiento.

En este modelo los parámetros n y k se definen igual que en Ley de Potencia. Como casos especiales se tienen que el modelo se convierte en Plástico de Bingham cuando $n = 1$ y en Ley de Potencia cuando $\tau_y = 0$ [33, 37, 39-41].

1.4.1.4. Modelo de Robertson-Stiff.

Fue presentado en 1979 como un modelo híbrido de los modelos Ley de Potencia y Plástico de Bingham para representar lechadas de cemento y lodos. La ecuación que lo caracteriza es:

$$\tau = k (\gamma_o + \gamma)^n \quad (1.13)$$

donde:

τ : esfuerzo de corte,

γ_o : corrección de la velocidad de corte,

γ : velocidad de corte,

k : índice de consistencia,

n : índice de comportamiento.

El parámetro γ_o es considerado como una corrección a la tasa de corte, de modo que $\gamma_o + \dot{\gamma}$ representa la tasa de corte requerida por un fluido pseudo-plástico puro para producir el esfuerzo de cedencia del modelo de Bingham. Los parámetros n y k se definen igual que en Ley de Potencia [40-42].

Los modelos ya mencionados dependen de ciertos parámetros para ser calculados. En la tabla 1.5 se muestra como calcularlos.

Tabla 1.5. Ecuaciones para calcular los parámetros reológicos de cada modelo [31].

Modelo	Parámetros	Ecuación
Plástico Bingham	$\mu_p = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$	(1.14)
	$\tau_o = \tau_1 - \mu_p \gamma_1$	(1.15)
Ley de Potencia	$n = \frac{\log(\frac{\tau_2}{\tau_1})}{\log(\frac{\gamma_2}{\gamma_1})}$	(1.16)
	$k = \left(\frac{\tau_1}{\gamma_1^n}\right)$	(1.17)
Herschel- Bulkley	$0 = (\tau_1 - \tau_3) + \gamma_3^m \left(\frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}\right) -$	(1.18)
	$\gamma_1^m \left(\frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}\right)$	
	$k = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}$	(1.19)
	$\tau_y = \tau_1 - k\gamma_1^m$	(1.20)
Robertson-Stiff	$0 = \left[\frac{\tau_1}{(\gamma_o + \gamma_1)^n}\right] (\gamma_o + \gamma_3)^n - \tau_3$	(1.21)
	$\gamma_o = \frac{\gamma_2 - \gamma_1 (\tau_2/\tau_1)^{1/n}}{(\tau_2/\tau_1)^{1/n} - 1}$	(1.22)
	$k = \frac{\tau_1}{(\gamma_o + \gamma_1)^n}$	(1.23)

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

Metodología

2.1 Caracterización física.

2.1.1 Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA).

El análisis SARA es un método de caracterización de crudo basado en el fraccionamiento, por el cual se separa una muestra en cantidades más pequeñas o fracciones, de modo que cada fracción tenga una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de diferentes especies de peso molecular.

El método utilizado es el IMP-150901-TAP-09/2004 el cual está basado en el método ASTM D-2007 (ver apéndice A) [15].

El análisis SARA se realiza mediante la impregnación de la columna con solvente A hasta el cuello de la misma; la columna debe estar previamente empacada con sílica y alúmina. Se pesan 5 gramos de aceite y se vierten por la parte superior de la columna; con un papel filtro se toma muestra por la parte inferior de la columna y se revisa con luz ultravioleta la presencia de aromáticos (coloración amarilla). Una vez detectada la presencia de aromáticos se agrega a la columna solvente B para su obtención. Por último se agrega un solvente C para obtención de resinas. De este modo el solvente A nos servirá para obtener saturados el solvente B para aromáticos y el solvente C para resinas, como se muestra en la figura 2.1. Como dato adicional, es importante nunca dejar sin solvente la columna para evitar separación de fases.

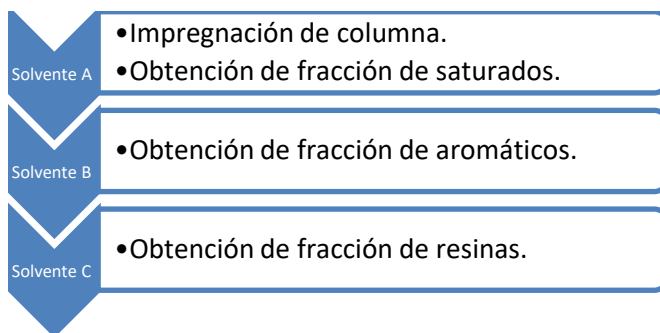


Figura 2.1 Obtención de saturados, aromáticos y resinas por el método de columna abierta.

2.1.2 Grados API.

La gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que describe que tan pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en esta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo.

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la siguiente:

$$API = (141.5/GE) - 131.5 \quad (1.24)$$

donde GE es la gravedad específica (relación existente entre la densidad absoluta de una sustancia y la densidad de una sustancia de referencia, donde esta última para el caso de los líquidos es el agua y para los gases es el aire).

La técnica está basada en el método ASTM D-7042-04 (ver apéndice B). El equipo utilizado fue el Stabinger Viscometer el cual trabaja a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 20 a 100°C.

2.2 Reología.

2.2.1 Reómetro rotacional.

El reómetro de placas paralelas determina la viscosidad del crudo, manejando un amplio rango de velocidades de barrido a diferentes temperaturas, lo que permite determinar las propiedades reológicas. En este caso el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la superior gira y la inferior permanece inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija. Así pues, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba.

Las viscosidades de los crudos C1-AG, C2-AY, C3-U y C4-LM se determinaron mediante el uso de un reómetro rotacional Anton Paar, modelo MCR-501, utilizando 4 mL de muestra aproximadamente. Estos análisis se llevaron a cabo manejando un intervalo de temperatura de 30 a 60°C y un rango de velocidades de corte de 0.1 a 100 s⁻¹.

Dependiendo de las características de la muestra, puede utilizarse cualquiera de las geometrías presentes en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tipos de geometrías para reómetro rotacional Anton Paar MCR 501 [43].

Geometría	Mínimo de viscosidad [Pa.s]	Máximo de Viscosidad [Pa.s]
Placa paralela de 50 mm de diámetro	3.2 E-06	2.33 E+07
Placa paralela de 25 mm de diámetro	5.2 E-05	3.74 E+08
Cilindro concéntrico	3.0 E-07	2.19 E+06
Cilindro hueco	7.5 E-07	5.39 E+06

2.2.2 Reómetro capilar.

La reometría capilar permite la caracterización de propiedades de flujo y deformación del material en condiciones de alta fuerza (o presión), alta tasa de cizallamiento y temperatura elevada. Un fluido es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la porción del fluido que está en contacto con la paredes del capilar tiene una velocidad nula y la porción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima.

La experimentación se llevó a cabo simulando condiciones de yacimiento con una temperatura de 65°C y una presión de 2000 psi, así como también una variación en el gasto de 1, 5 y 15 cm³/h. En el anexo C se muestran los gráficos correspondientes para cada uno de los gastos mencionados.

2.2.3 Modelos reológicos y cálculo de sus parámetros.

Para el desarrollo de los modelos reológicos es importante conocer el valor de velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y esfuerzo de corte (τ), previamente obtenidos por medición en el reómetro rotacional y capilar de alta presión. El cálculo de los parámetros reológicos se llevó a cabo en hoja de cálculo de Excel versión 2007. Una vez obtenidos los parámetros reológicos se conoce la ecuación que rige a cada modelo, en el presente trabajo se estudian los modelos de Plástico de Bingham, Ley de Potencia, Herschel-Bulkley y Robertson-Stiff, citados en el apartado de reología del capítulo I.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y
DISCUSIONES

Evaluación de resultados.

En el presente capítulo se presentan los resultados correspondientes a cada una de los experimentos establecidos al comienzo de la investigación, se presentan resultados de caracterización física de los crudos estudiados así como sus estudios reológicos.

3.1 Caracterización física del crudo.

3.1.1 Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA).

El análisis composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos) nos sirve para determinar la cantidad de cada fracción en el crudo que estamos trabajando. La tabla 3.1 muestra el análisis SARA de los crudos pesados C1-AG y C3-U. Además del análisis SARA de estos dos crudos, en el apéndice C se muestra el análisis composicional de todos los crudos estudiados, obtenidos por cromatografía y mostrados en el apéndice A.

Tabla 3.1. Composición SARA de los crudos pesados C1-AG y C3-U.

Fracción	% en peso de crudo C1-AG	% en peso de crudo C3-U
Saturados	27.4818	29.1008
Aromáticos	36.9248	31.6425
Resinas	14.5098	15.7263
Asfáltenos	21.0837	23.5303

3.1.1 Grados API.

Según el American Petroleum Institute los grados API determinan el tipo de crudo con el que se trabaja. La tabla 3.2 muestra los grados API obtenidos para los crudos C1-AG, C2-AY, C3-U y C4-LM.

Tabla 3.2. Grados API.

Muestra	Grados API	Tipo de crudo
C1-AG	11.1	Crudo pesado (entre 10 y 22.3 °API)
C2-AY	7.2	Crudo extra pesado (menor a 10 °API)
C3-U	9.3	Crudo extra pesado (menor a 10 °API)
C4-LM	31.6	Crudo ligero (mayor a 31 °API)

3.2 Reología.

3.2.1 Reómetro rotacional.

En el presente trabajo se caracterizaron cuatro crudos de tres tipos: ligero (C4-LM), pesado (C1-AG) y extra pesado (C2-AY y C3-U); esta caracterización se realizó a presión atmosférica y en una rampa de temperatura de 30 a 60°C con intervalos de 5°C, así como un rango de velocidades de corte.

La tabla 3.3 muestra los valores de viscosidad del crudo C1-AG, crudo pesado, como se puede observar con el incremento de la temperatura se muestra un decremento notable en los valores de viscosidad obtenidos. Debido a la gran cantidad de datos obtenidos, solo se muestran cuatro velocidades de corte y cuatro temperaturas.

Tabla 3.3. Viscosidad y esfuerzo de corte del crudo C1-AG.

Velocidad de corte [s ⁻¹]	30°C		40°C		50°C		60°C	
	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]
0.1	3.92	39.2	1.52	15.2	0.658	6.58	0.333	3.33
1.04	39.9	38.4	15.6	15	6.85	6.59	3.42	3.29
10.8	363	33.6	151	14	68.4	6.33	34.4	3.18
100	1580	15.8	923	9.23	503	5.03	280	2.8

El comportamiento gráfico de estos resultados se muestra a continuación en la figura 3.1 donde se puede observar un comportamiento pseudoplástico hasta que se incrementa la temperatura como es el caso del comportamiento a 50, 55 y 60°C donde comienza a observarse un comportamiento newtoniano tal como lo describen Hui Sun y colaboradores en su estudio de las propiedades reológicas del crudo marino del sur de China, a la temperatura de 30°C el crudo de esa región tiene comportamiento newtoniano.

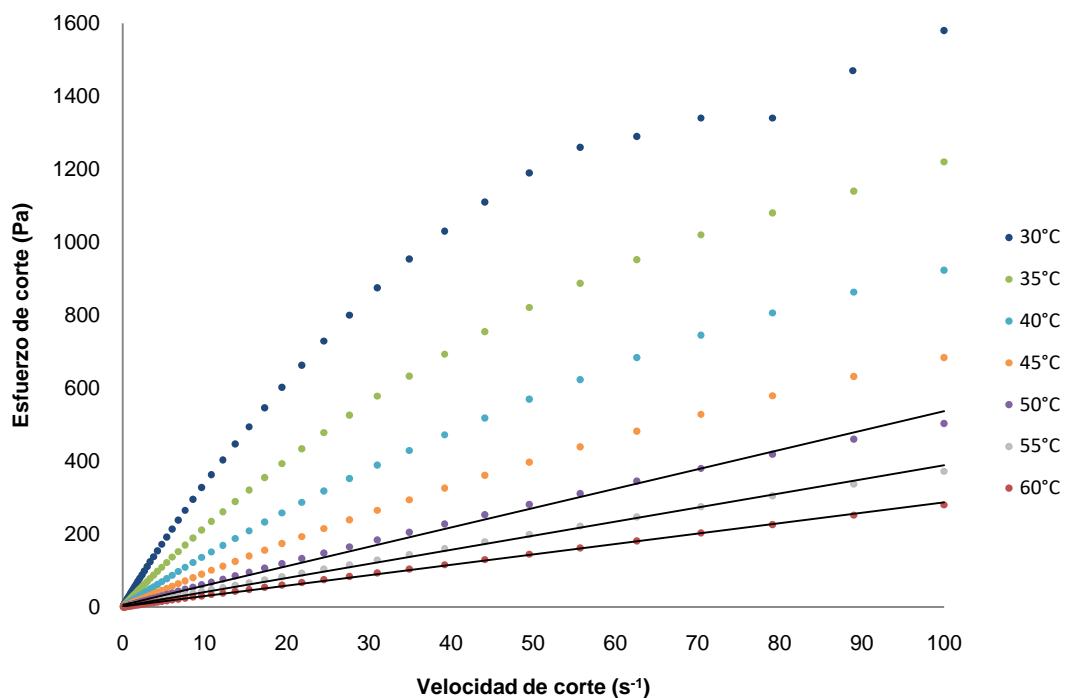


Figura 3.1. Reograma del crudo C1-AG, a diferentes temperaturas.

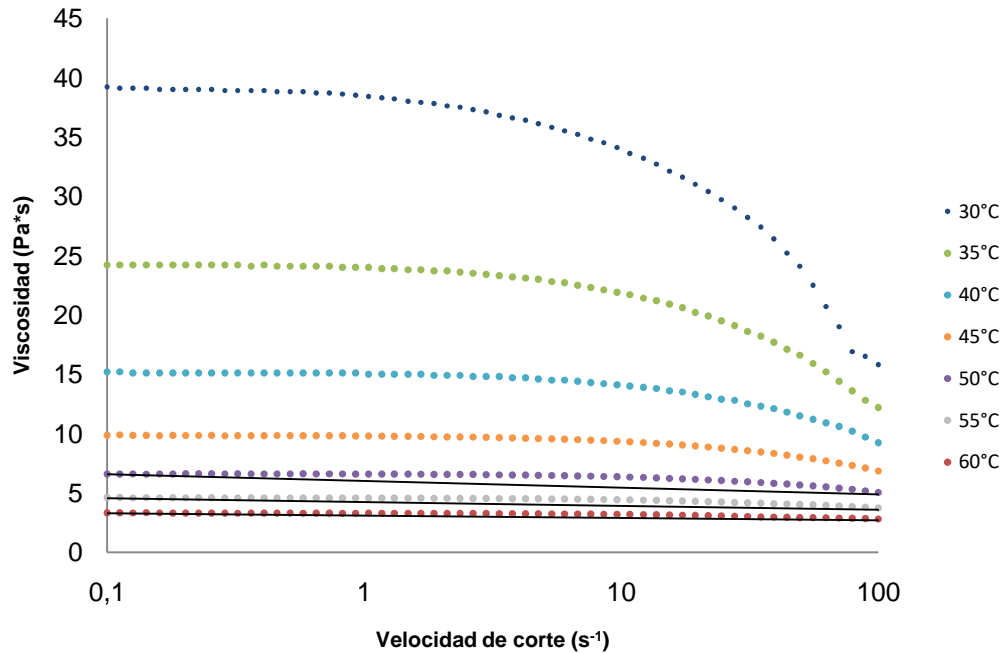


Figura 3.2. Curva de viscosidad del crudo C1-AG, crudo pesado, a diferentes temperaturas.

En la figura 3.2 se aprecia en las temperaturas de 30 a 45°C que el comportamiento de la viscosidad tiende a ser descendente por lo que se confirma que el comportamiento reológico de este crudo pesado en particular es del tipo pseudoplástico debido a que la viscosidad disminuye conforme aumenta la velocidad de corte, por otro lado, a partir de 50°C es más difícil apreciar la disminución de viscosidad, inclusive el comportamiento reológico empieza a cambiar a una tendencia newtoniana.

Debido a la gran cantidad de datos obtenidos por cada análisis, en la tabla 3.4 se muestran algunos de los valores obtenidos de viscosidad y esfuerzo de corte del crudo C2-AY, crudo extra pesado, se seleccionaron estos datos debido a que se aprecian de mejor manera en una escala logarítmica (0,1, 1,0, 10 y 100) en la cual se aprecia que mientras se incrementa la temperatura disminuye la viscosidad, así mismo, la viscosidad también disminuye al aumentar la velocidad de corte en cada una de las temperaturas.

Tabla 3.4. Viscosidad y esfuerzo de corte del crudo C2-AY.

Velocidad de corte [s ⁻¹]	30°C		40°C		50°C		60°C	
	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]
0.1	275	2750	50.5	505	16.2	162	3.76	37.6
1.04	2010	1930	446	428	160	154	40.7	39.1
10.8	5540	513	1760	163	1190	110	392	36.3
100	6740	67.3	2460	24.5	737	7.4	710	7.1

En la figura 3.3 se presenta el reograma del crudo C2-AY, crudo extra pesado, en el cual se puede observar que el rango de velocidad de corte es de 0.1 a 7 s⁻¹ esto debido a la dispersión generada por velocidades de corte mayores, lo cual puede atribuirse al alto contenido de C₃₀ presente en este crudo, sin embargo, en el apéndice A se encuentran las gráficas completas así como todos los datos generados en la experimentación.

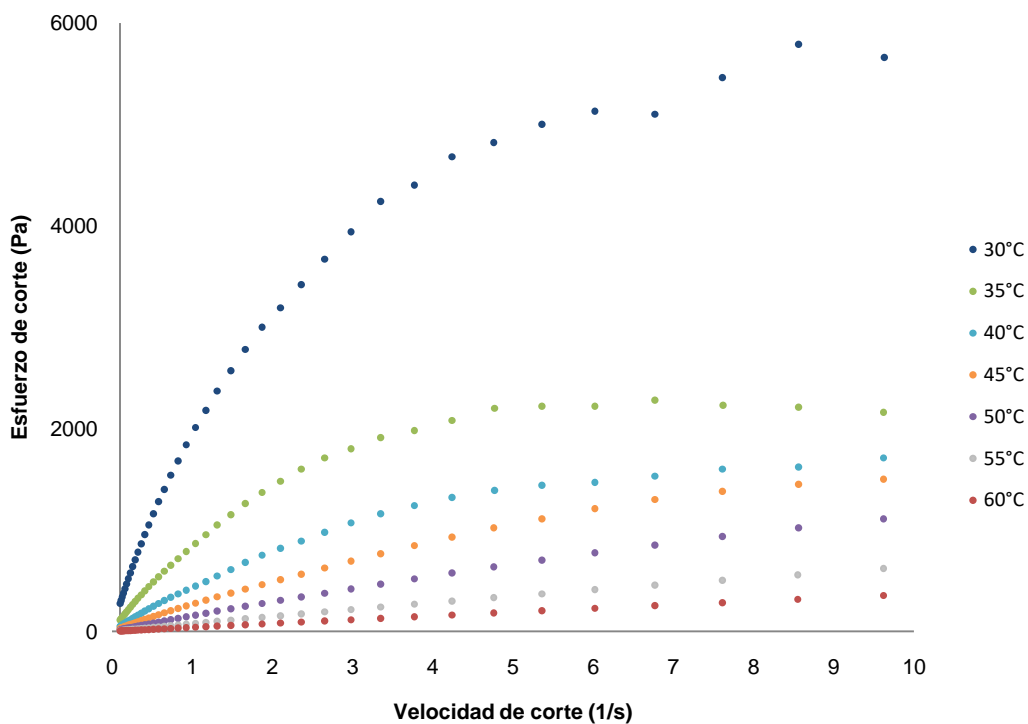


Figura 3.3. Reograma del crudo C2-AY, a diferentes temperaturas.

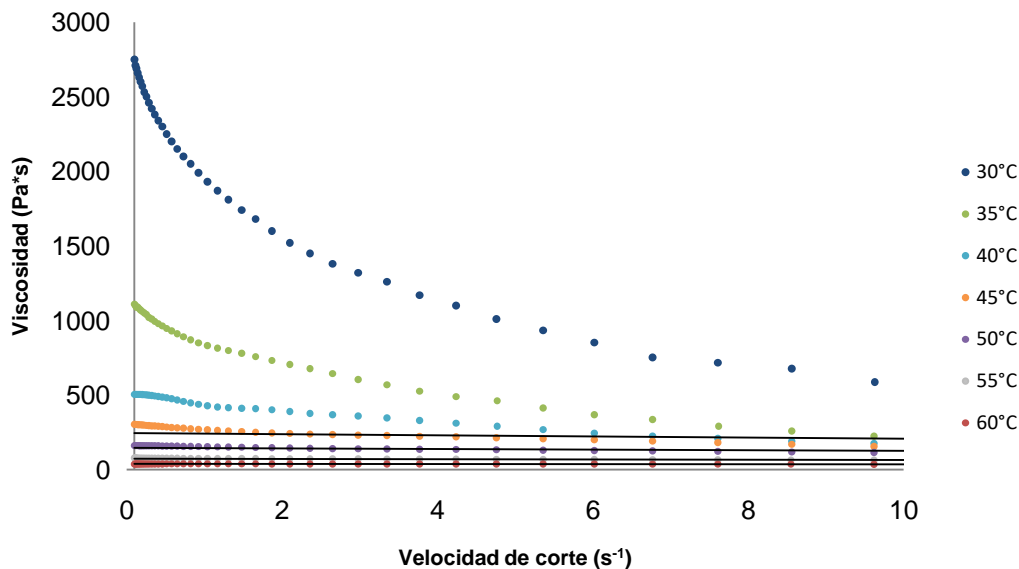


Figura 3.4. Curva de viscosidad del crudo C2-AY, a diferentes temperaturas.

La curva de viscosidad del crudo C2-AY, crudo extra pesado, se representa en la figura 3.4, donde se puede apreciar una considerable reducción de viscosidad de 30 a 35°C, así como una disminución con tendencia casi constante en las curvas a la temperatura de 30, 35 y 40°C. A temperaturas superiores a 45°C la disminución en la viscosidad es casi nula conforme la velocidad de corte aumenta adquiriendo una tendencia de fluido newtoniano, esto se presenta a temperaturas de 45°C en adelante, a diferencia del crudo C1-AG, que comienza su tendencia de fluido newtoniano a partir de los 55°C.

La tabla 3.5 muestra los valores de viscosidad y esfuerzo cortante del crudo C3-U, crudo extra pesado, obtenidos en el reómetro rotacional utilizado en el presente trabajo, se puede apreciar la disminución de viscosidad con el aumento de la temperatura, así también, la disminución de viscosidad conforme aumenta la velocidad de corte, características de un comportamiento pseudoplástico.

Tabla 3.5. Viscosidad y esfuerzo cortante del crudo C3-U.

