

# Estabilidad de emulsiones acuosas de petróleo crudo pesado con agente emulsionante de productos de pirólisis

## *Stability of Aqueous Emulsion of Heavy Crude oil With Agent of Pyrolysis Products Emulsifying*

MSc. Héctor Luis Rodríguez-Tarragó<sup>1</sup>, [hectorrt@fiq.uo.edu.cu](mailto:hectorrt@fiq.uo.edu.cu), Dr. José Falcón-Hernández<sup>1</sup>, Dr. Carlos Hernández-Pedreira<sup>1</sup>, MSc. Melek Campos-Sofía<sup>1</sup>, [melek@cnea.uo.edu.cu](mailto:melek@cnea.uo.edu.cu)

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba, <sup>11</sup>Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA), Santiago de Cuba, Cuba

*La formación de emulsiones estables del petróleo crudo resulta una necesidad para su transporte por tuberías, pero una alta estabilidad crea dificultades posteriores en las operaciones de separación del agua. El agente emulsionante EM – 10, preparado con productos de la pirólisis de paja o bagazo de caña, ha mostrado la posibilidad de formar emulsiones directas (O/W) con el petróleo crudo, convenientes para el transporte. El presente trabajo, contiene los resultados de los estudios realizados sobre la reología de las emulsiones conformadas empleando este agente emulsionante. En particular, se analiza la formación de la emulsión, la estabilidad de la misma en reposo (basada en la separación del agua), la posibilidad de su reconversión bajo agitación y características de la estabilidad de la emulsión reformulada. Diferentes factores influyentes en la preparación de la emulsión, tales como composición de las fases y la agitación mecánica son evaluados considerando el comportamiento del modelo de flujo y la viscosidad de la emulsión preparada. El trabajo confirma que la emulsión preparada con el agente emulsionante EM – 10, presenta las condiciones de estabilidad para su transporte por tuberías, y puede ser separada (por sedimentación) más del 60 % del agua durante su almacenamiento o recomponer la misma en condiciones similares, para continuar su transportación. Lo anterior tiene importancia para el transporte por tuberías de petróleo crudo o fracciones pesadas del petróleo y su posterior utilización: separándole el agua o su combustión (en forma de emulsión).*

**Palabras clave:** emulsiones acuosas, petróleo crudo pesado, agente emulsionante, productos de pirólisis.

*The formation of stable emulsions of crude oil proves to be a need for its pipage, but a high stability creates later difficulties in the operations of separation of water. The emulsions using the emulsifying agent EM – 10, preparation with products of the straw pyrolysis or waste pulp of cane, they have shown the possibility of forming direct emulsions (O/ W) with crude oil, convenient for transportation. The present work, contains the results of the studies accomplished on the rheology of the shaped emulsions using this emulsifying agent. In particular, the formation of the emulsion, the stability of the same are analyzed at rest ( on the basis of the separation of water ), the possibility of your reconversion under agitation and characteristics of the stability of the emulsion reformulated. Different influential factors in the preparation of the emulsion, such like composition of the phases and the mechanical agitation are evaluated considering the behavior of the model of flow and the viscosity of the prepared emulsion, are told. The work confirms that the emulsion prepared with the emulsifying agent EM – 10, presents the stability conditions for pipeline transport, can be separated (by sedimentation) more than 60 % of the water during storage or restore the same in similar conditions, to continue their transportation. This has importance for the pipeline transportation of crude oil or heavy oil fractions and their subsequent use: separating him or bursting water (in emulsion).*

**Key word:** aqueous emulsions, heavy crude oil, emulsifier agent, pyrolysis products.introducción

## Introducción

En la actualidad uno de los mayores problemas que presenta la industria petrolera

en nuestro país, es la transportación del crudo nacional y de sus derivados pesados, producto de la alta densidad y viscosidad que presentan /1, 2/.

