



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 898 218**

⑮ Int. Cl.:  
**C10L 1/32**  
(2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2018 PCT/GB2018/051263**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018 WO18206963**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2018 E 18732407 (4)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.11.2021 EP 3635080**

---

④ Título: **Emulsiones de aceite en agua**

⑩ Prioridad:  
**11.05.2017 GB 201707556**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.03.2022**

⑬ Titular/es:  
**QUADRISSE INTERNATIONAL LTD (50.0%)  
Eastcastle House 27-28 Eastcastle Street  
London W1W 8DH, GB y  
NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(50.0%)**

⑭ Inventor/es:  
**BRUNELLE, PATRICK;  
MILES, JASON VICTOR y  
SELSE, DENNIS**

⑮ Agente/Representante:  
**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 898 218 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Emulsiones de aceite en agua

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a emulsiones de aceite en agua (agua continua) que pueden usarse como combustibles y que tienen una alta estabilidad estática y dinámica. La invención también se refiere a un proceso para su preparación y a composiciones de combustible que comprenden tales emulsiones.

10

Antecedentes de la invención

Los cambios significativos en la variedad y el uso de combustibles fósiles primarios en todo el mundo durante los últimos años han influido y alterado la forma en que las industrias intensivas en energía obtienen sus requisitos y operan. Estas tendencias industriales se han visto significativamente afectadas por la economía, la diversificación y la disponibilidad de los combustibles, así como también por una creciente necesidad de mejorar el desempeño ambiental. Los precios más altos han dado como resultado un alejamiento de los combustibles convencionales basados en petróleo hacia alternativas más baratas con un impacto ambiental reducido. Si bien existen alternativas viables de energía primaria al petróleo para las industrias terrestres, el mercado del transporte marítimo sigue dependiendo predominantemente de los productos a base de petróleo, particularmente de los productos a base de fueloil pesado, y es probable que lo haga en el futuro previsible.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Los fueloiles pesados se producen normalmente mezclando residuos viscosos de refinerías con combustibles destilados de mayor valor para proporcionar las características de menor viscosidad requeridas para una manipulación y combustión aceptables del combustible. El uso directo de residuos de refinería de alta viscosidad requiere un almacenamiento y manipulación a alta temperatura que limita y complica su uso potencial y, en consecuencia, reduce su valor. Como alternativa a la mezcla de residuos de refinería para la producción de fueloil, se puede aplicar un procesamiento adicional (por ejemplo, coquización, hidrocraqueo, etc.) del residuo en la refinería para producir combustibles destilados adicionales. Sin embargo, esta estrategia requiere grandes inversiones de capital por parte de la refinería de petróleo, produce algunos productos de menor valor, genera subproductos difíciles de comercializar, da como resultado un aumento de las emisiones (incluidos los gases ácidos y de efecto invernadero), todo lo cual puede servir para limitar la ventaja económica de este enfoque.

La preparación de combustibles en emulsión se ha descrito previamente, por ejemplo en Logaraj y otros; "Emulsification - A solution to Asphaltene Handling Problems", presentado en la 2da Conferencia Conjunta de la ISSA/AEMA, 12-13 de marzo, 2000, Amelia Island, Florida, GB 2 475 090, US 4 776 977, US 5 419 852, US 5 603 864, US 6 530 965 B2, US 2010/0043277 A, US 5 411 558, US 5 360 458, US 5,437,693, US 5,976,200 y US 6,113,659. Las características de distribución del tamaño de las gotas de un combustible emulsionado y el rendimiento de combustión resultante se han descrito previamente en WO 2008/074138, EP 1 935 969 y US 5,603,864. WO 2014/082981 describe emulsiones bituminosas, y US 6,194,472 describe dispersiones coloidales de hidrocarburos en agua, en las que el punto de ablandamiento de los hidrocarburos en la dispersión excede aproximadamente 95 °C. EP 0 866 087 analiza una emulsión de hidrocarburo en agua que comprende una fase de hidrocarburo que contiene un tensioactivo natural; una fase acuosa que tiene un contenido de electrolitos superior a aproximadamente 10 ppm (peso) y menor o igual a aproximadamente 100 ppm (peso) con respecto a la fase acuosa; y un aditivo tensioactivo que incluye una amina y un alcohol etoxilado en cantidades efectivas para activar el tensioactivo natural y estabilizar la emulsión.