Velocidad de corte [s ⁻¹]	30°C		40°C		50°C		60°C	
	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]
0.1	21.8	218	5.84	58.5	1.79	17.9	0.733	7.33
1.04	208	200	60.9	58.5	18.5	17.7	7.62	7.33
10.8	1550	144	568	52.5	185	17.1	78.4	7.26
100	1280	12.8	1000	9.99	1210	12.1	655	6.55

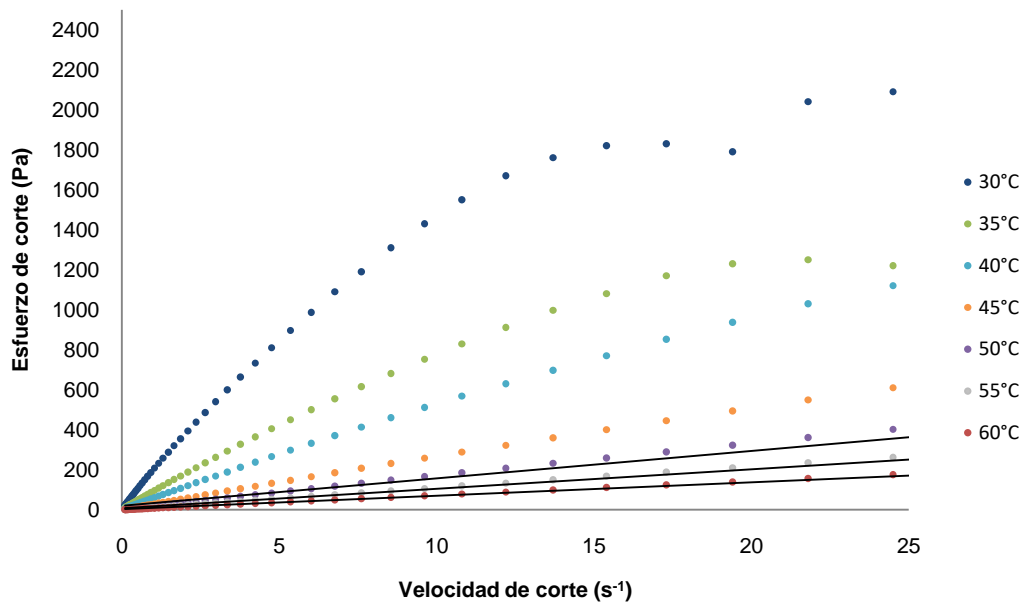


Figura 3.5. Reograma del crudo C3-U, a diferentes temperaturas.

La figura 3.5 muestra el reograma del crudo C3-U, crudo extra pesado, podemos observar un comportamiento pseudoplástico a la temperatura de 30°C, mientras que en las curvas correspondientes a 35 y 40°C se sigue apreciando un comportamiento pseudoplástico, pero menos notable que a 30°C, conforme aumenta la temperatura el comportamiento del crudo empieza a tomar forma de un fluido newtoniano, a pesar de que el crudo C2-AY y el C3-U son crudos extra pesados, hay una diferencia en las temperaturas que comienza a mostrarse el comportamiento reológico de un fluido newtoniano, esto se debe a que ambos crudos presentan diferentes grados API.

En la figura 3.6 se reporta la curva de viscosidad del crudo C3-U, crudo extra pesado, en la curva de 30°C se puede observar que la viscosidad disminuye de manera casi constante conforme aumenta la velocidad de corte, en el caso de las curvas de 35 y 40°C este comportamiento se aprecia similar pero con una tendencia menos marcada, por último, a temperaturas mayores a 45°C el comportamiento de las curvas refleja un comportamiento casi newtoniano.

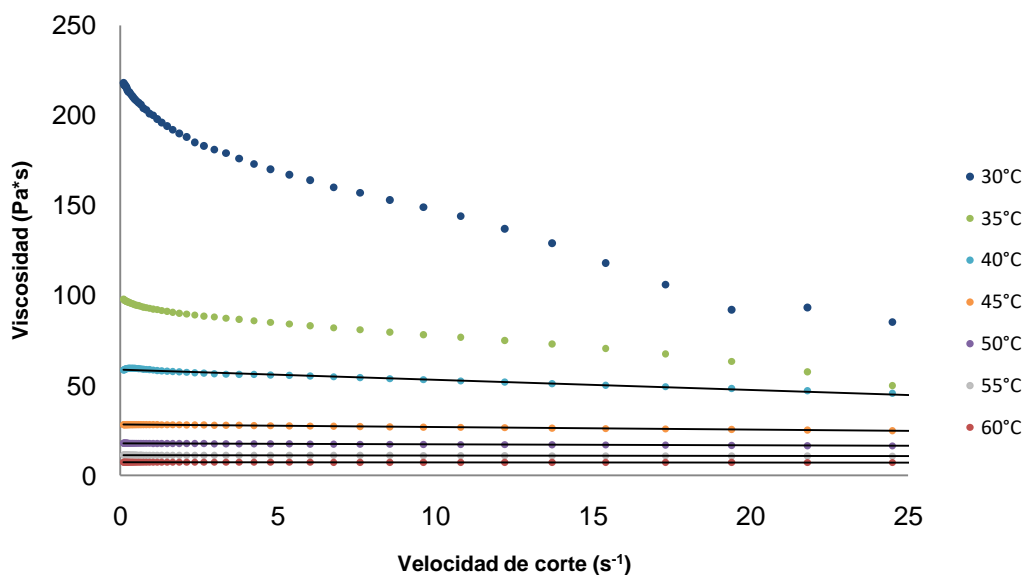


Figura 3.6. Curva de viscosidad del crudo C3-U, a diferentes temperaturas.

La tabla 3.6 muestra los valores de viscosidad del crudo C4-LM, crudo ligero, como se puede observar con el incremento de la temperatura se muestra una disminución notable con respecto a la reducción de viscosidad entre temperaturas de 45, 50, 55 y 60°C en los valores de viscosidad obtenidos a las temperaturas de 30, 35 y 40°C.

Tabla 3.6. Viscosidad y esfuerzo cortante del crudo C4-LM.

Velocidad de corte [s ⁻¹]	30°C		40°C		50°C		60°C	
	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad [Pa.s]
0.1	0.00133	0.0133	0.000824	0.00824	0.000821	0.00821	0.000432	0.00432
1.04	0.0136	0.013	0.00972	0.00935	0.00743	0.00715	0.006	0.00577
10.8	0.138	0.0128	0.101	0.00934	0.0776	0.00718	0.0624	0.00577
100	1.28	0.0128	0.939	0.00939	0.718	0.00718	0.578	0.00578

El comportamiento grafico de estos resultados se presenta a continuación. En la figura 3.7 se puede observar que el comportamiento pseudoplástico cada vez es más difícil de apreciar ya que se trata de un crudo ligero con baja densidad API, también se atribuye esto a la diferencia composicional de un crudo ligero con respecto a un crudo extra pesado, el aumento del esfuerzo de corte tiende a ser constante conforme aumenta la velocidad de corte.

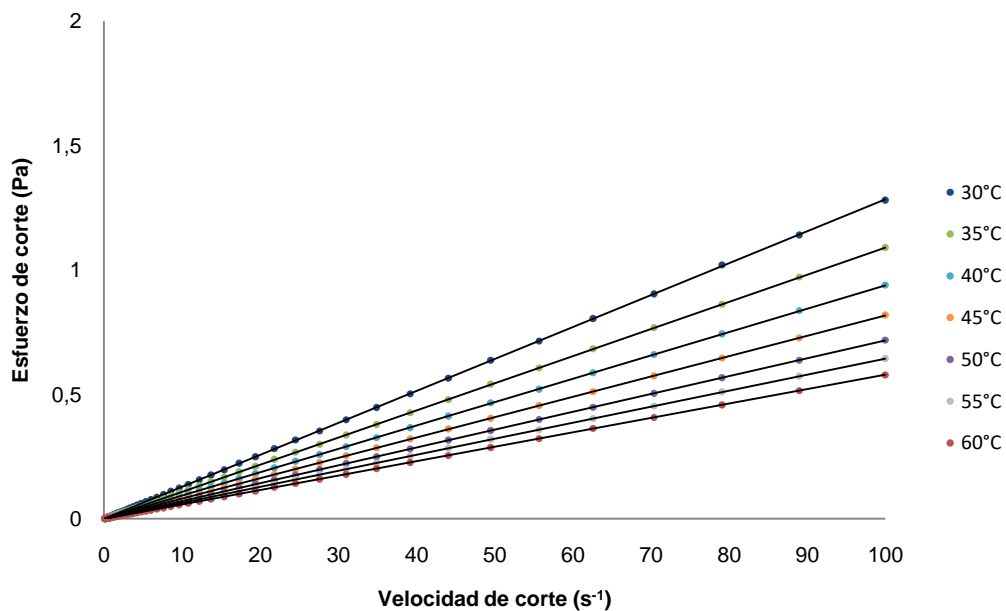


Figura 3.7. Reograma del crudo C4-LM, a diferentes temperaturas.

En la figura 3.8 se muestra la curva de viscosidad del crudo C4-LM, crudo ligero, a diferentes temperaturas, se observa que a velocidades de corte entre 0.1 y 1 s^{-1} el comportamiento del fluido no está bien definido por la dispersión de los datos, mientras que a velocidades de 1 a 100 s^{-1} el comportamiento es el de un fluido newtoniano.

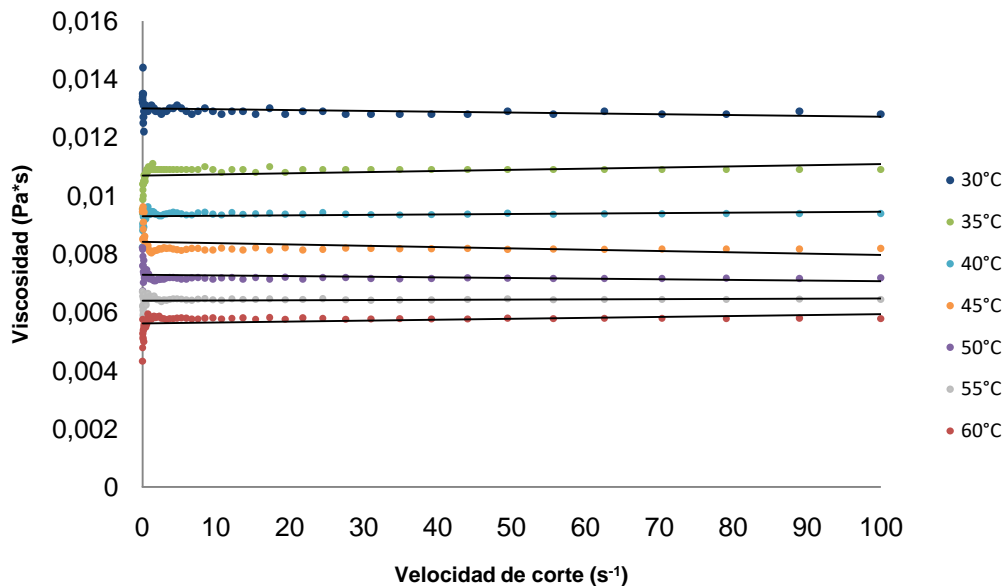


Figura 3.8. Curva de viscosidad del crudo C4-LM, a diferentes temperaturas.

3.2.1.1 Ajuste de resultados al modelo de Bingham.

A continuación se muestra el ajuste de los resultados reportados en las tablas anteriores al modelo de Bingham, ya que el comportamiento reológico que presentan los crudos es del tipo pseudoplástico, debido a esto los datos fueron ajustados a la ecuación 1.10.

Modelo Bingham crudo C1-AG.

La figura 3.9 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Bingham para el crudo C1-AG, crudo pesado, a diferentes temperaturas. Conforme aumenta la temperatura el ajuste al modelo es mayor, lo que quiere decir que a elevadas temperaturas el modelo de Bingham describe el comportamiento reológico del crudo C1-AG.

La tabla 3.7 presenta los valores de R^2 para cada curva del crudo C1-AG, crudo pesado. Mientras se incrementa la temperatura de la muestra el valor de R^2 se acerca más a 1.

Tabla 3.7. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.933925	0.968768	0.985127	0.992238	0.995805	0.998062	0.999176

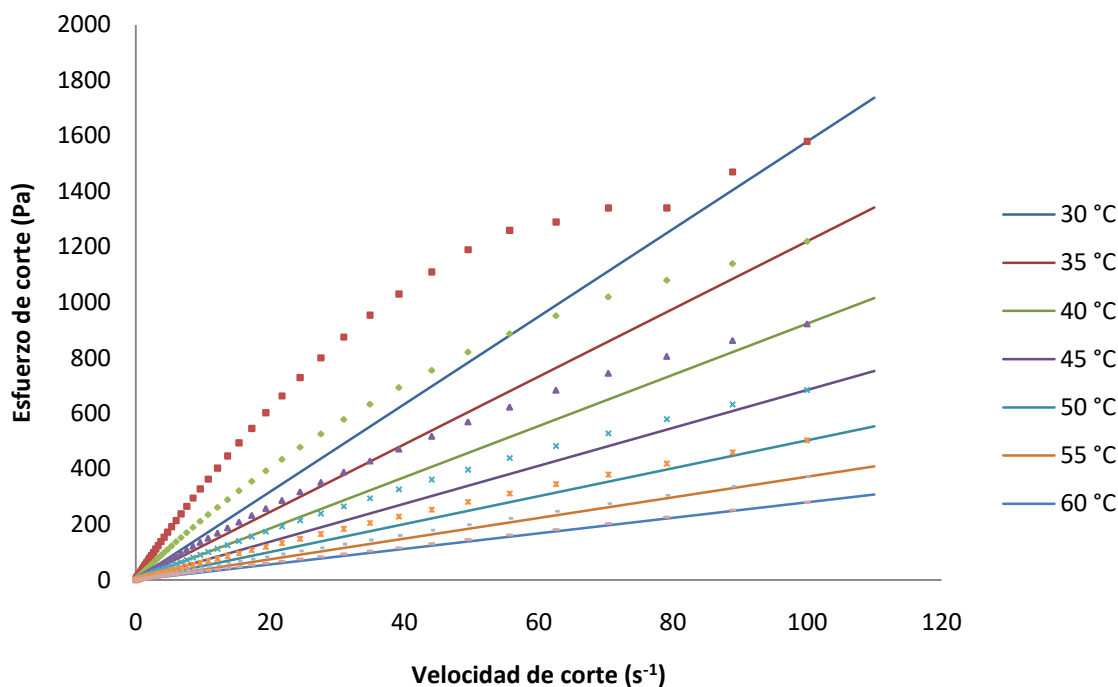


Figura 3.9. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C1-AG.

Modelo Bingham de los crudos C2-AY y C3-U.

A continuación en la tabla 3.8 se presentan los valores obtenidos de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U, crudos extra pesados, a diferentes temperaturas. Para el crudo C2-AY se observa claramente que conforme aumenta la temperatura el ajuste del modelo es cada vez mayor dado que el valor de R^2 se aproxima a 1, el ajuste a temperaturas de 30 y 35°C es muy similar, los mismo se presenta a temperaturas de 55 y 60°C donde no es mucha la diferencia entre el valor de R^2 . El ajuste del modelo de Bingham del crudo C2-AY es diferente al crudo C3-U a pesar de ser ambos crudos extra pesados, ya que este último presenta un mejor ajuste a las temperaturas de 35, 45 y 55°C donde el valor de R^2 es igual a 1, esto puede deberse al diferente tipo de grados API, 7.2 para el crudo C2-AY y 9.3 para el C3-U.

Tabla 3.8. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2 C2-AY	0.905144	0.893929	0.944457	0.991363	0.996772	0.998859	0.999838
R^2 C3-U	0.936767	0.979987	0.996729	0.999022	0.999623	0.999876	0.999944

Los reogramas que presentan el ajuste del modelo de Bingham para los crudos C2-AY y C3-U se muestran en las figuras 3.10 y 3.11 respectivamente.

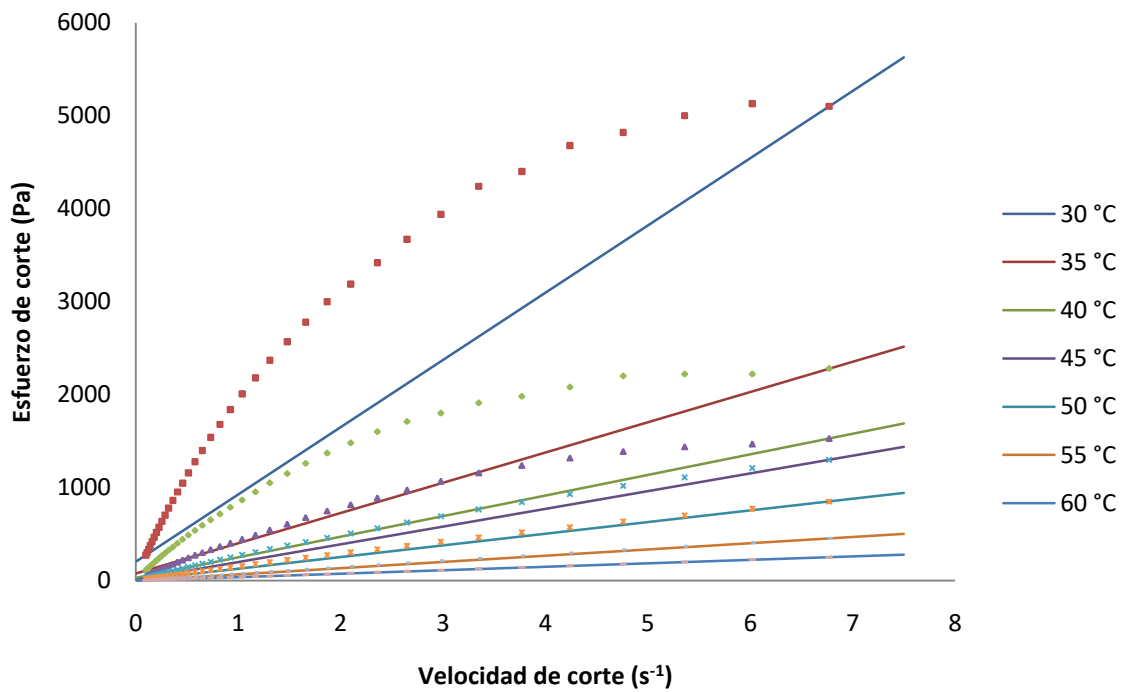


Figura 3.10. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C2-AY.

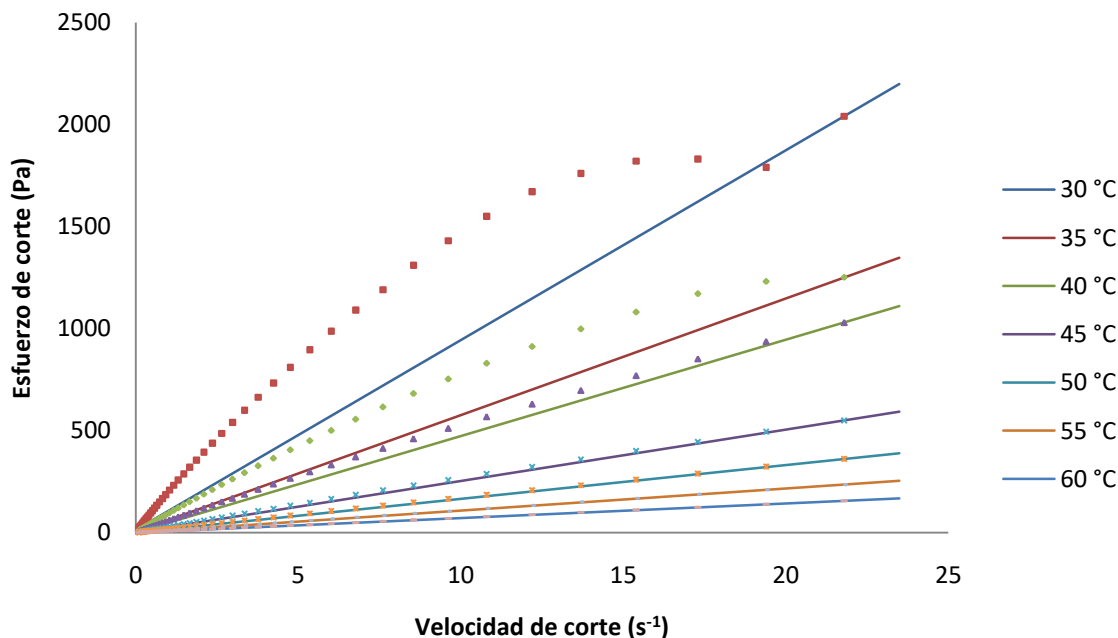


Figura 3.11. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C3-U.

Modelo Bingham crudo C4-LM.

La tabla 3.9 reporta los valores obtenidos de R^2 para el crudo C4-LM, crudo ligero, en general este tipo de crudo presenta un buen ajuste en cada una de las temperaturas, el valor de R^2 se aproxima 1 por lo que el comportamiento reológico del crudo C4-LM puede ser representado por este modelo fácilmente. El ajuste del modelo reológico para este tipo de crudos no está en función de la temperatura, puede ser atribuido a factores como sus grados API, así también, a su composición de cadenas hidrocarbonadas. Tal como lo presentan Hui Sun y colaboradores al estudiar las propiedades reológicas y la reducción de viscosidad del crudo de la región sur del mar de China, en ella muestran un mejor ajuste al modelo de Bingham para un crudo con 11.4 °API.

Tabla 3.9. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.999988	0.999994	0.999993	0.999996	0.999996	0.999995	0.999995

El ajuste del modelo de Bingham del crudo C4-LM puede verse gráficamente en la figura 3.12.

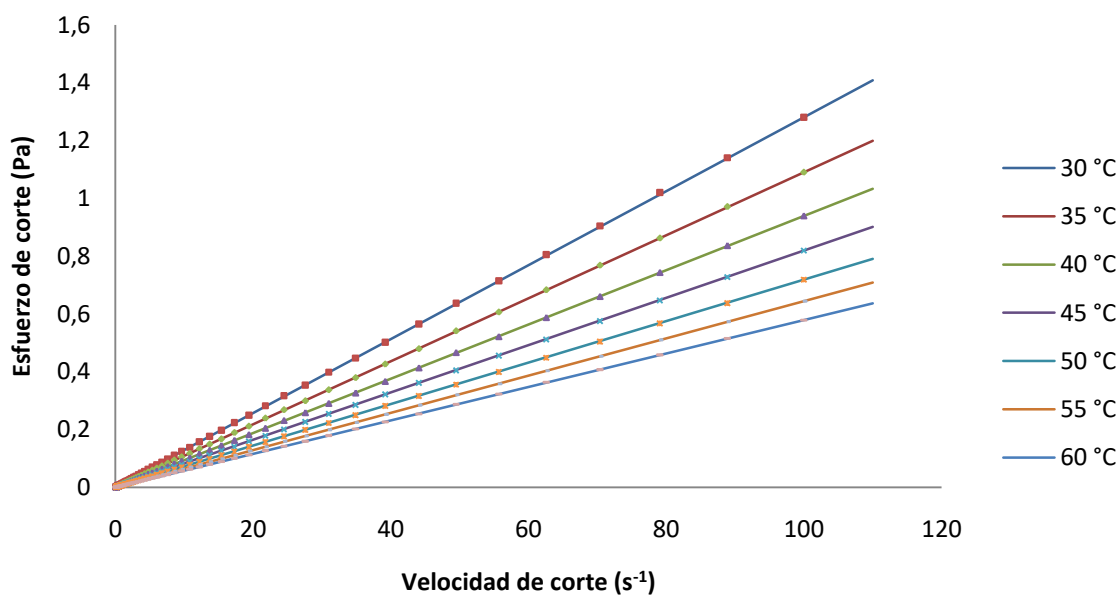


Figura 3.12. Ajuste del modelo de Bingham para el crudo C4-LM.

A continuación en la tabla 3.10 se presenta el punto de cedencia para cada crudo a diferentes temperaturas, el cual nos indica el esfuerzo de corte mínimo para que se dé la deformación del crudo. Estos parámetros se establecen de forma clara en las ecuaciones del modelo de Bingham reportados en el apéndice B.

