

MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO "Dr. Antonio Núñez Jiménez"

FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECÁNICA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

Título: "Investigación de los factores influyentes en el

comportamiento reológico y estabilidad de emulsiones de

petróleo crudo cubano".

Autor: Pedro Enrique Noguera Pérez

Tutor: Msc. Héctor Luís Laurencio Alfonso

Moa-2008

"Año 50 de la Revolución"



DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo: **Pedro Enrique Noguera Pérez**, autor de este trabajo de diploma y el tutor M. Sc., **Héctor Luís Laurencio Alfonso** declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando estime conveniente.

Pedro Enrique Noguera Pérez

M. Sc. Héctor L. Laurencio A.

PENSAMIENTOS

"... Frecuentemente digo que cuando usted puede medir lo que esta hablando y expresarlo en número, usted sabe algo de ello, pero cuando usted no pueda expresarlo en número su conocimiento es pobre y de una calidad poco satisfactoria; puede ser el principio del conocimiento, pero en sus pensamientos usted apenas ha avanzado al estado de ciencia, cualquiera que sea el asunto de que se traté..."

William Thompson

Como mismo la naturaleza le reveló parte de su secretos a un conjunto de hombre en un tiempo; así se lo revelará otros en otro tiempo, solo resta que se hagan las preguntas adecuadas.

Albert Einstein

El socialismo es inconcebible sin técnicas edificadas según las últimas palabras de las más nuevas ciencias; sin una organización estatal planificada que subordine a decenas de millones de personas a una rigurosa observancia de una norma única, en lo concerniente a la producción y distribución de los productos.

Vladimir Illich Lenin

DEDICATORIA

Dedico este trabajo, ante todo a mis padres, esposa y familiares que me apoyaron en todo momento.

Como dedicatoria principal, al Instituto Superior Minero Metalúrgico, en el que me he formado como profesional.

AGRADECIMIENTO

Luchar por un porvenir mejor, es el esfuerzo diario de un hombre cuando tiene una convicción segura de su futuro, reconoce el valor de aquellos que han brindado sus experiencias, conocimientos y literaturas técnicas.

Agradezco a todas aquellas personas, que de una manera u otra han contribuido a la realización de este trabajo, a mis compañeros de aula y a todos los profesores de la carrera de mecánica. Un agradecimiento especial a mi esposa, padres y a mi familia que me han ayudado para que me forme como **INGENIERO MECANICO**.

A la revolución cubana que nos ha dado la oportunidad de formarnos como profesional.

A todos muchas gracias.

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio de las emulsiones de crudo cubano y sus características, brindando información de las últimas investigaciones llevadas a cabo en este campo así como se obtienen experimentalmente las curvas de flujo en viscosímetros rotacionales para el crudo cubano El petróleo crudo cubano analizado es un producto newtoniano altamente viscoso que no presenta tixotropía. Las emulsiones estudiadas son materiales no newtonianos de características reológicas complejas cuyas curvas de flujo pueden ser ajustadas a los modelos reológicos clásicos sólo a determinados valores de gradientes de velocidad. El incremento de la temperatura afecta sensiblemente el comportamiento reológico de las emulsiones, obteniéndose resultados anormales debido, posiblemente, a cambios estructurales del material, lográndose a gradientes elevados valores muy bajos de esfuerzo cortante y viscosidad muy pequeña

Debido a la alta viscosidad de los crudos pesados y extrapesados, su transporte a través de tuberías es imposible sin un procedimiento previo para reducir su viscosidad. Una alternativa es formar emulsiones de petróleo pesado en agua, obteniéndose un producto con un contenido del 70 % de petróleo y un valor de viscosidad en un rango manejable para el transporte. El desarrollo de esta tecnología es muy importante para un país como el Ecuador con un contenido enorme de crudos pesados y extrapesados.

autor: Pedro E. Noguera Pérez

ABSTRAC

In this work it is made a study of the emulsions of raw Cuban and their characteristics offering information of the last investigations carried out in this field, as well as t are obtained experimentally the curves of flow in rotatory viscosímeters for the raw one Cuban. The analyzed petroleum raw Cuban petroleum is a highly viscous newtoniano product that doesn't present tixotropy. The studied emulsions are not newtonian materials of complex rheologic characteristic whose curves of flow can be adjusted to the classic reologic model to certain values of gradients of speed. The increment of the temperature affects the rheologic behavior of the emulsions sensibly obtaining anomalous results due possibly to structural changes of the material, being obtained to high gradients very low values of sharp effort and very low viscosity.

Due to the heavy and extra heavy high viscosity of the raw ones, its transport through pipes is impossible without a previous procedure to reduce its viscosity. An alternative is to form emulsions of petroleum weighed in water, being obtained a product with a content of 70% of petroleum and a value of viscosity in a governable range for the transport. The development of this technology is very important for a country like the Ecuador with an enormous content of raw heavy and extra heavy.

autor: Pedro E. Noguera Pérez



	<u>CONTENIDO</u> Pág	
	Introducción	
CAPÍTULO I	MARCO TEÓRICO- METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN	
1.1-	Introducción	
1.2-	Revisión Bibliografica	
1.3-	Características y propiedades generales del petróleo crudo cubano	
1.4-	Comportamiento reológico de emulsiones	
1.5-	Viscosidad de mezclas y sistemas coloidales	
1.6-	Figuración de emulsiones	
1.7-	Estabilidad y rompimiento de la emulsión	
1.7.1 -	Velocidad de asentamiento	
1.7.2-	Prevención de la emulsión	
1.8-	Conclusiones del capitulo	
CAPÍTULO II	MATERIALES Y METODOS	
2.1-	Introducción	
2.2-	Modelos reológicos de fluidos	
2.3-	Evaluación de la estabilidad de las emulsiones	
2.4-	Materiales y métodos empleados	
2.4.1-	Equipos utilizados	
2.4.2 -	Técnica de medición y metodología experimental	
2.5-	Preparación de las emulsiones	
2.6-	Algoritmo de identificación del coeficiente $ \lambda_{_{t}} $ de la ecuación 2.5	
2.6.1-	Diseño de experimentos	
2.7-	Conclusiones del capítulo	
CAPÍTULO III	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	
3.1-	Introducción	
3.2-	Resultados experimentales de las propiedades reológicas	
3.3-	Estimación de los parámetros reológicos	
3.4-	Análisis de la estabilidad	
3.5-	Emulsiones de agua y petróleo	
3.6-	Conclusiones del capitulo	
	CONCLUSIONES GENERALES	
	RECOMENDACIONES	
	IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA	
	ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

El petróleo ha tenido un significativo valor desde los inicios de su explotación por los diferentes usos que al mismo se le da y, principalmente, por ser la fuente de energía más valiosa de que disponemos en nuestros días. Es además, la base del desarrollo económico de muchos países del mundo y el motivo de horrendas acciones llevadas a cabo por otros. El petróleo crudo cubano de alta viscosidad presenta muchas dificultades para su transporte y manejo. Como vía para reducir su viscosidad puede recurrirse a los siguientes procedimientos: - Calentamiento del petróleo. - Mezclado con otros petróleos o fracciones de éstos de menor viscosidad. - Preparación de emulsiones acuosas directas. Esta última alternativa constituye una vía atractiva para Cuba, donde no se cuenta con suficientes reservas de crudos más ligeros, con los cuales puedan ser mezclados o de la refinación de los cuales puedan obtenerse fracciones ligeras para su transportación. Como es conocido las emulsiones acuosas de petróleo pueden ser utilizadas, tanto en la reducción de viscosidad de la mezcla para facilitar su transportación y manejo, y para lo cual se precisa la conformación de una emulsión directa como para incrementar la efectividad de la combustión, en cuyo caso se requiere de una emulsión inversa con lo que se propicia el fenómeno de microexplosión de las gotas y, por tanto, el grado de atomización del combustible. Un factor de importancia principal de estas emulsiones lo constituye su caracterización reológica, pues la viscosidad y el modelo de flujo se encuentran íntimamente ligados al tipo de emulsión, tamaño de las gotas de la fase dispersa, tipo y estructura de los agentes emulsionantes, estabilidad de la emulsión y otras variables. En el presente trabajo se expondrán los resultados obtenidos del estudio de la reología de emulsiones directas de petróleo crudo cubano empleando agentes emulsionantes de productos de la pirólisis seleccionados para su utilización en el transporte por tuberías de las emulsiones.

En nuestro país, contamos con pequeñas reservas de este preciado mineral líquido que se encuentra en la envoltura sedimentaria de la tierra. Éste presenta determinadas características que lo diferencian de los demás crudos, tales como alta viscosidad, alto porcentaje de azufre y elevados contenidos de asfalto. Actualmente, para transportar el crudo cubano por tuberías, es necesario reducir la viscosidad del mismo por

calentamiento, o mezclándolo con fracciones más ligeras de petróleo. Otro método que aún no ha sido utilizado para el crudo cubano es el de elaborar una emulsión acuosa directa con lo cual puede ser reducida drásticamente la viscosidad del mismo. Es precisamente sobre el estudio de este último método que se centra la atención de este trabajo, ya que existe muy poca información disponible y 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.

