

Efecto de la relación petróleo/agua+emulgente en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo CM-650 con emulgente P

Effect of the relation oil / water + emulsifier in the rheological behavior and stability of the watery emulsions of the oil CM-650 with emulgent P

MSc. Artemio Hernández-Rodríguez^I, Dr.C. José Falcón-Hernández^{II},
MSc. Héctor Luis Rodríguez-Tarrago^{II}

falcon@uo.edu.cu

^ITermoeléctrica Lidio Ramón Pérez de Felton, Mayarí, Holguín. Cuba; ^{II}Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Resumen

En el trabajo se obtienen emulsiones directas petróleo/agua (O/W) de un crudo utilizando emulgente P, y se determinan además las condiciones de estabilidad de las emulsiones obtenidas para facilitar su utilización en el transporte del mismo. El crudo utilizado es el CM-650, con características reológicas newtonianas y una viscosidad de 3,036 Pa.s a 30 °C que es utilizado como combustible en la producción de energía eléctrica en la “Termoeléctrica Lidio Pérez de Felton, en Mayarí Holguín”. El estudio se realizó variando la composición de petróleo entre un 60 y 70 %, la composición de agua entre un 24 y un 36 %, mientras que la composición de emulgente varió entre un 4 y un 6 % de manera que la suma petróleo/agua+emulgente sea de un 100 %. Con la ayuda del programa STATISTICA 7 se realizó un diseño experimental para determinar el efecto de la relación petróleo/agua+emulgente sobre el comportamiento reológico y la estabilidad de las emulsiones y mediante el análisis de los resultados en el laboratorio del diseño experimental se llegó a un modelo que describe la influencia del petróleo, el agua y el emulgente así como las relaciones agua-petróleo y petróleo-emulgente sobre la viscosidad de la emulsión en los intervalos analizados, evidenciándose que los menores valores de viscosidad se logran en las relaciones 90/51+9 que corresponde al menor porcentaje de petróleo y la mayor cantidad de emulgente. En el análisis de la estabilidad se puede apreciar que la misma es adecuada.

Palabras clave: emulsiones, petróleo crudo, comportamiento reológico, agentes tenso-activos.

Abstract

In this work we obtain direct emulsions (O / W) of signature using emulsifier P, and also determine the conditions for stability of the emulsions obtained to facilitate its use in transporting it. The oil used is the CM-650, with Newtonian rheology and viscosity of 3,036 Pa.sa 30 °C which is used as fuel for electricity production in the “Thermoelectric Lidio Pérez de Felton, in Holguín Mayarí”. The study was conducted by varying the composition of

oil between 60 and 70 %, the water content between 24 and 36 %, while the emulsifier composition varied between 4 and 6 % so that the sum oil / water + emulsifier be 100 %. With the help of STATISTICA 7 experimental design was conducted to determine the effect of the terms oil / water + emulsifier on the rheological behavior and stability of emulsions and by analyzing the results in the laboratory of experimental design became a model that describes the influence of oil, water and emulsifier and oil-water relations and oil-emulsifier on the emulsion viscosity in the intervals analyzed, demonstrating that lower viscosity values achieved in the relations 90 / 51 +9 that corresponds to the smallest percentage of oil and the largest amount of emulsifier. In the stability analysis can be seen that it is appropriate.

Keywords: emulsion, raw oil, rheological behavior and tense active agents.

Introducción

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio de corrosión de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente y en el mismo se realiza un estudio del efecto de la relación petróleo/agua+emulgente en el comportamiento reológico y en la estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo CM-650 con emulgente P.

El petróleo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. Es un recurso natural no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía en la mayoría de los países del mundo y el motivo de conflictos bélicos desarrollados por los países más ricos.

