

Comportamiento reológico de las emulsiones empleando productos de la pirolisis

Rheological Behavior of the Emulsions using Pyrolysis Products

MSc. Héctor Luis Rodríguez Tarrag^I hectorrt@fiq.uo.edu.cu, Ing. Hugo Javier
Angulo Palma^{II}, DrC. José Falcón Hernández^I

^IFacultad de ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba;

^{II}Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), Moa, Holguín, Cuba

Resumen

El presente trabajo, contiene los resultados obtenidos sobre la reología de las emulsiones conformadas empleando el agente emulsionante EM-10 (preparado con productos de la pirólisis de paja o bagazo de caña) con los crudos de petróleos cubanos PE y HE. Se analizaron las formulaciones de las emulsiones, así como el comportamiento reológico que presentaron al prepararlas, y luego de pasar 24 h en reposo. En la investigación se corroboró que los crudos PE y HE siguen un comportamiento reológico newtoniano con una viscosidad de 28,733 y 33,104 Pa.s respectivamente, mientras que todas las emulsiones obtenidas se mostraron con un comportamiento reológico seudoplástico, con valores de viscosidades inferiores a 1 Pa.s, aún después de ser reconstituída tras 24 h de reposo, obteniéndose los mejores resultados en las dos relaciones que presentaron un 60 % de los crudos de los petróleos utilizados. El trabajo confirmó que la emulsión preparada con el agente emulsionante EM-10, presenta las condiciones de estabilidad para su transporte por tuberías, teniendo este emulgente una efectividad bien alta cuando se utiliza con crudos de viscosidad entre 28 y 33 Pa.s.

Palabras clave: emulsiones, emulgentes, viscosidad.

Abstract

This paper contains the results of the rheology of water emulsions of Cuban crude petroleum PE and HE, employing emulsifier agent EM-10 prepared with pyrolysis products of sugar cane straw or bagasse. In the same emulsion formulations were analyzed and determined the rheological behavior to prepare, and then spend 24 hours standby. The investigation confirmed that the crude PE and HE remain a newtonian rheology with a viscosity of 33,104 Pa.s and 28,733 respectively, while all the emulsions were obtained with a pseudoplastic rheological behaviour, Lower values of viscosities at 1 Pa.s, even after being reconstituted after 24 h of rest, with best results obtained in the two relationships that had 60% of the crude petroleum sed. The work confirmed that the emulsion prepared with emulsifier ying agent EM-10 presents the stability conditions for transport by pipeline, this emulsifier having a well highly effective when crude petroleum of viscosity between 28 and 33 Pa.s is used.

Keywords: emulsion, emulsifier, rheology, viscosity.

Introducción

El petróleo es uno de los recursos naturales más utilizados por el hombre, por la capacidad que tiene de transformarse en energía, así como resultar soporte de la industria petroquímica. Existen en el mundo muchas formas de caracterizar a los crudos del petróleo, una de las formas más difundidas es de

acuerdo a su fluidez. La fluidez de un crudo, generalmente, se representa por la densidad o gravedad específica en °API (American Petroleum Institute), siendo más fluido a medida que aumenta su valor. De acuerdo a este parámetro los crudos se pueden clasificar en extrapesados (0,0-9,9 °API), pesados (10,0-21,9 °API) y ligeros (≥ 22 °API). [1]

En Cuba existen algunas reservas de este tipo de recurso, fundamentalmente en la zona costera de Mayabeque, Habana y Matanzas. Los crudos cubanos se caracterizan por poseer una alta viscosidad y elevado porcentaje de azufre y asfaltenos, rasgos que dificultan su transportación por los sistemas de tubería. Para poder transportar este tipo de crudo es necesario realizar grandes gastos de energía, por lo que se hace imprescindible utilizar métodos que reduzcan la viscosidad de los hidrocarburos pesados. Entre los métodos que permiten disminuir la viscosidad de estos recursos líquidos se encuentran: la utilización del flujo de doble núcleo (Core Flow), mezclado con fracciones más ligeras de petróleo, calentamiento hasta temperaturas adecuadas[2] o la utilización de emulsiones directas.[3] Sobre el estudio de este último método se centra la atención de este trabajo, pues existe muy poca información disponible sobre la formación de emulsiones directas con el emulgente EM-10 (emulgente conformado con productos de la pirolisis de materiales lignocelulósicos).