---

Las emulsiones acuosas directas (O/W) del petróleo crudo han sido utilizadas para su transporte por tuberías, resultando el agente emulsionante más empleado el nonil-fenol-etoxilato, que le confiere alta estabilidad a la misma /3, 4/

La formación de emulsiones estables del petróleo crudo resulta una necesidad para su transporte por tuberías, pero una alta estabilidad crea dificultades posteriores en las operaciones de separación del agua. Las emulsiones empleando el agente emulsionante EM – 10, preparado con productos de la pirólisis de paja o bagazo de caña, han mostrado la posibilidad de formar emulsiones directas (O/W) con el petróleo crudo, convenientes para el transporte /5/

Aunque existen algunos trabajos sobre la formulación de emulsiones directas (O/W), es poca la información disponible sobre la formación de este tipo de emulsiones y menos si estas son obtenidas con un emulgente de producción nacional. Además debe tenerse en cuenta que los productos a transportar presentan características reológicas tan complejas que no resulta fácil elaborar métodos de selección o diseño para el transporte de crudo mediante esta vía.

En el presente trabajo se muestra un estudio sobre el efecto de la relación petróleo/ (agua+emulgente) en el comportamiento reológico y en la estabilidad de las emulsiones del crudo mejorado (CM-650).

## **Materiales y métodos**

El trabajo experimental se ha desarrollado en el laboratorio de Emulsiones del Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado.

En los ensayos de laboratorio se ha utilizado un crudo mejorado con aditivos de la firma Viscosin

(CM-650), con una viscosidad a 30 °C de 3,036 Pa.s).

El agente emulsionante (EM-10), aplicado en la preparación de emulsiones acuosas del petróleo crudo resulta un producto obtenido de la mezcla de las fracciones de pirólisis de materiales lignocelulósicos (alquitrán y ácido piroleñoso).

La técnica experimental incluye la preparación de emulsiones a escala de laboratorio utilizando un Agitador Mechanick Profugerate Medinger; propela de diámetro 4,5 cm, motor de hasta 2000 rpm y balanza analítica. En la determinación de la viscosidad de las emulsiones se utilizó un viscosímetro rotacional modelo HAAKE VT550.

Las emulsiones se prepararon en el laboratorio y se dio seguimiento a su comportamiento en cuanto a su estabilidad durante los días posteriores /5, 6/.

En la preparación de las emulsiones y de acuerdo al estudio bibliográfico realizado, se fijó un rango de un 60–70 % de petróleo, entre un 4–6 % de emulgente y el resto para completar el 100 % en peso, lo constituirá el agua. La velocidad de agitación utilizada fue de 1400 rpm /2/.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó con ayuda de los programas STATGRAPHICS plus 5.1 en español y el STATISTICA 7.0.

A las emulsiones obtenidas se le determinó la viscosidad en las diferentes posiciones de velocidad de (1-10) del viscosímetro rotacional HAAKE VT550, figura 1, tomando los valores en orden ascendente. A una muestra de ella se le realizó la observación microscópica para determinar el tipo de emulsión obtenida y se tuvo en cuenta si el petróleo se dispersa en agua (emulsión directa), o si el agua se dispersa en petróleo (emulsión inversa).



Fig. 1 Viscosímetro Rotacional HAAKE VT550.

### Método para determinar la viscosidad con el viscosímetro HAKEE VT550

Este equipo tiene funciones principales como el cálculo de la viscosidad dinámica de una sustancia (líquida y de baja viscosidad) con el esfuerzo y la velocidad aplicados para provocar el giro de un rotor o sensor de determinada forma geométrica sumergido en el seno de la sustancia cuya viscosidad se quiere medir. A continuación se puede observar una vista ampliada del *display* y la función de cada una de las teclas y campos luminosos del mismo.



Selecciona lo mostrado en el *display* del panel, lo seleccionado se observa en los indicadores con letras luminosas. Apretando sucesivamente esta tecla va cambiando lo indicado en el *display*.



Corrige el punto de cero de valor de esfuerzo cortante.



Permiten variar los diferentes parámetros (el sistema del sensor, el programa de velocidad y el número del procedimiento).



Varias funciones de las cuales:

"P", modo manual (P0)

"S = 4", n° del sensor MV2

"d", el programa de velocidad (1-10)

Para la selección de los valores anteriores utilizar las flechas.