En Cuba, contamos con algunas reservas de este importante mineral líquido combustible y que entre otras cosas se caracteriza por su alta viscosidad, alto porcentaje de azufre y elevado contenido de asfáltenos, lo que dificulta notablemente su manipulación y transporte, por lo que se hace necesario utilizar métodos alternativos que produzcan una disminución de este parámetro. Entre estos métodos alternativos se encuentran el calentamiento del mismo hasta temperaturas adecuadas, la utilización del flujo de doble núcleo (Core Flow), la mezcla con fracciones más ligeras de petróleo o utilizando emulsiones acuosas directas con las cuales se puede reducir drásticamente la viscosidad del mismo.

Es precisamente sobre el estudio de este último método donde se centra la atención de este trabajo, ya que existe muy poca información disponible sobre la formación de emulsiones directas y menos si estas son obtenidas con un

emulgente de producción nacional (emulgente P). Además debe tenerse en cuenta que los productos por transportar presentan características reológicas tan complejas que no resulta fácil elaborar métodos de selección o diseño para el transporte de crudo mediante esta vía.

Algunos de los factores a considerar en el transporte de petróleo crudo emulsionado lo constituye el conocimiento sobre la relación petróleo/agua+emulgente adecuada, incluyendo en ello el tipo de emulsión (O/W, W/O o mixta), su estabilidad, características reológicas entre otras, por lo que el objetivo del presente trabajo es obtener emulsiones directas petróleo/agua (O/W) de un crudo utilizando emulgente P, y determinar además, las condiciones de estabilidad de las emulsiones obtenidas para facilitar su utilización en el transporte del mismo

Materiales y métodos

Los principales equipos utilizados fueron: Viscosímetro HAAKE VT550, Agitador Mechanick Prufgerate Medinger, Microscopio ocular y objetivo. OLYMPUS, Balanza mecánica, medidor de pH marca GLP 22.

Caracterización del petróleo crudo utilizado

En los ensayos realizados con el emulgente P se utilizó un crudo mejorado suministrado por la Termoeléctrica Lidio Ramón Pérez de Felton en Mayarí Holguín, con una viscosidad de 3,036 Pa.s a 30 °C.

Caracterización del emulgente P

El emulgente P es un agente emulsionante aplicado en la preparación de emulsiones acuosas de combustible diesel y también se ha aplicado y estudiado su utilización en emulsiones de petróleo crudo, petróleo combustible (fuel Oil), en pinturas asfálticas y otras fracciones del petróleo [4,5].

Resulta un producto obtenido de la mezcla de las fracciones de pirólisis de materiales lignocelulósicos (alquitrán y ácido piroleñoso) alcalizadas con hidróxido de sodio y alcohol etílico [3,6].

En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades del emulgente P determinadas a diferentes temperaturas.

Tabla 1
Propiedades del emulgente P determinadas a diferentes temperaturas

Parámetros	Valores	Temperatura (°C)
pH	3,74	29
Densidad (kg/m ³)	1023,75	30
Conductividad (mS/cm)	10,53	29
Tensión superficial (mN/m)	44,8	29

Técnica experimental

Las emulsiones se prepararon dándole seguimiento a su comportamiento en cuanto a la estabilidad durante los días posteriores [3, 4, 5, 6, 8].

En la preparación de las emulsiones y de acuerdo al estudio bibliográfico realizado, se fijará un rango de un 60-70 % [3] de petróleo, entre un 4 – 6 % de emulgente y el resto para completar el 100 % en peso, lo constituirá el agua [6].

Después de determinar la cantidad de agua y emulgente a utilizar, estos dos componentes se mezclarán y se colocarán en un agitador mecánico del tipo hélice, con velocidad regulable, comenzando siempre por el menor valor (600 rpm) y manteniéndola fija hasta que se le adicione a la mezcla anterior la cantidad de petróleo crudo completando el 100 % en peso.

Una vez adicionado estos tres componentes se incrementa el número de revoluciones del agitador hasta la velocidad deseada. Es importante señalar que de acuerdo a las características de las bombas que se utilizarán en el transporte del crudo emulsionado los experimentos se realizaron a 1400 rpm, en un período de tiempo de 15 min, para lograr una mayor dispersión de las gotas de petróleo en agua [1,8].