Tabla 3.10. Punto de cedencia a diferentes temperaturas (modelo de Bingham).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
τ_0 C1-AG	2.3423	1.2012	0.5972	0.3013	0.1551	0.0890	0.0530
τ_0 C2-AY	202.6612	78.4813	28.3186	11.3655	3.6843	1.1664	0.0083
τ_0 C3-U	12.4995	4.0747	1.1204	0.2930	0.1347	0.0523	0.0175
τ_0 C4-LM	0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0	-0.0001

Como se puede observar, el crudo C2-AY necesita un esfuerzo de corte inicial (punto de cedencia) mayor a comparación de los demás crudos, inclusive mayor al crudo C3-U, a

pesar de que ambos son crudos extra pesados, la diferencia entre ellos es la cantidad del % masa de sus componentes hidrocarbonados, este análisis se muestra en el apéndice A.

3.2.1.2 Ajuste de resultados al modelo de Ley de Potencia.

El siguiente modelo estudiado es el de Ley de Potencia ajustando los datos obtenidos en el reómetro rotacional a la ecuación 1.11. Para apreciar de una mejor forma el ajuste de los datos. La ecuación 1.11 fue linealizada como se muestra a continuación:

$$\log \tau = \log K + n \log \gamma \quad (1.25)$$

Modelo Ley de Potencia crudo C1-AG.

Los resultados obtenidos de este ajuste para el crudo C1-AG, crudo pesado, se muestran en la tabla 3.11 la cual reporta los valores de R^2 , donde se aprecia que conforme se aumenta la temperatura el valor de R^2 se acerca a 1, gráficamente este ajuste se muestra en la figura 3.13.

Tabla 3.11. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Ley de Potencia).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.994830	0.997359	0.998739	0.999324	0.999616	0.999797	0.999874

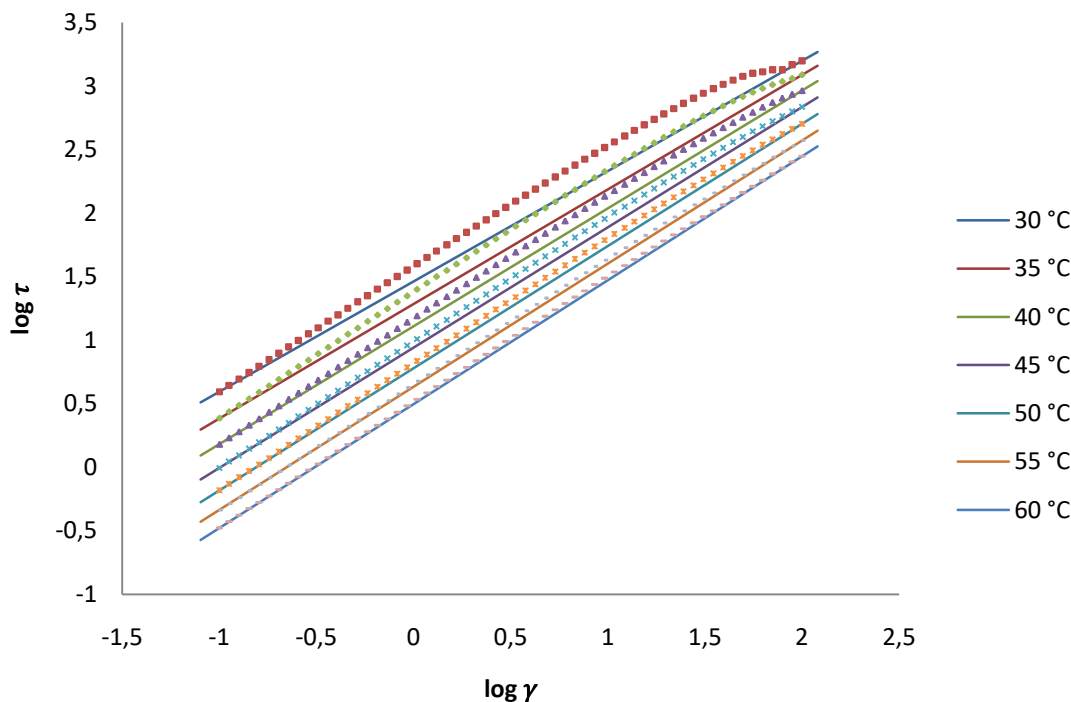


Figura 3.13. Ajuste del modelo de Ley de Potencia de forma linealizada para el crudo C1-AG.

Modelo Ley de Potencia crudos C2-AY y C3-U.

Los valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U, crudos extra pesados, se reportan en la tabla 3.12, donde claramente se aprecia que conforme aumenta la temperatura el ajuste del modelo es mejor dado que el valor de R^2 es muy cercano a 1. Cabe destacar que ambos son crudos extra pesados, aunque presentan ajuste diferente debido a la diferencia de composición de cada uno de ellos, así como la diferencia en el intervalo de velocidades de corte, el crudo C2-AY trabaja en el intervalo de 0.1 a 6.77 s^{-1} , mientras que en el crudo C3-U se trabajo entre 0.1 a 21.8 s^{-1} .

Tabla 3.12. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Ley de Potencia).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2 C2-AY	0.985983	0.984581	0.992447	0.998922	0.999447	0.999864	0.999860
R^2 C3-U	0.994339	0.998500	0.999612	0.999866	0.999956	0.999985	0.999992

Los reogramas que muestran el ajuste del modelo de Ley de Potencia para los crudos C2-AY y C3-U se observan en las figuras 3.14 y 3.15 respectivamente.

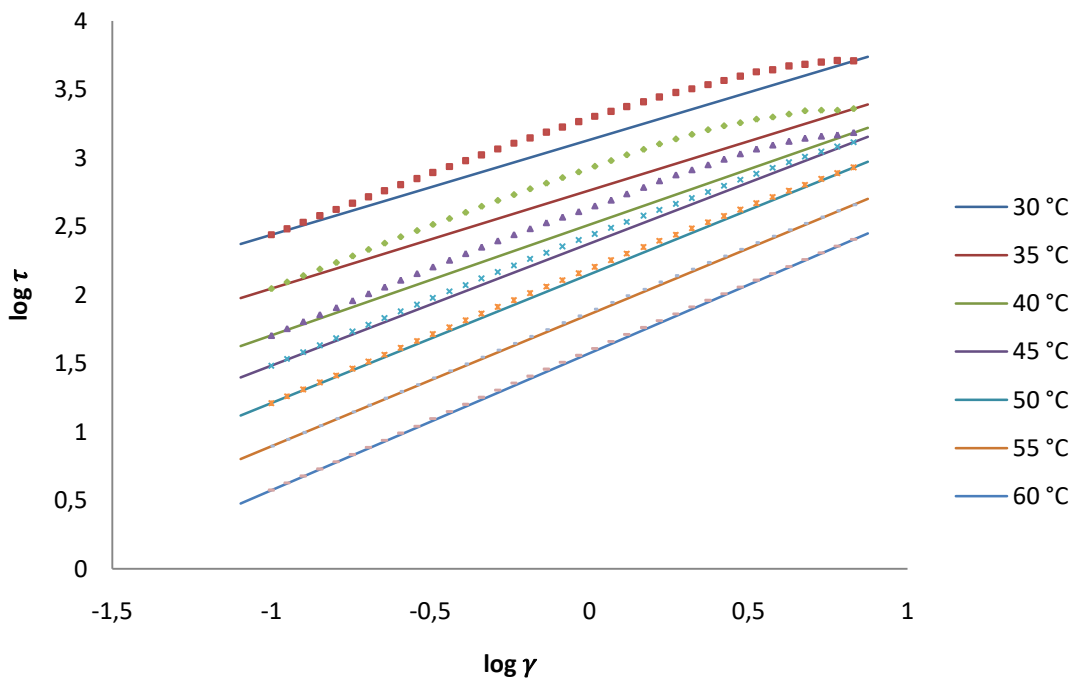


Figura 3.14. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C2-AY.

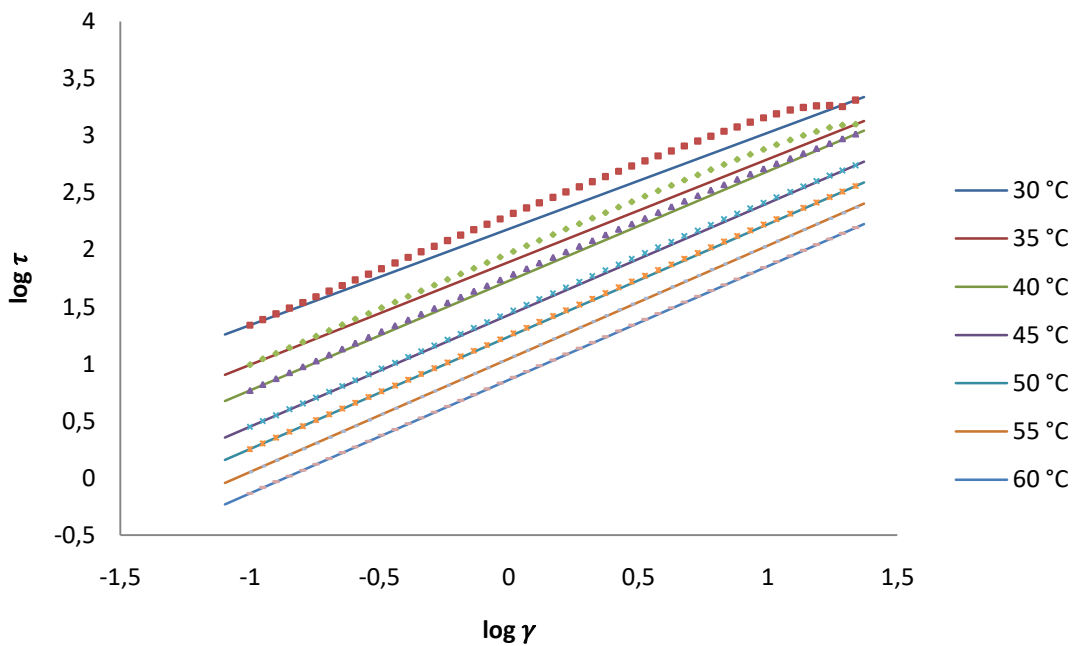


Figura 3.15. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C3-U.

Modelo Ley de Potencia crudo C4-LM.

Por último, en la tabla 3.13 se reportan los valores de R^2 del ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C4-LM, crudo ligero, como se puede observar, no hay una relación notable entre el valor de R^2 y el incremento de temperatura, a diferencia de los crudos analizados anteriormente. El tipo de crudo y su composición puede influir en este comportamiento ya que la viscosidad del crudo C4-LM no presenta mucha variación conforme aumenta la velocidad de corte, sin esas mínimas variaciones podría considerarse que el comportamiento del crudo es del tipo newtoniano.

Tabla 3.13. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo Ley de Potencia).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.999908	0.999861	0.999895	0.999711	0.999802	0.999880	0.999562

En la figura 3.16 se puede observar el ajuste del modelo de Ley de Potencia de forma linealizada para el crudo C4-LM.

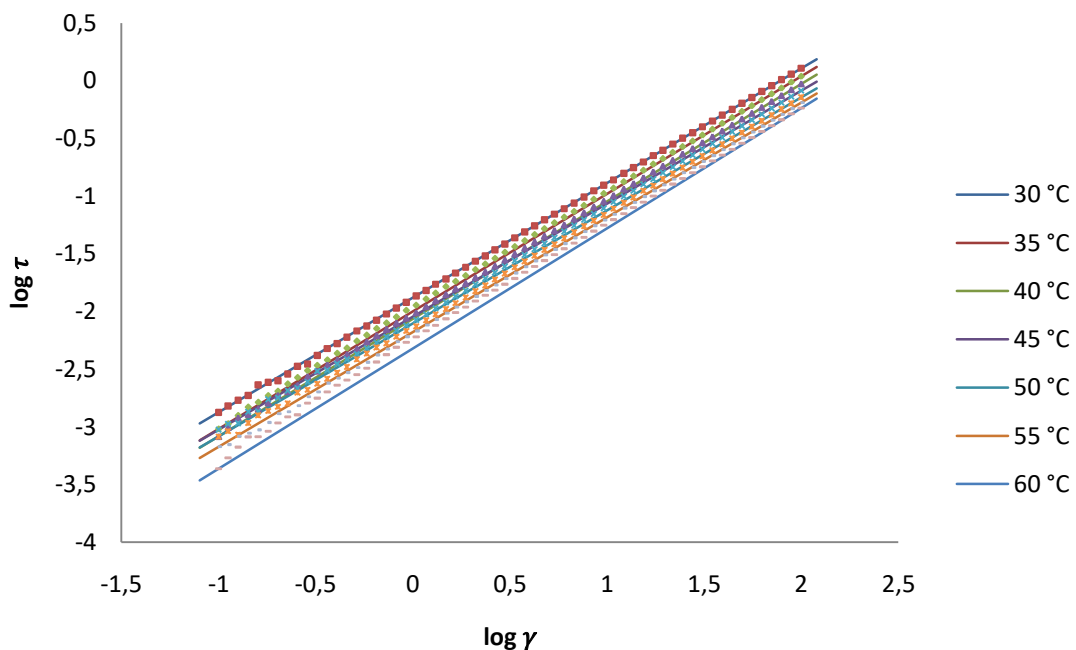


Figura 3.16. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C4-LM.

En la tabla 3.14 se reportan los valores del índice de comportamiento n , los cuales están reportados de forma detallada en el anexo B, para cada uno de los crudos analizados, este indica la desviación del comportamiento reológico de cada crudo.

Tabla 3.14. Índice de comportamiento n a diferentes temperaturas (modelo de Ley de Potencia).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
n C1-AG	0.8684	0.9008	0.9277	0.9472	0.9611	0.9689	0.9749
n C2-AY	0.6928	0.7170	0.8082	0.8910	0.9398	0.9626	0.9995
n C3-U	0.8429	0.9006	0.9606	0.9796	0.9855	0.9913	0.9955
n C4-LM	0.9945	1.0193	1.0189	0.9794	0.9806	0.9941	1.0421

Como se puede observar el índice de comportamiento presenta una tendencia clara conforme aumenta la temperatura, este también aumenta y se acerca a la unidad para los crudos C1-AG, crudo pesado, C2-AY y C3-U, crudos extra pesados. Por otro lado, en el crudo C4-LM no hay una relación entre el aumento de la temperatura y el índice de comportamiento (n), inclusive en las temperaturas de 35, 40 y 60°C el valor del índice de comportamiento sobrepasa el valor de 1, en literatura se explica que mientras el valor del índice de comportamiento está más alejado de 1 el comportamiento reológico corresponde a un fluido newtoniano, dado que los valores reportados a las temperaturas mencionadas son mayores a 1 estaríamos hablando de un sobreajuste del modelo lo cual no es correcto. Podemos decir que el modelo de Ley de Potencia no es aplicable para el crudo C4-LM, crudo ligero, en específico.

3.2.1.3 Ajuste de resultados al modelo de Herschel-Bulkley.

Para el análisis del ajuste de resultados al modelo de Herschel-Bulkley la ecuación 1.12 fue linealizada de la siguiente forma:

$$\log (\tau - \tau_0) = \log K + n \log \gamma \quad (1.26)$$

Modelo Herschel-Bulkley crudo C1-AG.

Una vez linealizada la ecuación se realizó el ajuste de datos experimentales. En la tabla 3.15 se reportan los valores obtenidos de R^2 del crudo C1-AG, crudo pesado, se observa que existe una relación entre el aumento de la temperatura y el incremento del valor de R^2 , dando como resultado a mayor temperatura, un mejor ajuste del modelo.

Tabla 3.15. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Herschel-Bulkley).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.996109	0.998143	0.999106	0.999519	0.999748	0.999870	0.999923

La figura 3.17 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Herschel-Bulkley trabajando con la ecuación del modelo linealizada (1.12-L) para el crudo C1-AG, crudo pesado.

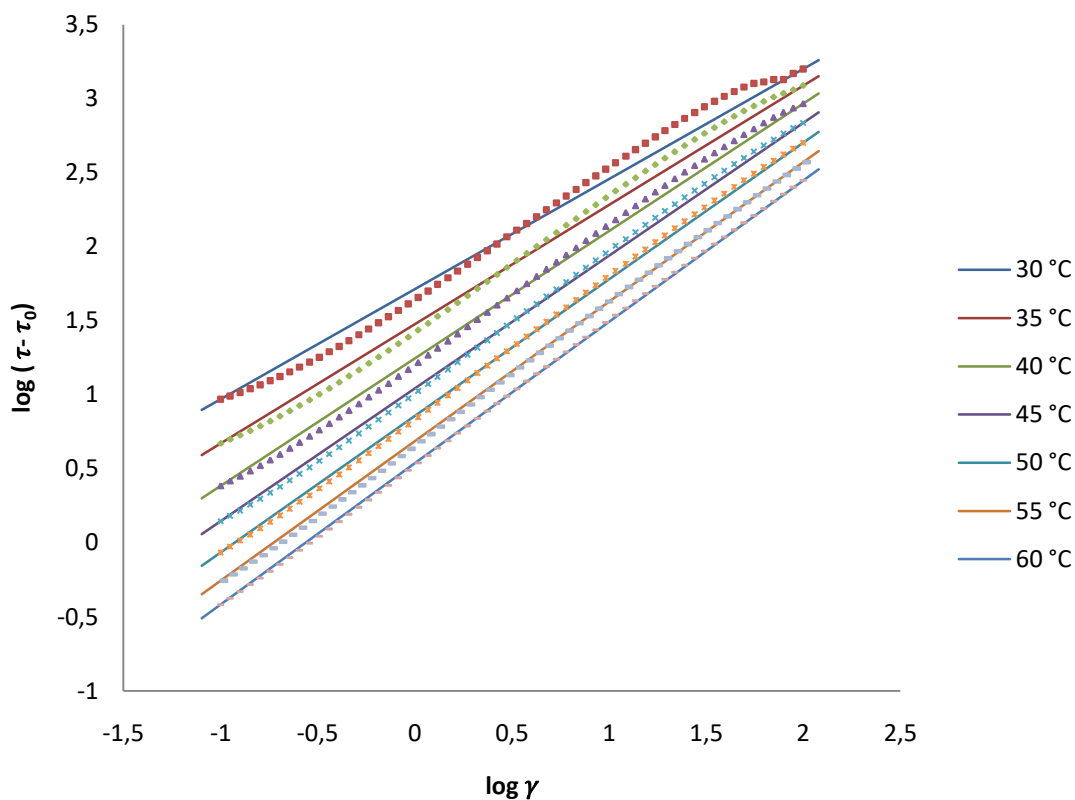


Figura 3.17. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C1-AG.

Modelo Herschel-Bulkley crudos C2-AY y C3-U.

A continuación se presentan los valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U, crudos extra pesados, reportados en la tabla 3.16. Como se puede ver, el ajuste del modelo es bueno para este tipo de crudos, a pesar de que conforme aumenta la temperatura el valor de R^2 también aumenta, este aumento ya no es de manera considerable, y el modelo puede describir el comportamiento de este tipo de crudos tanto a bajas como altas temperaturas.

Tabla 3.16. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Herschel-Bulkley).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R² C2-AY	0.994986	0.992356	0.996484	0.999761	0.999871	0.999935	0.999966
R² C3-U	0.996099	0.998732	0.999852	0.999924	0.999972	0.999989	0.999995

El ajuste de la ecuación del modelo linealizada de estos dos crudos puede observarse en las figuras 3.18 y 3.19 para los crudos C2-AY y C3-U respectivamente. A las temperaturas de 40 y 45°C el crudo C3-U presenta un comportamiento similar conforme aumenta la velocidad de corte.

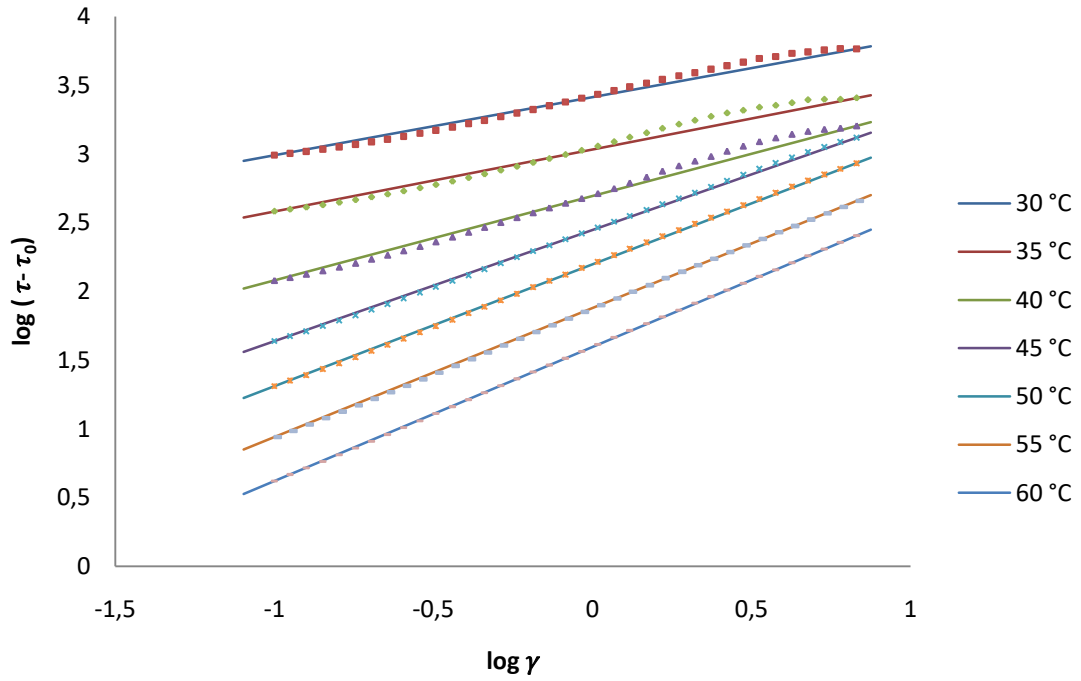


Figura 3.18. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C2-AY.

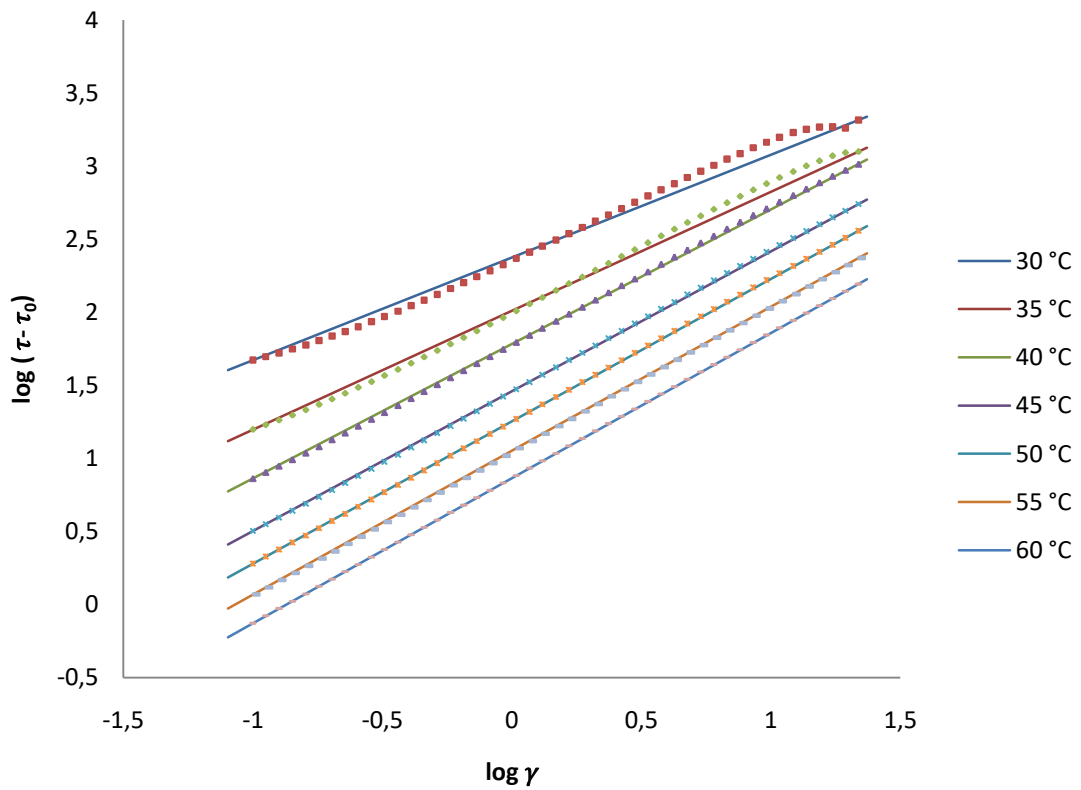


Figura 3.19. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C3-U.