Los surfactantes o tensoactivos son sustancias conformadas por una molécula que se puede dividir en dos partes, una parte polar (hidrofílica) y una parte apolar (lipofílica). Estas debido a su doble afinidad no se encuentran cómodas en solventes orgánicos o polares, solamente se encuentran cómodas en la frontera entre las dos fases de las sustancias inmiscibles donde el grupo polar se encuentre unido a un solvente polar y el grupo apolar se encuentra unido a un solvente orgánico.[4]

Estas sustancias anfílicas se pueden clasificar en dos grandes grupos: tensoactivos iónicos y no iónicos, donde dentro del primer grupo, en dependencia de la carga que presenta la actividad de superficie se clasifican en: aniónicos, catiónicos y anfóteros.[5]

Las emulsiones son sistemas dispersos, termodinámicamente inestables de dos líquidos inmiscibles (uno de naturaleza apolar y el otro de naturaleza polar), en la que uno de ellos forma gotas de pequeño tamaño en el seno del otro en el orden de los micrones (denominándose fase dispersa), y el otro

constituye la fase continua en la que su estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulgente. [6-12] En base a la naturaleza de sus fases continuas y dispersas estas pueden ser agrupadas de tres maneras: las que presentan en su fase dispersa al O y en la fase continua al W se denominan emulsiones directas (O/W), las que tienen en su fase dispersa al W y en su fase continua al O son conocidas como emulsión inversa (W/O) y un tercer grupo denominado múltiple mucho más complejo que surge cuando en las gotas de aceite de una emulsión O/W contiene en su interior gotitas de agua (W/O/W) o en el interior de las gotas de agua en una emulsión W/O aparecen gotitas de aceite (O/W/O).[13]

Los fluidos, de acuerdo al comportamiento que presenta al ser sometidos a diferentes esfuerzos cortantes, pueden ser clasificados en fluidos newtonianos y fluidos no newtonianos. Un fluido puede considerarse newtoniano, cuando existe una relación lineal entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad. Los fluidos que se comportan de esta manera, cumplen la ley de Newton de la viscosidad, que plantea:

$$\tau_{yx} = -\mu * \frac{\partial V_x}{\partial y} \dots\dots\dots(1)$$

Los fluidos no newtonianos son aquellos que no cumplen con la ley de Newton de la viscosidad, y que por lo tanto la relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad no es una línea recta que parte del origen. Son numerosos los modelos que se han propuesto para caracterizar estos tipos de fluidos, el más importante en nuestro caso es el de Ostwald-de Waele (pseudoplástico), modelo que describe el comportamiento de las emulsiones acuosas del petróleo [3, 6, 14-17] y que se caracteriza por una disminución de la viscosidad a medida que el gradiente de velocidad aumenta. En tales casos es imprescindible especificar las condiciones de gradiente de velocidad cuando se indica un valor de la viscosidad. La expresión que describe este tipo de fluidos es:

$$\tau_{yx} = m * \left[\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)^{(n-1)} \right] * \left[\frac{\partial V_x}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (2)$$

donde n es menor que 1.[18]

En esta investigación se pretende:

1. Determinar la viscosidad de los crudos utilizados.
2. Determinar la mejor relación Petróleo/(Agua+Emulgente) en la formulación de emulsiones directas a partir del crudo cubano PE con el emulgente EM-10.
3. Analizar el comportamiento reológico y de estabilidad de las emulsiones reconstituidas.
4. Analizar la efectividad del emulgente EM-10 comparando los resultados obtenidos con el crudo PE, con los resultados obtenidos con otros crudos cubanos.