Sigue existiendo la necesidad de una emulsión de aceite en agua, particularmente un combustible de emulsión de aceite en agua, y más particularmente un combustible marino, que tenga una estabilidad mejorada durante el almacenamiento y la manipulación.

Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a una emulsión de aceite en agua, particularmente un combustible, y a un método para su producción, de manera que los destilados usados convencionalmente para mezclar la viscosidad de los residuos de hidrocarburos no son necesarios y se reemplazan con agua y una pequeña cantidad de estabilizadores de aditivos químicos. La invención se puede aplicar directamente a una amplio intervalo de corrientes de residuos de refinería y de hidrocarburos pesados. Los materiales que contienen hidrocarburos incluyen: residuos atmosféricos y de vacío, residuos visquebrados o rotos térmicamente, residuos visquebrados evaporados al vacío y otros residuos pesados y viscosos producidos en refinerías y/o instalaciones de mejora de petróleo pesado (tales como hidrocraqueo, des-asfaltado y procesos similares de conversión).

Un beneficio adicional de la invención es proporcionar un medio para mejorar las características de manipulación y combustión por emulsificación. Aunque la importancia de las características de distribución del tamaño de las gotas de un combustible emulsionado en su rendimiento de combustión resultante se ha documentado previamente (ver arriba), sigue existiendo la necesidad de controlar simultáneamente las propiedades reológicas para producir un

combustible que pueda manipularse en un amplio intervalo de aplicaciones del sistema. Para una aplicación de motor diésel, por ejemplo en el sistema de motor de un barco, las propiedades reológicas del combustible son importantes para garantizar un rendimiento hidráulico sostenible de los sistemas de manipulación e inyección de combustible. En la presente invención, la distribución del tamaño de las gotas de la emulsión de aceite en agua se

5 mantiene dentro de límites particulares. Cuando se usa como combustible, esto permite el control tanto de las características reológicas durante la manipulación del combustible como de la combustión (rápida) del combustible para asegurar una utilización aceptable (si no completa) del carbono en términos de eficiencia y emisiones resultantes.

10 Para que una emulsión de aceite en agua se use con éxito como combustible, por ejemplo como combustible marino, debe ser resistente tanto a la estabilidad de almacenamiento (estática) como a la estabilidad de manipulación (dinámica). Aunque la preparación de combustibles en emulsión se ha descrito previamente en algunos de los documentos mencionados anteriormente, no se han establecido los requisitos de estabilidad para su uso posterior.

15 Una ventaja de la presente invención es que las emulsiones de aceite en agua de la presente invención exhiben niveles reducidos de sedimentación durante el almacenamiento.

20 En consecuencia, un primer aspecto de la invención proporciona una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa; una fase acuosa; de 0,05 a 0,6 % en peso de un tensioactivo primario seleccionado de uno o más del grupo que consiste en alquil aminas grasas, alquil aminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas metiladas, alquil aminas grasas metiladas y alquil aminas grasas cuaternarias; hasta 0,25 % en peso de un estabilizador polimérico, en donde el estabilizador polimérico comprende uno o más polímeros catiónicos, y en particular polímeros catiónicos que contienen monómeros que comprenden sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias; y un ácido; en donde la fase oleosa está dispersa en la fase acuosa; en donde la emulsión y/o la fase acuosa tiene un pH en el intervalo de 2 a 6; y en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:

- 30 - un tamaño promedio de gota (D[4,3]) en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño promedio de gota se expresa como la Media del Momento Volumen y se mide mediante el uso de técnicas de dispersión de luz;
- menos del 3 % en peso de las gotas tienen un tamaño de partícula superior a 125  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño de las gotas se mide mediante el uso de técnicas de dispersión de luz;
- 35 - una viscosidad superior a 50, preferentemente superior a 100, y hasta 700 mPa.s a 50 °C ( $\pm 10\%$ ) y 20  $\text{s}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ ), en donde la viscosidad se mide en un instrumento Malvern Kinexus<sup>TM</sup>; y
- una estabilidad estática de menos del 5 % de residuo después de la centrifugación a 50 °C ( $\pm 10\%$ ) y 2000 g ( $\pm 10\%$ ) durante 30 minutos ( $\pm 10\%$ ).