A las temperaturas de 35 y 40°C en el crudo C3-U ocurre algo similar que en el crudo C2-AY, ya que el ajuste en estas dos temperaturas es muy parecido en las velocidades de corte del extremo superior derecho en grafica, o en el intervalo de $0.5 - 1 \log \gamma$ para el crudo C2-AY y de $1 - 1.5 \log \gamma$ para el crudo C3-U, debido a la dispersión de datos que ocurre a valores mayores de $1.5 (\log \gamma)$ resulta difícil predecir en que velocidad de corte el ajuste entre estas dos temperaturas pueda intersecar.

Modelo Herschel-Bulkley crudo C4-LM.

En la tabla 3.17 se reportan los valores de R^2 para el crudo C4-LM, crudo ligero, no se presenta una relación entre el aumento de temperatura y el valor de R^2 , esto puede verse de manera gráfica en la figura 3.20, donde el aumento de temperatura influye cada vez menos en el ajuste del modelo.

Tabla 3.17. Valores de R^2 para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas (modelo Herschel-Bulkley).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.999915	0.999980	0.999949	0.999842	0.999808	0.999853	0.999860

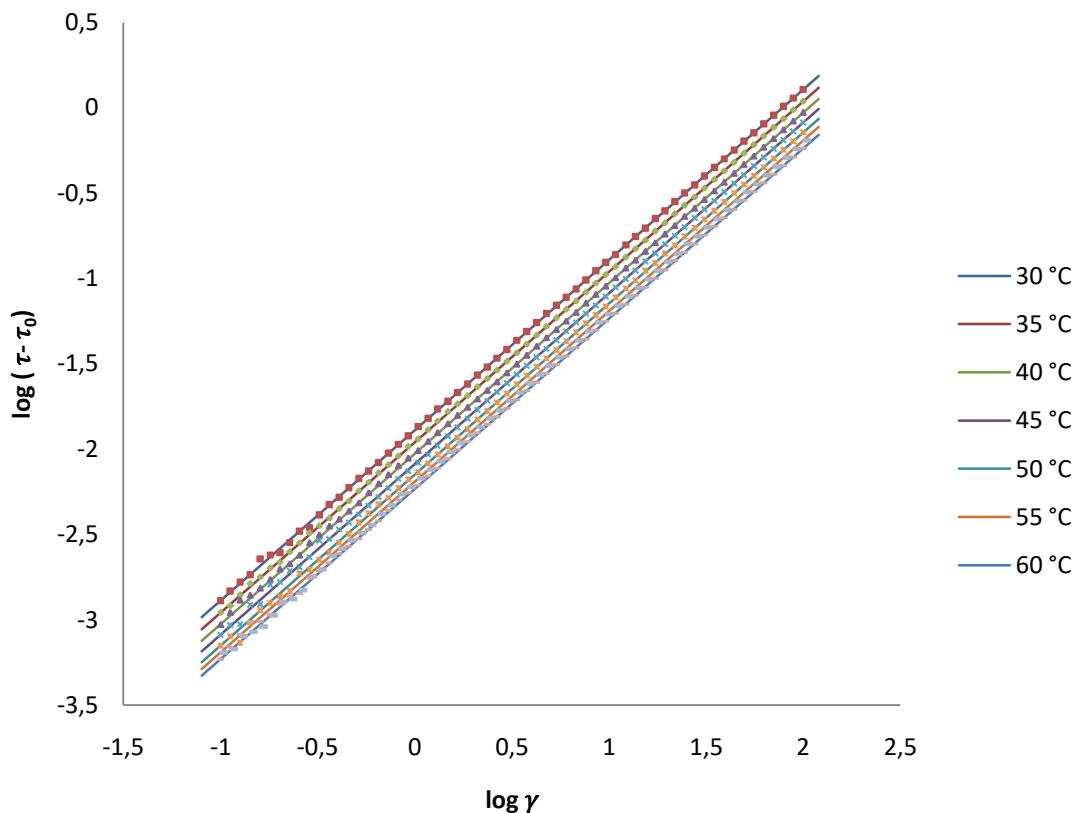


Figura 3.20. Ajuste del modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C4-LM.

3.2.1.4 Ajuste de resultados al modelo de Robertson-Stiff.

El ajuste del modelo de Robertson-Stiff se realizó linealizando la ecuación del modelo 1.13 como se muestra a continuación:

$$\log \tau = \log K + n \log (\gamma + \gamma_0) \quad (1.27)$$

Este modelo aplica el parámetro γ_0 considerado como una corrección a la velocidad de corte para producir el punto de cedencia del modelo de Bingham, cabe recordar que este modelo es la combinación del modelo de Bingham y el modelo de Ley de Potencia.

Modelo Robertson-Stiff crudo C1-AG.

El ajuste de este modelo se analiza en la tabla 3.18, donde se reportan los valores de R^2 para el crudo C1-AG, crudo pesado, a diferentes temperaturas.

Tabla 3.18. Valores de R^2 para el crudo C1-AG a diferentes temperaturas (modelo Robertson-Stiff).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.995427	0.997827	0.998992	0.999473	0.999728	0.999862	0.999919

El ajuste del modelo de Robertson-Stiff es bueno para este tipo de crudo (crudo pesado), hay una relación entre el aumento de la temperatura y el valor R^2 , a mayor temperatura existe un mejor ajuste, esto puede verse de manera grafica en la figura 3.21.

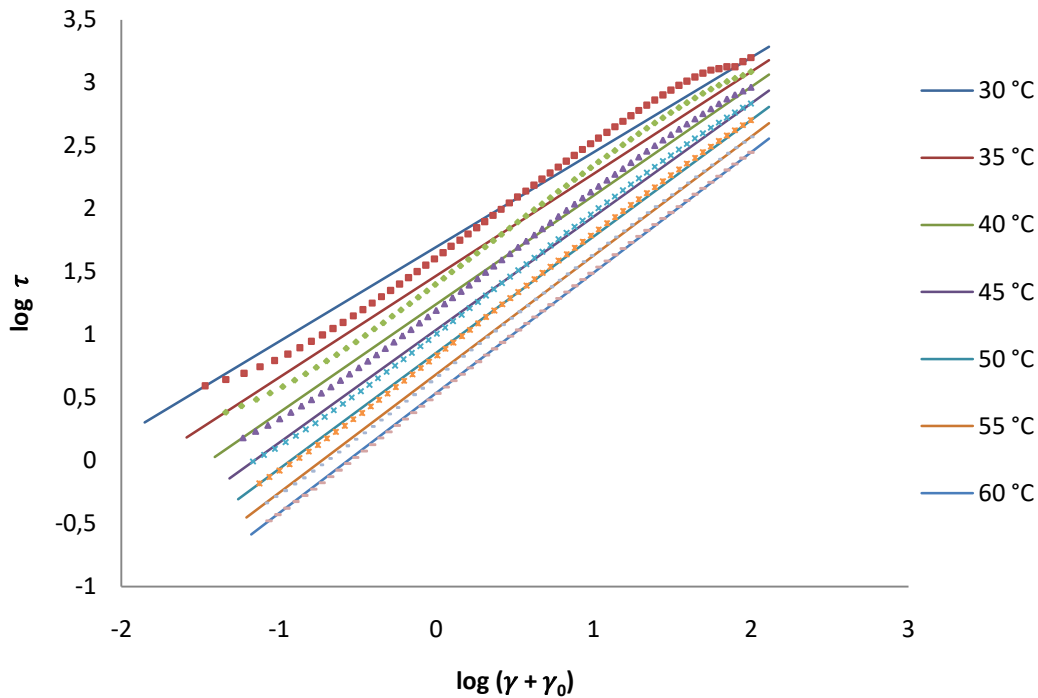


Figura 3.21. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C1-AG.

Modelo Roberston-Stiff crudos C2-AY y C3-U.

El ajuste del modelo para los crudos C2-AY y C3-U, crudos extra pesados, puede analizarse en la tabla 3.19 donde se reportan los valores obtenidos de R^2 para estos dos crudos. El ajuste del modelo a la temperatura de 30°C resulta mejor que a la temperatura de 35°C en el crudo C2-AY, lo que podría atribuirse a la corrección en la velocidad de corte que funciona mejor a bajas temperaturas. A partir de 40°C en adelante la tendencia resulta

ser la vista anteriormente en el crudo C1-AG así como en el crudo C3-U, esto significa, a mayor temperatura, mejor ajuste de los datos al modelo de Robertson-Stiff

Tabla 3.19. Valores de R^2 para los crudos C2-AY y C3-U a diferentes temperaturas (modelo de Robertson-Stiff).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2 C2-AY	0.990682	0.989044	0.995610	0.999684	0.999846	0.999922	0.999964
R^2 C3-U	0.995504	0.998572	0.999841	0.999921	0.999971	0.999989	0.999995

El ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo de Robertson-Stiff se puede observar en la figura 3.22 para el crudo C2-AY y en la figura 3.23 para el crudo C3-U.

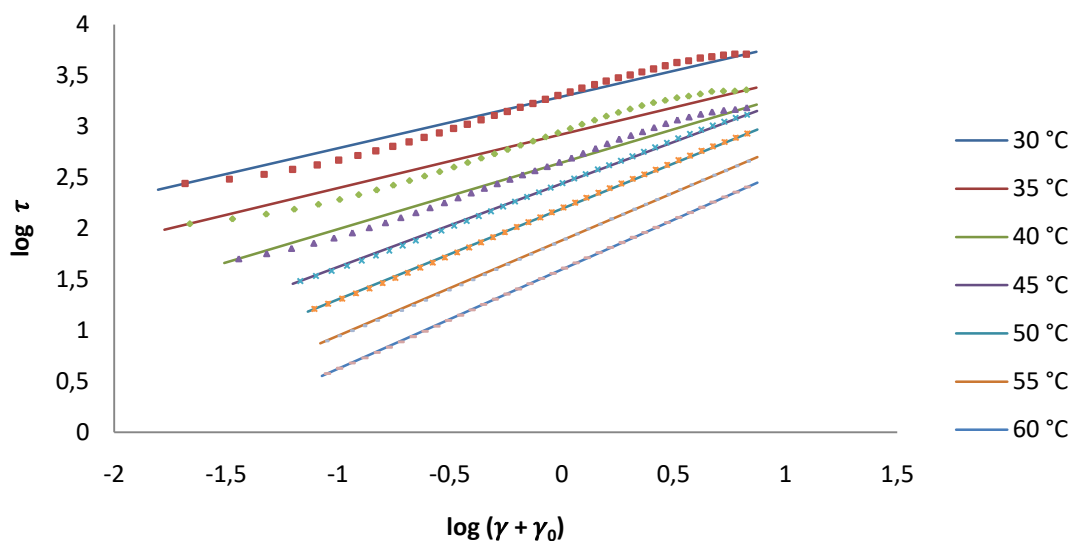


Figura 3.22. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C2-AY a diferentes temperaturas.

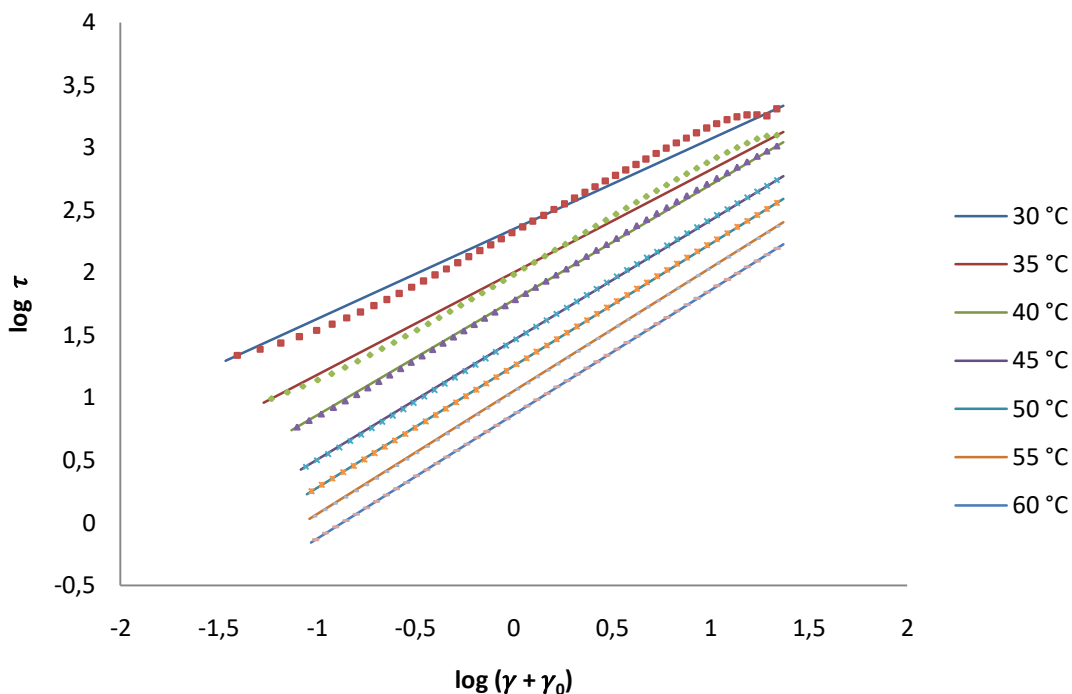


Figura 3.23. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C3-U a diferentes temperaturas.

Modelo Robertson-Stiff crudo C4-LM.

Por último se realizó el ajuste de los datos experimentales del crudo C4-LM, crudo ligero, al modelo de Robertson-Stiff, en la tabla 3.20 se reportan los valores obtenidos de R^2 a diferentes temperaturas y tomando en cuenta la corrección de la velocidad de corte específica del modelo. A diferencia de los análisis realizados el ajuste de este modelo resulta mejor a temperaturas bajas, esto quiere decir, menor temperatura, mejor ajuste del modelo, por ser un crudo ligero, la variación entre el cambio de temperatura no refleja un cambio muy notorio en el ajuste. Visualmente esto puede apreciarse en la figura 3.24.

Tabla 3.20. Valores de R^2 para el crudo C4-L a diferentes temperaturas (modelo Robertson-Stiff).

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R^2	0.999917	0.999978	0.999942	0.999860	0.999841	0.999858	0.999860

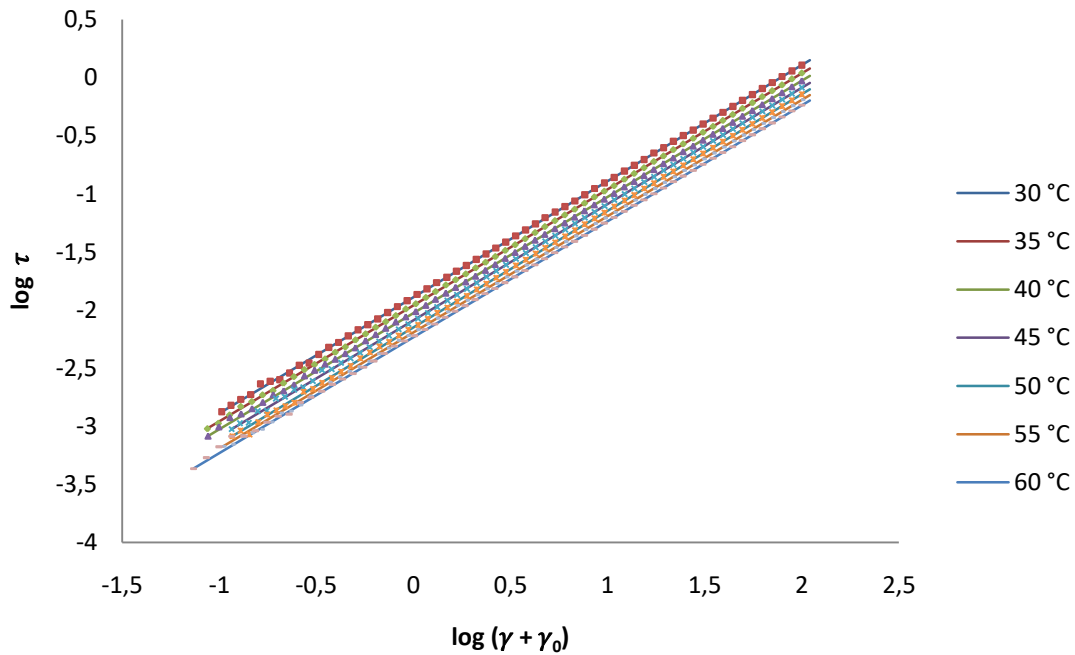


Figura 3.24. Ajuste del modelo de Robertson-Stiff para el crudo C4-LM a diferentes temperaturas.

3.2.1.5 Comparación del ajuste de los modelos reológicos.

La tabla 3.21 muestra el comparativo de los valores de R^2 del crudo C1-AG para cada uno de los modelos analizados y a diferentes temperaturas. El intervalo de velocidades de corte en el que se trabajó fue de 0.1 a 100 s^{-1} .

Tabla 3.21. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C1-AG.

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R² modelo de Bingham	0.933925	0.968768	0.985127	0.992238	0.995805	0.998062	0.999176
R² modelo de Ley de Potencia	0.994830	0.997359	0.998739	0.999324	0.999616	0.999797	0.999874
R² modelo Herschel-Bulkley	0.996109	0.998143	0.999106	0.999519	0.999748	0.999870	0.999923
R² modelo Robertson-Stiff	0.995427	0.997827	0.998992	0.999473	0.999728	0.999862	0.999919

Como se puede observar el crudo C1-AG se ajusta de mejor forma al modelo de Herschel-Bulkley y el análisis de sus parámetros reológicos (ver apéndice B) nos dice que conforme aumente la velocidad de corte, la viscosidad aparente disminuirá.

Las ecuaciones del modelo reológico que rigen al crudo C1-AG son las que se muestran a continuación:

$$30^{\circ}\text{C} \quad \tau = -5.4173 + 51.7046\gamma^{0.7433} \quad (1.27)$$

$$35^{\circ}\text{C} \quad \tau = -2.2681 + 29.9523\gamma^{0.8053} \quad (1.28)$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.9083 + 17.5961\gamma^{0.8601} \quad (1.29)$$

$$45^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.4113 + 11.0096\gamma^{0.8968} \quad (1.30)$$

$$50^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.2027 + 7.1972\gamma^{0.9223} \quad (1.31)$$

$$55^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.0945 + 4.8601\gamma^{0.9420} \quad (1.32)$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.0495 + 3.4475\gamma^{0.9549} \quad (1.33)$$

El siguiente comparativo de los valores de R^2 es para el crudo C2-AY y se reporta en la tabla 3.22 para cada uno de los modelos reológicos estudiados y a diferentes temperaturas, trabajando en un intervalo de velocidades de corte de 0.1 a 6.77 s^{-1} , esto debido a la dispersión de los datos generada a velocidades de corte mayores a esta.

Tabla 3.22. Comparación de R^2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C2-AY.

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R² modelo de Bingham	0.905144	0.893929	0.944457	0.991363	0.996772	0.998859	0.999838
R² modelo de Ley de Potencia	0.985983	0.984581	0.992447	0.998922	0.999447	0.999864	0.999860
R² modelo Herschel-Bulkley	0.994986	0.992356	0.996484	0.999761	0.999871	0.999935	0.999966
R² modelo Robertson-Stiff	0.990682	0.989044	0.995610	0.999684	0.999846	0.999922	0.999964

A pesar de que los valores de R^2 son mejores en el modelo de Herschel-Bulkley, el modelo reológico que representa a este crudo es el de Robertson-Stiff, esto por la corrección de la velocidad de corte que incluye el modelo, recordando que los crudos extra pesados trabajan a velocidades de corte bajas.

Las ecuaciones del modelo reológico que rigen al crudo C2-AY son las que se muestran a continuación:

$$30^{\circ}\text{C} \quad \tau = 1951 (-0.0793 - \gamma)^{0.5055} \quad (1.34)$$

$$35^{\circ}\text{C} \quad \tau = 836.4381 (-0.0783 - \gamma)^{0.5275} \quad (1.35)$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \tau = 441.7512 (-0.0639 - \gamma)^{0.6528} \quad (1.36)$$

$$45^{\circ}\text{C} \quad \tau = 273.7489 (-0.0322 - \gamma)^{0.8166} \quad (1.37)$$

$$50^{\circ}\text{C} \quad \tau = 155.8514 (-0.0216 - \gamma)^{0.8891} \quad (1.38)$$

$$55^{\circ}\text{C} \quad \tau = 76.1145 (-0.0115 - \gamma)^{0.9358} \quad (1.39)$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad \tau = 39.4099 (-0.0101 - \gamma)^{0.9750} \quad (1.40)$$

A continuación, en la tabla 3.23, se muestra el comparativo de los valores de R^2 en cada uno de los modelos estudiados en el presente trabajo y a diferentes temperaturas para el crudo C3-U, crudo extra pesado, el cual se trabaja a velocidades de corte entre 0.1 y 21.8 s^{-1} .

El modelo que presenta un mejor de datos experimentales del crudo C3-U, crudo extra pesado, es el modelo de Herschel-Bulkley, sin embargo, conforme aumenta la temperatura la diferencia entre los valores de R^2 de los modelos de Herschel-Bulkley y Robertson-Stiff es cada vez menor, y a las temperaturas de 55 y 60°C es igual en ambos, recordando que el modelo de Robertson-Stiff incluye una corrección en la velocidad de corte (γ_0).

Tabla 3.23. Comparación de R² en diferentes modelos y temperaturas del crudo C3-U.

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R ² modelo de Bingham	0.936767	0.979987	0.996729	0.999022	0.999623	0.999876	0.999944
R ² modelo de Ley de Potencia	0.994339	0.998500	0.999612	0.999866	0.999956	0.999985	0.999992
R ² modelo Herschel-Bulkley	0.996099	0.998732	0.999852	0.999924	0.999972	0.999989	0.999995
R ² modelo Robertson-Stiff	0.995504	0.998572	0.999841	0.999921	0.999971	0.999989	0.999995

Las ecuaciones del modelo reológico que rigen al crudo C3-U son las que se muestran a continuación:

$$30^{\circ}\text{C} \quad \tau = 223.1462 (-0.0607 - \gamma)^{0.7186} \quad (1.41)$$

$$35^{\circ}\text{C} \quad \tau = 100.2207 (-0.0415 - \gamma)^{0.8193} \quad (1.42)$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \tau = 60.3799 (-0.0209 - \gamma)^{0.9207} \quad (1.43)$$

$$45^{\circ}\text{C} \quad \tau = 28.8225 (-0.0123 - \gamma)^{0.9564} \quad (1.44)$$

$$50^{\circ}\text{C} \quad \tau = 17.9609 (-0.0063 - \gamma)^{0.9737} \quad (1.45)$$

$$55^{\circ}\text{C} \quad \tau = 11.3129 (-0.0037 - \gamma)^{0.9844} \quad (1.46)$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad \tau = 7.3278 (-0.0002 - \gamma)^{0.9923} \quad (1.47)$$

Por último, en la tabla 3.24 podemos observar el comparativo entre cada uno de los modelos analizados con respecto a su coeficiente R². Esta comparación se realizó para el

crudo C4-LM, crudo ligero, a diferentes temperaturas y en un intervalo de velocidades de corte de 0.1 a 100 s⁻¹.

