

PROPIEDADES REOLÓGICAS DE EMULSIONES DE PETRÓLEO PESADO EN AGUA

REOLOGICAL PROPERTIES OF EMULSIONS OF PETROLEUM WEIGHED IN WATER

Héctor Laurencio Alfonso¹ Yodelkis Delgado Drubey²

Recibido el 11 de enero de 2007, aceptado el 31 de octubre de 2007

Received: January 11, 2007 Accepted: October 31, 2007

RESUMEN

El propósito de esta investigación es determinar la influencia que ejerce la variación de temperatura de 15, 25 y 35 °C sobre las propiedades reológicas de las emulsiones de petróleo pesado en agua. Se estudió una mezcla formada por 70% de petróleo de 15 ° API, 29% de agua y 1% de tensoactivo. A partir del estudio reológico se da el comportamiento de la viscosidad aparente con relación al gradiente de velocidad para diferentes temperaturas. Se observa que la emulsión presenta propiedades pseudoplásticas; la presencia de la variación de temperatura no provocó variaciones en el índice de flujo, no siendo así con la viscosidad aparente y el índice de consistencia, que disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que se corrobora con estudios de otros autores.

Palabras clave: Petróleo, índice de flujo, índice de consistencia, viscosidad aparente.

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to determine the influence of temperature variations on the reological properties of the emulsions of heavy oil in water. It was studied a mixture formed by 70% of petroleum of 15 or API, 29% of water and 1 tensoactivo%. Starting from the reologic study the behavior of the apparent viscosity is given with relationship to the shear rate for different temperatures. It is observed that the emulsion presents properties pseudoplastic; not being i this variation of temperature doesn't cause variations in the index of flow, way with the apparent viscosity and the index of consistency that diminish with the increase of the temperature, what is corroborated with other authors studies.

Keywords: Petroleum, index of flow, index of consistency, apparent viscosity.

INTRODUCCIÓN

Para el transporte de crudos pesados es necesario disminuir la viscosidad de los mismos, 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.

El comportamiento reológico de las emulsiones tratadas está relacionado grandemente con la estructura que forman las gotas de petróleo en el agua. Es por ello que, en la actualidad, el conocimiento acerca del comportamiento no newtoniano de determinados materiales contribuye sustancialmente a la solución de una gran variedad de problemas en las industrias modernas que manipulan crudos pesados.

¹ Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Departamento de Ingeniería Mecánica. Las Coloradas s/n, Moa. Holguín, Cuba. CP: 83329. E-mail: hlaurencio@ismm.edu.cu

² Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Departamento de Ingeniería Mecánica. Las Coloradas s/n, Moa. Holguín, Cuba. CP: 83329. E-mail: ydelgado@ismm.edu.cu

Relacionado al comportamiento no newtoniano en Garcell [6], se plantea que en muchas disoluciones y en la mayoría de las dispersiones, especialmente si son concentradas o si las partículas son asimétricas (las cuales son capaces de formar una estructura o retículo debido a las interacciones entre ellas de diferente naturaleza), se observan desviaciones del flujo newtoniano, por lo que se les clasifica como materiales no newtonianos; por lo general, este es el comportamiento que manifiestan las emulsiones de aceite en agua.

Las emulsiones son dispersiones de líquidos, normalmente formado de microesferas, en otro no miscible (dispersante). 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, el cual se puede observar en la figura 1.

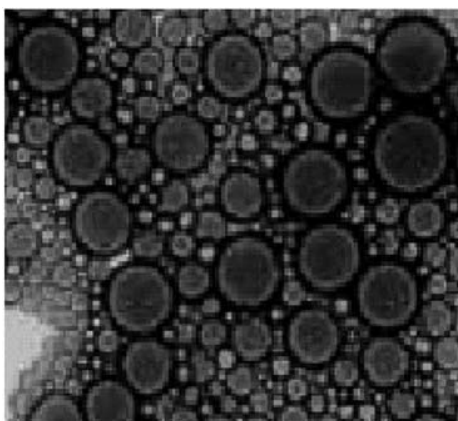


Figura 1. Ejemplo de la microestructura de la emulsión directa de petróleo pesado.