En tal sentido se caracterizan por las siguientes deficiencias:

- Pocos estudios de las emulsiones del crudo cubano, en función de sus propiedades reológicas.
- Insuficiencia de datos para la proyección, selección y cálculo de los parámetros racionales de transporte de emulsiones petróleo crudo cubano.
- Los coeficientes de los modelos reologicos, han sido elaboradas a partir de datos experimentales, obtenidos para sistemas particulares y no existe un modelo único para determinar los parámetros físico-mecánicos de la emulsión.

A partir de estas deficiencias se declara como situación problemática:

El petróleo crudo de alta viscosidad presenta muchas dificultades para su transporte y manejo, lo que requiere de técnicas especiales para la mejora de sus propiedades de transporte. Esto conlleva a que se estudien vías a través de las cuales puedan manejarse crudos más pesados y viscosos donde se utilizan fracciones más ligeras, lo cual se consigue por calentamiento o dilución con petróleos ligeros o diesel, obteniendo una mezcla de menor viscosidad y peso. La alternativa más económica usada en los últimos tiempos, es formar una emulsión del crudo en agua.

Hoy en día existen muchos países que utilizan la tecnología de emulsiones para reducir la viscosidad de crudos pesados, siendo el producto más conocido la Orimulsión, combustible que contiene 70% de bitumen y 30% de agua. Actualmente la Orimulsión es utilizada en diferentes países: Canadá, Japón, Italia e Inglaterra, entre otros.

Se consideran como crudos pesados, aquellos que poseen una densidad desde 934 kg/m³ hasta 1000 kg/m³, (densidad en grados API 10.1 – 22.3) y con una viscosidad muy

elevada; contienen una elevada concentración de asfaltenos, resinas y parafinas. Se usan para obtener asfaltos, combustibles pesados (bunker) y cantidades significativas de azufre, níquel y vanadio.

Dado el problema a resolver se plantea la siguiente: hipótesis:

Si se determinan los factores que influyen en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones de petróleo pesado, se garantizará la formulación de emulsiones estables para transporte.

Se define como objetivo del trabajo:

Obtener el comportamiento de estabilidad de las emulsiones de petróleo pesado así como su comportamiento reológico; teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, el tiempo y la velocidad de deformación.

Teniendo en cuenta las tareas que se resolverán planteamos como: objetivo específico:

- 1. Analizar la estabilidad de las emulsiones.
- 2. Analizar los modelos reológicos teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, el tiempo y la velocidad de deformación.
- 3. Evaluar las ventajas económicas y medioambientales de la utilización de emulsiones de petróleos pesados.

De acuerdo al objetivo propuesto, se plantean las siguientes tareas del trabajo:

- Estudio bibliográfico referente al tema.
- 2. Análisis de estabilidad de las emulsiones.
- 3. Análisis de los modelos reológicos.
- 4. Obtención de los modelos que relacionan la constante de tiempo de deformación con la viscosidad.
- 5. Análisis de la posible incidencia económica y ambiental del proceso.

Se han empleado los siguientes *métodos de investigación*:

1. Método de investigación documental y bibliográfica; para la sistematización del conjunto de conocimientos y teorías relacionadas con el objeto de estudio.

2. Método de la modelación físico – matemática; basado en los principios del movimiento de fluidos no Newtonianos.

3. Método de investigación experimental; para describir y caracterizar el objeto de estudio con sus principales regularidades.



MARCO TEÓRICO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1- Introducción

El marco hipotético del objeto de estudio, permite revelar de forma preliminar, las características y carencias informaciones que existen entre las investigaciones efectuadas, las teorías actuales y los diferentes elementos que están presentes en la investigación. En tal sentido el **objetivo** del capítulo es:

Establecer el estado del arte a partir, de la revisión bibliográfica relacionada al tema y ventajas del proceso en estudio, que soporten como base, la investigación de los factores influyentes en el comportamiento reológico y estabilidad de emulsiones de petróleo crudo cubano, reafirmando las tareas y objetivos a seguir para la realización de la investigación, a partir del problema formulado.

1.2- Revisión Bibliográfica

Los valores del comportamiento de la viscosidad de las emulsiones son requeridos para el diseño, selección y operación del equipo involucrado en su preparación, bombeo y almacenamiento. El comportamiento reológico de las emulsiones es más complicado que el de las suspensiones sólido en líquido, ya que las partículas dispersas en las emulsiones son deformables por naturaleza (Pal, 1990). Por ejemplo, a bajas concentraciones de la fase dispersa, las suspensiones de partículas esféricas rígidas presentan un comportamiento newtoniano; mientras que las emulsiones, al estar constituidas por partículas deformables que presentan propiedades viscoelásticas y comportamiento no-newtoniano de adelgazamiento con incrementos de esfuerzo de corte, la viscosidad disminuye al incrementar el esfuerzo de corte, para las emulsiones de residuo de vacío-en-agua obtenidas durante esta investigación.

Para las emulsiones que contienen aproximadamente de 28 a 30% de agua, se han logrado obtener estabilidades hasta de nueve meses, y para las emulsiones que contienen de 24 a 25% de agua, se llegó alrededor de tres meses. El tiempo de



estabilidad que se espera obtener es de cuando menos un año, el cual es el tiempo máximo de almacenamiento del combustible en las centrales termoeléctricas (Soleimani et al., 1999))

Los trabajos experimentales se iniciaron produciendo emulsiones en forma de lotes, utilizando muestras de aproximadamente 500 ml de residuo de vacío. En esta primera etapa se examinaron, a diferentes concentraciones, ocho surfactantes distintos, al igual que combinaciones entre ellos, también se utilizaron siete diferentes estabilizadores. Con estas pruebas se han logrado identificar las concentraciones, así como las relaciones más adecuadas de surfactante y estabilizador para la producción de emulsiones de residuo de vacío-en-agua. Sobre la base de los resultados obtenidos de las emulsiones producidas en lotes, se diseñó un nuevo equipo emulsificador para la producción de emulsiones en forma continua. Se considera que se tiene un gran avance en la técnica ya que las emulsiones producidas hasta el momento presentan una distribución de tamaños (n) que van desde 1.5 a 3.5 y un diámetro medio mínimo de partícula (Oberbremer et al.,1990). Se determinó visualmente la capacidad que tiene diferentes temsoactivos para permitir la emulsión de mezcla del crudo pesado, dejando las paredes del tubo de ensayo libre del mismo. Esto demuestra la capacidad detergente de este tipo de compuesto utilizado en la estabilización de la emulsión del crudo pesado.

Uno de los factores importantes a considerar para la elaboración de emulsiones es el tamaño de gota de la fase dispersa. Se ha encontrado que existe una distribución de tamaño de gota óptimo, por lo que se tiene que el diámetro medio de la gota debe de estar entre valores de 10 a 30 micras y su distribución (n), conocida como distribución Rosin-Rammler (Bayvel y Orzechowsky, 1993), entre 0.5 a 1.8. De esta manera se tiene una emulsión del tipo aceite-en-agua con una viscosidad cercana a la del agua, a pesar de la alta concentración de aceite pesado, que además pueda ser atomizada, inclusive a temperatura ambiente. El tamaño y distribución óptimo de la partícula dispersa proporciona también emulsiones estables por largos periodos (Nehal, 1999).



Los antecedentes de los estudios reológicos de las pastas de cemento de la fábrica "José Mercerón Allen" se remontan al año 1982, cuando se llevó a cabo un trabajo denominado Estudio reológico en pastas de cemento, desarrollado por Josefa González Olivera, en el cual se estudian pastas de cemento con contenidos de carbonato de calcio de 75,29 y 82,58 % a diferentes por cientos de humedad, en el intervalo de 30-70 %, utilizando viscosímetros rotacionales en medio infinito y obteniendo curvas de flujo que se ajustan al modelo de Bingham, pero sólo válidos para -1 gradientes por encima de 120 s . En este trabajo se optó por aplicar este modelo debido a inestabilidades observadas a bajo gradiente.

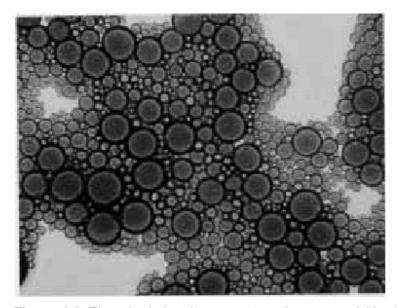


Figura 1.1. Ejemplo de la microestructura de una emulsión de residuo de vació en agua.

Los resultados de las pruebas reológicas llevadas a cabo con el crudo cubano utilizado en la preparación de la emulsión. Como se observa el crudo resulta un fluido newtoniano de muy alta viscosidad, del orden de 78 Pa·s a 30 °C, el que requiere de alto calentamiento para su transportación (Bansbach Paul L. 1970). Esto incrementa los riesgos durante la transportación, si se tiene en cuenta que con la presencia de los componentes ligeros en el petróleo su punto de flasheo se puede encontrara por debajo de los 90 °C.