Materiales y métodos

Equipos y utensilios utilizados: Los equipos y utensilios fundamentales que se utilizaron en esta investigación fueron:

1. Viscosímetro HAAKE VT550.
2. Agitador Mechanick Prufgerate Medinger: propela de diámetro 4,5 cm, motor de hasta 3400 rpm.
3. Microscopio ocular y objetivo. NOVELS.
4. Balanza analítica.
5. Probetas: 10, 50, 100 mL.
6. Cronómetro.

Técnica experimental: Todas las emulsiones fueron preparadas en el laboratorio, observándose de forma rigurosa su estabilidad durante los días posteriores a su preparación. En las preparaciones de las emulsiones se fijó un rango de un 60-70 % de crudos del petróleo (suministrados por el CEINPET), de un 4-6 % de emulgente y el resto del 100 % en peso será completado con el agua. El proceso de emulsificación se realizó utilizando un agitador mecánico del tipo hélice, marca Mechanick Prufgerate Medinger con velocidad regulable, comenzando siempre por el menor valor (200 rpm), manteniéndolo fijo hasta que se le adicionara a la mezcla de agua y emulgente la cantidad de petróleo crudo previamente pesado en una balanza analítica marca Sartorius. Una vez adicionado estos tres componentes se incrementó el número de revoluciones del agitador hasta la velocidad deseada (1 400 rpm), de acuerdo a las características de las bombas que se piensan utilizar para el transporte de los crudos, en un período de tiempo de

15 min, para lograr una mayor dispersión de las gotas del petróleo en el agua. A las emulsiones obtenidas se le determinó la viscosidad en las diferentes posiciones de velocidad de (1-10) del viscosímetro rotacional HAAKE VT550, tomando los valores en orden ascendente.

Resultados y discusión

Determinación de la viscosidad de los crudos utilizados. En la figura 1, que se presentan a continuación, se muestran las relaciones de esfuerzo cortante contra el gradiente de velocidad para los dos crudos utilizados. En ella se puede apreciar como estos fluidos tienen un comportamiento reológico newtoniano, pues en ambos casos, las curvas que describen su comportamiento son líneas rectas que parten del origen con coeficientes de regresión superiores al 99 %.

Al ser fluidos newtonianos resulta muy fácil determinar los valores de viscosidad para uno y otro crudo, ya que esta propiedad corresponde a los valores de las pendientes de cada una de las rectas, siendo 28, 733 Pa.s para el crudo PE y 33, 104 Pa.s para el crudo HE.

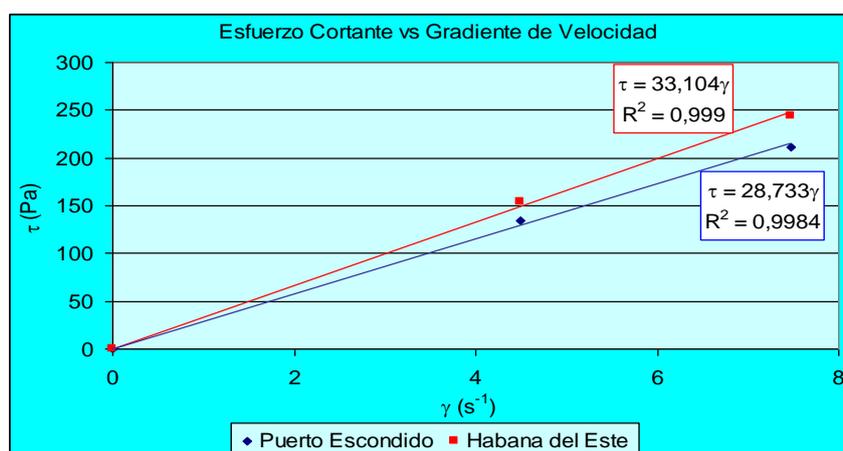


Figura 1. Relación de τ vs γ para los crudos cubanos PE y HE

Determinación de la mejor relación. Las emulsiones formuladas con el emulgente EM-10, a diferencia de los crudos sin emulsionar, presentaron un comportamiento reológico pseudoplástico (ver figura 2); hecho que se corrobora por el comportamiento que presentaron las curvas de cada una de las relaciones analizadas, donde el valor de la pendiente fue disminuyendo a medida que aumentaba el gradiente de velocidad y cada una de las curvas

fueron descritas por modelos matemáticos exponenciales con coeficientes de regresión superiores al 97 % y valores de n inferiores a la unidad (ver tabla 1).