En la práctica se tienen pocos resultados del grado de influencia que provocan variaciones de la temperatura en las propiedades reológicas de las emulsiones no newtonianas de petróleo pesado (15 °API) formuladas con un % en peso del, 70% de petróleo, 29% de agua y 1% de tensoactivos.

Los agentes tensoactivos son sustancias cuyas moléculas están constituidas por una parte apolar o lipofílica y por una parte polar o hidrofílica. Esta propiedad hace que se ubiquen en la interfase aceite-agua formando una capa monomolecular que de esta forma disminuye considerablemente la tensión superficial.

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 [8]. Se ha demostrado que existe una distribución de tamaño de gota óptimo, por lo que se tiene que el diámetro medio de la gota debe estar entre valores de 10 a 30 micras y su distribución (n), conocida como distribución Rosin-Rammler [5], 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 óptima de la partícula dispersa proporciona también emulsiones estables por largos periodos [3].

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 [9]. 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, según se ilustra en el gráfico de la figura 2 para las emulsiones estudiadas en este trabajo.

Como referencias de estudios reológicos, según los trabajos descritos por [10], se dispone de una metodología para obtener en forma simplificada, funciones reológicas de las mezclas para alimentar modelos de cálculo de flujos naturales con altas concentraciones de sedimentos.

Placencia y Martínez [2] realizan pruebas de formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua a nivel piloto y pruebas de reología a diferentes condiciones de concentración de tensoactivo, temperatura y tiempo de almacenamiento, donde se determina el proceso óptimo para el proceso de formación de la emulsión, basándose en las propiedades reológicas obtenidas del estudio realizado.

El comportamiento de las propiedades reológicas es de esencial importancia a tener en cuenta al formular emulsiones de petróleo pesado para transportar por tuberías. Este artículo tiene como objetivo fundamental proporcionar al lector de la forma más accesible posible el conocimiento de los aspectos importantes en relación a

las propiedades reológicas, mediante un tratamiento corto y exento de deducciones complejas en los temas que se abordan. Se da una bibliografía mínima básica para el caso de aquellos lectores que se interesen en profundizar por sí mismos en estos temas.

ANÁLISIS TEÓRICO

Se estudiaron las emulsiones de petróleo pesado en agua (15 °API) formuladas con un 70% de petróleo 29% de agua y 1% de tensoactivo nonil fenol etoxilado de seis moles. Las características de combustible vienen especificadas en la tabla 1.

Tabla 1. Características principales del petróleo utilizado.

Indicadores	U/M	Especificaciones
Pto. de inflamación	°C	67 Min.
Densidad (ρ)	kg/m ³	982 Máx.
Densidad (API)	°API	15
Valor Calórico	kcal/kg	9600 Min.
Azufre	%	3,5 Máx.
Carbón Conradson	%	17 Máx.
Asfáltenos	%	13 Máx.

Para realizar la investigación del comportamiento reológico se utilizó un reómetro rotacional Rheostest 2.1 de cilindros concéntricos. Donde se determinaron las curvas de flujo a partir los esfuerzos de corte (τ) en un amplio rango de gradientes de velocidad ($\dot{\gamma}$). El control de temperatura se obtuvo utilizando un termostato a más-menos 0,5 °C de precisión; las curvas de flujo de esfuerzo contra gradiente de velocidad se realizaron a diferentes valores de temperaturas (15, 25 y 35 °C) para las emulsiones de combustible estudiadas.