40 Una emulsión que tiene las características anteriores puede tener una estabilidad dinámica de menos de 0,30  $\mu\text{m}$  de aumento en el tamaño promedio de gota (D[4,3]) por minuto a 50 °C ( $\pm 10\%$ ).

Una emulsión que tenga tales características puede resultar en una alta estabilidad estática y dinámica, como se estableció anteriormente, además de una sedimentación reducida durante el almacenamiento.

45 También se describe un proceso para preparar el combustible emulsionado de aceite en agua de la invención, que comprende las etapas de:

- 50 - calentar un aceite que contiene hidrocarburos;
- mezclar agua, un tensioactivo primario, un estabilizador polimérico y un ácido (cada uno como se define en el primer aspecto) para formar una solución acuosa; y
- mezclar el residuo de hidrocarburo y la solución acuosa en condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua que tenga las características anteriores.

55 Los valores de los parámetros a veces se expresan en términos de un valor particular  $\pm$  un porcentaje. Esto significa que el valor de ese parámetro puede ser tanto el valor especificado, o un intervalo de valores a ambos lados del valor especificado, calculado a partir del porcentaje. Por ejemplo, una viscosidad superior a 50, preferentemente superior a 100 y hasta 700 mPa.s a 50 °C ( $\pm 10\%$ ) y 20  $\text{s}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ ) se menciona anteriormente. Esto significa que la viscosidad es mayor que 50, preferentemente mayor que 100, y hasta 700 mPa.s, a una temperatura de 50 °C, o en el intervalo de 45 a 55 °C, y a una velocidad de cizallamiento que es ya sea 20  $\text{s}^{-1}$ , o en el rango de 18-22  $\text{s}^{-1}$ . De manera similar, una estabilidad estática de menos del 5 % de residuo después de la centrifugación a 50 °C ( $\pm 10\%$ ) y 2000 g ( $\pm 10\%$ ) durante 30 minutos ( $\pm 10\%$ ) significa que la estabilidad estática es de manera que es menor del 5 % de residuo (en peso) se produce después de la centrifugación a una temperatura de 50 °C o en el intervalo de 45-55 °C, con una fuerza g de 2000 g en el rango de 1800-2200 g, durante un tiempo período que es de 30 minutos o en el intervalo de 27-33 minutos.

La emulsión de aceite en agua de la invención puede ser distinta de una emulsión de gas en aceite en agua.

La emulsión de aceite en agua de la invención puede ser una en la que la fase oleosa esté sustancialmente libre de burbujas o bolsas de gas arrastradas.

- 5 Breve descripción de las figuras
- La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:
- 10 La Figura 1 muestra un esquema de un proceso para producir una emulsión de aceite en agua de acuerdo con la invención;
- La Figura 2 muestra un ejemplo de una distribución del tamaño de las gotas de combustible emulsionado de aceite en agua;
- 15 La Figura 3 muestra un esquema del proceso de formulación y prueba de matriz; y
- La Figura 4 muestra un diagrama de un ejemplo de sistema de emulsificación de molino coloidal a escala de laboratorio, para la producción de muestras de formulación de prueba.

Descripción de las modalidades

20 Medición de parámetros

La distribución del tamaño promedio de las gotas de la fase oleosa puede medirse mediante técnicas convencionales, por ejemplo, mediante el uso de técnicas de dispersión de luz mediante el uso de aparatos disponibles comercialmente y fácilmente, como un instrumento Malvern Mastersizer™. El tamaño promedio de la gota se expresa como la Media del Momento de Volumen, representada como la media D[4,3]. En la presente invención, el tamaño promedio de las gotas está en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , aunque preferentemente está en el intervalo de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .

25 30 Pueden usarse técnicas y aparatos de dispersión de luz similares para determinar la distribución del tamaño de las gotas, y por lo tanto el % en peso, de las gotas con un tamaño superior a 125  $\mu\text{m}$  basado en el diámetro de esfera equivalente en volumen. En la invención, el por ciento de partículas que tienen un tamaño superior a 125  $\mu\text{m}$  es inferior al 3 % en peso. Preferentemente, es menor de 2 % en peso, y con mayor preferencia, menor de 1 % en peso. En las modalidades, se puede conseguir menos del 0,5 % en peso.