Tabla 1
Modelos reológicos para cada curva de la figura 2

Corridas	Modelos Reológicos	R ² (%)
0,60-0,34-0,06	$\tau = 0.8594 * \gamma^{0.502}$	98.26
0,60-0,36-0,04	$\tau = 0.561 * \gamma^{0.5014}$	97.56
0,65-0,30-0,05	$\tau = 0.8136 * \gamma^{0.6216}$	98.67
0,70-0,24-0,06	$\tau = 1.0638 * \gamma^{0.6231}$	97.67
0,70-0,26-0,04	$\tau = 1.0285 * \gamma^{0.6397}$	99.49

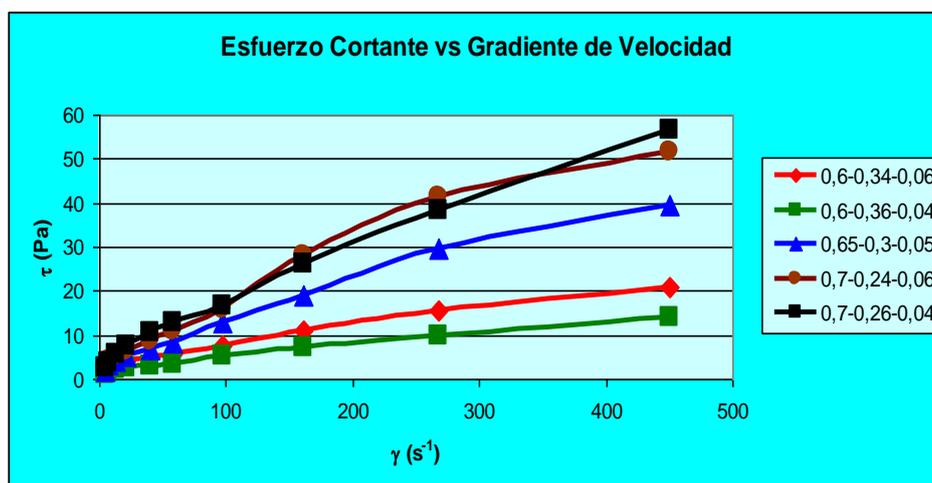


Figura 2. Relación de τ vs γ para cada una de las relaciones analizadas

En las figuras 3 y 4, se puede apreciar como la viscosidad de las emulsiones formuladas con el emulgente EM-10 se han reducido en más de un 97 % en comparación con la viscosidad que presentaban los crudos, hecho que evidencia que todas las emulsiones formuladas eran directas (O/W). En estas se observa, como los mayores cambios en la viscosidad ocurren en el intervalo de 4.5 a 97.02 s⁻¹, mientras que a valores superiores de 97.02 s⁻¹ permanece la viscosidad prácticamente constante (razón por la cual se ha realizado la ampliación de la figura 3).