Permite encender y apagar el motor del viscosímetro.

El sensor utilizado es el MV2 que corresponde al número 4 y cuenta con un procedimiento interno que contempla los factores de corrección necesarios para determinar los valores de esfuerzo cortante y de velocidad de deformación, a partir de los cuales se determinarán los valores de viscosidad.

En el montaje del viscosímetro hay que atornillar el rotor seleccionado al eje del mismo. Hay que tener especial cuidado con la limpieza del sensor ya que de tocarle con las manos, se dejaría en él suciedad, sudor, que alterarían el resultado obtenido, debido a que no se mediría el esfuerzo para girar el sensor en el seno de la sustancia, sino que la suciedad haría de capa intermedia entre el sensor y la sustancia.

La muestra que se introduce en el interior de la copa, también ha de estar perfectamente limpia, tiene que ser representativa de lo que se quiere analizar, y tener un tamaño suficiente para cubrir totalmente el sensor, y no ser excesiva que se derrame con el giro del rotor, preferentemente debe llegar a la segunda raya interna del vaso del viscosímetro.

Finalmente hay que programar el modo de funcionamiento deseado para el viscosímetro que en la presente investigación se corresponde con el modo de operación manual y el procedimiento para medir la viscosidad es el siguiente:

- Seleccionar con el teclado el número del sensor (Prog., hasta que aparece una "S" y con las flechas se selecciona el 4, que corresponde al sensor MV2).

- Seleccionar el modo manual (Prog., hasta que aparezca una "P" y con las flechas se cambian los parámetros hasta el valor "0")
- Seleccionar el programa de velocidades, la columna (Prog., hasta que aparece una "d").
- Seleccionar la velocidad del programa de velocidades, la fila dentro de la columna (con una flecha, y aparece en el display cada valor de velocidad).
- Poner en funcionamiento el motor con la tecla "Start/Stop", los valores se han de tomar manualmente del display. Apretando la tecla "D" se selecciona el valor de lo que se quiere medir, observándose en los indicadores; si parpadea el indicador Ej. "Pa", es que la medida está fuera de rango. El viscosímetro se detiene con la tecla "Start/Stop".

Para garantizar una correcta lectura de los valores de viscosidad fue necesario comprobar la calibración del equipo, para ello se utilizó un aceite de refrigeración A-100 de viscosidad conocida y los resultados obtenidos fueron satisfactorios, no es necesaria la variación de las constantes brindadas por el fabricante para el sensor 4, MV2./1, 2/

## Desarrollo

En la figura 2 se observa que el crudo mejorado CM-650 tiene un comportamiento reológico newtoniano y a 30 °C la viscosidad es de 3,036 2 Pa.s. El coeficiente de regresión obtenido es  $R^2=0,9993$ , lo que indica la calidad del ajuste obtenido.

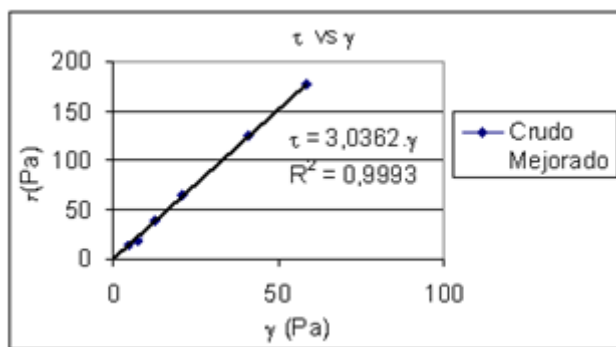


Fig. 2 Gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para el crudo mejorado.

Para analizar el efecto de la relación Petróleo/ (agua+emulgente) se realizó un diseño de experimento de mezcla en el que se obtuvieron cada una de las relaciones a tener en cuenta durante el trabajo de laboratorio. Se consideró que la concentración del petróleo (CM-650) varió

entre un 60 a 70 %, la concentración de agua entre un 24 a 36 % y el emulgente de 4 a 6 %.