Las soluciones planteadas para emulsionar el combustible solo contemplan la utilización de un agente tensoactivo o condiciones de preparación que aseguran solo la estabilidad de la emulsión bajo el efecto de la acción mecánica (Falcón et al., 1995). Sin embargo, resulta conocido para emulsiones directas (de aceite en agua) y también en las microemulsiones, la utilización de la combinación de STA que actúan como surfactantes y cosurfactantes, con lo cual se refuerzan condiciones físico-químicas, se incrementa el grado de auto-emulsión y puede ser disminuida la agitación mecánica durante su preparación. El control de temperatura se obtuvo utilizando un termostato a más-menos 0,5 °C de precisión con dicho instrumento se realizaron las curvas de flujo de esfuerzo contra gradiente de velocidad a diferentes valores de temperaturas.

1.3- Características y propiedades generales del petróleo crudo cubano

Las características físico – químicas del petróleo crudo cubano (compuesto Isla), son las de un petróleo pesado, con elevado contenido de azufre de 6,19%, o sea, altamente sulfuroso, tendencia a formar abundante carbón, elevados contenidos de aromáticos y asfaltenos, y altas viscosidades a diferentes temperaturas. El contenido de asfaltenos representa casi la quinta parte del compuesto, lo que crea graves problemas en la producción, transporte y refinación del mismo. Por esta razón, el proceso de desasfaltenización debe ser el inicio de cualquier variante tecnológica para su procedimiento. A diferencia del resto de los índices de físico – químicos, el contenido de metales tiene valores relativamente bajos en este tipo de petróleo, el cual generalmente posee un alto contenido de metales. En la Tabla 2.1 se resumen las propiedades de petróleo compuesto mencionado anteriormente.

<u>Fracción Diesel</u>:(280 – 343 °C). Esta fracción tiene un rendimiento muy bajo de solo 7,09%. Posee, asimismo, bajo índice de cetano, que para el diesel regular es de 42 mínimos. Este valor de índice de cetano es producto del elevado contenido de aromáticos, los cuales prevalecen los saturados. Los hidrocarburos aromáticos influyen negativamente sobre este índice, dándole al diesel baja calidad de ignición. La acidez tiene valores relativamente superiores a lo especificado para el diesel regular que es de



0,6mg KOH/g máximo, lo que indica la presencia de ácidos y compuestos de azufre que le proporcionan un carácter corrosivo a la fracción. Esto se corrobora con el ensayo de corrosión que da un resultado muy superior a lo especificado.

Tabla1.1. Componentes y características físico – químicas del petróleo cubano

Características físico – químicas del compuesto			
Índices	Resultados		
Densidad - ° API	11,0		
- kg/m³	987		
Viscosidad cinemática 40°C, cSt	3158,05		
Temperatura de inflamación, °C	69		
№ de acidez, mg KOH/g	3,78		
Carbón,% m/m	12,16		
Cenizas totales,% m/m	0,06		
Asfaltenos, % m/m	16,77		
Azufre,% m/m	6,19		
Agua, % v/v	0,8		
Sedimentos por extracción, % m/m	0,05		
Nitrógeno	0,20		
Sales mg/l	219,37		
Temperatura de craqueo, °C	368		
Temperatura de congelación, °C	10		
Temperatura de fluidez, °C	13		
Composición hidrocarbonada,% - Saturados - Aromáticos - Resinas	20,93 70,73 3,55		
Contenido de ligeros hasta nC5, %	1,5		
Níquel, ppm	56,0		
Vanadio, ppm	84,0		

Fuente: Om et al., 2004.

Residuos asfálticos: La Tabla del Anexo 2, presenta las variaciones de las propiedades de los residuos obtenidos a diferentes profundidades de destilación. Se observa que a temperaturas entre 350 – 400 °C es posible obtener asfalto de penetración 150/200 y 45/65, que se especifican en Cuba. A temperaturas superiores a 400 °C los



rendimientos sufren poca variación, de ahí el poco cambio en sus características. Las temperaturas de ablandamiento son relativamente bajas al compararse con las temperaturas que se alcanzan en el pavimento; en Cuba puede alcanzar los 70 °C. Estas temperaturas de ablandamiento son características de los residuos que se obtienen de petróleos que a la profundidad que se obtienen (temperaturas muy bajas), todavía queda gran contenido de aceites. El soplado (oxidación) de residuos corrige este inconveniente pero puede afectar su ductilidad. Por esto conviene estudiar las condiciones de operación específicas para estos residuos que deben ser poco severas por los resultados que se reportan en otros trabajos con residuos de petróleos cubanos.

1.4-Comportamiento reológico de emulsiones

El comportamiento reológico de las emulsiones depende fundamentalmente del diámetro promedio de las gotas de la fase interna (bitumen) así como de la concentración de esta. Obviamente al aumentar la concentración de la fase dispersa, aumenta la viscosidad de la emulsión ya que la viscosidad del bitumen es mucho mayor que la viscosidad del agua.

Con respecto al diámetro promedio de gotas, los investigadores obtuvieron que al disminuir el diámetro promedio de gotas, ocurre un aumento pronunciado de la viscosidad de la emulsión y, esto se debe a que ocurre un elevado aumento del área interfacial lo cual promueve mayor interacción entre la fase dispersa. Al monitorear la viscosidad de diferentes emulsiones monomodales en el tiempo, se observó poca variación de esta, indicando de esta manera que las emulsiones monodales son estables.

Por otra parte las emulsiones con distribución normal se comportan como un fluido no – Newtoniano del tipo seudoplástico (la viscosidad disminuye al aumentar la tasa de deformación), el cual se acentúa más a medida que disminuye el diámetro promedio de gotas.

Las emulsiones de viscosidad controlada se caracterizan por poseer una distribución de diámetro de gotas bimodal. Estas emulsiones se forman mezclando en ciertas



proporciones emulsiones con distribuciones de diámetros monomodales que tienen diámetros promedios bien diferenciados, generando de esta manera emulsiones que poseen características reológicas completamente diferentes a las emulsiones de partida.

Estas emulsiones se denominan "de Viscosidad Controlada" ya que la viscosidad de estas se puede controlar con un alto grado de precisión variando la relación D_g/D_p (Diámetro de gota grande a diámetro de gota pequeña).

Los cambios de viscosidad para una emulsión con un contenido total de bitumen de 70% (p/p) formada mezclando emulsiones de 4 y 20 micras de diámetro promedio de gotas se observa, que a medida que aumenta, la fracción de emulsión con un diámetro promedio de gotas de 4 micras en la mezcla, la viscosidad disminuye progresivamente, hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual comienza a aumentar nuevamente. El valor mínimo de viscosidad corresponde al de una mezcla que contiene aproximadamente 25% (p/p) de emulsión, con gotas de 4 micras, y 75% (p/p) de emulsión con gotas de 20 micras.

Cabe añadir que el mínimo de viscosidad observado, corresponde a un valor de viscosidad que es al menos dos órdenes de magnitud menor que el de la emulsión de partida con menor viscosidad; es decir, al de la emulsión de 20 micras de diámetro promedio de gotas. A manera de ilustración podemos decir que si la viscosidad de la emulsión de 20 micras fue de unos 2000 *mPa.s.* a 30°C y 1/s, la de la mezcla, en el mínimo de viscosidad fue de 60 *mPa.s.*, bajo las mismas condiciones.

La existencia de una relación en peso óptima (25% de emulsión con gotas pequeñas) entre las fracciones de gotas grandes y pequeñas, requerida para obtener la mínima viscosidad de la mezcla, se debe a que a esa relación los intersticios existentes entre las gotas grandes, se encuentran completamente ocupados por las gotas pequeñas, de forma tal que la fase continua se distribuye uniformemente por toda la emulsión. A fracciones menores de gotas pequeñas, no habrá suficiente cantidad de gotas para forzar la salida de toda el agua de los intersticios, mientras que a fracciones mayores, el



número de gotas pequeñas es lo suficientemente elevado para interactuar entre sí y con las gotas grandes, lo que origina por tanto, altas viscosidades.

Los valores del comportamiento de la viscosidad de las emulsiones son requeridos para el diseño, selección y operación del equipo involucrado en su preparación, bombeo y almacenamiento. El comportamiento reológico de las emulsiones es más complicado que el de las suspensiones sólido en líquido, ya que las partículas dispersas en las emulsiones son deformables por naturaleza (Pal, 1990). Por ejemplo, a bajas concentraciones de la fase dispersa, las suspensiones de partículas esféricas rígidas presentan un comportamiento newtoniano; mientras que las emulsiones, al estar constituidas por partículas deformables que presentan propiedades viscoelásticas y comportamiento no-newtoniano de adelgazamiento con incrementos de esfuerzo de corte, esto es, la viscosidad disminuye al incrementar el esfuerzo de corte, para las emulsiones de residuo de vacío-en-agua obtenidas durante esta investigación. Figura 5 muestra el comportamiento de una emulsión en función de la temperatura a diferentes esfuerzos de corte. Como se puede apreciar a altos esfuerzos de corte, principalmente a 50 y 60 rpm, la diferencia en el comportamiento de la viscosidad empieza a disminuir, lo que sugiere una posible transición de un comportamiento nonewtoniano a uno newtoniano con valores de esfuerzo de corte más altos que los experimentalmente determinados en la actualidad. Se comparan los comportamientos de viscosidad del combustóleo, residuo de vacío y de una emulsión de residuo de vacío-enagua. La viscosidad de la emulsión a temperaturas relativamente más bajas que el combustóleo la hace más manejable, principalmente, para su transpore en tuberias

1.5- Viscosidad de mezclas y sistemas coloidales

La viscosidad es la propiedad física que está relacionada directamente con la resistencia interna al flujo de un fluido o, lo que es decir, la resistencia que ofrece un fluido al desplazamiento uniforme de su masa. La misma es producida por la fuerza de fricción interna entre las capas adyacentes del fluido en movimiento. Las fuerzas de



fricción interna a su vez, son el resultado de la fuerza de cohesión y el intercambio de cantidad de movimiento entre las moléculas del fluido. Como la viscosidad cambia rápidamente con la temperatura, un valor de ésta no tiene significado a menos que la temperatura esté especificada.