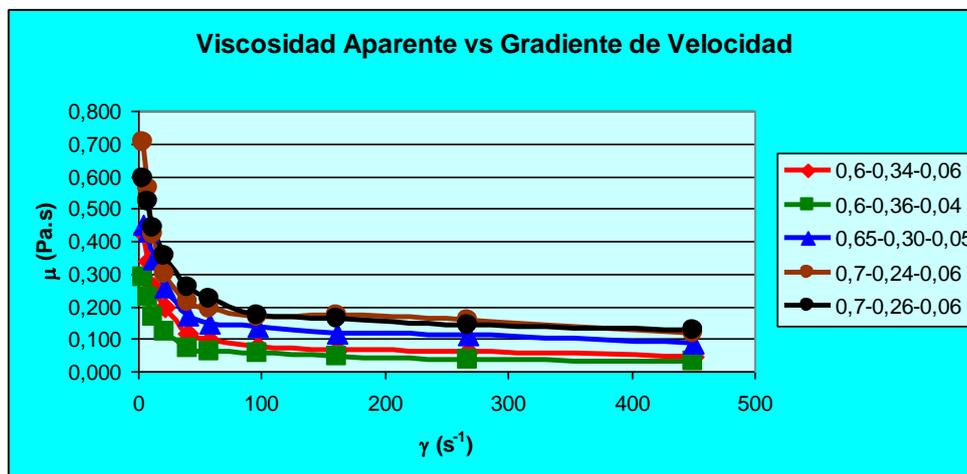


Figura 3. Relación de μ vs γ para cada una de las relaciones analizadas

En estas figuras se puede apreciar como los menores valores de viscosidad corresponden a las relaciones de menor contenido de petróleo (0,60-0,34-0,06 y 0,60-0,36-0,04), reafirmando los resultados obtenidos por algunos autores en la facultad de Ingeniería Química. [14, 19]

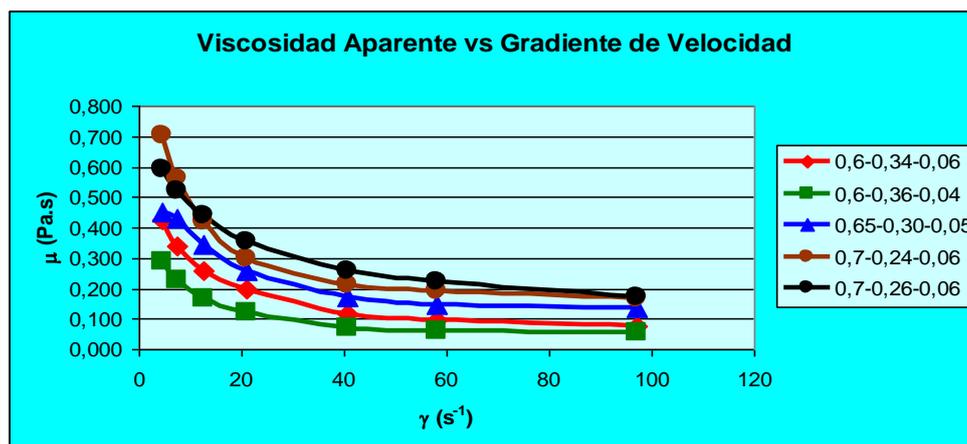


Figura 4. Ampliación de la figura 3

Análisis del comportamiento reológico y de la estabilidad de las emulsiones reconstituidas

Luego de formular las emulsiones, se dejaron reposar manteniéndoles un riguroso seguimiento para determinar la estabilidad que poseían estos sistemas formados. Al cabo de 10 min el agua comenzó a separarse del sistema observándose así el primer indicio de inestabilidad en las emulsiones

formadas. Una vez que cada una de las emulsiones reposaron durante 24 horas, fueron nuevamente reconstituidas (bajo las mismas condiciones de su formulación) y se le realizó un análisis similar al del acápite anterior (ver las figuras 5 y 6).

En estas figuras se puede apreciar como las emulsiones siguieron manteniéndose con un comportamiento seudoplástico y valores de viscosidad inferiores a la unidad, lográndose una disminución de esta propiedad en más de un 96 %. Las relaciones 0,6-0,34-0,06 y 0,6-0,36-0,04 se mantuvieron con los menores valores de viscosidad, obteniéndose resultados muy similares a los obtenidos durante su formulación.

Los resultados anteriores tienen especial importancia para el caso cuando es necesario almacenar el producto para luego continuar su transportación.