Se realizaron 15 corridas experimentales, que corresponden a cinco relaciones de petróleo/ (agua+emulgente). Para cada relación se realizaron 2 réplicas.

Tabla 1  
Resultados del diseño de experimento con base 150 g de mezcla

Réplicas	Oil A(g)	Water B(g)	Emulgente C(g)
3	105,000	36,000	9,000
3	90,000	51,000	9,000
3	90,000	54,000	6,000
3	97,500	45,000	7,500
3	105,000	39,000	6,000

Tal y como se observa en la tabla 1, a cada relación le corresponden 3 ensayos, por lo que con ayuda del programa STATGRAPHICS plus 5, se comprobó que los resultados para cada corrida siguen una distribución normal y que no hay diferencias estadísticas significativas entre los resultados de las tres réplicas para una misma corrida.

En la figura 3 se muestra el gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para cada una de las relaciones promediadas, en la misma se

puede observar que las curvas siguen todas un comportamiento reológico pseudoplástico, los mayores cambios de esfuerzo cortante producidos en la emulsión se observan para gradientes de velocidad bajos (entre 4,5 y 150 s<sup>-1</sup>), además de que para los mismos gradientes de velocidad la relación 90/ (54+6) es la que menor esfuerzo cortante requiere. El resultado anterior coincide con el obtenido por algunos autores /1, 2/, aunque debe tenerse en cuenta que las características del crudo cambiaron por tratarse de un crudo mejorado (CM-650).

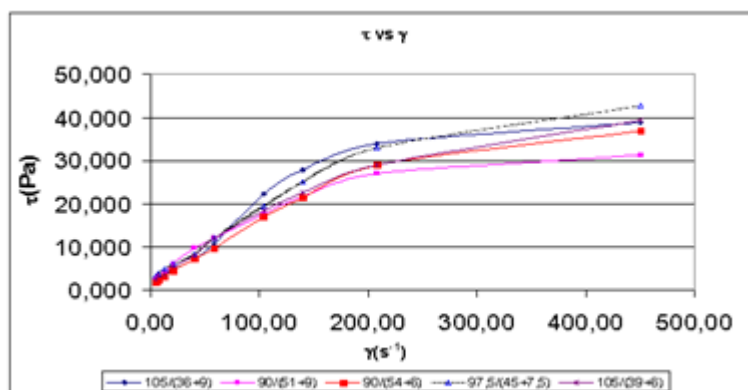


Fig. 3 Gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para cada una de las relaciones petróleo/(agua+emulgente).

En la tabla 2 se muestran los modelos reológicos para cada una de las curvas anteriores, así como el coeficiente de regresión que en el caso de la

relación 105/(36+9) es de 97,41 % y para el resto de las curvas es superior a este valor, esta muestra que el ajuste de los datos es adecuada.

Tabla 2  
Modelos reológicos y coeficientes de regresión para cada una de las curvas del gráfico anterior

Muestras	% Emulgente	Modelo reológico	R <sup>2</sup> (%)
1	105/(36+9)	$\tau = 0,722 5, \gamma^{0,6786}$	97,41
2	105/(39+6)	$\tau = 0,889 9, \gamma^{0,6223}$	98,56
3	90/(51+9)	$\tau = 1,078 4, \gamma^{0,5557}$	99,63
4	90/(54+6)	$\tau = 0,594 9, \gamma^{0,6922}$	99,12
5	97,5/(45+7,5)	$\tau = 1,152 7, \gamma^{0,5834}$	97,44

A partir los valores de esfuerzo cortante que se muestran en la figura 3 para cada una de las relaciones petróleo/(agua+emulgente) se determinaron, por la relación ( $\mu = \tau/\gamma$ ), los valores de viscosidad aparente.

Al graficar estos valores de viscosidad aparente vs. gradiente de velocidad (figura 4), se puede observar que en todos los casos la viscosidad es muy inferior a la viscosidad del crudo ( $\mu = 3,036 2P.as$ ), lo que indica que las emulsiones obtenidas son emulsiones directas. Esto se pudo comprobar

además mediante la observación microscópica, donde se pudo observar el agua como fase externa y el petróleo como fase interna. El gráfico muestra, observar además que los mayores cambios de viscosidad se producen a bajos gradientes de velocidad, pues a partir de  $20,88 s^{-1}$  los valores de viscosidad son muy similares e independientes de la relación utilizada, pues en la medida en que aumenta el gradiente de velocidad aumenta el predominio de las fuerzas mecánicas sobre la estructura de la emulsión.