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

Resultados y discusión

El procesamiento estadístico de los datos se realizó con ayuda de los programas STATGRAPHICS plus 5.1 en español y del STATISTICA 7.0, los gráficos y ajustes de los modelos reológicos se realizaron en Microsoft Excel 2003.

Determinación de la viscosidad del petróleo crudo utilizado

Como se observa en la figura 1, la relación esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad es una línea recta con intercepto en cero, lo que corresponde a un comportamiento reológico newtoniano, en el que la viscosidad del crudo es la pendiente de la recta que ajusta los puntos obtenidos y cuyo valor es de 3,036 2 Pa.s [2]. El coeficiente de regresión obtenido es $R^2=0,9999$, lo que indica la calidad del ajuste obtenido.

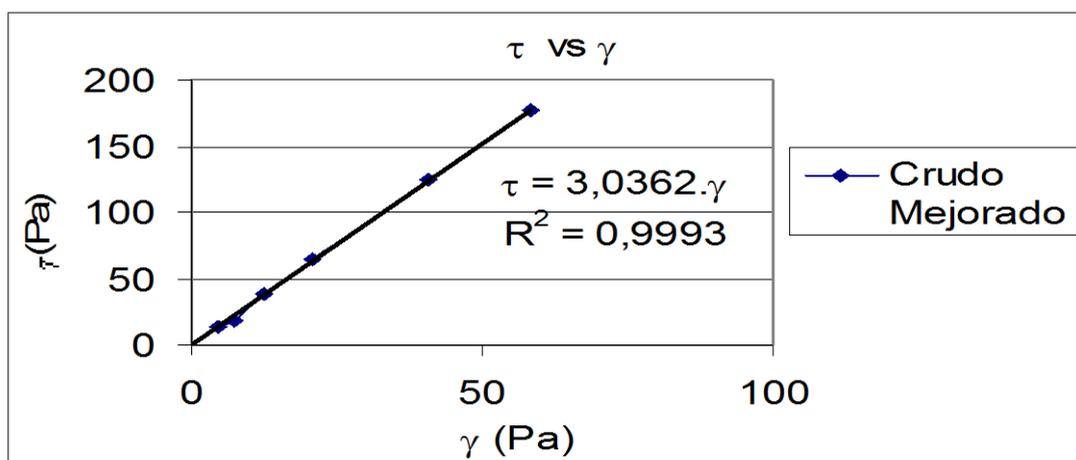


Fig. 1 Esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad para el crudo mejorado

Diseño experimental

Se realizaron 15 corridas experimentales, que corresponden a cinco relaciones de petróleo/agua+emulgente, y para cada una de ellas se realizaron 2 réplicas. Para trabajar en el laboratorio, se consideró una masa de mezcla de 150 g, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

**Peso de cada componente tomando
como base 150 g**

Réplicas	Oil A(g)	Water B(g)	E C(g)	150 g Total en (g)
1	105	36	9	150
1	90	51	9	150
1	90	54	6	150
1	90	51	9	150
1	97,5	45	7,5	150
1	90	54	6	150
1	90	54	6	150
1	105	36	9	150
1	105	39	6	150
1	105	39	6	150
1	105	36	9	150
1	97,5	45	7,5	150
1	105	39	6	150
1	90	51	9	150
1	97,5	45	7,5	150

Determinación de la mejor relación petróleo/agua+emulgente en la formulación de emulsiones directas con el emulgente P

A partir de los datos obtenidos en la tabla 1 y considerando la técnica experimental descrita, se obtuvo los datos que se muestran en la tabla 2 donde se observan los valores de esfuerzo cortante para cada gradiente de velocidad.

A partir de los valores de esfuerzo cortante y conociendo que la viscosidad aparente es la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad [2] y teniendo en cuenta que las relaciones $(90/(54+6))$ y $(97,5/(45+7,5))$ mantienen una distribución normal y entre ellos no hay diferencias estadísticas significativas, se le realizó el mismo procedimiento que a la relación $(105/(36+9))$ por lo que a continuación se muestra la tabla 2 con un resumen de los valores de esfuerzo cortante para cada gradiente de velocidad.