Se ha estudiado por años la reología de los sistemas coloidales. Desafortunadamente, la mayoría de las aproximaciones matemáticas basadas en sistemas ideales, son de uso limitado para definir el comportamiento reológico de las emulsiones. La viscosidad y otras características de las emulsiones están interrelacionadas, haciendo complicado el trabajo de señalar los principales parámetros que afectan su comportamiento. Al tratarse de emulsiones, existe la posibilidad de que las propiedades de flujo varíen en función del tiempo, por la presencia de dos fases y de sustancias emulsificantes.

"Cuando se investiga el comportamiento de las emulsiones sometidas a cizalleo por debajo de (τ_0), la estructura interna sufre alteraciones mínimas y las emulsiones que tienen flujo plástico sometidas a esfuerzos constantes pequeños se vuelven viscoelásticas." (Romo, 1993).

La viscosidad de mezclas binarias de liquidos misibles puede calcularse mediante la ecuacion propuesta por Kendall- Monroe, (Perry et al. 1973)

$$\mu_m^{\frac{1}{3}} = x_1 \cdot \mu_1^{\frac{1}{3}} + x_2 \cdot \mu_2^{\frac{1}{3}}. \qquad (1.1)$$

Donde x_1 y x_2 son fracciones molares de los líquidos que constituyen la mezcla y μ_1 y μ_2 , la viscosidad de los líquidos puros a la temperatura de la mezcla. Esta ecuación da buenos resultados para líquidos no asociados y cuya diferencia de viscosidad no sea mayor a 15 m Pa.s.

Para suspenciones líquidos sólidos Mori y Ototake proponen la ecuación siguiente (Perry et al., 1973).

$$\mu_m = \mu_l \cdot \left(1 + \frac{1,56 \cdot \phi_s}{0,52 - \phi_s} \right). \tag{1.2}$$



En la que μ_l es la viscosidad de la fase liquida y ϕ_s , la fracción volumen de sólidos. Esta ecuación es bastante precisa para valores de ϕ_s , menores de 0,1. Para valores de ϕ_s = (0,5... 0,9) Hatschek propone la ecuación.

$$\mu_m = \mu_l \cdot \left(\frac{1}{1 - \phi_s^{\frac{1}{3}}}\right).$$
 (1.3)

La viscosidad de la emulsión está relacionada a la viscosidad de la fase interna, cuando las partículas proceden como líquido, por una ecuación derivada de la ecuación propuesta por Einstein (Martínez et al., 2001).

$$\frac{\mu}{\mu_o} = 1 + 2.5 \cdot \left[\frac{\mu_i + 0.4 \cdot \mu_o}{\mu_i + \mu_o} \right] \cdot \phi . \qquad (1.4)$$

Según Boussad, (1997), los principales factores que intervienen en la viscosidad de las emulsiones de petróleo son:

- Viscosidad de la fase continua (μ_0)
- Viscosidad de la fase dispersa (μ_i)
- Temperatura
- Intensidad del trabajo mecánico
- Concentración de la fase dispersa (fracción de volumen ϕ)
- Efecto electroviscoso
- Distribución del tamaño de partícula
- Agentes emulsificantes
- Propiedades del petróleo



Contenido de sales del petróleo

La simulación, utilizando dinámica molecular, no tiene posibilidades de acceder a los tamaños macroscópicos reales, para el estudio reológico. Sin embargo la experiencia nos dice, sorprendentemente, que sistemas de relativamente pocas unidades convergen con rapidez a los límites termodinámicos. Así, por ejemplo, un sistema del orden de miles de átomos interactuando vía un potencial tipo Lennard-Jones se comporta como un fluido tipo Navier-Stokes. Como esta convergencia no se puede probar de manera general, la única vía es la validación comparando los resultados con límites conocidos de la reología de suspensiones, dando luego el salto de fe hacia situaciones más complejas e interesantes. Podemos distinguir tres regímenes relevantes en suspensiones de gotas estables versus la concentración de fase suspendida . a) El régimen diluido, donde las colisiones entre gotas son despreciables y hay un dominio de las fuerzas hidrodinámicas e inerciales (turbulencia) sobre el comportamiento de la suspensión b) El régimen concentración intermedio, donde las colisiones gota-gota e interacciones coloidales juegan un papel en gota-gota es primordial y las fuerzas hidrodinámicas se pueden despreciar, a competencia con las fuerzas idrodinámicas y c) El régimen concentrado donde el contacto excepción de su rol en el comportamiento de películas delgadas. Desde el punto de vista reológico, también hay que agregar la componente dinámica que depende de la tasa de cizalla, donde surgen regímenes de resuspensión, turbulencia y puramente colisionales. En este trabajo estamos interesados en el límite concentrado donde las fuerzas hidrodinámicas de la fase continua son despreciadas. Este límite tiene la ventaja que elimina del problema la descripción de la fase continua acoplada a la fase suspendida, que constituye un problema de gran complejidad. El método de dinámica molecular será utilizado para estudiar la viscosidad del sistema bajo regímenes de cizalla crecientes y bien definidos. Esto último se logra imponiendo un patrón de cizalla caracterizado por un vector de onda y una amplitud. Las longitudes características y amplitudes de forzamiento pueden luego ser asociadas a situaciones particulares como configuraciones tipo Taylor-Couette, tuberías, constricciones etc.



1.6- Figuración de emulsiones

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro no miscible. La fase dispersa está constituida por micro esferas dispersas en la otra fase (dispersante). Por lo general las fases de una emulsión son el aceite y el agua, así pueden existir emulsiones de aceite en agua (O/A) por ejemplo la leche y emulsiones de agua en aceite (A/O) como la mayonesa. Las emulsiones que ocupan esta investigación son las de aceite en agua, ya que se tiene crudo pesado disperso en agua.

Una emulsión se forma por un trabajo mecánico de corte muy fuerte aplicado a las dos fases, con el cual una de las fases es dispersada en forma de gotas muy pequeñas en la otra. Sin embargo para obtener una emulsión estable, es decir que al cabo de poco tiempo no presente separación de las fases, es necesario que el tamaño de partículas sea muy pequeño y que no puedan cohesionarse entre ellas. Para obtener éstas características se debe añadir un tercer componente en la formación de una emulsión, que es el agente tensoactivo, surfactante o emulsificante.

Las emulsiones directas (de aceite en agua) cuando se utilizan para combustibles de alta viscosidad se caracterizan, en primer término, por una reducción marcada en la viscosidad de la emulsión respecto a la del combustible, debido a que el agua con menor viscosidad constituye la fase continua. Un resultado contrario se obtiene en las emulsiones inversas (de agua en aceite), lo que se explica por la interferencia de las gotas de agua al desplazamiento del combustible, que resulta la fase continua.

En segundo término, y en correspondencia con las características de las fases, las emulsiones inversas tienden a formar gotas esféricas, mientras que en las directas estas se tienden a deformar cuando se concentran y la emulsión se estructura en forma similar a los "panales de abejas", incrementándose la zona de paralelismo de las interfases y reduciéndose los huelgos ente ellas. En esto último, un efecto importante lo tiene la disposición y características de las moléculas de los agentes emulsionantes adsorbidos en la interfase.



Como resulta valedero para cualquier emulsión su estabilidad se encuentra condicionada por los fenómenos de floculación y coagulación; sin embargo, la floculación puede incrementarse en las emulsiones directas debido a la deformación de las gotas de la fase dispersa que se hizo referencia anteriormente, e incrementándose el paralelismo de las superficies interfaciales. Lo anterior hace que la viscosidad se incremente en la zona floculada, principalmente por el incremento de la resistencia a la "evacuación" del agua (fase continua), atrapada entre las superficies interfaciales. Con la reducción de la concentración del agente emulsionante, el distanciamiento entre estas superficies puede reducirse, lo que también puede verse reflejado en incremento de la viscosidad.

Los efectos anteriores se ven reflejados además, en la estabilización de las emulsiones durante su almacenamiento (y envejecimiento). En la emulsión directa la separación por floculación ocurre mas rápido que en las inversas y, por tanto, una cantidad de agua es separada en mayor volumen y menos tiempo que las del combustible en la emulsión inversa, para condiciones de relaciones de fases similares.