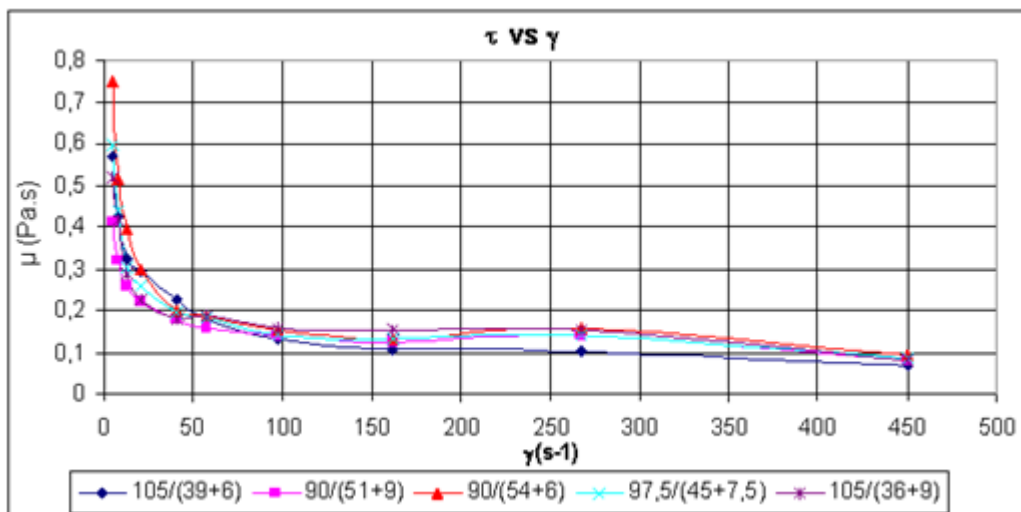


Fig. 4 Gráfico de viscosidad aparente vs. gradiente de velocidad.

Para tener una mejor precisión de los resultados en la figura 5 se muestra el comportamiento de la viscosidad considerando sólo hasta un gradiente de velocidad de 20,88 s<sup>-1</sup>.

En este gráfico se muestra claramente que el menor valor de viscosidad se logra en la relación 90/(51+9), que corresponde a un 60 % de petróleo, un 34 % de agua y un 6 % de emulgente. Este

resultado se corresponde con lo obtenido por Salager /7/, es decir, el mínimo volumen del petróleo y el máximo de emulgente. Se puede observar además que los máximos valores de viscosidad se alcanzan con la relación 90/(54+6), lo que significa el mínimo volumen de petróleo y emulgente, esto da una medida de la efectividad del emulgente. Para el resto de las relaciones los resultados son muy similares.

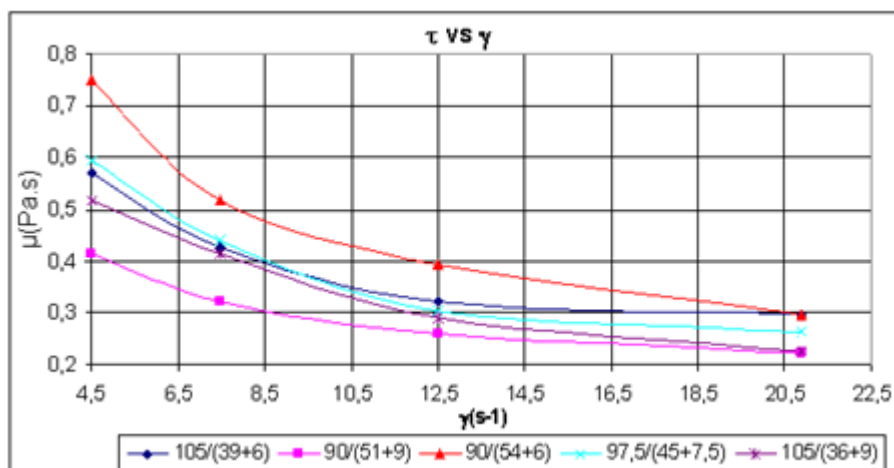


Fig. 5 Gráfico de viscosidad aparente vs gradiente de velocidad ampliado.