Tabla 2

Resumen de los valores de esfuerzo cortante para cada gradiente de velocidad

Relación 105/(36+9)	Corrida 1	Corrida 8	Corrida 11	Promedios
Relación(O/(W+E))	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$
$\gamma(s^{-1})$	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$	$\tau(Pa)$
4,50	3,430	1,868	1,693	2,331
7,47	4,223	2,457	2,652	3,111
12,51	5,299	2,688	2,909	3,632
20,88	6,733	3,558	3,803	4,698
40,76	10,210	5,785	5,941	7,312
58,13	13,073	9,420	9,990	10,828
97,02	21,500	13,897	13,123	16,173
140,00	29,300	24,383	23,893	25,859
207,80	38,113	31,977	31,790	33,960
450,00	47,500	34,287	34,800	38,862

n la figura 2 se muestra el gráfico de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad, para cada una de las relaciones de la tabla 2, en el que se puede observar que las curvas siguen todas un comportamiento reológico pseudoplástico, en que los mayores cambios de esfuerzo cortante producidos en la emulsión se observan para gradientes de velocidad bajos(entre 4,5 y 150 s⁻¹), además de que para los mismos gradientes de velocidad la relación 90/54+6 es la que menor esfuerzo cortante requiere.

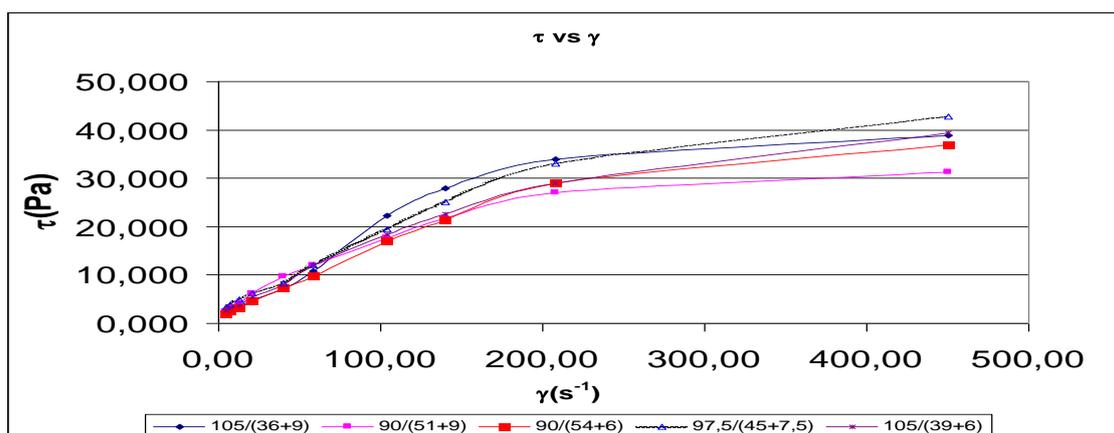


Fig. 2 Esfuerzo cortante vs Gradiente de velocidad para cada una de las relaciones petróleo/agua+emulgente

En la tabla 3 se muestran los modelos para cada una de las curvas 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, dando de esta manera una medida de que el ajuste de los datos es adecuada.

Tabla 3
Modelos reológicos y coeficientes de regresión para cada una de las curvas en gráfico anterior

Muestras	% Emulgente	Modelo Reológico	R ² (%)
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 tabla 3 para cada una de las relaciones petróleo/(agua+emulgente) se determinaron, por la relación ($\mu = \tau / \gamma$), los valores de viscosidad aparente, ver tabla 4.