Tabla 3.24. Comparación de R2 en diferentes modelos y temperaturas del crudo C4-LM

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50	55	60
R² modelo de Bingham	0.999988	0.999994	0.999993	0.999996	0.999996	0.999995	0.999995
R² modelo de Ley de Potencia	0.999908	0.999861	0.999895	0.999711	0.999802	0.999880	0.999562
R² modelo Herschel-Bulkley	0.999915	0.999980	0.999949	0.999842	0.999808	0.999853	0.999860
R² modelo Robertson-Stiff	0.999917	0.999978	0.999942	0.999860	0.999841	0.999858	0.999860

Debido a que se trata de un crudo ligero, el modelo que mejor se ajusta al crudo C4-LM es el modelo de Bingham ya que una vez alcanzado el punto de cedencia, el cambio en el esfuerzo de corte será proporcional al aumento de la velocidad de corte.

Las ecuaciones del modelo reológico que rigen al crudo C4-LM son las que se muestran a continuación:

$$30^{\circ}\text{C} \quad \tau = 0.0001 + 0.0128\gamma \quad (1.41)$$

$$35^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.0001 + 0.0109\gamma \quad (1.42)$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.0001 + 0.0094\gamma \quad (1.43)$$

$$45^{\circ}\text{C} \quad \tau = 0.0001 + 0.0082\gamma \quad (1.44)$$

$$50^{\circ}\text{C} \quad \tau = 0.0001 + 0.0072\gamma \quad (1.45)$$

$$55^{\circ}\text{C} \quad \tau = 0.0001 + 0.0064\gamma \quad (1.46)$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad \tau = -0.0001 + 0.0058\gamma \quad (1.47)$$

3.2.2 Reómetro capilar.

A continuación se muestra el análisis realizado en el reómetro capilar de alta presión, este fue el C3-U, crudo extra pesado.

En la tabla 3.25 se muestran los parámetros reológicos obtenidos a estas condiciones.

Tabla 3.25. Parámetros reológicos del crudo C3-U a 65°C y 200 psi.

Velocidad de corte	Esfuerzo de corte	Viscosidad
0.029606	0.075799	2.560274
0.148030	0.520016	3.551291
0.444089	1.836381	4.135162

El comportamiento gráfico de los datos obtenidos se reporta en la figura 3.25 donde se observa el estudio reológico de un fluido dilatante, esto también se puede ver en la figura 3.26 que muestra la curva de flujo del crudo C3-U, crudo extra pesado, corroborará que el comportamiento del crudo es de un fluido dilatante dado que con el incremento de la velocidad de corte la viscosidad aumenta proporcionalmente.

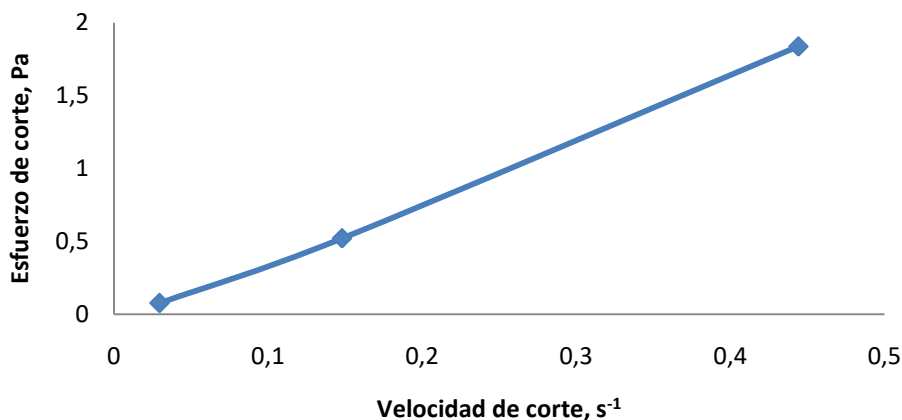


Figura 3.25. Reograma del crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.

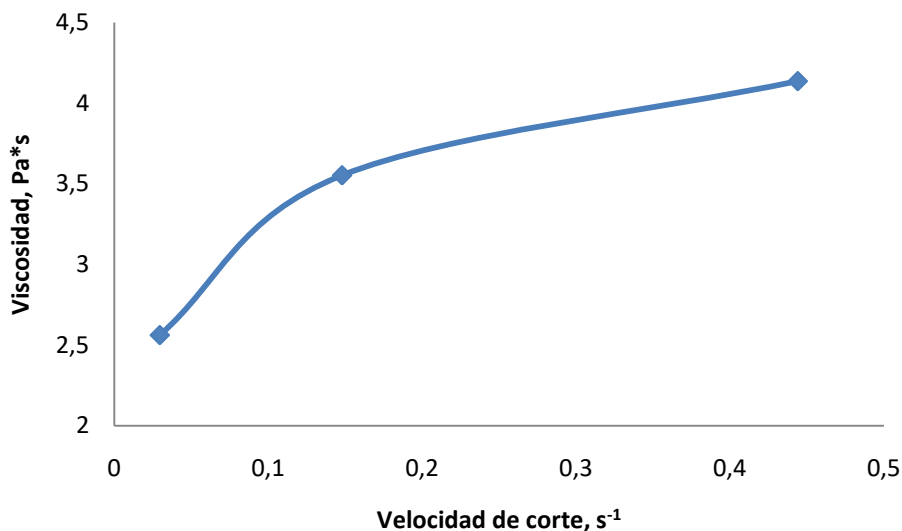


Figura 3.26. Curva de flujo del crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.

Como se puede observar, las velocidades de corte de operación siguen siendo bajas como en el caso del estudio realizado en el reómetro rotacional de placas paralelas, aun cuando se emplean presiones elevadas en un reómetro capilar.

Debido a que se trata de un comportamiento de fluido dilatante, se procedió al ajuste del modelo de Ley de Potencia, ya que este modelo es comúnmente utilizado para describir el comportamiento de este tipo de fluidos. En reómetro rotacional de placas paralelas el modelo reológico que ajusta a este crudo es el de Robertson-Stiff, sin embargo, al aplicar presiones elevadas el comportamiento del crudo cambia y por lo tanto el modelo reológico que describe su comportamiento también cambia.

En la figura 3.27 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Ley de Potencia de forma logarítmica (1.25), obteniendo un ajuste de R^2 igual 0.999874, por lo que este modelo resulta ser adecuado para describir el comportamiento del crudo C3-U cuando se aplica presión.

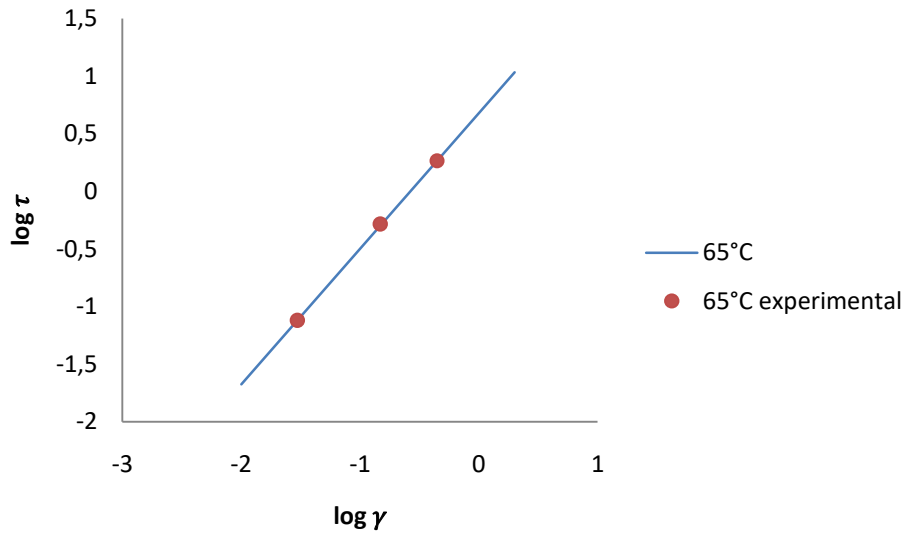


Figura 3.27. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el crudo C3-U, a 65°C y 2000 psi.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Fue posible determinar experimentalmente los parámetros reológicos μ , τ y γ para la elaboración de las curvas de flujo de cada uno de los crudos estudiados. Así como el cálculo experimental de los parámetros de cada uno de los modelos reológicos estudiados.

Trabajando a condiciones de presión atmosféricas el comportamiento de los crudos resulta del tipo pseudoplástico y puede ser representado por el modelo de Herschel-Bulkley para el crudo C1-AG, en el caso de los crudos C2-AY y C3-U el modelo reológico que representa mejor su comportamiento es el de Robertson-Stiff debido a la corrección de velocidad que se realiza ya que estos crudos por ser extra pesados trabajan a velocidades de corte bajas, para el caso del crudo C4-LM el modelo de Bingham lo representa mejor ya que se trata de un crudo ligero.

El modelo de Herschel-Bulkley resulta ser adecuado para ajustar crudos pesados como el C1-AG a velocidades de corte entre $0.1 - 100 \text{ s}^{-1}$; crudos extra pesados como el C2-AY para velocidades de corte entre $0.1 - 6.77 \text{ s}^{-1}$ y el C3-U a velocidades de corte de 0.1 a 21.8 s^{-1} se ajustan de igual forma, sin embargo, por trabajar a velocidades de corte bajas, es necesario realizar una corrección de velocidad, para ello el modelo de Robertson-Stiff describe mejor su comportamiento.

Se determinó que el modelo de Bingham sirve para ajustar los datos experimentales de crudos ligeros como el C4-LM, a velocidades de corte entre 0.1 y 100 s^{-1} .

Al aumentar la temperatura se observa un mejor ajuste para cada crudo analizado en cada uno de los modelos.

Simulando condiciones de yacimiento de presión y temperatura fue posible determinar el comportamiento reológico de un crudo pesado.

Para una presión de 2000 psi y 65°C , se presenta un comportamiento del tipo dilatante en crudo extra pesado C3-U de 9.3°API .

Se comprueba que no solo la temperatura tiene impacto importante en el comportamiento de la viscosidad, siendo la presión otro factor que influye en los resultados, la composición del crudo también es un factor de interés para el análisis del comportamiento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Laurencio, H., Delgado, Y., (2008) *Propiedades Reológicas De Emulsiones De Petróleo Pesado En Agua*, Revista chilena de ingeniería, Vol. 16 No. 1, pp. 244-249.
- [2] Placencia, A., Martínez, D., (2000) *Formulación de Emulsiones de Petróleo Pesado en Agua a Nivel Piloto y Estudio de las Pérdidas Friccionales en Tubería*. Unidad de Investigación y Desarrollo Tecnológico petroecuador. Quito, Ecuador.
- [3] Rosabal, J. & Garcell, L. (1988) *Hidrodinámica y separaciones mecánicas*. Editorial Pueblo y Educacion. Tomo I. La Habana, Cuba.
- [4] Suarez, E., Manuel, R., Coronel, A., Palacio, A., Izquierdo, E., (2015) *Estudio de coeficientes reológicos de un crudo extrapesado mezclado con un biorreductor de viscosidad*. Ingeniería Mecánica, Vol. 18. No. 2.
- [5] Ruzicka MC. (2000) *On bubbles rising in line*. International Journal of Multiphase Flow.
- [6] Rodríguez, I., Vidales, H., Castañeda, M., Leal, G., Barrero, R., Garzón, J., (2000) *Impacto de los Estudios Reológicos en el Transporte por Oleoducto de Crudos Parafínicos*. Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2 No. 1.
- [7] Cárdenas, J., Fonseca, E., (2009) *Modelación del Comportamiento Reológico de Asfalto Convencional y Modificado con Polímero Reciclado, Estudiada desde la Relación Viscosidad-Temperatura*. Revista EIA, No. 12, pp. 125-137.
- [8] Hoshyargar, V., Marjani, A., Fadaei, F., Shirazian, S. (2012) *Prediction of Flow Behavior of Crude Oil-in-Water Emulsion Through the Pipe by Using Rheological Properties*. Oriental Journal of Chemistry, Vol. 28 No. 1 pp. 109-113
- [9] Liyana Nadirah, M.S; Abdurahman H.N; and Rizauddin, D., (2014) *Rheological Study of Petroleum Fluid and Oil-in-Water Emulsion*. International Journal of Engineering Sciences & Research Technology.
- [10] Kumar, R., Mohapatra, S., Mandal, A., Kumar, T. (2014) *Studies on the Effect of Surfactants on Rheology of Synthetic Crude*. Journal of Petroleum Science Research, Vol. 3.

- [11] Ospino Caro, T. G. (2009) *Aspectos Generales Del Daño De Formación Por Deposición De Asfaltenos En Yacimientos De Petróleo*. Medellín.
- [12] Chavarría Gil, S. d. P. & Niño Sandoval, A. (2010) *Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado*. Bucaramanga.
- [13] Mujica Bolívar, G. J. (2010) *Estudio de la estabilidad de emulsiones de sistemas. Crudo Boscán – Agua*. Decanato de estudios profesionales. Coordinación de licenciatura en química.
- [14] James W. Amyx, Daniel M. Bass, Jr. Robert L. Whiting, (1960) *Petroleum Reservoir Engineering*, McGraw-Hill, New York.
- [15] ASTM D-2007, (1999) *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*.
- [16] ASTM D-2579, (2001) *Standard Test Method for Total Organic Carbon in Water*.
- [17] Brito, L. & Del Valle, G., (2012) *Modelaje termodinámico de la solubilidad de los asfaltenos de un yacimiento en el oriente del país, utilizando la ecuación de estado (Ede) cubica de Peng Robinson*.
- [18] Ramirez Pacheco, C., (2010) *Nuevo surfactante en el control e inhibición de asfaltenos en un pozoyacimiento*.
- [19] Caballero, V., Castillo, J. & Ranaudo, M. (2013) *Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de crudos furrial y cerro negro mediante dispersión de luz*. Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Revista de la facultad de ingeniería U.C.V., Vol. 28, No. 3.
- [20] Betancourt, S., Davies, T., Kennedy, R., Dong, C., Elshahawi, H., Mullins, O., Nighswander, J., O'Keefe, M., (2007/2008) *Avances en las mediciones de las propiedades de los fluidos*. Oilfield Review.
- [21] Gafanhao Iglesias, M. y Delgado, J. (2008) *Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos*. Revista Ciencia E Ingeniería, pp. 225-232.

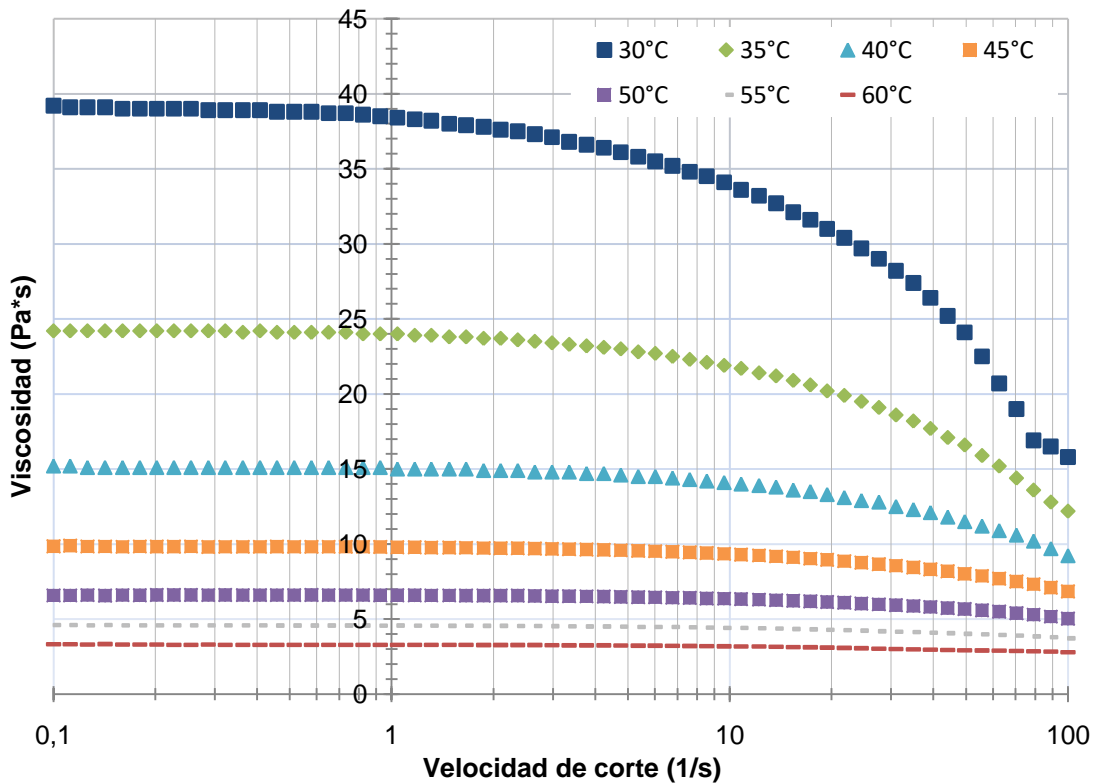
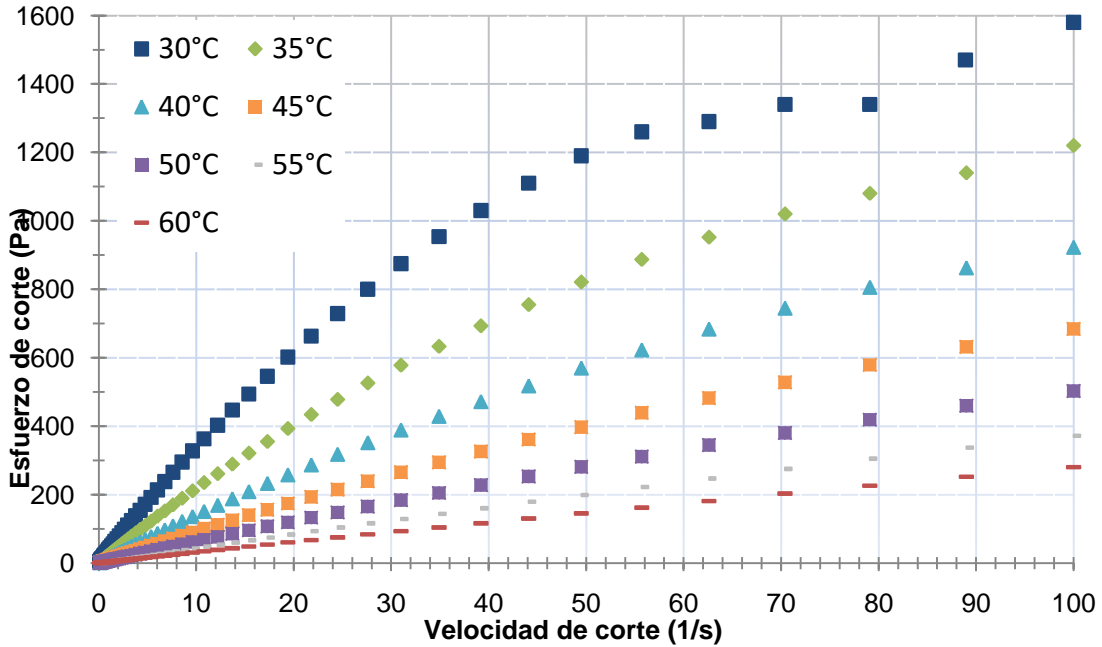
- [22] Rincón Chavez, A. C., Cabrales Campo, L. T. Restrepo Morales, A. & Calderón Carrillo, Z. (2011) *Asfaltenos, un daño severo en yacimientos altamente subsaturados de aceite volátil*. El Reventón Energético, Vol. 9, No. 2, pp. 73-84.
- [23] Rodríguez Cabello, A. K. & Gaspar González, S. N. (2012) *Evaluación de la resina de aceite de árbol (Copaifera Officinalis) como agente dispersante de asfaltenos*.
- [24] Brunn, P. O., Vorwerk, J., (1993) *Determination of the steady-state shear viscosity from measurements of apparent viscosity for some common types of viscometers*. Rheologica Acta.
- [25] Reyes, O., (2007) *Determinación del modelo reológico a condiciones de presión de yacimiento de una mezcla preservada de hidrocarburo*. Instituto Politécnico Nacional.
- [26] Agueda, J., Anguita, F., Araña, V., López Ruiz, J. & Sánchez de la Torre, L. (1977). Geología. Madrid: Editorial Rueda, S.L. p. 448.
- [27] Salager, Jean-Louis. (2005) *Recuperacion Mejorada del Petroleo*, Cuaderno FIRP S357-C. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Mérida-Venezuela.
- [28] http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/p/primary_recovery.aspx
- [29] http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/secondary_recovery.aspx
- [30] Christopher W. Macosko, Rheology, (1994) *Principles, measurements and applications*, Wiley-VCH.
- [31] Bedoya Moreno, M. I., Cardona Lampion, N. (2009) *Estudio Comparativo de Modelos Reológicos para Lodos de Perforación*. Universidad Nacional de Colombia.
- [32] Zhongying, Wang and Songran, Tang. (1982) *Casson Rheological Model in Drilling Fluid Mechanics*. Paper SPE 10564 presented at the International Petroleum Exhibition and Technical Symposium, Beijing, Marzo 17-24.
- [33] Aldeman, N J, et al. (1988) *High-Temperature, High-Pressure Rheology of Water-Based Muds*. Paper SPE 18035 presented at the 63rd Annual Technical Conference and Exhibition, Texas, 2-5 Octubre.
- [34] Weir, Iain S and Bailey, William J. (1996) *A Statistical Study of Rheological Models for Drilling Fluids*. Paper SPE 36359 submitted to SPEJ, Texas, Marzo 13.

- [35] Weir, Iain S. and Bailey, William J. (1998) *Investigation of Methods for Direct Rheological Model Parameter Estimation*. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 21.
- [36] Hemphill, Terry, Campos, Wellington and Pilehvari, (1993) *Yield- Power Law Model More Accurately Predicts Mud Rheology*. Ali. 34, Penton, Oil & Gas Journal, Vol. 91, pp. 45-50. Agosto 23.
- [37] Naturel, Chambre. (1982) *Drilling Mud and Cement Slurry Rheology Manual*. Francia: Gulf Publishing.
- [38] Bourgoyne Jr, A T, Millheim, K K and Chenever, M E. (1986) *Applied Drilling Engineering*. Texas: Textbook series, SPE.
- [39] Jiménez Mejía, José Fernando and Agudelo Durango, Walter Mario. (1996) *Reología de Fluidos Newtonianos y No Newtonianos*.
- [40] Sierra Baena, Miguel Angel. (2000) *Lecturas Sobre Lodos de Perforación*. Medellin.
- [41] Houwen, O. H and Geehan, T. (1986) *Reology of oil-based muds*. Paper SPE 15416 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Louisiana, Octubre 5-8.
- [42] Robertson, R and Stiff, H. (1976) *An Improved Mathematical Model For Relating Shear Stress to Shear Rate in Drilling Fluids and Cement Slurries*. SPEJ.
- [43] Instruction Manual Physica MCR 51/101/301/501
- [44] Bingham, E. C., (1922) *Fluidity and Plasticity*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- [45] Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. de L., Zapata-Rendón, Beatriz, Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., Clavel-López, J. de la C., Aburto, J., (2011) *Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review*, Journal of Petroleum Science and Engineering.
- [46] Weir, Iain S. and Bailey, William J. (1998) *A Statistical Study of Rheological Model Parameter Estimation*. Paper SPE 36359 submitted to SPEJ, Texas, March 13.
- [47] Fredrickson, A., (1964) *Principles and Applications of Rheology*. Prentice-Hall Inc. New York.