Según el diseño experimental, con ayuda del programa STATISTICA 7, se obtuvo un modelo cuadrático que permite determinar la viscosidad y

en la cual influye la fracción de cada componente en la mezcla y las relaciones entre los mismos (Petróleo-agua y petróleo-emulgente).

$$\text{Visc} = 0,432\ 306\ 427\ 720\ 75 * O + 0,319\ 959\ 074\ 438\ 28 * W + 1,097\ 278\ 690\ 519\ 4 * E + 0,325\ 204\ 531\ 033\ 09 * O * W - 0,283\ 697\ 181\ 916\ 45 * O * E \quad (1)$$

El coeficiente de regresión determinado fue de 94,75 %, el cual es aceptable si se tiene en cuenta la complejidad del modelo. Es necesario aclarar que los valores de O, W y E en el modelo obtenido deben sustituirse en fracción tanto por uno.

En la figura 6 se observa una curva de superficie de la viscosidad en función de las fracciones de Petróleo, agua y emulgente obtenida a partir del modelo representado en la ecuación 1. Este gráfico permite predecir el valor de viscosidad conociendo las fracciones tanto por uno de cada componente de la mezcla.

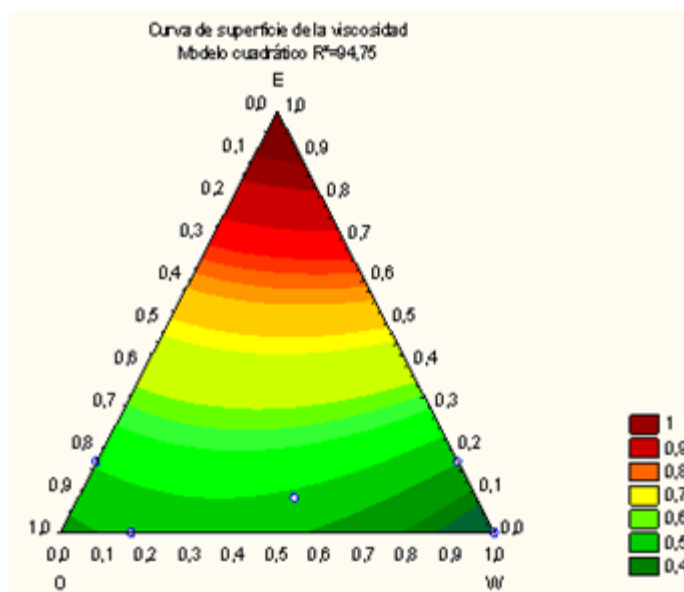


Fig. 6 Curva de superficie de la viscosidad.

Los parámetros que mayor influencia ejercen sobre la viscosidad son la fracción de agua, la de petróleo, la de emulgente y la de la relación petróleo-agua. En el caso de la relación petróleo-emulgente se puede despreciar.

### Análisis del efecto de la relación petróleo/ (agua+emulgente) en la estabilidad y en el comportamiento reológico de las emulsiones obtenidas

Para la comprobar la estabilidad de las emulsiones se reconstituyeron las muestras preparadas siguiendo el diseño experimental mostrado en la tabla 1 después de 7 días y teniendo en cuenta las mismas condiciones a las

que fueron preparadas las muestras inicialmente, agitación a 1400 rpm durante 15 min. Los resultados se pueden observar en la tabla 5.

Al repetir un análisis similar al anterior se demostró que para cada corrida los datos siguen un comportamiento normal y que entre los resultados de una misma relación de estos componentes no hay diferencias estadísticas significativas, razón por la cual en las figuras posteriores, para cada curva sólo se muestran los promedios para cada una de las relaciones.