Tabla 4
Resumen de los valores de viscosidad aparente para cada gradiente de velocidad

$\gamma(s^{-1})$	105/(36+9)	105/(39+6)	90/(51+9)	90/(54+6)	97,5/(45+7,5)
	$\mu(Pa.s)$	$\mu(Pa.s)$	$\mu(Pa.s)$	$\mu(Pa.s)$	$\mu(Pa.s)$
4,5	0,518	0,569	0,414	0,751	0,596
7,47	0,416	0,426	0,321	0,517	0,438
12,51	0,290	0,322	0,259	0,394	0,302
20,88	0,225	0,295	0,222	0,296	0,261
40,76	0,179	0,224	0,179	0,202	0,196
58,13	0,186	0,180	0,156	0,186	0,185
97,02	0,157	0,133	0,139	0,153	0,142
161,6	0,155	0,105	0,125	0,131	0,131
267,8	0,153	0,104	0,140	0,159	0,140
450	0,080	0,069	0,082	0,095	0,087

Al graficar los valores de viscosidad aparente vs gradiente de velocidad (figura 3), se puede observar que en todos los casos la viscosidad es muy inferior a la viscosidad del crudo ($\mu = 3.0362$), lo que indica que las emulsiones obtenidas son emulsiones directas. Esto se comprobó, además, mediante la

observación microscópica, donde se observó el agua como fase externa y el petróleo como fase interna.

En la figura 3 se identifica que los mayores cambios de viscosidad se producen a bajos gradientes de velocidad, pues a partir de $20,88 \text{ s}^{-1}$ los valores de viscosidad son muy similares e independiente 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 [8].

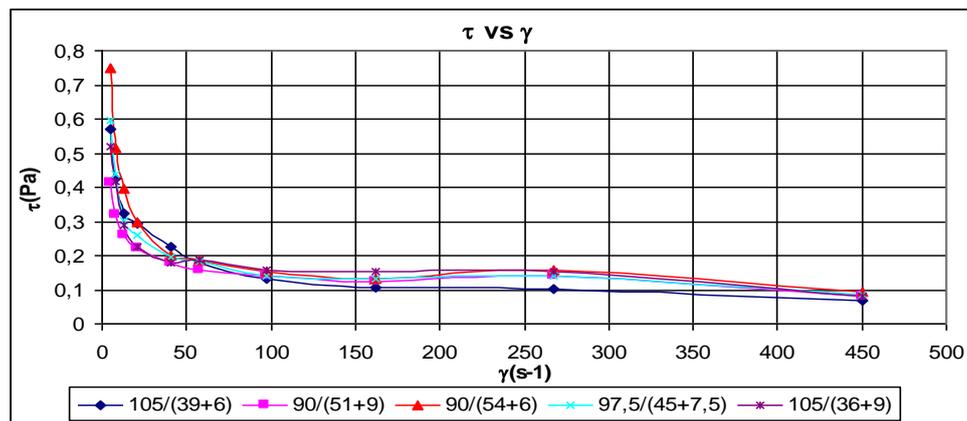


Fig. 3 Gráfico de viscosidad aparente vs gradiente de velocidad

Para tener una mejor precisión de los resultados, en la figura 3 se muestra el comportamiento de la viscosidad aparente considerando sólo hasta un gradiente de velocidad de $20,88 \text{ s}^{-1}$. En esta figura se muestra claramente que el menor valor de viscosidad aparente 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 [3,7] 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 $90/(54+6)$, es decir, con el mínimo volumen de petróleo y emulgente, lo que da una medida de la efectividad del emulgente. Para el resto de las relaciones los resultados son muy similares.

Atendiendo las fracciones de cada uno de los componentes presentes en la mezcla y los valores de viscosidad media para cada uno de los análisis, en la tabla 5 se muestran los valores de viscosidad promedio. El análisis del diseño experimental se realizará con ayuda del programa STATISTICA 7.

Tabla 5
Resultados del diseño de experimento teniendo en cuenta la
viscosidad promedio para cada corrida y sus réplicas

Réplica	O(Fracción)	W(Fracción)	E(Fracción)	Visc(Pa.s)
1	0,7	0,24	0,06	0,518 4
1	0,6	0,34	0,06	0,464 7
1	0,6	0,36	0,04	0,334 9
1	0,6	0,34	0,06	0,433 6
1	0,65	0,3	0,05	0,468 9
1	0,6	0,36	0,04	0,302 5
1	0,6	0,36	0,04	0,322 5
1	0,7	0,24	0,06	0,501 6
1	0,7	0,26	0,04	0,461 2
1	0,7	0,26	0,04	0,484 7
1	0,7	0,24	0,06	0,491 2
1	0,65	0,3	0,05	0,503 1
1	0,7	0,26	0,04	0,430 3
1	0,6	0,34	0,06	0,450 2
1	0,65	0,3	0,05	0,496 4