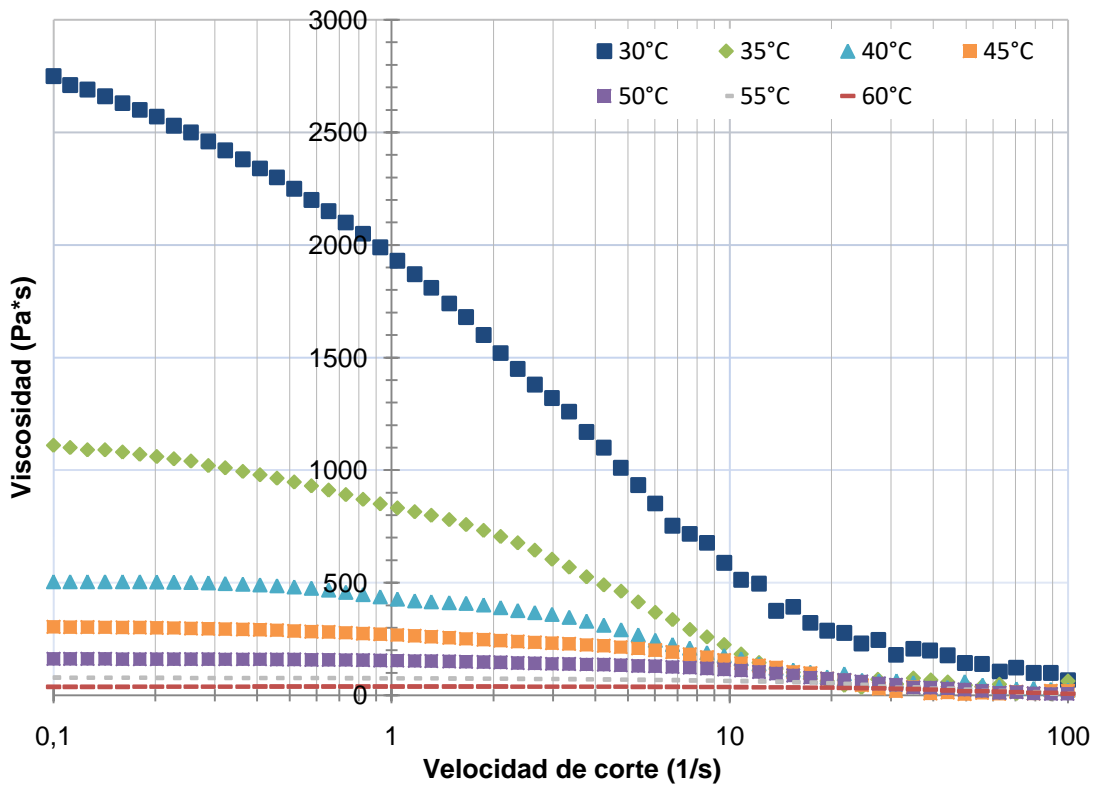
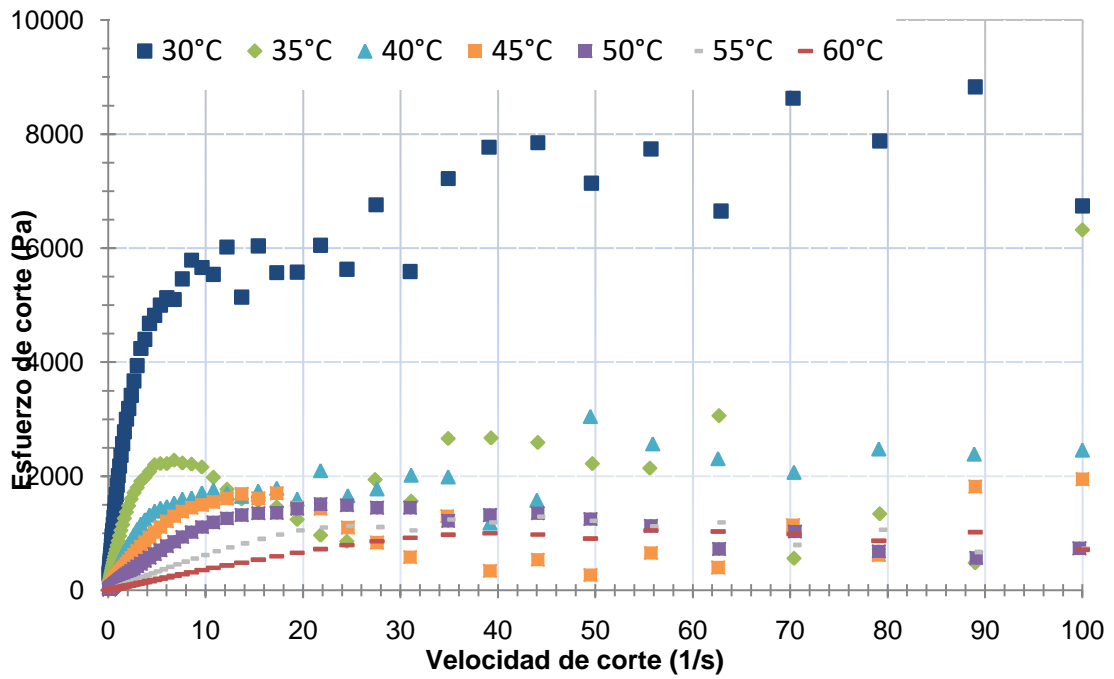
ANEXOS

ANEXO A Reogramas con escala de 0.1 a 100 s⁻¹ para cada uno de los crudos estudiados.

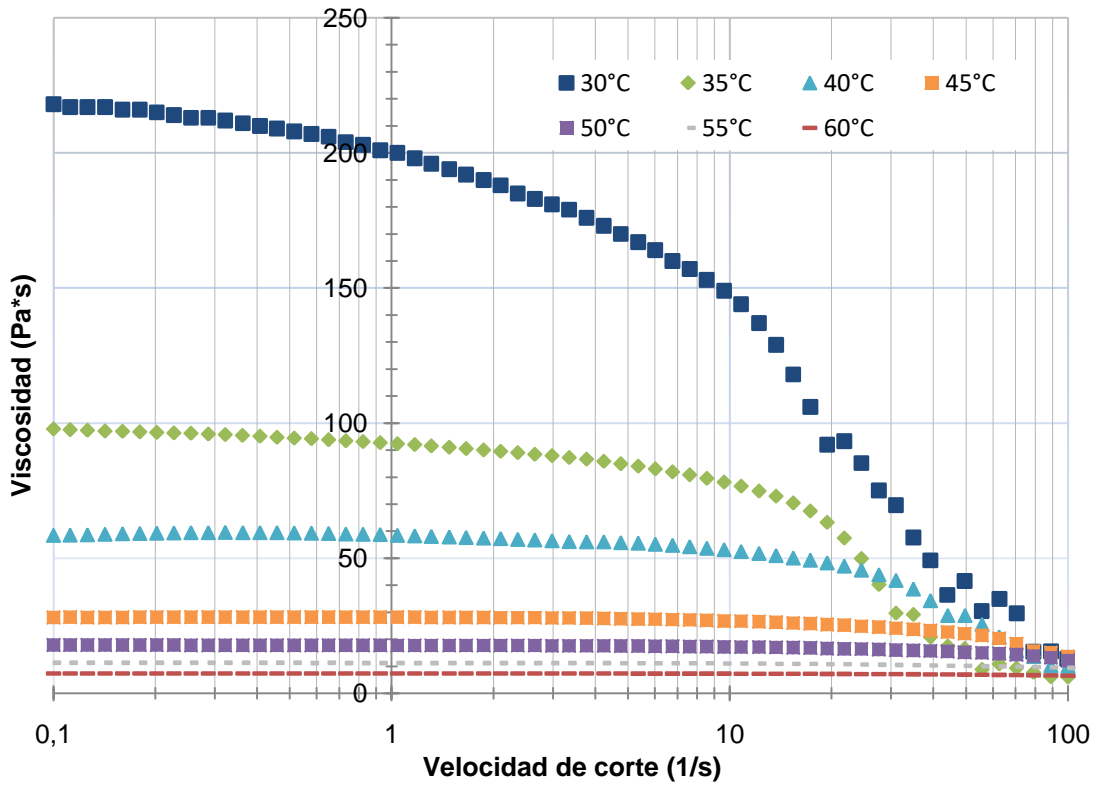
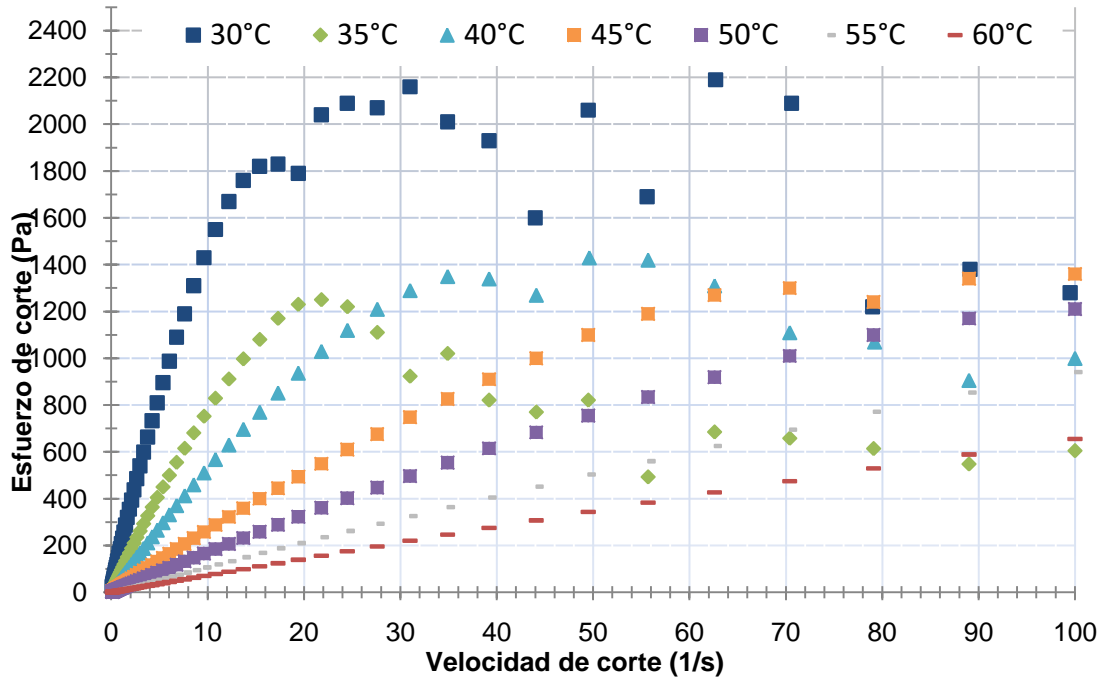
C1-AG



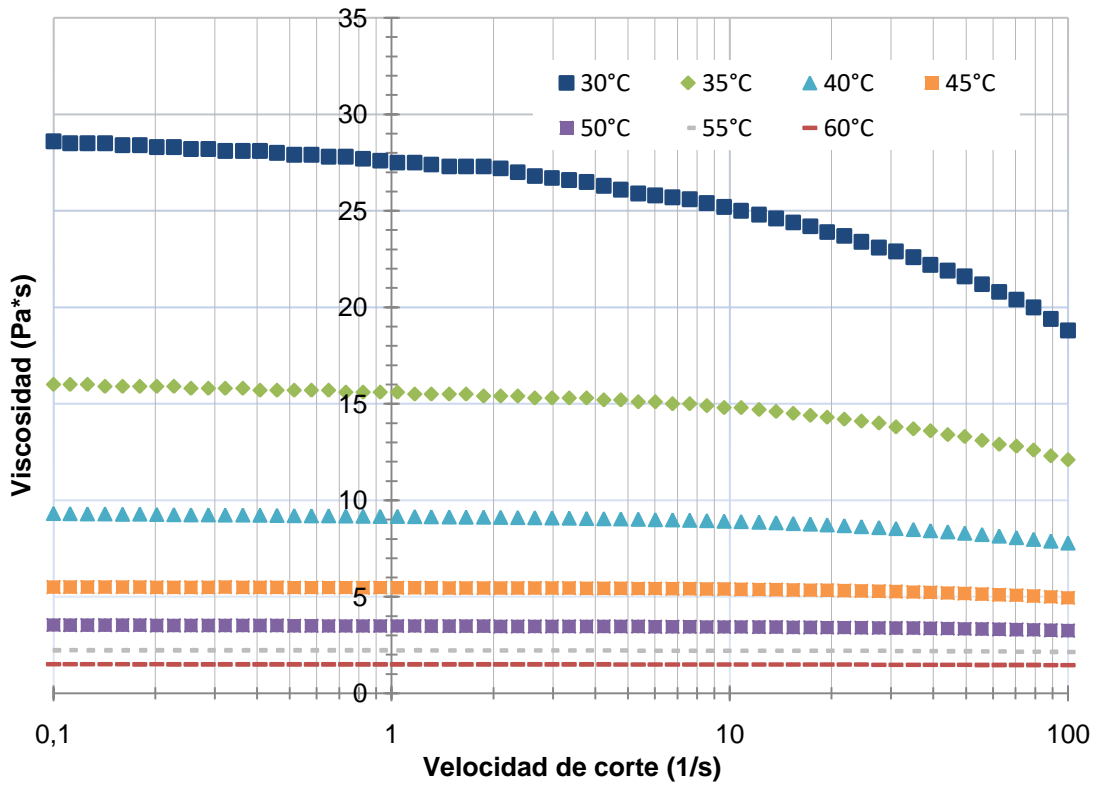
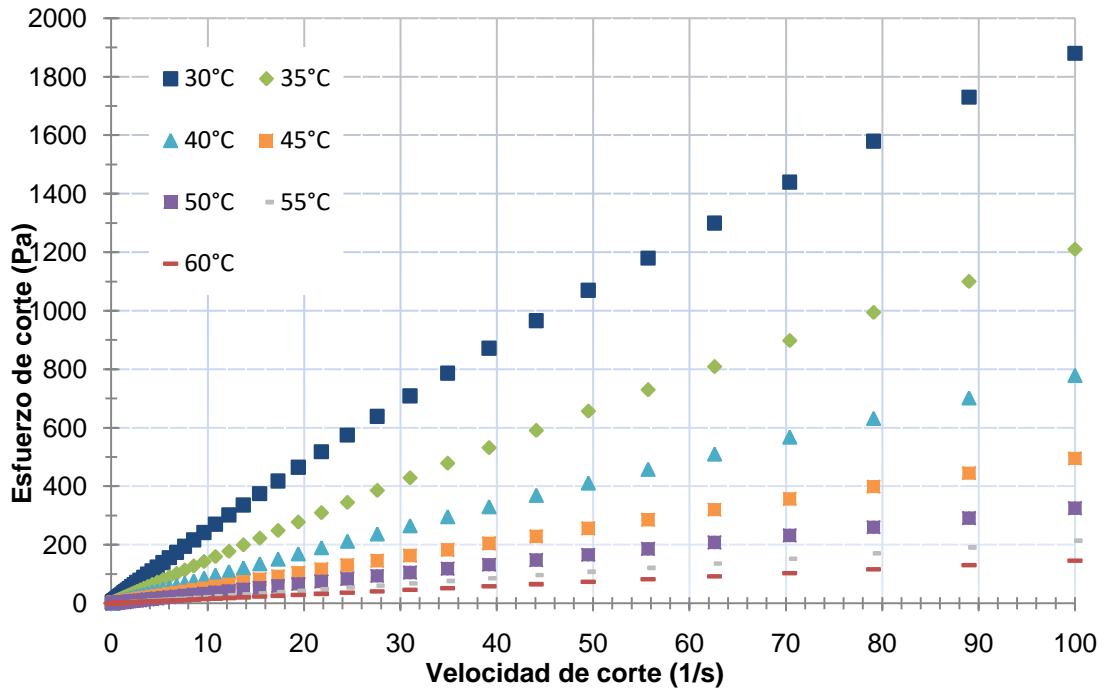
C2-AY



C3-U



C4-LM



ANEXO B Parámetros reológicos determinados para cada crudo.

C1-AG

Parámetros modelo Ley de Potencia

	30	35	40	45	50	55	60
k	28,9563	19,2603	12,8715	8,7225	6,0164	4,2918	3,143
n	0,8684	0,9008	0,9277	0,9472	0,9611	0,9689	0,9749

Parámetros modelo Bingham

	30	35	40	45	50	55	60
μ_{∞}	15,7765	12,1879	9,224	6,8369	5,0284	3,7191	2,7994
τ_0	2,3423	1,2012	0,5975	0,3013	0,1551	0,089	0,053

Parámetros modelo Herschel-Bulkley

	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
k'	51,7046	29,9523	17,5961	11,0096	7,1971	4,8601	3,4475
τ_0	-5,4173	-2,2688	-0,9083	-0,4113	-0,2027	-0,0944	-0,0495
m	0,7433	0,8053	0,8601	0,8967	0,9222	0,9420	0,9548

Parámetros modelo Robertson-Stiff

	30	35	40	45	50	55	60
A	49,7020	29,3002	17,4047	10,9448	7,1729	4,8516	3,4440
B	0,7512	0,8098	0,8623	0,8979	0,9229	0,9423	0,9550
γ_0	-0,0659	-0,0540	-0,0408	-0,0315	-0,0248	-0,0177	-0,0133

C2-AY

Parámetros modelo Ley de Potencia

	30	35	40	45	50	55	60
k	1355,6132	578,5842	325,4912	236,5277	141,0360	72,1982	37,5554
n	0,6928	0,7170	0,8082	0,8910	0,9398	0,9626	0,9995

Parámetros modelo Bingham

	30	35	40	45	50	55	60
μ_{∞}	723,3883	325,1874	221,8141	190,3448	125,1574	67,0360	37,5172
τ_0	202,6612	78,4813	28,3186	11,3655	3,6843	1,1664	0,0083

Parámetros modelo Herschel-Bulkley

	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
k'	2588,4630	1076,9885	494,5777	279,9045	157,1449	75,6964	39,4414
τ_0	-704,0864	-270,4514	-69,8381	-13,1302	-4,2380	-0,8455	-0,4204
m	0,4222	0,4508	0,6138	0,8082	0,8859	0,9388	0,9747

Parámetros modelo Robertson-Stiff

	30	35	40	45	50	55	60
A	1951	836,4381	441,7512	273,7490	155,8514	76,1145	39,4099
B	0,5055	0,5275	0,6528	0,8166	0,8891	0,9358	0,9750
γ_0	-0,0793	-0,0783	-0,0639	-0,0322	-0,0216	-0,0115	-0,0102

C3-U

Parámetros modelo Ley de Potencia

	30	35	40	45	50	55	60
k	151,8429	77,8809	53,3405	26,8136	17,3140	11,0745	7,2551
n	0,8429	0,9006	0,9606	0,9796	0,9855	0,9913	0,9955

Parámetros modelo Bingham

	30	35	40	45	50	55	60
μ_{∞}	93,0046	57,1525	47,1963	25,1700	16,5535	10,7774	7,1552
τ_0	12,4995	4,0747	1,1204	0,2930	0,1347	0,0523	0,0175

Parámetros modelo Herschel-Bulkley

	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
k'	237,0968	102,4929	60,6405	28,8610	17,9682	11,3144	7,3280
τ_0	-25,2531	-5,9717	-1,4593	-0,3838	-0,1194	-0,0429	-0,0129
m	0,7023	0,8131	0,9195	0,9560	0,9736	0,9844	0,9923

Parámetros modelo Robertson-Stiff

	30	35	40	45	50	55	60
A	223,1462	100,2207	60,3800	28,8225	17,9610	11,3129	7,3278
B	0,7187	0,8193	0,9207	0,9564	0,9737	0,9844	0,9923
γ_0	-0,0607	-0,0415	-0,0209	-0,0123	-0,0063	-0,0037	-0,0017

C4-LM

Parámetros modelo Ley de Potencia

	30	35	40	45	50	55	60
k	0,0131	0,0100	0,0086	0,0090	0,0079	0,0066	0,0048
n	0,9945	1,0193	1,0189	0,9794	0,9806	0,9941	1,0421

Parámetros modelo Bingham

	30	35	40	45	50	55	60
μ_∞	0,0128	0,0109	0,0094	0,0082	0,0072	0,0064	0,0058
τ_0	0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	-0,0001

Parámetros modelo Herschel-Bulkley

	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
k'	0,0129	0,0110	0,0094	0,0082	0,0071	0,0064	0,0058
τ_0	0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	-0,0002
m	0,9984	0,9986	0,9997	1,0003	1,0028	1,0003	0,9979

Parámetros modelo Robertson-Stiff

	30	35	40	45	50	55	60
A	0,0129	0,0110	0,0094	0,0082	0,0071	0,0064	0,0058
B	0,9983	0,9986	0,9997	1,0003	1,0028	1,0003	0,9980
γ_0	0,0027	-0,0133	-0,0125	0,0156	0,0166	0,0044	-0,0264

APÉNDICES

APENDICE A ASTM D-2007



Designation: D2007 – 11 (Reapproved 2016)

Standard Test Method for Characteristic Groups In Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method¹

This standard is issued under the fixed designation D2007; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers a procedure for classifying oil samples of initial boiling point of at least 260 °C (500 °F) into the hydrocarbon types of polar compounds, aromatics and saturates, and recovery of representative fractions of these types. This classification is used for specification purposes in rubber extender and processing oils.

Note 1—See Test Method D2226.

1.2 This test method is not directly applicable to oils of greater than 0.1 % by mass pentane insolubles. Such oils can be analyzed after removal of these materials, but precision is degraded (see Appendix X1).

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. Specific warning statements are given in 6.1, Section 7, A1.4.1, and A1.5.5.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D2226 Classification for Various Types of Petroleum Oils for Rubber Compounding Use

D5309 Specification for Cyclohexane 999

E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04.0C on Liquid Chromatography.

Current edition approved Oct. 1, 2016. Published November 2016. Originally approved in 1968. Last previous edition approved in 2011 as D2007 – 11. DOI: 10.1520/D2007-11R16.

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

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 The following terms refer to the hydrocarbon types and structural groups as measured by this test method:

3.1.2 *aromatics*—material that, on percolation, passes through a column of adsorbent clay in a *n*-pentane eluent but adsorbs on silica gel under the conditions specified.

3.1.3 *asphaltenes, or n-pentane insolubles*—insoluble matter that precipitates from a solution of oil in *n*-pentane under the specified conditions.

3.1.4 *polar aromatics*—synonym for polar compounds.

3.1.5 *polar compounds*—material retained on adsorbent clay after percolation of the sample in *n*-pentane eluent under the conditions specified.

3.1.6 *saturates*—material that, on percolation in a *n*-pentane eluent, is not adsorbed on either the clay or silica gel under the conditions specified.

4. Summary of Test Method

4.1 The sample is diluted with solvent and charged to a glass percolation column containing clay in the upper section and silica gel plus clay in the lower section. *n*-pentane is then charged to the double column until a definite quantity of effluent has been collected. The upper (clay) section is removed from the lower section and washed further with *n*-pentane. A toluene-acetone mixture 50 to 50 by volume is then charged to the clay section for desorption and a specified volume of effluent collected. The lower (gel) column may be desorbed by recirculation of toluene.