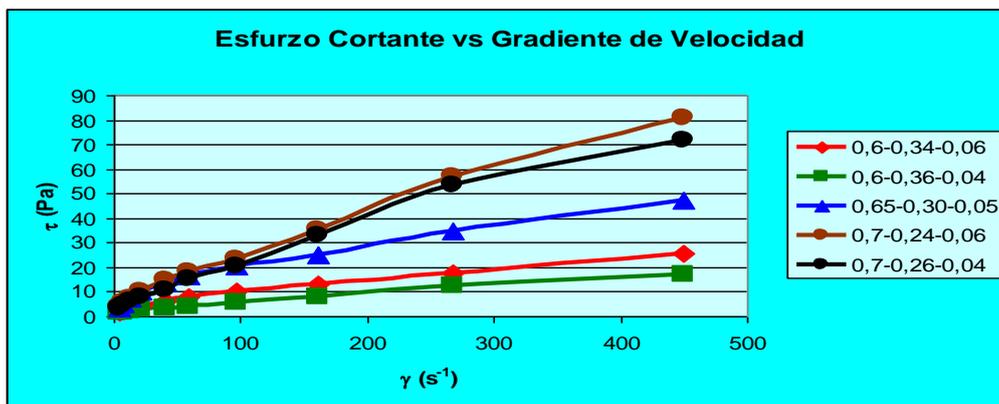


Figura 5. Relación de τ vs γ para cada una de las relaciones analizadas reconstituidas luego de 24 h de reposo

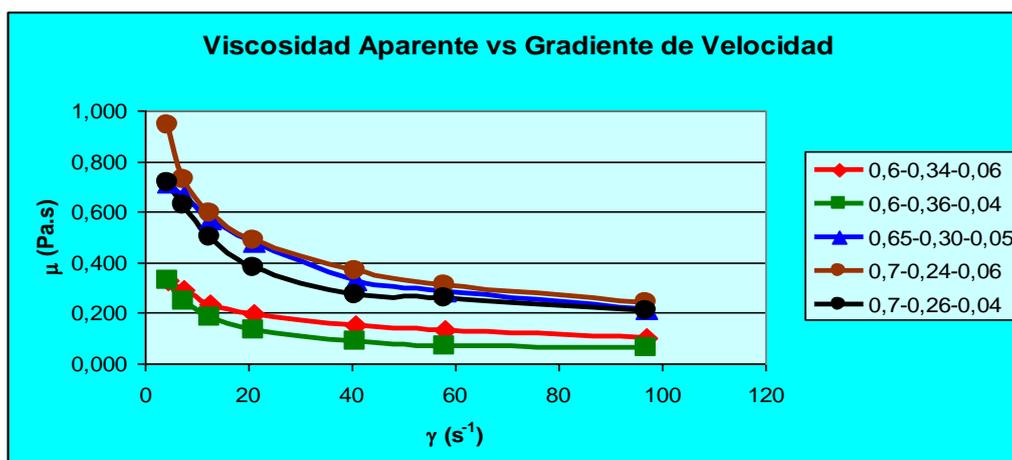


Figura 6. Relación de μ vs γ para cada una de las relaciones analizadas reconstituidas luego de 24 h de reposo en la zona de cambio

Efectividad del emulgente EM-10. Para comprobar la efectividad del emulgente EM-10 se formularon emulsiones a partir de varios crudos cubanos con diferentes valores de viscosidad (crudo de la Refinería de Santiago de Cuba (13,627 Pa.s), el crudo CM-650 (3,036 Pa.s), el crudo de Puerto Escondido (28,733 Pa.s) y el crudo de Habana del Este (33,104 Pa.s)). Estas emulsiones formuladas se realizaron exclusivamente para las relaciones que brindaron los valores más bajos de viscosidad (0,6-0,34-0,06 y 0,6-0,36-0,04) utilizando el crudo de Puerto Escondido.