En la figura 7 se muestra el gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad, para cada una de las relaciones, en la misma se puede apreciar que cada una de las curvas sigue un comportamiento reológico pseudoplástico.



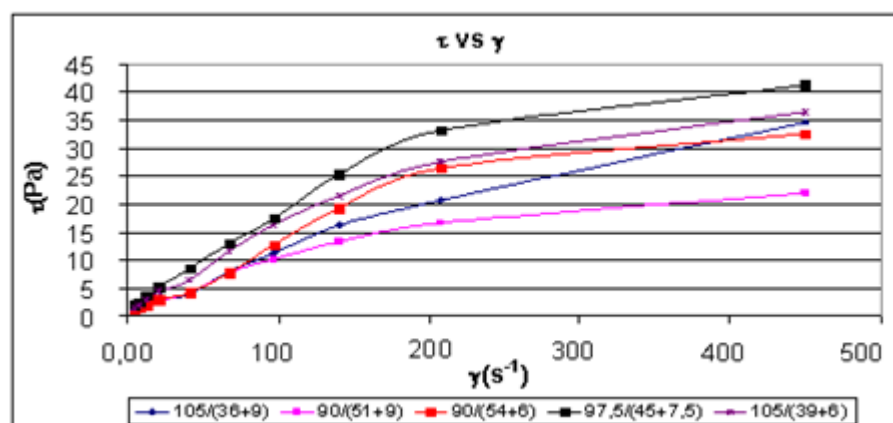


Fig. 7 Gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad.

La tabla 5 contiene los modelos para cada una de las curvas así como sus coeficientes de regresión, que en cada caso fluctúa entre 97,30 y 99,08 %, lo que una medida de la calidad del

ajuste estadístico. Además podemos decir que entre 0 y 200 s<sup>-1</sup> (gradiente de velocidad), se obtienen los mayores cambios de esfuerzo cortante.

Tabla 5  
Modelos reológicos y coeficientes de regresión para cada una de las curvas en gráfico anterior

Reconstitución	% Emulgente	Modelo reológico	R <sup>2</sup> (%)
1	105/(36+9)	$\tau = 0,4209 \cdot \gamma^{0,7118}$	97,30
2	105/(39+6)	$\tau = 0,4778 \cdot \gamma^{0,7437}$	99,05
3	90/(51+9)	$\tau = 0,4501 \cdot \gamma^{0,6578}$	97,98
4	90/(54+6)	$\tau = 0,3082 \cdot \gamma^{0,7904}$	97,47
5	97,5/(45+7,5)	$\tau = 0,6367 \cdot \gamma^{0,7148}$	99,08

La figura 8 muestra la relación de la viscosidad aparente vs. gradiente de velocidad para cada una de las muestras reconstituidas después de 7 días. En todos los casos después de los 15 h apareció la sedimentación del agua, sin embargo al someterse a las mismas condiciones de agitación (1400 rpm) durante 15 min, fue posible la reconstitución de las mismas con características muy similares a las obtenidas cuando fue preparada la emulsión inicialmente. Este aspecto es de gran importancia si se tiene en cuenta que durante el

transporte se puede garantizar la agitación con un régimen de flujo adecuado y posteriormente se puede separar el agua del petróleo sin grandes requerimientos de energía. En sentido general se puede afirmar según los resultados obtenidos tanto en la medición de la viscosidad como en la observación visual y microscópica que la estabilidad de las emulsiones preparadas es buena y que si se deja más de 15 h se puede separar más del 60 % del agua añadida, lo que disminuiría el costo de separación.