Con las curvas de flujo y procediéndose al ajuste de los datos experimentales mostrados en la tabla 2 y utilizando el programa profesional MicroSoft Excel, se obtuvieron los parámetros del modelo matemático que relaciona la viscosidad con el gradiente de velocidad, así como su coeficiente de correlación. Quedando con el mejor ajuste el modelo de Oswald de Weale, conocido como Ley de Potencia, por ser este el más frecuente para estos tipos de fluidos [2]. Mediante el modelo se establecieron los distintos valores de las pendientes de los gráficos obtenidos; índice de consistencia e índice de flujo en el rango de temperaturas experimentadas.

Modelo Reológico del Fluido

En estudios de otros investigadores se ha comprobado que, para el caso de emulsiones de petróleo pesado, su comportamiento reológico se rige por el tipo pseudoplástico; como ejemplo de otros fluidos de éstos tenemos (pinturas, gomas, sangre, suspensiones, etcétera). Esta ley modela los fluidos newtonianos cuando n es igual a uno, y cuando n es mayor que uno, representa a fluidos dilatantes [2].

El modelo de ley de potencia de Oswald de Weale (ecuación (1)) puede modelar fluidos pseudoplásticos, en este caso las viscosidades disminuyen con el incremento del gradiente de velocidad; comienzan a fluir apenas se les aplica un esfuerzo cortante ($\tau > 0$). Su curva de flujo se describe por el modelo cuando el índice de flujo, que caracteriza la ley, es menor que uno [4].

$$\tau = K \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (1)$$

donde:

- n : índice de flujo ($n < 1$)
- K : índice de consistencia
- $\dot{\gamma}$: Gradiente de velocidad

Viscosidad Aparente

Para los fluidos no newtonianos se utiliza el concepto de viscosidad aparente (μ_a). Relacionada a la ecuación (1), la viscosidad aparente en el caso de fluidos pseudoplásticos viene dada por la relación de la ecuación (2).

$$\mu_a = K \cdot \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad (2)$$

Con los parámetros reológicos n y K , y el empleo de la ecuación (2), se trazan las curvas características de la viscosidad aparente contra el gradiente de velocidad para cada temperatura; determinándose, la forma típica de la relación entre la viscosidad aparente y el gradiente de velocidad para las propiedades reológicas de la emulsión al experimentarse las variaciones de la temperatura.

Efecto de la temperatura

En general, en la mayoría de los líquidos y suspensiones se ha observado una disminución de la viscosidad con

el incremento de la temperatura. Se ha comprobado que la disminución de la viscosidad puede deberse a dos efectos [6].

- Disminución de la viscosidad del medio dispersante.
- Debilitamiento de las estructuras formadas por las partículas al aumentar la temperatura.

Relacionado con el segundo caso, se plantea que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de líquidos se representa bien mediante la ecuación de Andrade, (ecuación (3)), utilizada por diversos autores.

$$\mu_a = C \cdot e^{B/t} \quad (3)$$

donde: C : Viscosidad infinita.

B: Coeficiente que depende del tipo de fluido.

t : Temperatura en °C.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A partir del estudio reológico se obtuvieron los siguientes resultados reflejados en la tabla 2, en la misma se muestra la dependencia entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad, lo que permite determinar de qué tipo de fluido se trata.

Tabla 2. Resultados obtenidos del estudio reológico.

Nº	Gradiente de velocidad ° γ (1/s)	Esfuerzo de corte, τ (Pa)		
		15 °C	25 °C	35 °C
1	90	20,1	16,2	11,3
2	150	29,0	19,1	18,5
3	250	41,1	27,0	20,1
4	400	59,0	39,5	26,3
5	650	70,1	44,6	37,2
6	800	82,5	60,1	45,1
7	999	95,0	65,6	52,3
8	1230	111,3	80,0	65,2
9	1550	136,0	100,3	76,0

Con los resultados mostrados en la tabla 2, se ha representado de forma gráfica la dependencia entre el

gradiente de velocidad y el esfuerzo de corte, para cada valor de temperatura (figura 2).