En la figura 7 se muestran los resultados obtenidos a partir de graficar los valores de la viscosidad en función del gradiente de velocidad. En ella se puede apreciar como el emulgente EM-10 es muy efectivo para reducir la viscosidades de los crudos cubanos, De los crudos analizados, la mayor reducción, con cerca de un 70 %, se logró con el crudo CM-650. También puede observarse, al comparar los resultados obtenidos con uno y otro crudo, como con el uso del emulgente EM-10 los valores de reducción de la viscosidad disminuyen a medida que disminuye la viscosidad de los crudos; lográndose los valores de reducción más altos cuando se usan los crudos de mayor viscosidad.

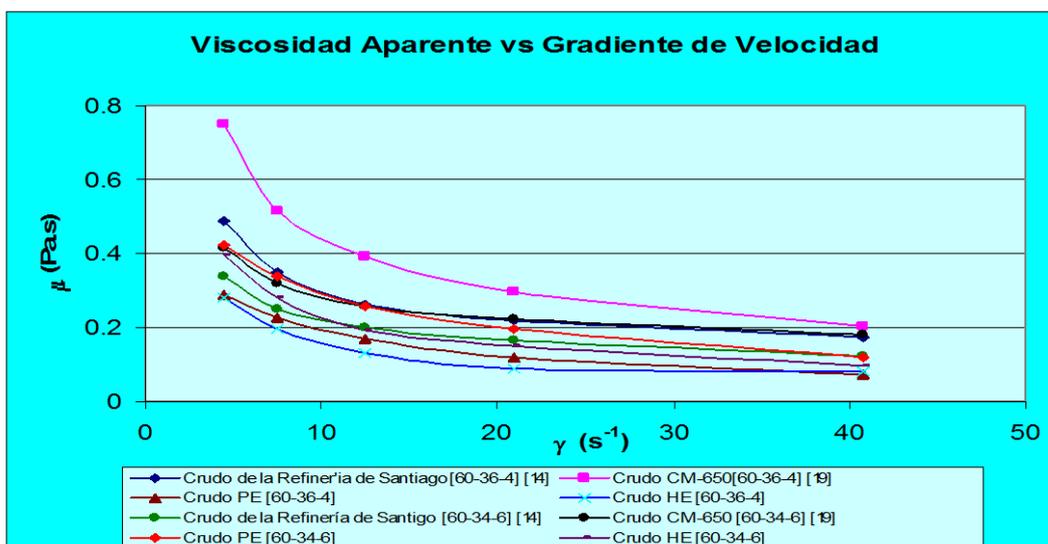


Figura 7. Viscosidad aparente contra gradiente de velocidad para las relaciones con 60 % de aceite en el rango de 4,5 a 40,76 s^{-1} utilizando varios crudos cubanos

Conclusiones

- 1. Los crudos PE y HE presentaron un comportamiento reológico newtoniano con una viscosidad de 28.733 y 33.104 Pa.s respectivamente.**
- 2. Todas las emulsiones obtenidas fueron directas (O/W) con un comportamiento reológico seudoplástico y viscosidades inferiores a 1 Pa.s, alcanzándose sus menores valores en las relaciones 0.6-0.34-0.06 y 0.6-0.36-0.04.**
- 3. Todas las emulsiones reconstituidas mantuvieron un comportamiento reológico seudoplástico con valores de viscosidad inferiores a 1 Pa.s.**
- 4. Todas las emulsiones formuladas lograron disminuir la viscosidad de los crudos PE y HE en más de un 96 %, manteniendo una estabilidad de 10 minutos aproximadamente.**
- 5. La reducción de la viscosidad obtenida en las emulsiones acuosas de los crudos se incrementa proporcionalmente al incremento de la viscosidad del crudo empleado**

Nomenclatura

M: Muestras

PE: Crudo Puerto Escondido

HE: Crudo Habana del Este

O: Oil (Referido al petróleo)

W: Water (Referido al agua)

E: Emulgente EM-10

R: Índice de Regresión (adimensional)

rpm: Revoluciones por minutos

Letras griegas

γ : Gradiente de velocidad o cizallamiento(s^{-1})

τ : Esfuerzo cortante (Pa)