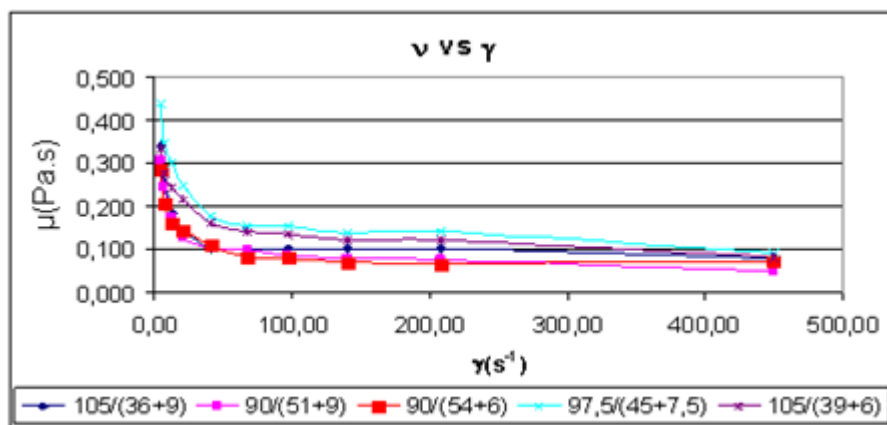


Fig. 8 Gráfico de viscosidad aparente vs. gradiente de velocidad.

Según la figura 8, los menores valores de viscosidad se lograron en las relaciones 90/(54+6) y 90/(51+9), lo que coincide con el resultado obtenido en el epígrafe anterior, mientras que los mayores valores de viscosidad se alcanzaron en la relación 97,5/(45+7,5).

## Conclusiones

Con la culminación del presente trabajo se puede afirmar que:

- 1 El petróleo crudo cubano utilizado en la formulación de las emulsiones tiene un comportamiento newtoniano y una alta viscosidad 3,036 Pa.s a  $30 \pm 2$  °C).
- 2 Se utilizó el programa STATISTICA 7 para realizar un diseño experimental con 15 ensayos agrupados en 5 relaciones diferentes de petróleo/(agua+emulgente) y del mismo se puede concluir que todas las emulsiones formulada son directas (O/W) y el comportamiento reológico de las mismas es pseudoplástico con coeficientes de regresión superior a 97,41 %. Además los menores valores de viscosidad se lograron en las relaciones (90/(51+9) y 90/(54+6)) que corresponden al menor porcentaje de petróleo y las mayores cantidades de emulgente.
- 3 Los valores de viscosidad en todos los casos se encuentran por debajo de 0,95 Pa.s y los

mayores cambios de esta se observan a valores de gradiente de velocidad inferiores a  $50 \text{ s}^{-1}$ , a partir de este valor la viscosidad permanece prácticamente constante, tendiendo a un comportamiento newtoniano.

- 4 La estabilidad de las emulsiones es buena y aunque el agua se separa del petróleo después de las 24 h en reposo (más del 60 %), éstas se reconstituyen fácilmente al someterse a las mismas condiciones de agitación utilizada en la preparación de la misma. En el caso de la estabilidad de las reconstituciones se observó que después de las 15 h el agua comenzaba a separarse del petróleo.

## Bibliografía

- 1 ARAGAO-VERA, E., "Obtención y análisis de la estabilidad de las emulsiones directa del petróleo crudo cubano con agentes emulsionantes seleccionados para facilitar su transportación", in Facultad de Ingeniería Química. 2009. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba.
- 2 Hernández, J.F." Registro de Invención in ONITEEM" 1994. Cuba.
- 3 PLACENCIA, A. and MARTÍNEZ, D. C., "Informe Final: Formulación de Emulsiones de Petróleo Pesado en Agua," U.d.I.y.D.T. PETROECUADOR, Editor 1998. Quito, Ecuador. Pág. 12.
- 4 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 P2". in Facultad de Ingeniería Química. 2011, Universidad de Oriente. Cuba.

- 
- 5 RODRÍGUEZ-TARRAGÓ, H., "Efecto del pH de la fase acuosa y de agentes emulsionantes sobre las características de las emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano", in Facultad de Ingeniería Química 2006, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba.
  - 6 REYES, E. Q., "Estudio reológico de las emulsiones con petróleo crudo cubano", in Facultad de Ingeniería Química 2002, Universidad de Oriente: Santiago de Cuba.
  - 7 SALAGER, J. L. "Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas". Estado del Arte. Parte C. Cuaderno FIRP S747-C. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela. 1999. Págs. 1-22.