4.2 The solvents are completely removed from the recovered *n*-pentane and the toluene-acetone fractions and the residues are weighed and calculated as saturate and polar compounds contents. Aromatics may be calculated by difference, or measured following evaporation of the toluene used for desorption of the gel column.

4.3 When the sample contains more than 0.1 % by mass of *n*-pentane insolubles, this test method cannot be used directly. The insoluble matter must be removed from the sample prior to charging to the column. A method for this removal is given as an appendix.

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

Copyright © ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19380-2929, United States

Copyright ASTM International
Provided by IHS Markit under license with ASTM
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Licensee: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLIO (213860001), User: HS-GUSTAFSSON, RFAFAC
Printed for Release: 10/25/2017 10:07:46 MDT

4.4 Alternative methods are provided (1) for recovery of aromatics from the gel column, and (2) for analysis of oil with high-polar content.

5. Significance and Use

5.1 The composition of the oil included in rubber compounds has a large effect on the characteristics and uses of the compounds. The determination of the saturates, aromatics, and polar compounds is a key analysis of this composition.

5.2 The determination of the saturates, aromatics, and polar compounds and further analysis of the fractions produced is often used as a research method to aid understanding of oil effects in rubber and other uses.

6. Apparatus

6.1 *Beakers, Anticreep*, 150-mL capacity, as illustrated in Fig. 1. (Warning—Beakers should be examined for sharp edges and fire polished, if necessary.)

6.2 *Clay-Gel Column*, constructed as illustrated in Fig. 2.

6.3 *Conical Flasks*, (Erlenmeyer), 250 mL capacity.

6.4 *Solvent Receiver*, capable of collecting solvent, without splashing or loss of material during the analysis. A wide-mouth, graduated, 500 mL capacity Erlenmeyer flask is one such example that has been found suitable to use.

6.5 *Filter Funnel*, long stem, 125 mm diameter; for use with 185 mm ready folded, fine-texture, rapid filter paper.

6.6 *Separatory Funnel*, 500 mL.

6.7 *Hot Plate*, explosion proof, controlled to a surface temperature of 100 °C to 105 °C.

Note 2—Temperatures should be uniform on the top of the hot plate. Some laboratory hot plates benefit by the inclusion of an aluminum plate,

approximately 6 mm thick, included under or on top of regular plate top.

6.8 *Round Bottom Flask*, 3-necked, borosilicate, 500 mL capacity (Fig. 3).

6.9 *Condenser*, borosilicate (Fig. 3).

6.10 *Adapter Tube* with Vigreux column (Fig. 3).^{3,4}

6.11 *Flexible Joint*, TFE-fluorocarbon and borosilicate, 24/40 T_S ground glass joints on each end.^{4,5}

7. Reagents and Materials

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

7.2 *Acetone*, reagent grade, minimum purity. (Warning—Acetone is extremely flammable.)

7.3 *Calcium Chloride*, anhydrous granules.

7.4 *Clay Adsorbent*, 500 µm to 250 µm (30 mesh to 60 mesh) Attapulugus.^{4,7} Clay quality may be determined using the azobenzene equivalence test shown in Annex A1. The azobenzene activity test measures the adsorptive characteristics of the clay. Azobenzene equivalence value should be 30 to 35. Clay outside of these limits should be discarded.

7.5 *Cyclohexane*, conforming to Specification D5309. (Optional, see 8.1.9.) (Warning—Cyclohexane is extremely flammable. Harmful if inhaled.)

7.6 *Pentane*,^{4,8} reagent grade minimum purity. (Warning—*n*-Pentane is extremely flammable. Harmful if inhaled.)

7.7 *Silica Gel*, activated, conforming to the following inspections:^{4,9}

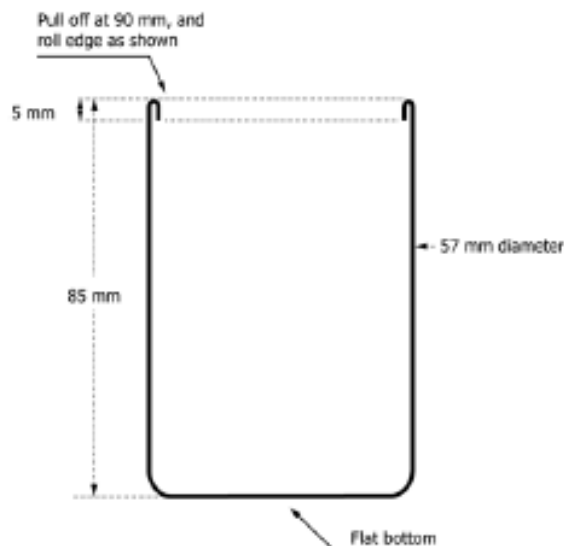


FIG. 1 Anticreep Beaker

³ The sole source of supply of the adapter tube known to the committee at this time is Owens Glass Apparatus, Inc., 128 River Road, Charndview, TX 77530. This item can be fabricated at any scientific glassblowing shop.

⁴ If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

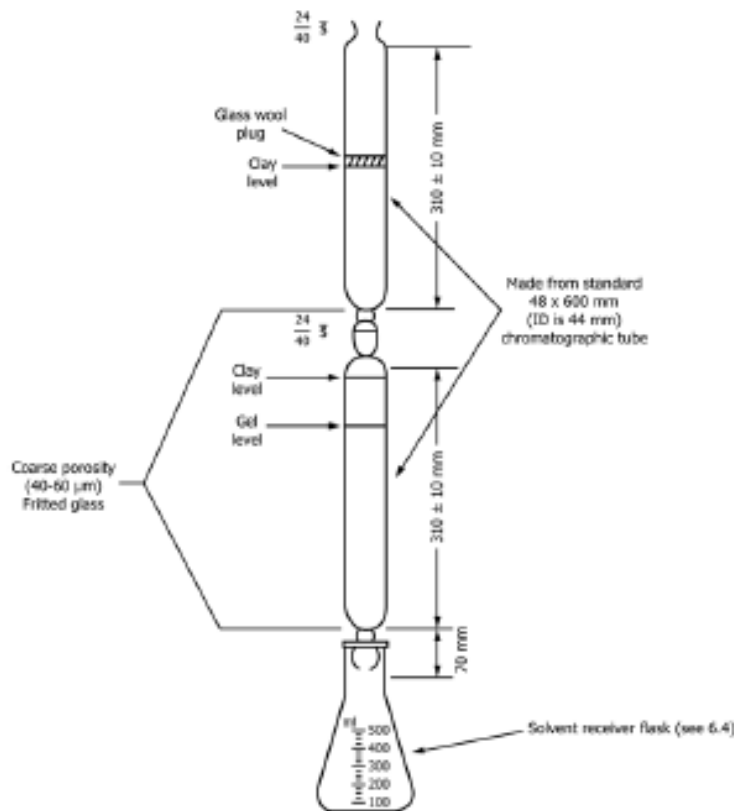
⁵ Cole Parmer No. 6675-40 has been found suitable for this purpose.

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

⁷ The sole source of supply of clay adsorbent known to the committee at this time is Forcym Products, 22010 East Martin Dr., Portier, TX 77365. Packaged in moisture resistant twinned packets of 50 and 100 g (sufficient for one determination). These packets are packed 50 sets per case. It is important that extremes of temperature be avoided on stored clay samples.

⁸ The sole source of supply of pentane known to the committee at this time is Special Products Div., Phillips Petroleum Co., Bartlesville, OK.

⁹ The sole source of supply of silica gel meeting these specifications known to the committee at this time is Forcym Products, 22010 East Martin Dr., Portier, TX 77365, packaged in 200 g moisture resistant packets. Sieve analysis should be checked on other sources of gel.



Note 1—Check to ascertain ID is 44 mm.

FIG. 2 Clay-Gel Percolating Column

Sieve analysis >30 sieve size, 5 % (mass) maximum;
 >50 sieve size, 45 % (mass) min
 >100 sieve size, 80 % (mass) min
 >200 sieve size, 94 % (mass) min

7.7.1 Gel should be activated for 4 h in an air oven at 190 °C in a shallow pan.

7.8 *Toluene*, reagent grade minimum purity. (**Warning**—Toluene is flammable. Vapor harmful.)

7.9 *Toluene-Acetone Mixture* (50 to 50 by volume), mix equal volumes of toluene and acetone.

7.10 In order to obtain results that are consistent with those obtained elsewhere, it is very important that only the reagents and materials described in this section be used.

8. Procedure

8.1 Fractionation:

8.1.1 Prepare the adsorption column (Fig. 2) by placing 100 g of clay adsorbent in the upper section of the column and 200 g of silica gel plus 50 g of clay on top of the gel in the lower section (Note 5). Place a piece of glass wool (of about 25 mm loose thickness) over the top surface of the clay in the upper column to prevent agitation of the clay while charging

the eluent solvents. Join the columns (clay over gel) after lubricating the joint with hydrocarbon-insoluble grease. It is important that the adsorbents in each column be packed to a constant level. A minimum of ten taps with a soft rubber hammer at different points up and down and 25 taps on top of each column should be employed to achieve constant level. A suitable rubber hammer may be assembled by fastening two No. 7 or 8 rubber stoppers on one end of a small rod about 200 mm long. Use fresh adsorbents for each determination.

8.1.2 If *n*-pentane insolubles were not determined, select the appropriate sample size in accordance with the following polar content ranges, if the proper range can be anticipated; otherwise, use a 10 g ± 0.5 g sample.

Polar Content Range, mass percent	Sample Size, g
0-20	10 ± 0.5
Above 20	5 ± 0.2

8.1.3 Dilute with 25 ml. of *n*-pentane solvent and mix well to ensure a uniform solution of the sample. The sample should not display precipitate or flocculate at this point. If a precipitate is present *asphaltenes* may be removed by the procedure of Appendix X1, however, the precision statement no longer applies. It is important that the polar content result obtained be

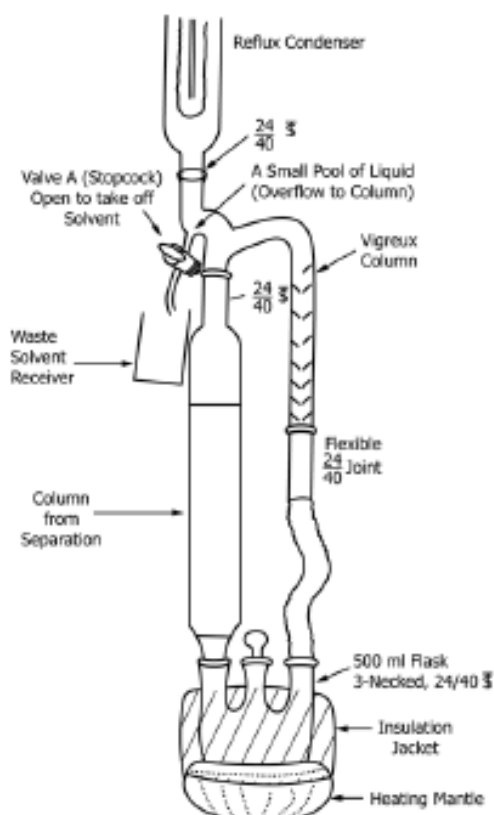


FIG. 3 Extraction Apparatus

not greater than that for the sample size as specified above, since the capacity of the clay for retaining polar constituents becomes limited at these concentrations. If results exceed this specification, repeat the test using a smaller sample. Partitioning between aromatics and polar compounds is affected by sample size. Results using different sample size may not be equivalent.

NOTE 3—For viscous oils, dilutions of the sample with 25 mL of cyclohexane is more convenient and does not affect the results. Cyclohexane used in this manner will not detect small quantities of asphaltenes, however.

8.1.4 Add 25 mL of *n*-pentane to the top of the clay portion of the assembled column and allow to percolate into the clay. As soon as nearly all of the *n*-pentane has entered the clay, charge to the column the diluted sample of 8.1.3. Wash the sample beaker (or flask) with *n*-pentane and add the washings to the column. After nearly all of this material has entered the clay, wash the walls of the column above the clay free of sample with *n*-pentane. The sample and eluent solvent can be added to the column through a 65 mm diameter, wide-stem funnel (the funnel can be left on top of the column). At no time during the run should air be allowed to enter the clay bed.

8.1.5 When nearly all of the washings have entered the clay, charge *n*-pentane to the column and maintain a head level well above the clay beds (**NOTE 4**) to wash the saturate portion of the sample from the adsorbents. Recover 280 mL ± 10 mL of the first *n*-pentane effluent from the column in a graduated, 500 mL wide-mouth conical flask.

NOTE 4—Columns may be briefly separated, if necessary, to give a solvent head 5 mm to 10 mm deep in the second (lower) column. Loss of the head will give channeling in the lower column, with inaccurate results.

NOTE 5—With long use, the frits in the absorption columns become progressively less porous. If the time for percolation doubles over that for a new column, the slow columns are to be discarded.

NOTE 6—If only saturates are to be determined, proceed to 8.3 and subsequent calculation of saturates.

8.1.6 Disconnect the two sections. Allow the lower section to drain into a receiver. Continue washing the upper clay section with *n*-pentane. Maintain a moderate liquid head level above the clay during this wash and adjust *n*-pentane additions so that the level is about 25 mm when 150 mL have been collected in the receiver. Discontinue additions at this point and allow the liquid to essentially drain from the column. The quantity in the receiver should then be about 200 mL. The *n*-pentane from this step and from the draining of the lower column should be discarded if aromatics are to be determined by difference. This *n*-pentane should be added to the aromatics solution from the gel column during solvent evaporation (8.3) if aromatics are to be recovered.

NOTE 7—This extra *n*-pentane washing of the clay section is necessary in order to ensure complete removal of aromatics from the clay.

8.1.7 After *n*-pentane effluent has essentially drained from the column, charge a 50 to 50 volume mixture of toluene-acetone. Collect the effluent in a 500 mL separatory funnel. Collect 250 mL of the toluene-acetone (plus *n*-pentane) effluent or until the effluent is practically colorless (only in exceptional cases will more than 300 mL of effluent be required).

8.1.8 Stopper the separatory funnel containing the toluene-acetone fraction and swirl it a few times to aid in settling the water. Then let it stand for about 5 min. Drain off and discard the lower (aqueous) layer. Add approximately 10 g of anhydrous calcium chloride granules to the fraction remaining in the separatory funnel and shake for about 30 s; vent frequently during the shaking period. Allow the mixture to settle for at least 10 min.

8.1.9 Filter the fraction through a rapid folded filter paper catching the filtrate in a 500 mL conical flask. Rinse the separatory funnel with approximately 25 mL of *n*-pentane, filter and collect with the mixed solvent fraction. Wash the filter paper with an additional 10 mL to 15 mL of *n*-pentane and collect with the mixed solvent fraction. **IMPORTANT**—Make all transfers of organic solvents from the separatory funnels through the top and avoid transferring any water that may have accumulated around the calcium chloride.

8.2 Desorption of Aromatics:

8.2.1 If it is desired to determine the aromatics by isolation rather than by difference, the gel column (lower column of the clay gel adsorption column of 8.1, see Fig. 2), after the 280 mL ± 10 mL of *n*-pentane have been collected, is placed in the extraction assembly of Fig. 3.

8.2.2 Toluene (200 mL ± 10 mL) is placed in the 500 mL flask and refluxed at such a rate of 10 mL/min ± 2 mL/min for 2 h.

NOTE 8—Toluene reflux can be measured by collection for a 1 min period using a graduated cylinder through valve A, Fig. 3.

8.2.3 At the end of this time, the valve (A) is opened and the toluene removed into a waste solvent receiver to a volume of approximately 50 mL in the flask. The solution remaining is then combined with the *n*-pentane from 8.1.6 for recovery of aromatics. Do not go further by distillation, as oil will be lost, giving inaccurate results.

8.3 Solvent Removal:

8.3.1 Label and weigh for tare the anti-creep beakers that are to be used for the evaporation of solvent (one each for polar compounds, saturates, and aromatics desorbed). Fill the anti-creep beakers approximately half full with the respective solutions, (saturates from 8.1.4, aromatics from 8.1.6 and 8.2.3, polars from 8.1.8), then place them on the controlled hot plate at surface temperature of 100 °C to 105 °C, refilling as this volume is reduced to one-quarter full. A gentle sweep may be used over the surface of the liquid. It should not ruffle the surface nor should this nitrogen jet be placed below the surface. The flasks which contained the fractions should be rinsed with *n*-pentane, and this *n*-pentane added to the respective anti-creep beakers. To avoid a potential safety incident, it is recommended that the anti-creep beakers be temporarily removed from the hot plate when transfers are made, such as when the *n*-pentane rinsings are added, before placing the anti-creep beakers back onto the hot plate.

8.3.2 When essentially all of the solvent is evaporated, cool and weigh the beakers and their contents.

8.3.3 Place the beakers back on the hot plate, and heat for at least 10 min.

8.3.4 Cool and weigh the beakers and their contents.

8.3.5 Repeat 8.3.3 and 8.3.4 until the weight loss between weighings is less than 10 mg.

9. Calculation

9.1 Calculate the amount of *n*-pentane insolubles, saturates, aromatics, and polar compounds in the sample as follows:

$$\text{Saturates, mass \%} = (B/A) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Aromatics, mass \%} = (C/A) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Polar compounds (Note 9), for 10 g sample} = (D/A) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Polar compounds, mass \% for 5 g sample} = [(0.88 \times D/A)] \times 100 \quad (4)$$

where:

- A = grams of original sample used,
- B = grams of residue from *n*-pentane effluent from the clay gel column (8.1.4),
- C = grams of residue from the toluene desorption of the lower column and from the last *n*-pentane rinse of the columns (8.1.6 and 8.2.3), and
- D = grams of residue from toluene-acetone effluent (8.1.8).

NOTE 9—The factor included in the calculation for the 5 g sample is established experimentally to maintain continuity of results over a wide

range of polar compounds in rubber extender oils.

9.2 If saturates, aromatics, and polars are all determined, the total mass of all the recovered fractions must equal at least 97 % of the sample charged. If this recovery is not obtained, repeat the test.

9.3 If aromatics were not desorbed, use the *n*-pentane insolubles, saturates content, and polar compounds as determined in Section 9, calculate the amount of aromatics as follows:

$$\text{Aromatics, mass \%} = 100 - (E + F) \quad (5)$$

where:

- E = mass % saturates, and
- F = mass % polar compounds.

10. Report

10.1 Report the following information:

- 10.1.1 Sample identification.
- 10.1.2 Saturate content, aromatic content, and polar content, as appropriate, in mass %.
- 10.1.3 Method of determination of aromatic content: desorption (8.2) or difference (9.3).
- 10.1.4 If aromatics were desorbed, the percent recovery (9.2).
- 10.1.5 Asphaltene content if the method of Appendix X1 was used.

11. Precision and Bias¹⁰

11.1 The precision of this test method as determined by statistical examination of interlaboratory results is as follows:

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

Saturate content, % by mass	2.1
Aromatic content, % by mass	2.3
Polar content, % by mass	
at polar contents of less than 1 %	0.24
at polar contents of 1 % to 5 %	0.81
at polar contents of greater than 5 %	1.2

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

Saturate content, % by mass	4.0
Aromatic content, % by mass	3.3
Polar content, % by mass	
at polar contents of less than 1 %	0.4
at polar contents of 1 % to 5 %	1.3
at polar contents of greater than 5 %	1.8

¹⁰ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR-D02-1193.



11.1.3 The above precision statements do not include samples that have been prepared by removal of asphaltenes (Appendix X1). The precision on such samples is poorer than the statements above.

11.2 *Bias*—The procedure for measuring saturates, aromatic, and polar contents has no bias because the values are defined only in terms of this test method.

12. Keywords

12.1 clay-gel absorption; elution chromatography; hydrocarbon type; liquid chromatography; petroleum derived oils; rubber extender oils; rubber processing oils

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. AZOBENZENE ACTIVITY TEST FOR CLAY

A1.1 Scope

A1.1.1 This test method describes a procedure for measuring the adsorption activity of percolation type clays.

A1.2 Summary of Test Method

A1.2.1 A solution of 1 % by mass azobenzene in *isooctane* is percolated through a weighed amount of clay contained in a specified column. The amount of liquid recovered as percolate at the point where the concentration of azobenzene is 0.5 % by mass (50 % by mass of the original concentration) is a measure of the adsorption activity of the clay.

A1.3 Apparatus

A1.3.1 *Azobenzene Percolation Column*, glass constructed from 12.0 mm outside diameter and 6.0 mm outside diameter standard glass tubing with a reservoir of approximately 125 mL near the top. The top of the column shall be a female spherical ground-glass joint. The bottom of the column has a stopcock with internal metering valve attached by means of a standard taper joint. The entire percolation assembly is illustrated in Fig. A1.1.

A1.3.2 *Graduated Cylinders*, 5 mL or 10 mL capacity, 0.1 mL graduation.

A1.3.3 *Gas or Air Pressure System*, regulated.

A1.3.4 *Vibrator*, electric. The type of tungsten carbide tipped vibrating pencil used for marking glass is satisfactory if a rubber stopper is slipped over the tip.

A1.3.5 *Spectrophotometer*, capable of operation at 446 nm wavelength,^{4,11} equipped with a 1 mm (or 0.5 mm) thickness cell.

A1.4 Reagents

A1.4.1 *Azobenzene Solution (1 %)*, prepared by dissolving 10 g \pm 0.001 g of c.p. azobenzene in 990 g of *isooctane*. (Warning—Azobenzene is a suspect carcinogen. *Isooctane* is flammable.)

¹¹ A Bausch and Lomb Spectronic 20 has been found suitable for this purpose.

A1.5 Procedure

A1.5.1 Insert a small piece of glass wool into the bottom of the glass column (6.0-mm outside diameter tubing) and move it up the tubing until top surface is 25 mm (1 in.) from the joint of the two glass sections (see Fig. A1.1).

Note A1.1—Insert a sufficient amount of glass wool to hold in place. Fold the glass wool to produce a smooth surface for the top of the plug.

A1.5.2 Weigh 20 g \pm 0.001 g of clay sample and pour it into the column.

A1.5.3 Pack the clay in the column to a constant level by using an electric vibrator.

Note A1.2—A satisfactorily packed column will be achieved by lightly holding the vibrator next to the column and moving it up and down over the clay height. Perform the “up and down” vibrations at 4 points approximately 90° spacings around the column.

A1.5.4 Add 100 mL to 115 mL of azobenzene solution to the column.

A1.5.5 Collect percolate in graduated 5 mL or 10 mL cylinders. Maintain the percolation rate at 1 mL/min. The rate control shall be approximately established after 3 mL have been collected and well established by the time 5 mL of eluent have been collected. Determine additional rate checks periodically throughout the test. If the rate is too fast, adjust the needle valve as necessary to maintain the specified rate. If the rate is found to be below the prescribed limit, connect the pressure line to the top of the column and apply pressure to adjust to the specified rate. (Warning—Normally only light pressure will be required; that is 5 mm to 15 mm Hg. At test termination, the number of minutes required to collect the eluent should not differ from the millilitres of eluent collected by more than two.)

A1.5.6 After 25 mL of effluent has been collected, collect at least 6 samples sequentially of 2 mL each. Measure the azobenzene concentration of these samples using the spectrometer which has been previously calibrated with known concentrations of azobenzene in *isooctane*, using a wavelength of 446 nm.