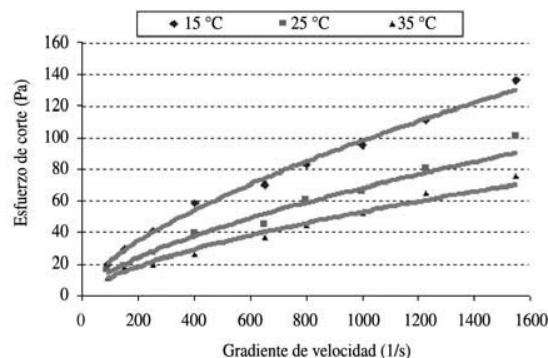


Figura 2. Dependencia entre el gradiente de velocidad y la tensión de corte.

A partir de las curvas obtenidas se estiman los parámetros n y K (índice de la ley de potencia e índice de consistencia) de la ecuación (1), para cada temperatura. Para los tres casos se presenta la desviación media cuadrática relacionada a cada línea de tendencia; según los resultados mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros reológicos obtenidos y desviación media cuadrática.

Nº	Parámetros	Temperatura °C		
		15 °C	25 °C	35 °C
1	k(pa.s)	1,134	0,819	0,626
2	n(adim)	0,646	0,640	0,643
3	R ²	0,998	0,981	0,982

Analizando los valores mostrados en la tabla 3, se puede notar que al aumentar la temperatura los valores de índice de consistencia disminuyen permaneciendo casi constantes los del índice de flujo con un valor promedio de 0.64. En todos los resultados el valor de R² fue superior a 0.981, lo que se consideran como resultados satisfactorios. El estadístico R² indica que el modelo explica la variabilidad del esfuerzo de corte con el gradiente de velocidad, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes.

Empleando los resultados mostrados en la tabla 3 y sustituyendo en la ecuación (2), se grafica la dependencia entre la viscosidad aparente y el gradiente de velocidad en escalas logarítmicas (figura 3).

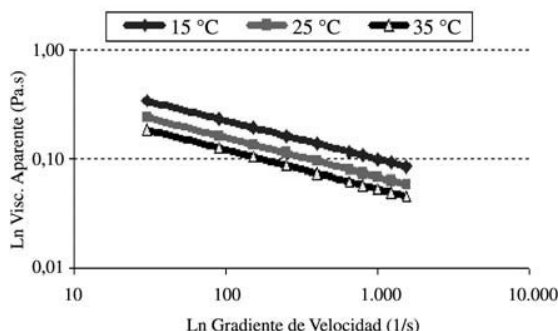


Figura 3. Dependencia entre el gradiente de velocidad y la viscosidad aparente.

Se puede notar en la figura 3, que los valores de viscosidad aparente en el caso de las tres temperaturas (15, 25 y 35 °C) disminuyen con el aumento del gradiente de velocidad.

Graficando los valores de viscosidad aparente para las temperaturas correspondientes, se obtiene la dependencia de la viscosidad en función de la temperatura; resulta graficándose en la figura 4.

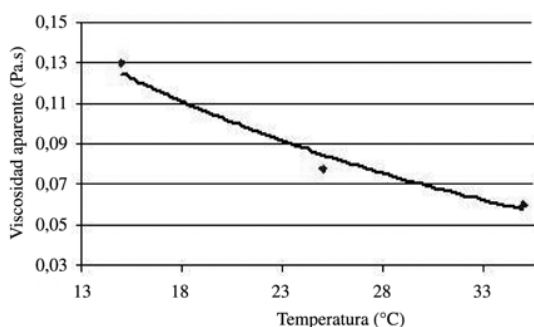


Figura 4. Comportamiento de la viscosidad aparente en función de la temperatura.