35 40 45 La viscosidad dinámica también se puede medir de forma rutinaria mediante el uso de técnicas estándar, y equipos como el Malvern Kinexus™, que mide la viscosidad a temperatura y tasas de cizallamiento controladas. El valor se expresa en términos de mPa.s (cP) y se determina preferentemente a una velocidad de cizallamiento de 20  $\text{s}^{-1}$  y a 50 °C, aunque en una modalidad, la estabilidad dinámica, la velocidad de cizallamiento y la temperatura pueden diferir cada una hasta  $\pm 10\%$ . En la presente invención, el valor está en el intervalo de más de 50 y hasta 700 mPa.s bajo tales condiciones, con mayor preferencia mayor de 100 y hasta 700 mPa.s, con mayor preferencia en el rango de 200 a 700 mPa.s. La viscosidad dinámica se puede medir después de la fabricación de las emulsiones de aceite en agua de la presente invención o después del almacenamiento. Las emulsiones de aceite en agua exhiben una estabilidad dinámica de más de 50 y hasta 700 mPa.s bajo las condiciones anteriores en al menos un punto de prueba, por ejemplo, después de la fabricación o después del almacenamiento durante 3 semanas a 50 °C, y preferentemente tanto después de la fabricación como después del almacenamiento durante 3 semanas a 50 °C. Preferentemente, las emulsiones de aceite en agua exhiben una estabilidad dinámica de más de 100 y hasta 700 mPa.s  $\pm 10\%$  a 50 °C  $\pm 10\%$  y 20  $\text{s}^{-1} \pm 10\%$  después de la fabricación o después del almacenamiento durante 3 semanas a 50 °C.

50 La estabilidad estática se refiere a la estabilidad de la emulsión durante el almacenamiento. Esto se puede medir convenientemente mediante el método de centrifugación determinando la cantidad de material (% en peso) que se deposita de la emulsión de aceite en agua. El método para determinar la estabilidad estática de una emulsión de aceite en agua comprende las etapas de:

55 - proporcionar una emulsión de aceite en agua;

- centrifugar la emulsión de aceite en agua en condiciones predeterminadas durante un período de tiempo predeterminado; y

- determinar la cantidad de residuo depositado de la emulsión de aceite en agua después del período de tiempo predeterminado para determinar la estabilidad estática de la emulsión de aceite en agua.

60 65 La centrifugación se opera típicamente en exceso de 1000 g (es decir, fuerza g), y preferiblemente en el intervalo de 1000 a 3000 g, por ejemplo 1500 a 2500 g. Típicamente, se emplean 2000 g  $\pm 10\%$  (es decir, 2000 g o en el intervalo de 1800 a 2200 g).

La temperatura está típicamente en el intervalo de 40 a 90 °C, por ejemplo 40 a 60 °C, tal como 50 °C  $\pm 10\%$  (es decir, 50 °C, o en el rango de 45 a 55 °C).

Un tamaño de muestra típico está en el intervalo de 1 a 100 mL, por ejemplo, 5 a 15 mL, por ejemplo, 10 mL  $\pm$ 10 % (es decir, 10 mL o en el rango de 9 a 11 mL).

5 Un tiempo adecuado para la centrifugación es de 1 a 60 minutos, por ejemplo, de 20 a 40 minutos, típicamente 30 minutos  $\pm$ 10 % (es decir, 30 minutos o en el intervalo de 27 a 33 minutos).

10 Las condiciones típicas incluyen centrifugación a 2000 g durante 30 minutos a 50 °C, mediante el uso de un tamaño de muestra de 10 mL.

10 La estabilidad estática es preferentemente menos del 3 % en peso de residuo que queda después de la centrifugación.

15 En la emulsión de aceite en agua de la presente invención, la estabilidad estática a 50 °C es tal que el residuo después de la centrifugación de una muestra de 10 mL es inferior al 5 % en peso. Preferentemente, esta cantidad es menos del 4 % en peso y más con mayor preferencia menos del 3 % en peso. En las modalidades, se puede lograr una estabilidad estática de menos del 2,5 % en peso.