A1.5.7 Plot the effluent azobenzene concentration versus the effluent volume, and graphically determine the effluent volume at 0.5 % by mass azobenzene concentration (50 % of

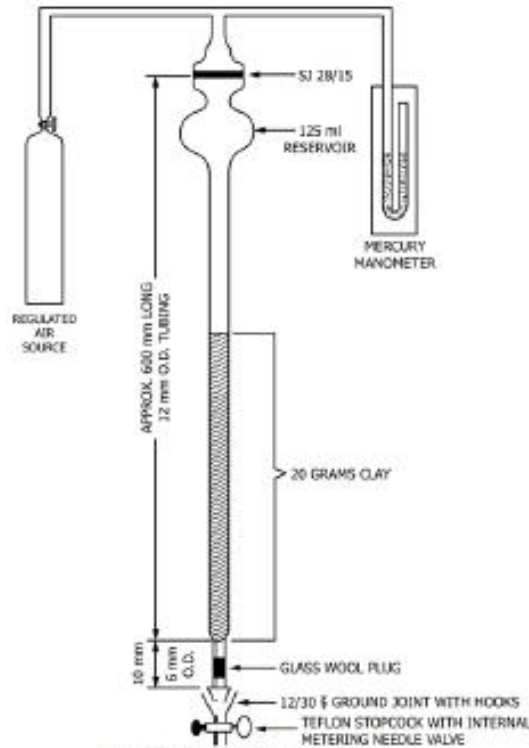


FIG. A1.1 Azobenzene Percolation Assembly

the starting solution concentration). This is the azobenzene equivalence of the clay.

A1.6 Interpretation of Results

A1.6.1 The average of duplicate determinations of azobenzene equivalence is used to determine the suitability of a clay for use in this test method. If the duplicate azobenzene equivalence values differ by more than 1 mL, make a third determination and use the average of all three.

A1.6.2 A Clay with an average azobenzene equivalence between 30 and 35 meets the activity criterion (see 7.3). Clay

with azobenzene equivalence values outside this range is not suitable for use in this test method.

A1.7 Precision and Bias

A1.7.1 No statement is made about either the precision or the bias of this procedure for determining the azobenzene equivalence of clay since the result merely states whether there is conformance to the criteria specified in this test method.

APENDICE B ASTM D-7042-04



Designation: D 7042 – 04

An American National Standard

Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)¹

This standard is issued under the fixed designation D 7042; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript symbol (ⁿ) indicates an editorial change since the last revision or approval.

1. Scope

1.1 This test method specifies a procedure for the concurrent measurement of both the dynamic viscosity, η , and the density, ρ , of liquid petroleum products and crude oils, both transparent and opaque. The kinematic viscosity, ν , can be obtained by dividing the dynamic viscosity, η , by the density, ρ , obtained at the same test temperature.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rate are proportional (Newtonian flow behavior).

1.3 While the precision has only been determined for base oils in the viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C (see 15.4), the test method can be applied to a wider range of materials, viscosity, density, and temperature. For materials not listed in Precision and Bias (Section 15), the precision and bias may not be applicable.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. No other units of measurement are included in this standard. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

1.5 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)
- D 2162 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards

D 2270 Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C

D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

D 6300 Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants

D 6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material

D 6708 Practice for Statistical Assessment and Improvement of the Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport the Same Property of a Material

2.2 ISO Standards:³

ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

2.3 Other Documents:⁴

NIST Technical Note 1297, Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *dynamic viscosity* (η), n —the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependent quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

3.1.2 *kinematic viscosity* (ν), n —the ratio of the dynamic viscosity (η) to the density (ρ) of a liquid.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004.

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

³ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

⁴ Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

3.1.2.1 *Discussion*—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density (ρ). Therefore the kinematic viscosity (ν) is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 *Density* (ρ), m —mass per unit volume.

3.1.4 *Relative density* (also called *specific gravity* (SG)), ρ —the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of a reference material (usually water) at a stated temperature.

4. Summary of Test Method

4.1 The test specimen is introduced into the measuring cells, which are at a closely controlled and known temperature. The measuring cells consist of a pair of rotating concentric cylinders and an oscillating U-tube. The dynamic viscosity is determined from the equilibrium rotational speed of the inner cylinder under the influence of the shear stress of the test specimen and an eddy current brake in conjunction with adjustment data. The density is determined by the oscillation frequency of the U-tube in conjunction with adjustment data. The kinematic viscosity is calculated by dividing the dynamic viscosity by the density.

5. Significance and Use

5.1 Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

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

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

6. Apparatus

6.1 *Stabinger Viscometer*^{5,6}

6.1.1 *Viscosity measurement*—The Stabinger viscometer uses a rotational coaxial cylinder measuring system. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low-density inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and in its longitudinal position by the magnet

and the soft iron ring. Consequently, the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A permanent magnet in the inner cylinder induces eddy currents in the surrounding copper casing. The rotational speed of the inner cylinder establishes itself as the result of the equilibrium between the driving torque of the viscous forces and the retarding eddy current torque. This rotational speed is measured by an electronic system (Hall effect sensor) by counting the frequency of the rotating magnetic field (see Fig. 1 and Fig. 2, No. 2).

6.1.2 *Density Measurement*—The digital density analyzer uses a U-shaped oscillating sample tube and a system for electronic excitation and frequency counting (see Fig. 2, No. 3).

6.1.3 *Temperature Control*—The copper block surrounds both the viscosity and the density measuring cell in a way that both cells are held at the same temperature. A thermoelectric heating and cooling system (see Fig. 2, No. 1) ensures the temperature stability of the copper block within $\pm 0.005^\circ\text{C}$ from the set temperature at the position of the viscosity cell over the whole temperature range. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of the temperature calibration shall be no more than $\pm 0.03^\circ\text{C}$ over the range from 15 to 100°C . Outside this range the calibration uncertainty shall be no more than $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

6.1.4 The thermal equilibration time depends on the heat capacity and conductivity of the liquid and on the difference between injection temperature and test temperature. Adequate temperature equilibration of the test specimen is automatically determined when successive viscosity values are constant within $\pm 0.07\%$ over 1 min and successive density values are constant within $\pm 0.00003\text{ g/mL}$ over 1 min.

6.2 *Syringes*, commercially available, at least 5 mL in volume, with a Luer tip. All construction materials for syringes shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the test specimen into the measuring cells either by pressure or by suction, provided that sufficient care and control is used to avoid any bubble formation in the test specimen. All construction materials for adapters shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

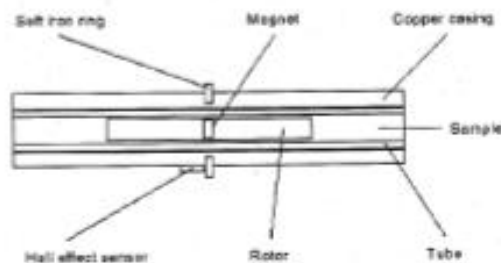


FIG. 1 Viscosity Cell

⁵ The Stabinger viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

⁶ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

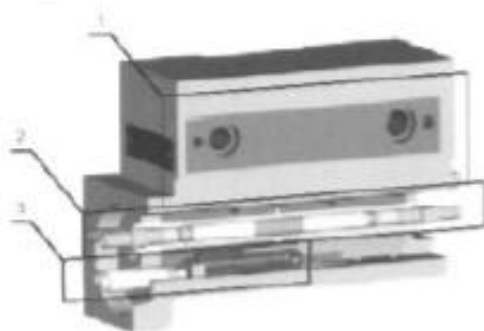


FIG. 2 Cell Block

6.4 *Screen*, with an aperture of 75 μm , to remove particles from the sample.

6.5 *Magnet*, strong enough to remove iron filings from the sample. Magnetic stirring rods are suitable.

7. Reagents and Materials

7.1 *Sample Solvent*, completely miscible with the sample.

7.1.1 For most samples, a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. If the solvent dries up without residues in an applicable time frame, the use of a separate drying solvent is not required.

7.1.2 For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltic material.

7.2 *Drying Solvent*, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.1).

7.2.1 Highly concentrated ethanol (96 % or higher) is suitable.

7.3 *Dry Air or Nitrogen*, for blowing the measuring cells.

7.3.1 If the measuring cell temperature is below or near the dew point temperature of the ambient air, the use of an appropriate desiccator is required.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

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

8.2 *Particles*—For samples that are likely to contain particles (for example, used oils or crude oils) pass the sample through a 75- μm screen to remove the particles. For the removal of iron filings the use of a magnet is appropriate. Waxy samples must be heated to dissolve the wax crystals prior to filtration and a preheated filter shall be used.

8.3 *Test Specimen*—A portion or volume of sample obtained from the laboratory sample and delivered to the measuring cells. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample, if required, to homogenize. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of

volatile material; mixing in closed, pressurized containers, or at sub-ambient temperatures is recommended.

8.3.2 Draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. Alternatively, if the proper attachments and connecting tubes are used, the test specimen can be delivered directly to the measuring cells from the mixing container. For waxy or other samples with a high pour point, before drawing the test specimen, heat the laboratory sample to the desired test temperature, which has to be high enough to dissolve the wax crystals.

9. Calibration and Verification

9.1 Use only a calibrated apparatus as described in 6.1. The calibration shall be checked periodically using certified reference standards as described in 9.2 and 9.3. The recommended interval for viscosity and density calibration is once a month, for temperature control once a year. For the calibration procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

9.2 *Certified Viscosity and Density Reference Standards*—These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. Certified viscosity and density reference standards shall be certified by a laboratory, which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D 2162. Density standards shall have a certified uncertainty of the density values of 0.0001 g/mL. The uncertainty of the reference standards shall be stated for each certified value ($k = 2$; 95 % confidence level). See ISO 5725 or NIST 1297.

9.3 *Thermometer*—For calibration and adjustment of the temperature control, a digital thermometer with a probe diameter of 6.25 mm and a maximal length of 80 mm shall be used. For smaller probes the use of an adapter is suitable. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of this thermometer must be no more than $\pm 0.01^\circ\text{C}$ and has to be certified by a laboratory which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. A suitable thermometer is available from the manufacturer of the apparatus.

9.4 *Acceptable Tolerance*—If the determined values of a calibration check measurement do not agree within the acceptable tolerance band of the certified values, as calculated from Annex A1, re-check each step in the procedure, including the special cleaning procedure from 12.2, to locate the source of error.

Note 1—Values exceeding the acceptable tolerance are generally attributable to deposits in the measuring cells that are not removed by the routine flushing procedure.

10. Adjustment

10.1 An adjustment has to be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the Acceptable Tolerance Band as stated in 9.4 and the error cannot be located elsewhere. For the adjustment procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

10.2 For an adjustment, use only certified viscosity and density reference standards that fulfill the requirements as

stated in 9.2. The reference standards have to be within the viscosity, density, and temperature range specified by the manufacturer of the apparatus.

10.3 After an adjustment procedure a calibration check measurement shall be performed.

11. Procedure

11.1 Standard procedure (rinsing and drying)

11.1.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.1.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.1.3 Load a minimum of 3 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to fill the entire syringe. Pour at least 2 mL of the test specimen into the measuring cells. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.1.4 Inject a further 1 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.1.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.1.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.1.5.1 For products not listed in the precision section, it is the responsibility of the user of this standard to establish a repeat precision by a series of tests.

11.1.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1 and repeat step 11.1.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95% confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.1.6 Remove the test specimen immediately, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1.

11.2 *Alternative Procedure (sample displacement)*—For a series of samples that are mutually soluble (for example, various diesel fuels). It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this procedure to each class of samples.

11.2.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.2.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.2.3 Load a minimum of 5 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to use a 10 mL or larger syringe and to fill the entire syringe. Pour slowly at least 3 mL of the test specimen into the measuring cells. A slow flow ensures that the new test specimen displaces the old one rather than merging with it. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.2.4 Inject slowly a further 2 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.2.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.2.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.2.5.1 For products not listed in the precision section it is the responsibility of the user of this standard to establish a reasonable repeat precision by a series of tests.

11.2.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination repeat step 11.2.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95% confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.2.6 For the next sample of this series repeat the steps 11.2.3-11.2.5.

11.2.7 After the last sample of a series perform a cleaning procedure as described in 12.1.

12. Cleaning of the Measuring Cells

12.1 Fill the density cell with at least 3 mL of the sample solvent (see 7.1). Check if the density cell is filled completely by examining the displayed density value. Start the motor for at least 10 s. For poorly soluble samples, extend this time and repeat the procedure. Then rinse the measuring cells with the drying solvent (see 7.2) and pass through a stream of dry air or nitrogen until the last trace of solvent is removed. Make sure that the measuring cells are clean and dry by checking if the air density value is lower than 0.0020 g/mL. If the value exceeds this limit repeat the procedure or parts of it.

12.2 *Special Cleaning Procedure*—If necessary, clean the viscosity measuring cell by manually wiping and brushing the measuring rotors using a suitable sample solvent. If necessary clean the density oscillator using suitable cleaning agents. This procedure must be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the acceptable tolerance as stated in 9.4. Follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

13. Calculation of Results

13.1 The recorded values are the final results, expressed either as dynamic viscosity in mPa·s or as kinematic viscosity in mm²/s and as density in g/mL or kg/m³.

13.2 *Viscosity Index*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C the Viscosity Index (VI) can be calculated according to Test Method D 2270 from the kinematic viscosity results at the above temperatures.

13.3 *Density extrapolation*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C density values at other temperatures can be calculated by linear extrapolation from the density results at the above temperatures. The limit for this extrapolation temperature is given by the point where changes of state (for example, cloud point or gassing) of the involved sample occur. It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this calculation to each class of samples.

TABLE 1 Repeatability (95 %)

Note—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00101 X (0.10 %)	0.000516 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00094 X (0.09 %)	0.0003473 (X+5)
Density of base oils	0.00048 g/mL	0.00030 g/mL	0.00053 g/mL

TABLE 2 Reproducibility (95 %)

Note—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00540 X (0.54 %)	0.002963 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00584 X (0.58 %)	0.002889 (X+5)
Density of base oils	0.00177 g/mL	0.00147 g/mL	0.00131 g/mL

14. Report

Report the following information:

- 14.1 The type and identification of the product tested.
- 14.2 The reference to this test method.
- 14.3 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.
- 14.4 The test results for the dynamic or kinematic viscosity, or both, to four significant figures, optionally also for the density to three decimal places in g/mL or integer in kg/m³ (example: 0.877 g/mL or 877 kg/m³), together with the test temperature to the second decimal place.
- 14.5 Date and time of the test.
- 14.6 Name and address of the test laboratory.

15. Precision and Bias

15.1 Comparison of Results

15.1.1 *Repeatability (r)*—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 1).

15.1.2 *Reproducibility (R)*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 2).

15.2 *Bias*—No information can be presented on the bias of the procedure in this test method, because no material having an accepted reference value has been tested.

15.3 *Relative Bias*—No bias to Test Methods D 445 and D 4052 was found to exist (see Appendix XI and Appendix XII).

15.4 *Interlaboratory Study*—These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results obtained by twelve laboratories from ten mineral oils (base oils without additive package) in the dynamic viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C. Density results at 15°C were calculated by linear extrapolation from the results obtained at 40 and 100°C. The number of replicates was two, obtained in the shortest possible time interval, typically ten minutes, using the standard procedure described in 11.1.

15.4.1 The interlaboratory study was performed according to Practices D 6300 and D 6708. For the determination of the bias the samples were also tested by kinematic viscometers according to Test Method D 445 and by digital density meters according to ASTM D 4052 in the same laboratories.

15.4.2 Precision data were first published in 2003.⁷

16. Keywords

16.1 density; dynamic viscosity; kinematic viscosity; Stabinger viscometer; viscosity; viscosity index

⁷ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR.D02-1555.

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE^a (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

A1.1 Determine the standard deviation for site uncertainty, σ_{site} , from a laboratory quality control program.

A1.1.1 If the standard deviation for site uncertainty, σ_{site} , is not known, use the value 0.30 % for viscosity and 0.0005 g/mL for density.

A1.2 Determine the combined extended uncertainty, CEU, of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. If the density uncertainty is not known use the value 0.0005 g/mL for the CEU.

A1.3 Calculate the standard error of the accepted reference value, SE_{ARV} , by dividing the CEU by the coverage factor, k , listed on the supplier's label or included documentation.

A1.3.1 If the coverage factor, k , is not known, use the value 2.

A1.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{\sigma_{ARV}^2 + SE_{ARV}^2} \quad (A1.1)$$

A1.4.1 Worked out example for viscosity tolerance band:

$$\sigma_{ARV} = 0.30 \% \quad (A1.2)$$

$$CEU_{ARV} = 0.35 \%$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.30^2 + 0.175^2} = \pm 1.44 \sqrt{0.09 + 0.03} = \pm 0.50 \%$$

A1.4.2 Worked out example for density tolerance band:

$$\sigma_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} TZ &= \pm 1.44 \sqrt{0.0005^2 + 0.00025^2} \\ &= \pm 1.44 \cdot 0.00056 \\ &= \pm 0.0008 \text{ g/mL} \end{aligned}$$

^a These calculations are based on Test Method D 6613.
^b See Test Method D 6299.

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. KINEMATIC VISCOSITY BIAS AT 100°C COMPARED TO TEST METHOD D 445

X1.1 The bias calculation according to Test Method D 6708 applied to the results of the interlaboratory study on base oils (see 15.4) suggested a bias correction of ($Y = 0.998 X$) at 100°C. This corresponds to a deviation of 0.2 % of the measured value. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of

both test methods over the whole viscosity range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X1.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X1.2 The kinematic viscosity bias at 40°C was found to be 1.000 X, corresponding to 0.0 %.

TABLE X1.1 Kinematic Viscosity Precision versus Bias (Base Oils at 100°C)

NOTE—X is the average of results being compared.

	Test Method D 445	Test Method D 445 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0065 X (0.85 %)	0.008918 X (0.89 %)	0.002889 (X+5)
Repeatability, r (95 %)	0.0011 X (0.11 %)	0.002298 X (0.23 %)	0.000547 (X+5)
Bias against Test Method D 445			0.998 X (0.2 %)
Reference standard of uncertainty		0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study	

X2. DENSITY BIAS AT 40°C COMPARED TO TEST METHOD D 4052

X2.1 The bias calculation according to Practice D 6708 applied to the results of the interlaboratory study (see 15.4) suggested a bias correction of ($Y = 1.0053 X - 0.0046$ g/mL) at 40°C. This corresponds to a maximum deviation of 0.0003 g/mL over the density range tested in this interlaboratory study. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of this test method

over the whole density range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X2.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X2.2 The density bias at 15°C was found to be 0.0000 g/mL.

TABLE X2.1 Density Precision versus Bias (Base Oils at 40°C)

NOTE—X is the average of results being compared.

	Test Method D 4052	Test Method D 4052 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0005 g/mL	0.00044 g/mL	0.0015 g/mL
Repeatability, r (95 %)	0.0001 g/mL	0.00010 g/mL	0.0003 g/mL
Bias against Test Method D 4052			0.0053 X - 0.0046 g/mL
Reference standard of uncertainty		Typically 0.0005 g/mL	

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

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

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2958, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

APENDICE C Análisis composicional por cromatografía de gases.

Análisis composicional de la muestra de crudo extra-pesado C3-U.

Compon ente	% Masa	% Mol
C ₃	0.00	0.00
iC ₄	0.00	0.00
C ₄	0.00	0.00
iC ₅	0.00	0.00
C ₅	0.00	0.00
C ₆	1.57	7.14
C ₇	0.16	0.63
C ₈	2.24	7.66
C ₉	0.25	0.75
C ₁₀	0.69	1.98
C ₁₁	1.14	2.99
C ₁₂	1.42	3.39
C ₁₃	1.44	3.16
C ₁₄	1.54	3.12
C ₁₅	1.65	3.08
C ₁₆	1.53	2.65
C ₁₇	1.42	2.30

C ₁₈	1.31	2.01
C ₁₉	1.28	1.87
C ₂₀	1.00	1.40
C ₂₁	0.82	1.08
C ₂₂	0.64	0.80
C ₂₃	0.47	0.56
C ₂₄	0.35	0.40
C ₂₅	0.25	0.28
C ₂₆	0.23	0.25
C ₂₇	0.23	0.23
C ₂₈	0.23	0.22
C ₂₉	0.22	0.21
C ₃₀₊	77.96	51.80

Análisis composicional de la muestra de crudo pesado C1-AG.

Compon ente	% Masa	% Mol
C ₃	0.01	0.06
iC ₄	0.02	0.11
C ₄	0.06	0.36
iC ₅	0.002	0.01
C ₅	0.33	1.70
C ₆	0.91	4.02
C ₇	1.38	5.19
C ₈	4.29	14.22
C ₉	0.89	2.58
C ₁₀	1.26	3.49
C ₁₁	1.04	2.62
C ₁₂	0.93	2.13
C ₁₃	0.92	1.94
C ₁₄	0.81	1.59
C ₁₅	0.79	1.42
C ₁₆	0.66	1.11
C ₁₇	0.56	0.88
C ₁₈	0.52	0.76

C ₁₉	0.52	0.73
C ₂₀	0.45	0.61
C ₂₁	0.40	0.51
C ₂₂	0.33	0.41
C ₂₃	0.28	0.32
C ₂₄	0.21	0.24
C ₂₅	0.16	0.18
C ₂₆	0.14	0.15
C ₂₇	0.16	0.15
C ₂₈	0.16	0.16
C ₂₉	0.17	0.15
C ₃₀₊	81.63	52.20

Composicional de la muestra de crudo ligero C4-LM.

Compon ente	%Ma sa	%Mol
C ₃	0.00	0.00
iC ₄	0.00	0.00
C ₄	0.00	0.00
iC ₅	0.00	0.00
C ₅	0.00	0.00
C ₆	0.04	0.17
C ₇	0.00	0.00
C ₈	0.12	0.39
C ₉	0.22	0.60
C ₁₀	1.23	3.20
C ₁₁	2.35	5.59
C ₁₂	3.14	6.82
C ₁₃	3.81	7.60
C ₁₄	3.43	6.30
C ₁₅	3.59	6.09
C ₁₆	2.97	4.68
C ₁₇	2.53	3.73

C ₁₈	2.45	3.41
C ₁₉	2.33	3.09
C ₂₀	2.03	2.58
C ₂₁	1.64	1.96
C ₂₂	1.39	1.59
C ₂₃	1.17	1.28
C ₂₄	0.98	1.03
C ₂₅	0.89	0.90
C ₂₆	0.51	0.50
C ₂₇	0.59	0.55
C ₂₈	0.42	0.37
C ₂₉	0.32	0.28
C ₃₀₊	61.86	37.26

Composicional de la muestra de crudo extra pesado C2-AY.

Compon ente	%Ma sa	%Mol
C ₃	0.00	0.00
iC ₄	0.00	0.00
C ₄	0.000 2	0.001
iC ₅	0.000 2	0.002
C ₅	0.25	2.00
C ₆	0.08	0.52
C ₇	0.03	0.15
C ₈	0.01	0.05
C ₉	0.01	0.04
C ₁₀	0.02	0.10
C ₁₁	0.03	0.12
C ₁₂	0.02	0.05
C ₁₃	0.07	0.22
C ₁₄	0.06	0.17
C ₁₅	0.07	0.19
C ₁₆	0.06	0.16

C ₁₇	0.06	0.14
C ₁₈	0.05	0.12
C ₁₉	0.05	0.11
C ₂₀	0.04	0.09
C ₂₁	0.04	0.07
C ₂₂	0.04	0.07
C ₂₃	0.03	0.05
C ₂₄	0.03	0.05
C ₂₅	0.02	0.04
C ₂₆	0.02	0.03
C ₂₇	0.02	0.02
C ₂₈	0.02	0.02
C ₂₉	0.01	0.02
C ₃₀₊	98.86	95.39