μ : Viscosidad dinámica (Pa.s)

Bibliografía

1. BARBERII, E. E. *El pozo ilustrado*. Cuarta edición. PDVSA, 1998
2. WAUQUIER, J. P. "El refinado del petróleo". En, *Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquema de fabricación*. J.-P.W.I.F.d. Instituto Francés del Petróleo, 2002.
3. LAURENCIO ALFONSO, H.; DELGADO DRUBEY, Y. "Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua. Ingeniare". *Revista chilena de ingeniería*, 2008, vol. 16, núm. 1, p. 244-249.
4. SALAGER, J. L. "El mundo de los surfactantes". Ponencia presentada el 25 de febrero de 1992 en el marco de la Cátedra Hans Neumann de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes. Venezuela
5. SALAGER, J.; FERNÁNDEZ, Á. "Surfactantes. I Generalidades. II Materias Primas". *Cuadernos Firp S301-PP*. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2004.
6. GARCÍA, A. A. D.; HERNÁNDEZ, J. A. F. "Estudio reológico de emulsiones del petróleo crudo cubano en agua". *Revista Tecnología Química*, 2010, vol. 24, núm. 2, págs. 5-14.
7. NIETO, A. F.; HERNÁNDEZ, J. F. "Estudio de la posibilidad de sustitución de pinturas asfálticas convencionales por emulsiones de crudo cubano como emulgente P (Primera parte)". *Revista Tecnología Química*, Vol. 22, N°1, 2010
8. NIETO, A. F.; HERNÁNDEZ, J. A. F.; ARGÜELLES, A. T. "Estudio de la posibilidad de sustitución de pinturas asfálticas convencionales por emulsiones de crudo cubano con emulgente P (segunda parte)". *Revista Tecnología Química*, 2010, vol. 24, núm. 1, págs. 5-19
9. SJOBLUM, J. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. USA, CRC Press Print, 2001, ISBN: 978-0-8247-0454-4
10. CARRAZANA, R. E. *Influencia de la composición de emulsiones de mezcla de petróleos en sus propiedades reológicas*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente: Santiago de Cuba. 2009
11. ACOSTA, Y. A. *Efecto del tratamiento magnético en petróleo crudo Mesa 30 y en emulsiones de mezcla de petróleos*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente: Santiago de Cuba. 2009
12. MARFISI, S.; SALAGER, J. L. *Deshidratación de Crudo. Principios y Tecnología*. Universidad de los Andes, Caracas, Venezuela, 2004.
13. HERNÁNDEZ, J. F.; MORLÁ, J. C. "Fuel emulsions using biomass pyrolysis products as an emulsifier agent". *Energy & fuels*, 2003, vol 17, núm. 2, p. 302-307.
14. SALAZAR, Y. P. *Efecto de la relación petróleo/(agua+emulgente) en el comportamiento reológico y en la estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano con emulgente P*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente: Santiago de Cuba, 2010.
15. MONTERREY, E. S. *Estudio reológico y de estabilidad de la emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano (PE) con emulgente EM-10, para su manejo y transporte*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente: Santiago de Cuba, 2012.

16. GOMES, E. A. V. C. *Obtención y análisis de la estabilidad de las emulsiones directa del petróleo crudo cubano con agentes emulsionantes seleccionados para facilitar su transportación*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente: Santiago de Cuba, 2009.
17. TARRAGÓ, H. R., *et al.* "Efecto de la relación petróleo agua emulgente en el comportamiento reológico y en la estabilidad de las emulsiones acuosas directas del petróleo crudo cubano utilizando el emulgente P". *Revista Tecnología Química*, 2011, vol. 30, núm. 3, p. 67-77.
18. BIRD, R. B., *et al.* *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Editorial Reverté. España. 1982
19. RODRÍGUEZ, A. H. *Efecto de la relación O/ (W+E) en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo CM-650 con emulgente P*. Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico, Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química., Universidad de Oriente: Santiago de Cuba, 2011.