En la estabilidad de las emulsiones directas de petróleo crudo cubano con agentes emulsionantes de productos de la pirólisis influyen los componentes de estos últimos, los cuales a su vez se encuentran en dependencia del tipo de biomasa y proceso de pirólisis utilizados para su obtención. El método de preparación, la concentración del agente emulsionante y otras variables del emulsionamiento influyen además en esta característica.

En el presente trabajo se brindan resultados obtenidos con emulsiones de agua : petróleo de 40 : 60 y de 30 : 70 y concentraciones del agente emulsionante de 8 % respecto al agua (3,2 % y 2,4% respecto a las emulsiones respectivamente). Las emulsiones fueron preparadas empleando dos tipos de agentes emulsionantes productos de la pirólisis atmosférica de aserrín de madera con pH de 6,04 y 6,99 respectivamente.

Existen tres requisitos para formar una emulsión:



- Dos líquidos inmiscibles.
- Suficiente agitación para dispersar un líquido en pequeñas gotas.
- Un emulsificador para estabilizar las gotas dispersas.

1.7- Estabilidad y rompimiento de la emulsión

La estabilidad de la emulsión ha sido considerada como factor principal en las características de las emulsiones de crudo con vistas a su utilización como pintura asfáltica. A continuación se refieren como han influido los factores antes seleccionados en la estabilidad de la emulsión.

El trabajo de emulsiones de agua en combustóleo del doctor Ocampo se desarrolló en dos niveles principalmente; escala fundamental, mediante la combustión de gotas individuales, y a escala semi-industrial, en la cámara de combustión del IIE.

Los resultados del trabajo doctoral indican que las emulsiones mejoran la combustión del combustóleo. Esto debido principalmente a que el agua dispersada, en forma de gotas pequeñas, se vaporiza en fracción de segundos y escapa en forma violenta de la gota de combustóleo durante la combustión. La ebullición violenta de las gotas de agua en el combustóleo provocan las llamadas "microexplosiones" rompiendo la gota original de emulsión (agua en combustóleo) en gotas mas pequeñas. Estas últimas se queman más rápidamente que la gota original, mejorando la combustión y reduciendo la cantidad de partículas inquemadas que se emiten.

Las emulsiones poseen energía interfacial, por esto, son termodinámicamente inestables. Las emulsiones pueden ser rotas por tres mecanismos que son: sedimentación, agregación y coalescencia. La sedimentación se refiere a la caída de las gotas de agua en el aceite crudo, el agrupamiento de dos o más gotas es llamado agregación y por último la coalescencia que ocurre cuando las gotas originales pierden sus identidades y se funden en gotas más grandes reduciendo el área de interfase total. El rompimiento de la emulsión depende de los siguientes parámetros: película interfacial, viscosidad de la fase continua, tamaño de la gota, relación de volumen de fases, temperatura, pH, edad, salinidad de la salmuera y tipo de aceite.



Película interfacial. Las gotas dispersas están en constante movimiento, por lo tanto frecuentemente colisionan. Una película interfacial suficientemente fuerte para evitar la coalescencia es absolutamente necesaria para mantener la estabilidad de la emulsión. Una mezcla de surfactantes forman un empaque cerrado, produciendo una película mecánicamente fuerte. Viscosidad de la fase continúa. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continúa y estabiliza la emulsión. Las emulsiones son, en general, fluidos no newtonianos. Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas producen emulsiones más estables porque las gotas más grandes tienden a atraer a gotas más pequeñas. Una gran distribución de tamaños de partículas produce una emulsión menos estable que una distribución uniforme de tamaño de gota. Relación de volumen de fase. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota, el área interfacial y la tensión superficial. La distancia de separación también se reduce y esto incrementa la colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.

Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se incrementa la difusión

de las gotas, decrece la viscosidad de la fase externa, disminuye la película interfacial y se modifica la tensión superficial. Todos estos cambios decrementan la estabilidad de la emulsión. pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua/aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la estabilidad de la película que estabiliza la emulsión e incrementar la tensión superficial.

Edad. La edad incrementa la estabilidad de la emulsión porque el tiempo permite que los surfactantes migren a la interfase de la gota. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. La cantidad de agentes emulsificantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.



Salinidad de la salmuera. La concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, ltas concentraciones de sal provocan pérdida en la estabilidad de las emulsiones.

Tipo de aceite. Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipos de emulsificadores naturales.

Diferencia de densidad. La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua.

1.7.1- Velocidad de asentamiento

La velocidad de asentamiento de la gota de agua se determina usando la ley de Stokes:

$$v = gd \cdot 2(\rho_g - \rho_f)/18\mu \tag{1.5}$$

Donde:

v = velocidad de asentamiento o ascenso, ft/min

g = aceleración debido a la gravedad

d = diámetro de gota, μ m

 ρ_{g} = densidad de la gota, g/cm3

 ρ_f = densidad del fluido, g/cm3

 μ = viscosidad absoluta del fluido, cp

Una versión alterna de la ecuación anterior, usada tradicionalmente en la industria petrolera es (Bansbach, 1970):



$$v = (1.072 \cdot 10 - 4)d \cdot 2(\rho_g - \rho_f) / \mu$$

(1.6)

Donde:

v = velocidad de asentamiento o descenso, ft/min

d = diámetro de la gota, μ m

 $\rho_{_{\sigma}}$ = densidad de la gota, g/cm3

 ρ_f = densidad del fluido, g/cm3

 μ = viscosidad del fluido, cp

Estrictamente hablando, la Ley de Stokes es válida solamente para una sola y rígida gota moviéndose lentamente (no interactuando con otras gotas, con número de Reynolds < 1).

La Ley de Stokes también puede ser usada para determinar los efectos de las propiedades del fluido producido en la estabilidad de la emulsión. Primero, la velocidad de asentamiento es proporcional al cuadrado del diámetro de la gota, por lo tanto, una emulsión puede ser estabilizada reduciendo el diámetro de gota. Las gotas de una emulsión están generalmente en el rango de 0.5-50 µm. Los tamaños de gota arriba de 10-150 µm deben ser clasificadas como una dispersión.

Actualmente el 90 % de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsión. Los químicos usados en las fracturas de la formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc.,frecuentemente causan problemas de emulsión muy severos, por lo que existen también métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento.

1.7.2-Prevención de la emulsión

Existen opiniones divididas referente a si las emulsiones están presentes o no desde la formación. Lo que no se discute es que las emulsiones se forman en el aparejo de



producción del pozo y en las instalaciones superficiales, debido al golpeteo (turbulencia) y a la presencia del agua, por lo que es recomendable eliminar el golpeteo (turbulencia) y remover el agua del aceite lo más alejado posible de las instalaciones de producción. Las recomendaciones anteriores no siempre son posible lograrlas, por lo que en muchos casos es necesario prepararse para el rompimiento de las emulsiones inevitablemente formadas. En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas aliendo de solución, conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción.

Esta turbulencia formadora de emulsión puede ser reducida pero no eliminada instalando un estrangulador de fondo. Este estrangulador reduce la estabilidad de la emulsión por las siguientes causas:

- 1. Hay menos presión diferencial a través de un estrangulador de fondo.
- 2. La temperatura del fondo del pozo son considerablemente más altas que las temperaturas en superficie.
- 3. Hay flujo laminar para una gran distancia corriente abajo del estrangulador de fondo y correspondientemente menos turbulencia.

En algunos casos la inconveniencia de un estrangulador de fondo es compensado por el ahorro en el consumo de producto desemulsificante. En los pozos de "gas-lift", la emulsificación es causada principalmente en dos lugares:

- En el punto donde el "gas lift" es introducido
- En la cabeza del pozo

Cuando "gas lift" intermitente es usado, la emulsión generalmente es creada en la cabeza del pozo o en el equipo en superficie. Cuando es usado "gas lift" continuo, mucha de la emulsión es formada abajo del pozo en el punto de inyección de gas.



- Deshidratación de petróleo crudo

La deshidratación de crudo o tratamiento de aceite consiste en la remoción de agua, sales, arenas, sedimentos y otras impurezas del petróleo crudo. Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos típicos de deshidratación de crudo:

- 1. Tratamiento químico
- 2. Tiempo de retención
- 3. Calentamiento
- 4. Tratamiento eléctrico

1.8- Conclusiones del capitulo

- Se ha encontrado muy poca información sobre la formulación y estabilidad de los petróleos de cuba y sus emulsiones
- > Se hace referencia en general, al estudio de las emulsiones de combustibles pesados y extrapesados.
- ➤ Es insuficiente la información acerca de la estabilidad de emulsiones de petróleo cubano, de ahí la necesidad del estudio experimental de este sistema, en particular.
- La esencia física de los procesos de flujo de líquido coloidales heterogéneos es poco conocida para casos específicos.



MATERIALES Y METODOS

2.1- Introducción

Los conocimientos Teórico acerca del comportamiento reológico y estabilidad de emulsiones de petróleo crudo cubano, contribuyen a la selección de métodos apropiados para le resolución de problemas asociados al transporte del fluido en estudio a nivel de la industria cubana; en tal sentido el objetivo del capítulo es:

Establecer la investigación teórica y modelos asociados, que describan comportamiento según las propiedades reológicas y estabilidad de emulsiones de petróleo crudo cubano.