20 Una prueba de estabilidad estática alternativa se describe en US 6,194,472, por ejemplo, que implica verter la emulsión en una probeta graduada de 500 mL y dejar reposar durante 24 horas, después de lo cual el contenido de hidrocarburos en cada uno de los 50 mL superiores y en los 50mL de la parte inferior se miden y se calcula la diferencia. Esta prueba es cualitativa y no proporciona necesariamente valores numéricos comparables. También lleva mucho tiempo completarla. La prueba de estabilidad estática por centrifugación es ventajosa, ya que es rápida, cuantitativa y reduce la posibilidad de degradación o interacciones de pared de superficie a largo plazo que influyan en los resultados.

25 Otra prueba de estabilidad estática es una prueba de tamiz para partículas de más de 125  $\mu$ m (Malla 120), basada, por ejemplo, en las pruebas ASTM D4513-85 y D4572-89. Una prueba ejemplo (descrita más abajo) implica pasar 100 g de emulsión de aceite en agua a través de un tamiz de 125  $\mu$ m, lavar con una solución al 2 % de tensioactivo no iónico, tal como un nonilfenol o etoxilato de alquilo, y secar en un horno durante 2 horas antes del pesaje. Típicamente, en las composiciones de acuerdo con la presente invención, la cantidad de material capturado y que permanece en el tamiz es preferentemente menos del 3 % en peso, con mayor preferencia menos del 1 % en peso, con mayor preferencia 0,5 % en peso o menos. Aunque esta prueba puede proporcionar cierta información sobre la extensión de las partículas más grandes en la emulsión, aún debe realizarse un análisis "antes y después" durante varias horas (por ejemplo, 24 horas). Además, solo proporciona información sobre la presencia o formación de partículas más grandes, aunque las gotas más pequeñas pueden no estar emulsionadas y pueden asentarse durante períodos de tiempo más largos.

30 La estabilidad dinámica es una medida de la estabilidad de la emulsión cuando está en movimiento o agitación. Se puede medir mediante el uso de una prueba de Mesa Agitadora, que emplea una muestra de 100 mg y la somete a 24 horas de agitación a 3,3 Hz/200 rpm a 40 °C con un ajuste de golpe de 18 mm. La estabilidad está determinada por la cantidad (peso) de material depositado cuando se filtra a través de un tamiz de malla 120 (125  $\mu$ m).

35 US 6,194,472 describe otra prueba de agitador, en la que se agitan 100 g de muestra en un agitador Burnell Wrist Action™ durante 24 horas, y luego se determina la cantidad de residuo que queda en un tamiz de malla 50.

40 Los tamaños de malla a los que se hace referencia en la presente descripción se basan en los tamaños de malla de Estados Unidos.

45 50 Fase oleosa

50 La fase oleosa de la invención comprende hidrocarburos. Típicamente, el aceite es una fuente de hidrocarburos pesados, que pueden tener una densidad ligeramente menor a significativamente mayor que el agua (por ejemplo, 0,95 a 1,15 kg/m<sup>3</sup> o de 0,95 a 1,25 kg/m<sup>3</sup> a 15 °C). El hidrocarburo pesado puede tener una viscosidad extremadamente alta. Por ejemplo, la viscosidad puede ser de hasta 300 000 cSt a 100 °C. Puede emplear residuos o fuentes de hidrocarburos que tienen viscosidades de 7 cSt o más a 25 °C, o 10 cSt o más a 100 °C. La invención también puede utilizar fuentes de hidrocarburos que tengan viscosidades de 180 cSt o más a 25 °C, y preferentemente 250 cSt o más a 25 °C. Los hidrocarburos en fase oleosa pueden obtenerse de una serie de procesos establecidos, que incluyen:

- 60
- petróleo crudo natural procesado o bitumen natural (típicamente después de desarenado, desalado, deshidratación)
  - destilación atmosférica de refinería
  - destilación al vacío de refinería
  - viscorreducción de refinería o craqueo térmico o craqueo a vapor

- craqueo catalítico de refinería (térmico y catalítico)
- hidroprocesamiento e hidrocraqueo de refinerías
- procesos de des-asfaltado.

5 En una modalidad, la emulsión de aceite en agua comprende una fase oleosa que es un residuo de hidrocarburo, por ejemplo, procedente de residuos de refinería con viscosidades cinemáticas de hasta 300 000 cSt a 100 °C, y preferentemente por encima de 200 cSt a 100 °C, y con mayor preferencia por encima de 1000 cSt a 100 °C. Ejemplos de residuos de hidrocarburos que pueden usarse en la emulsión de aceite en agua de la presente invención se dan en la Tabla 1.