Resultados del análisis: El modelo es cuadrático y muestra el efecto de cada uno de los componentes (Petróleo (O), Agua (W), Emulgente (E)) así como las relaciones entre los mismos (Petróleo – Agua y Petróleo – Emulgente).

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

El coeficiente de regresión determinado es = 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 4 se observa una curva de superficie de la viscosidad en función de las fracciones de petróleo, agua y emulgente, obtenida a partir del modelo obtenido. Este gráfico permite predecir el valor de viscosidad conociendo las fracciones tanto por uno de cada componente de la mezcla.

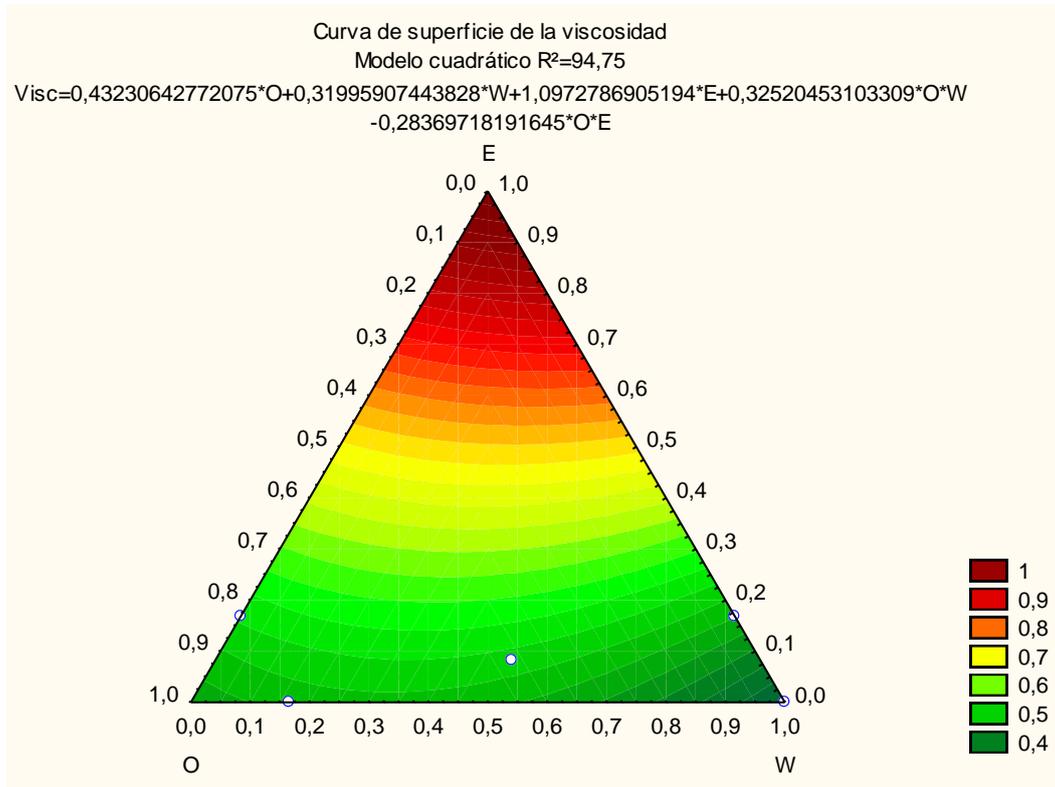


Fig. 4 Curva de superficie de la viscosidad

En la figura 5 se muestra la influencia de cada uno de los componentes (petróleo, agua y emulgente sobre la viscosidad de la emulsión. En el mismo se puede observar que 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.