2.2 - Modelos reológicos de fluidos

El término reología fue sugerido en 1929 por Eugene Cook Bingham para definir la rama de la Física que tiene por objeto el conocimiento de la deformación o flujo de la materia. La reología es la ciencia del flujo y la deformación; estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, substancias asfálticas y materiales cristalinos.

En la teoría y la práctica actual, los fluidos se clasifican desde el punto de vista reológico en newtoniano y no newtoniano (Skelland, 1970; Tejeda, 1985; Perry, 1988; Díaz,1989). A su vez los fluidos no newtonianos quedan clasificados en tres grupos. Como objetivo de este capitulo se establece, la caracterización de los principales factores y parámetros relacionados a las propiedades de transporte de fluidos complejos y en especifico a los casos de estudio.

Desde el punto de vista reológico los fluidos se clasifican en dos grupos:

- Newtonianos.
- No Newtonianos.

Los modelos más difundidos, (Garcell, 1988; Turro, 2002) son los tratados en este tópico.

En los *fluidos newtonianos* existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de deformación resultante, siguiendo de esta forma la ley de Newton de



la viscosidad. La experiencia demuestra que todos los gases y los líquidos homogéneos de baja viscosidad se comportan como *fluidos newtonianos*; la viscosidad de estos fluidos es constante respecto a los cambios en la magnitud del esfuerzo cortante (τ) y del gradiente de velocidad $\left(-\frac{dv_x}{d\ v}\right) = {\circ\choose \gamma}$. (Figura 2.1-a).

$$\mathbf{T}_{\mathbf{x},\mathbf{y}} = \mu \cdot \left(-\frac{d \, v_x}{d \, y} \right). \tag{2.1}$$

Los *fluidos no newtonianos* presentan como característica fundamental el hecho de que su viscosidad es función del gradiente de velocidad, y, por tanto, cambia con la variación de dicho gradiente, aún cuando se mantenga la temperatura y otras condiciones constantes. Según la variación de la viscosidad los materiales no newtonianos se clasifican a su vez en tres grupos:

- 1- De viscosidad independiente del tiempo.
- <u>Seudoplásticos</u>: Sus viscosidades disminuyen con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir apenas se les aplica un esfuerzo cortante (τ > 0). Su curva de flujo se describe por el modelo de Ostwald de Waele (para n < 1).

$$\tau_{x,y} = K \cdot \left(-\frac{dv_x}{dv} \right)^n . \qquad (2.2)$$

Donde:

n - índice de la ley de potencia, (adimensional).

K - índice de consistencia, (Pa. s).

El parámetro n es una medida del grado de comportamiento no newtoniano del material. Para n < 1 el fluido es seudoplástico, mientras que para valores mayores que la unidad es dilatante. Para n = 1, la ecuación 2.2 se transforma en la ley de Newton, siendo $K = \mu$. El parámetro K es el índice de consistencia, el cual da una medida del grado de viscosidad del material.

Para los fluidos no newtonianos se utiliza el concepto de viscosidad aparente (μa). De acuerdo con la (ecuación 2.2) la viscosidad aparente viene dada por la relación:



Si en esta expresión se sustituye la ecuación (2.3) se obtiene:

$$\mu_a = K \cdot \begin{pmatrix} o \\ \gamma \end{pmatrix}^{n-1} \tag{2.4}$$

Según Khatib (2006), el modelo que describe el comportamiento de la viscosidad en el caso de fluidos seudoplástico, el mismo viene dado por.

$$\frac{\mu_a - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \left[1 + \left(\lambda_t \cdot \frac{dv}{dy} \right)^2 \right]^{(n-1)/2} . \tag{2.5}$$

Donde:

 μ_a - Viscosidad aparente del fluido.

 $\mu_{\scriptscriptstyle \infty}$ - Viscosidad cuando el gradiente de velocidad tiende a infinito.

 $\mu_{\scriptscriptstyle 0}$ - Viscosidad cuando el gradiente de velocidad tiende a cero.

 λ_t -Constante de tiempo de deformación (determinada de forma experimental).

- <u>Dilatantes</u>: Sus viscosidades aumentan con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir apenas se les aplica un esfuerzo cortante (τ > 0). También se describen por el modelo de Ostwald de Waele (para n > 1).
- <u>Plásticos ideales:</u> Se les conoce también como plásticos Bingham, ya que siguen ese modelo. Sus viscosidades disminuyen con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir cuando se les aplica un esfuerzo cortante mayor que un esfuerzo cortante inicial (τ_0) , que es el esfuerzo límite que hay que aplicarles a estos materiales para romper su estructura de sólidos rígidos y comiencen a fluir. El modelo de Bingham se escribe.



Donde:

 τ_0 - Esfuerzo cortante inicial o límite de fluencia.

 μ_{p} - Viscosidad plástica.

Para τ_0 = 0 la ecuación 2.5, se transforma en la ley de Newton, siendo μ_p = μ . La viscosidad aparente para los plásticos de Bingham se obtiene, combinando la ecuación 2.6 en la ecuación 2.4.

• <u>Plásticos reales:</u> Sus viscosidades también disminuyen con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir cuando se les aplica un esfuerzo cortante mayor que τ_0 . Siguen el modelo de Herschel – Bulkley.

$$\tau_{x,y} = \tau_o + K \cdot \left(\begin{array}{c} o \\ \gamma \end{array} \right)^n \qquad . \tag{2.8}$$

Los parámetros \underline{k} , \underline{n} y $\underline{\tau}_{\underline{o}}$, tienen el mismo significado que en los dos modelos anteriores. Se utiliza para describir el comportamiento de los plásticos reales. Para n=1, la ecuación

Se transforma en el modelo de Bingham, para τ_0 = 0, en el modelo de Ostwald de Waele, y para τ_0 = 0 y n = 1 se transforma en la ley de Newton.

Si se combinan las ecuaciones 2.8 y 2.3, se obtiene la expresión de la viscosidad aparente:

$$\mu_a = \frac{\tau_o}{\sigma} + K \cdot \begin{pmatrix} \sigma \\ \gamma \end{pmatrix}^{n-1} \qquad . \qquad . \qquad . \tag{2.9}$$

2- De viscosidad dependiente del tiempo



- <u>Tixotrópicos</u>: La viscosidad de estos materiales disminuye con el tiempo, cuando están sometidos a un gradiente de velocidad determinado. Se comportan reológicamente como seudoplásticos, plásticos ideales y reales.
- <u>Reopécticos</u>: La viscosidad de estos aumenta con el tiempo, para un gradiente de velocidad determinado; y se comportan como materiales dilatantes.

3- Viscoelásticos ó de Maxwell:

Estos materiales exhiben propiedades viscosas y elásticas. Las sustancias viscoelásticas fluyen bajo la acción del esfuerzo cortante, pero, aunque la deformación es continua no resulta totalmente irreversible, de manera que al cesar la acción del esfuerzo cortante, el material restablece en parte su forma, semejante al comportamiento de los cuerpos elásticos sólidos. Este comportamiento se ha observado en NAPALM, en soluciones de polímeros, en masas cocidas de la industria azucarera con altos contenidos de gomas (polisacáridos), en ciertas resinas y en emulsiones de crudo cubano, de acuerdo a lo reportado por (Toose, 1995) y (Ferro, 2000).

2.3- Evaluación de la estabilidad de las emulsiones

La estabilidad de las emulsiones se evalúa principalmente con respecto al tiempo que permanece sin mostrar separación de fases cuando está sometida a condiciones similares a las que estaría sujeta en su aplicación (transporte y almacenamiento). El proceso de separación de fases de una emulsión empieza con la flotación de las partículas más grandes, esto produce una separación de capas dentro de la emulsión de acuerdo a las densidades de las partículas. A continuación las partículas forman agregados que se mueven como una sola unidad, es decir que las partículas pierden su identidad cinética. Por último las partículas coalescen y forman partículas más grandes cada vez hasta la separación de fases o rompimiento de la emulsión. La temperatura y los esfuerzos cortantes que se presentan en el transporte por tuberías aceleran los procesos de agregación y coalescencia. De ahí la importancia que tiene el tamaño de partícula en la estabilidad de las emulsiones.



Estabilidad con el tiempo: La estabilidad estática de la emulsión con respecto al tiempo puede evaluarse por la flotación, aglomeración y coalescencia de la fase dispersa. Luego de preparar una emulsión, debe llevarse una muestra de ésta al microscopio para observar si el tamaño de las partículas formadas es el adecuado y para guardar una referencia de su tamaño inicial.

Tabla 2.1. Escala de evaluación de la estabilidad estática de una emulsión con el tiempo.