Al obtener los valores de tendencia de los puntos observados y realizando el ajuste a la ley exponencial (ecuación (3)), se obtuvo una probabilidad de 0.96; lo que indica el grado de aproximación del modelo a los datos experimentales, confirmando lo citado en las literaturas referenciadas. El modelo obtenido se puede expresar mediante la ecuación (4), en correspondencia con la ecuación (3), donde $C = 0.22$ y $B = -0.0389$, coeficientes del modelo de la ecuación (3) y $t \rightarrow$ Temperatura (°C). Para el mismo nos queda.

$$\mu_a = 0.22 \cdot \exp(-0,0389 \cdot t) \quad (4)$$

Esta función obtenida simula el comportamiento de la viscosidad aparente del fluido al variar la temperatura,

con la limitante de que es válida sólo en el rango de temperaturas de 15 a 35 °C.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los reogramas obtenidos, las emulsiones de petróleo estudiadas presentan un comportamiento pseudoplástico, debido a que las partículas dispersas en las emulsiones son deformables por naturaleza.

A partir del estudio reológico se comprobó que al incrementar la temperatura de la emulsión, la viscosidad aparente y por ende el índice de consistencia disminuyen, no ocurriendo lo mismo con el índice de flujo, en el cual las variaciones de la temperaturas no provocan variaciones significativas a este parámetro.

Los valores de índice de flujo calculados a partir de los reogramas indican que su valor se ubica entre 0.646 y 0.640, notándose la poca influencia que ejercen las variaciones de las temperaturas tratadas en el comportamiento del índice de flujo.

Los valores de viscosidad aparente para el intervalo de temperaturas estudiadas (15, 25 y 35 °C) disminuyen con el aumento de la temperatura; dicho comportamiento se puede describir mediante la ecuación (4), modelo obtenido por experimentación.

REFERENCIAS

- [1] A. Fredrickson. "Principles and Applications of Rheology". Prentice-Hall Inc. New York. 1964.
- [2] A. Placencia y D. Martínez. "Formulación de Emulsiones de Petróleo Pesado en Agua a Nivel Piloto y Estudio de las Pérdidas Friccionales en Tubería". Unidad de Investigación y Desarrollo Tecnológico petroecuador. Quito, Ecuador. 2000.
- [3] A.S. Nehal, N.M. Amal, Z.N. Nael and G.K. Hussein. "Stability and Rheology of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsion Stabilized by an Anionic-Nonionic Surfactant Mixture". Petroleum Science and Technology. Vol. 17 Nº 5-6, pp. 553-576. 1999.
- [4] J. Rosabal y L. Garcell. "Hidrodinámica y separaciones mecánicas". Editorial Pueblo y Educación. Tomo I. La Habana, Cuba. 1988.

- [5] L. Bayvel and Z. Orzechowsky. "Liquid Atomization". Taylor & Francis Ed. 1993. Investigaciones Eléctricas. Boletín IIE. pp. 131-135. Mayo-Junio, 2001.
- [6] L. Garcell. "Interfacial and Rheological Characteristics of Maghemite Aqueous Suspensions". J. Colloid Interface Sci., Vol. 205, pp. 470-475. 1998.
- [7] L. Romo. "Formulación de emulsiones de petróleos pesados en agua". Petroecuador-ESPE. Convenio 96058. 1998.
- [8] M. Vita Peralta, M. Alejandro, M. Arriola, M. Ramón Sánchez, E. Manzanares, C. Romo y R. Yeri de Coss. "Nueva tecnología para la emulsificación de residuales del petróleo en agua". Instituto de
- [9] R. Pal and J. Masliyah. "Rheology of Oil in Water Emulsions with Added Solids". The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 68, pp. 24-28. 1990.
- [10] V. Caldiño e I. Salgado. "Estudio experimental con mezclas agua-sedimentos orientado al cálculo de flujos de lodos y debris". Instituto Mexicano de Tecnología del Agua Jiutepec, Morelos, México. VII Congreso Internacional de Ingeniería Hidráulica. 2004.