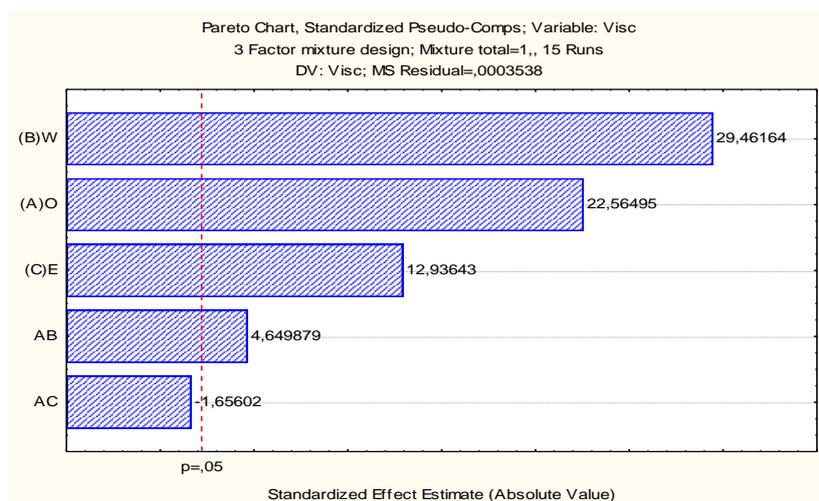


Fig. 5 Diagrama de Pareto con los efectos de cada parámetro en el modelo de viscosidad

Análisis del efecto de la relación Petróleo/(Agua+Emulgente) en la estabilidad y en el comportamiento reológico de las emulsiones obtenidas

Se comprobó la estabilidad de las emulsiones una vez reconstituidas las muestras preparadas siguiendo el diseño experimental después de siete días y teniendo en cuenta las mismas condiciones a las que fueron preparadas las muestras inicialmente, agitación a 1 400 rpm durante 15 min [3].

Utilizando el programa STATGRAPHICS plus 5.1 se realizó a los resultados de cada relación de Petróleo/Agua+Emulgente, un análisis estadístico en el que se corroboró que todos los datos de esfuerzo cortante, para cada corrida siguen un comportamiento normal y que entre los resultados de una misma relación de estos componentes no hay diferencias estadísticas significativas.

Conclusiones

- 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±2 °C).***
- 2. Utilizando el programa STATISTICA 7 se realizó 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 formuladas 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 s⁻¹, a partir de este valor la viscosidad permanece prácticamente constantes, 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, estas***

se reconstituyen fácilmente al someterse a las mismas condiciones de agitación utilizada en la preparación de la misma (1 400 rpm durante 15 min). En el caso de la estabilidad de las reconstituciones se observó que después de las 15 h el agua comenzaba a separarse del petróleo.

Referencias bibliográficas

1. DÍAZ GARCÍA A., Manual de Hidráulica Aplicada, Santiago de Cuba, Ediciones Universidad de Oriente, 1989.
2. GARCELL PUYÁNS L., Transferencia de cantidad de movimiento, calor y masa, La Habana, Editorial Pueblo y Educación, 1989.
3. POLL Y. Efecto de la relación O/ (W+E) en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano con emulgente P. Tesis en opción al título de ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, 2010.
4. ZALAZAR Efecto de la relación O/ (W+E) en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano con emulgente P, Tesis en opción al título de ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, 2010.
5. QUIALA, E., REYES A. Estudio reológico de las emulsiones con petróleo crudo cubano, Tesis en opción al título de ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, 2002.
6. RODRÍGUEZ T. H. Efecto del pH de la fase acuosa y de agentes emulsionantes sobre las características de las emulsiones acuosas del petróleo crudo cubano, Tesis en opción al título de máster en Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, 2006.
7. TURRO A. B. Estudio del Hidrotransporte de las Colas en el Proceso Carbonato Amoniacal, Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, 2002.
8. VERA C. G, ARAGAO E. Obtención y análisis de la estabilidad de las emulsiones directa del petróleo crudo cubano con agentes

emulsionantes seleccionados para facilitar su transportación, Tesis en opción al título de ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, 2009.