SIGNOS	OBSER\	/ADOS	EVALUACIÓN		
Ausencia	de	flotación,	Muy estable		
aglomeración	n o coales	cencia.			
Presencia de	flotación.		Estabilidad aceptable		
Presencia de aglomeración.			Estabilidad regular		
Presencia de	coalesce	ncia.	Inestable		

Estabilidad frente a la temperatura: Durante esta experimentación, se evaluó la estabilidad de la emulsión: a temperatura ambiente (15°C aproximadamente), a 25°C y a 35°C. El control de temperatura se obtuvo utilizando un termostato a más-menos 0,5 °C de precisión con dicho instrumento se realizaron las curvas de flujo de esfuerzo contra gradiente de velocidad a diferentes valores de temperaturas

Tabla 2.2. Escala de evaluación de la estabilidad estática de una emulsión con la temperatura.

Signos observados	Evaluación		
El 100% de las partículas de petróleo	Muy estable		
dispersas conservan su apariencia inicial.			
Del 90% al 100% de las partículas de			
petróleo dispersas conservan su	Estabilidad aceptable		
apariencia inicial.			
Del 70% al 90% de las partículas de			
petróleo dispersas conservan su	Estabilidad regular		
apariencia inicial.			
Menos del 70% de las partículas de			
petróleo dispersas conservan su	Inestable		
apariencia inicial.			



2.4- Materiales y métodos empleados

En los ensayos realizados se utilizó petróleo crudo cubano procedente del yacimiento de varadero, suministrado por la termoeléctrica de Felton "Lidio Ramón Pérez", siendo sus características generales las siguientes:

- °API 60/60 11,4
- Viscosidad (cP) a 50 °C 1 061
- Viscosidad (cP) a 60 °C 612
- Contenido de azufre (% peso) 6,62
- Contenido de asfalteno (% en peso) 17,37

2.4.1-Equipos utilizados

Los equipos principales utilizados en la parte experimental fueron los siguientes:

- 1. Viscosímetro capilar
- 2. Agitador de propela de 4,5 cm de diámetro y 3 400 r/min.
- 3. Probetas de 100 mL y pipetas de 5 mL.

La práctica se llevará a cabo utilizando un dispositivo hermético de acero inoxidable, en el que se introduce el fluido problema y cuyo aspecto es el que se muestra en la figura 2.1.

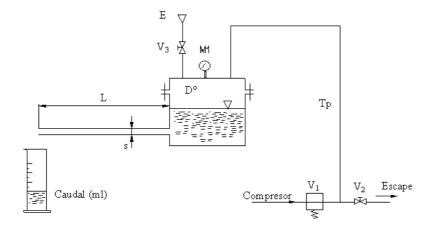


Figura 2.1. Aspecto general de la instalación



Donde D° es un depósito hermético de acero inoxidable en el cual se introduce el fluido problema, a través del embudo E, que está comunicado con el depósito mediante la válvula V3. La presión se transmite al depósito mediante la tubería Tp, gracias a la válvula V1, midiéndose dicha presión con un transductor de presión conectado al indicador digital ID.

El manómetro M1, mide la presión relativa entre 0 y 6 bar. (ver en el anexo II).

La presión en el interior del depósito se irá regulando mediante la válvula V1, a base de aumentar o reducir el caudal de aire comprimido que desde el compresor del laboratorio llega a su entrada. Esta presión también se pudiera regular con la instalación de la válvula de escape V2, variando su apertura manteniendo V1 en una posición concreta, pero se hará según el primer método.

En el tubo T de acero inoxidable, de diámetro D y longitud L, se basa el estudio para la determinación del reograma del fluido problema.

2.4.2- Técnica de medición y metodología experimental

Al mismo tiempo se tomarán las lecturas de presión del manómetro M1.

Conociendo el diámetro del tubo (D), su longitud (L) y como el caudal será igual a:

$$Q = u \cdot S . (2.10)$$

Donde:

u: Velocidad media.

S : Sección del tubo:
$$S = \pi \cdot D^2 / 4$$
 .(2.11)

Se podrá calcular la velocidad por la expresión:

$$u = \frac{Q}{S} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot D^2} \,. \tag{2.12}$$

Conocida la velocidad se calculan las siguientes relaciones:

$$\frac{D \cdot \Delta P}{4 \cdot L} = Y_i \text{ [Pa]}. \tag{2.13}$$

$$\frac{8 \cdot u}{D} = X_i [s^{-1}]. (2.14)$$



El término ΔP es la diferencia de presión entre la entrada y la salida del dispositivo (medida en Pascales).

A continuación se representa $log(X_i)$ en función de $log(Y_i)$, ajustando una recta del tipo y = mx + b en el que la pendiente m es n y la ordenada en el origen b es k', pudiéndose obtener por tanto:

$$k = k' \cdot \left(\frac{4n}{3n+1}\right)^n$$
 (2.15)

Con todo ello se obtendrá la curva reológica que será de la forma $\tau = k (\dot{\gamma})^n$

- Presentación y tratamiento de los resultados.

Se deberán presentar los datos experimentales tal como fueron obtenidos en el Laboratorio. Además se realizará una tabla de resultados parecida a la siguiente:

Tabla 2.3. Presentación y tratamiento de los resultados.

$$\Delta P \text{ (bar)} \qquad \Delta P \text{ (Pa)} \qquad V \text{ (m}^3 \text{)} \qquad t \text{ (s)} \qquad Q \text{ (m}^3 \text{ / s)} \qquad \frac{D \cdot \Delta P}{4L} \text{ (Pa)} \qquad \frac{8 \cdot u}{D} \text{ (s}^{-1} \text{)}$$

Al mismo tiempo, se realizarán las gráficas pertinentes, y en el caso de ajuste de rectas de regresión se presentarán los valores obtenidos y el coeficiente de correlación. Este procedimiento a sido automatizado en una Hoja de cálculo de EXCEL, lo que viabiliza el proceso de experimentación.

2.5 -Preparación de las emulsiones

Todas las emulsiones fueron preparadas en el laboratorio, observándose de forma rigurosa su estabilidad durante los días posteriores a su preparación. El proceso de emulsificación se realizó utilizando un agitador mecánico del tipo hélice, de fabricación artesanal, comenzando siempre por el menor valor de ésta e incrementándola hasta alcanzar el máximo, en un período de 2 a 5 min, para lograr una mayor dispersión de las gotas de petróleo en el agua. A las emulsiones obtenidas se les sometió a un estudio reológico incluyendo el análisis de tixotropía.

En todos los casos se prepararon 100 mL de emulsión. Para esto, se mide el volumen de crudo en un recipiente aparte, se prepara la mezcla de agua con el emulgente,



disolviendo este último directamente en agua en las cantidades requeridas. En todos los casos se empleó el método de agente en agua. A esta mezcla se le añade lentamente el crudo mientras se aplica una agitación manual, evitando así que al añadir el crudo a esta mezcla se adhiera al eje del agitador, lo que impediría la formación de la emulsión; luego de esta agitación leve, el sistema crudo-agua emulgente es sometido a una agitación mecánica con mayor intensidad en un tiempo de 5 min, con el propósito de lograr una mayor dispersión de las gotas.

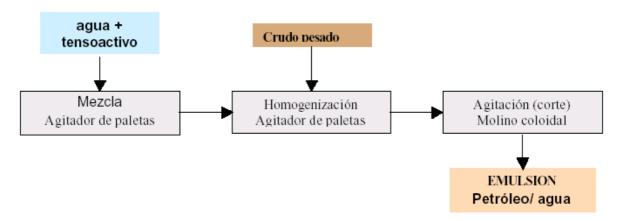


Figura 2.2. Diagrama de bloques del proceso de formación de emulsiones.

En la tabla 2.7 se tiene los tiempos de agitación que fueron necesarios para formar 3 kilos de emulsión con el método descrito anteriormente y los rangos de tamaño obtenidos en las partículas de petróleo dispersas en el agua. Y en la tabla 10 se presenta la evaluación de la estabilidad de la emulsión obtenida.

Tabla 2.4. Tiempos de agitación y tamaño de partículas dispersas en emulsiones con el 5% de tensoactivo usando el método optimizado de agitación.

Tipo de mezcla tensoactivo- agua(segundos)	Tiempo de homogenizador (segundos)	Número de pasos por el molino	Tiempo total de pasos por el molino (segundos)	Tiempo total de emulsificación (segundos)	Tamaño de partículas (micras)
15	60	2	120	195	2-5



2.6- Algoritmo de identificación del coeficiente λ , de la ecuación 2.5

La tarea de identificación del modelo físico-mecánico consiste en la determinación de los parámetros característicos de la emulsión, gradiente de velocidad $\left[\left(\frac{dv}{dy}\right)\right]$ para garantizar la adecuación del modelo que describe el proceso. De ahí que sea necesario comprobar los valores de las características λ_{t_0} del proceso tecnológico real $\left[\lambda_{t_{\rm exp}}\right]$, con las magnitudes λ_{tm} a la salida del objeto $\left[\lambda_{t_{\it real}}\right]$ por las ecuaciones (2.4 y 2.5). Es mejor aquel juego de parámetros en el que se minimiza la medida de las cercanías de la magnitudes λ_{t_0} y λ_{tm} .

$$m[\lambda_{t0} - \lambda_{tm}] \rightarrow \min$$

En la identificación del modelo es necesario variar los parámetros en dependencia de la medida de diferencia de los componentes de las características λ_{t_0} y λ_{tm} , de ahí que se aplica el procedimiento iterativo a partir del estado de referencia y el método de Runge – Kutta cuarto orden que toma en cuenta el comportamiento de la derivada en cuarto punto de caída intervalo. Este método como parte del proceso iterativo se emplea para resolver el modelo teórico y encontrar los valores de los parámetros característicos para las emulsiones (gradiente de velocidad).

El error relativo puntual se calcula por la siguiente expresión:

$$E_{p} = \left[\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{real}}}{X_{\text{exp}}} \right] \cdot 100 \tag{2.16}$$

El error relativo promedio se expresa por:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{real}}}{X_{\text{exp}}} \right] \cdot \frac{100}{n}$$
 (2.17)

En la tabla (3.7 y 3.8) se exponen los valores de λ_{t_0} y λ_{t_m} en cada uno de lo diámetros de partículas con el fin de minimizar los errores relativos.

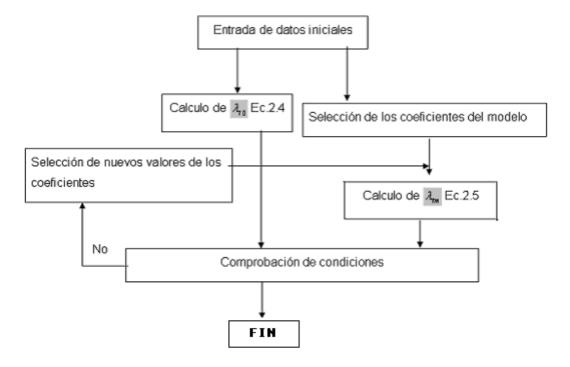


Figura 2.3. Algoritmo de identificación.

2.6.1- Diseño de experimentos

Las situaciones en las que se puede aplicar el DEE son muy numerosas, en los cuales se observan una o más variables experimentales dependientes o respuestas (y) cuyo valor depende de los valores de una o más variables independientes (x) controlables llamadas factores.

El número de experimento cuando intervienen k factores, se pueden utilizar los diseños factoriales completos a tres niveles; que se determina con un arreglo de la función exponencial:

Donde:

N= Número de experimentos.

K= Número de factores.

En este caso, se analizará la influencia de dos factores, de aquí que k=2 luego, el número de experimento sería: N=3² =9 experimentos.



2.7- Conclusiones del capitulo

- 1- Quedan expuestos, los modelos matemáticos de las emulsiones en los procedimientos metodológicos tradicionales y los materiales y métodos que se emplean en la investigación.
- 2 Se describen las propiedades características del petróleo crudo cubano; este material en un crudo pesado con alto contenido de azufre y malas propiedades de transporte.
- 3 Se plantea el proceso de formación de emulsiones, así como la estabilidad de la misma con respecto al tiempo y la temperatura.
- 4 Se trazan los pasos lógicos para el cálculo del Algoritmo de identificación del coeficiente λ_i .

CONCLUSIONES GENERALES

- El petróleo crudo cubano analizado es un producto newtoniano altamente viscoso, que no presenta tixotropía.
- Los resultados experimentales demuestran que pueden obtenerse emulsiones directas para el transporte con determinados productos de pirólisis y tipos de emulgente.
- Las emulsiones de petróleo pesado, de acuerdo con los reogramas experimentales analizados, presentan un comportamiento seudoplástico. Los valores de índice de flujo calculados, se ubican entre 0.646 y 0.640, notándose la poca influencia que ejercen las variaciones de las temperaturas experimentadas en el comportamiento del factor mencionado.
- Para la obtención de las emulsiones directas y con determinada estabilidad para el transporte, hay que emplear concentraciones de emulgente en la emulsión en el orden de 0,9-1,2 % según los resultados obtenidos; sin embargo, en las condiciones de transporte resulta posible que estas concentraciones puedan reducirse.
- Las emulsiones presentan deformaciones estructurales que se manifiestan en los cambios bruscos observados en las curvas de flujo, estos se hacen más radicales en la medida que se incrementan los días en que se mantiene en reposo la emulsión.

RECOMENDACIONES

- Considerar en futuras investigaciones, la obtención de las propiedades reológicas del petróleo crudo cubano en función de los factores que influyen en su comportamiento, que permita establecer el comportamiento de flujo según sus propiedades de transporte.
- Como una profundización en el estudio de formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua, sería de importante utilidad práctica realizar el estudio de reducción de la concentración de tensoactivo con diferentes tipos de petróleo (de otras composiciones y densidades), con el objeto de determinar la factibilidad de implementar industrialmente su producción

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- Aguiar, S. P., Comportamiento reológico de las colas de Nicaro. Trabajo de Diploma. Facultad de Tecnología, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1975.
- 2- American petróleoum Institute, "API Specification for HIGH-TEST LINE PIPE, Official Publication", API Spec 5LX, edición 22, Washington, D.C., marzo 1978.
- 3- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- 4- Bagley, E. B., "End Correction in the Capillary Flow Polyethylene", en Journal of Applied Physics, May 1957, pág. 624.
- 5- Bansbach Paul L. (1970) "The How and Why of emulsions.
- 6- Bayvel, L. y Orzechowsky, Z., Liquid Atomization. Taylor y Francis Ed., 1993.
- 7- Bennet, C. C., Meyersd, J. E., *Momentum, Heat and Mass Transfer,* La Habana, EPUH MINED, 1968.
- 8- Cadwell y Babbit, "Flow of Muds, Slugges and Suspentions in Circular Pipes" en Ind. Eng. Chem. (33), 1945, pág. 249. (Pa.sn)
- 9- Cavallo, J., Chang, O., "Emulsion Preparation and Stability" en Chemical Engineering Progress, 1991.
- 10- CONSIDINE, "Energía, tecnología del petróleo", Marcombo, Mexico, 1988.
- 11- Coussot P., Ancey C. Phys Rev E 59: 4445, 1999.
- 12- HOLLAND ANTHONY F. "Scale up of fluid flow systems" Chemical Engineering, sep. 1972.
- 13- Howard F. Rase, "Diseño de tubería para plantas de procesos", Ed. Blume, Barcelona 1973.
- 14- Hunter, R. F., Foundation of Colloid Science, Oxford, N.Y., Ed. Clarondon Press, 1989.
- 15- KARASSIK, IGOR J., "Bombas centrífugas y factores hidráulicos del sistema", Worthington Div., McGraw Co.

Pedro E. Noguera Pérez 56

- 16- Martin H. Whol, "Rheology of non-newtonian materials part 2", Chemical Engineering, Feb. 1968.
- 17- Mehta A. Granular Matter: An Interdisiplinary Approach, Springer-Verlag, 1994.
- 18- M. Vita Peralta M., Alejandro M. Arriola M., Ramón Sánchez., Instituto de Investigaciones Electricas Pag 131-135.
- 19- Nehal, A. S., Amal N. M., Nael, Z. N., y Hussein, G. K. H., "Stability and Rheology of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsion Stabilized by an Anionic-Nonionic Surfactant Mixture", Petroleum Science and Technology, vol 17, núm. 5 y 6, 1999, pp. 553-576.
- 20- Nehal, S. E., "Formation of Fluid Nedutyoil in Water Emulsions for Pipeline Transportation", Fuel 78, Elsevier, 1999.
- 21- NÚÑEZ G. A., Sanchez G., Gutierrez X., Silva F., Dalas C., Rivas H. Langmuir 16: 6497-6502, 2000.
- 22- Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- 23- Reisner W., Rothe E. in Bins and Bunkers for Handling Bulk Material, Rock and Soil Mechanics (Trans Tech, Clausthal-Zellerfeld, West Germany, 1971); Chowhan Z.T. Pharm Technol 19: 56, 1995; Luding S. et al. Pharm Technol 20: 42, 1996.
- 24- Rivera, L. "Explotación de crudos pesados en el Ecuador", Revista I+D Innovación, No 5.
- 25- Romo, L. "Coloideofísica, coloideoquímica, fenómenos de superficie", Ed. Universitaria, Quito 1981.
- 26- Romo, L. "Emulsiones, fundamentos fisicoquímicos, formulación y aplicaciones", Ed. Universitaria, Quito 1993.
- 27- Schramm, L. "Emulsions, fundamentals and aplications in the petroleum industry", American Chemical Society, 1992
- 28- Schubin, E. D., Química coloidal, Moscu, Ediciones Mir, 1988.
- 29- . Schwarzer S., Hofler. K., Manwart C., Wachmann B., Herrmann H. Physica A 266: 249, 1999.
- 30- Sherman, P., Rheology of Emulsion, Oxford, New York, Pergamon Pres, 1963.

Pedro E. Noguera Pérez 57

- 31- Thompson P.A., Robbins M.O. Phys Rev A41: 68?30, 1990.
- 32- Pal, R. y Masliyah, J., "Rheology of Oil in Water Emulsions with Added Solids", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 68, 1990, pp.24-28.
- 33- Petroecuador/ESPE "Formulación de emulsiones asfalto en agua", 1998.
- 34- Petroecuador/ESPE "Formulación de emulsiones petróleo pesado en agua", 1998.

Pedro E. Noguera Pérez 58