10

Tabla 1: Ejemplos de residuos de hidrocarburos

|    | Tipo de residuo   | CAS RN     | Descripción   |
|----|---|------------|---|
| 15 | Asfalto   | 8052-42-4  | Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de carbonos >C25.   |
| 20 | Residuo (petróleo), atm. Torre                                    | 64741-45-3 | Un residuo producido por la destilación atmosférica de petróleo crudo. Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de carbonos >C20 y ebullición a >350 °C (662 °F).  |
| 25 | Residuo (petróleo), vacío   | 64741-56-6 | Un residuo producido por la destilación al vacío de un residuo procedente de la destilación atmosférica de petróleo crudo. Combinación de compuestos derivados del aceite de alto peso molecular con una alta proporción de carbonos >C34 y ebullición a >495 °C (923 °F).  |
| 30 | Residuo (petróleo), fraccionador reformador catalítico            | 64741-67-9 | Un residuo producido por la destilación de un producto derivado de un proceso de reformado catalítico.<br>Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono C10-C25, e intervalo de ebullición 160-400 °C (320-725 °F).  |
| 35 | Residuo (petróleo), hidrocraqueo                                  | 64741-75-9 | Un residuo producido por la destilación de un producto derivado de un proceso de hidrocraqueo.<br>Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con alta proporción de carbonos >C20 y punto de ebullición >350 °C (662 °F).   |
| 40 | Residuo (petróleo), craqueado termal                              | 64741-80-6 | Residuo producido por la destilación de un producto derivado de un proceso de craqueo térmico.<br>Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con alta proporción de carbonos >C20 y punto de ebullición >350 °C (662 °F).   |
| 45 | Refinados (petróleo), descarbonatación de aceite residual         | 64742-07-0 | Combinación de hidrocarburos obtenida como fracción insoluble en solvente de la descarbonización por solvente C5-C7 de un residuo con alta proporción de carbonos >C34 y ebullición >495 °C (923 °F).   |
| 50 | Residuo (petróleo), atmosférico hidrodesulfurado                  | 64742-78-5 | Un residuo producido por el tratamiento de un residuo de una torre atmosférica con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre.<br>Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con alta proporción de carbonos >C20 y punto de ebullición >350 °C (662 °F). |
| 55 | Residuo (petróleo), atmosférico hidrodesulfurado                  | 64742-85-4 | Un residuo producido por el tratamiento de un residuo de una torre de vacío con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre.<br>Combinación de compuestos derivados de aceite de alto peso molecular con alta proporción de carbonos >C34 y punto de ebullición >495 °C (923 °F).    |
| 60 | Residuo (petróleo), destilación residual de reformador catalítico | 68748-13-7 | Un residuo producido por la destilación del residuo del proceso del reformador catalítico. Combinación de compuestos derivados  |
| 65 |   |            |   |

|    | Tipo de residuo   | CAS RN     | Descripción   |
|----|---|------------|---|
|    | fraccionador  |            | de aceite de alto peso molecular con ebullición >399 °C (750 °F).   |
| 5  | Residuo (petróleo), condensado aromático del anillo del depurador del coquizador que contiene | 68783-13-1 | Combinación de hidrocarburos obtenidos como fracción residual de la destilación del residuo al vacío y los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de carbonos >C20 y ebullición >350 °C (662 °F).                        |
| 10 | Residuo (petróleo), residuo atmosférico destilado al vacío extraído con solvente              | 70913-85-8 | Un residuo producido por la extracción con solvente de un destilado al vacío de un residuo de la destilación atmosférica de petróleo crudo.   |
| 15 | Asfaltenos (petróleo),  | 91995-23-2 | Combinación de hidrocarburos obtenida como un producto negro sólido complejo por separación de residuos de petróleo por medio de un tratamiento especial de un corte de hidrocarburo ligero. La relación carbono/hidrógeno es especialmente alta. |
| 20 | Residuo (petróleo), craqueado térmicamente  | 92062-05-0 | Combinación de hidrocarburos obtenidos de la destilación al vacío de los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de carbonos >C34 y ebullición >495 °C (923 °F).  |

En la Tabla 2 se da un ejemplo de residuo de hidrocarburo que puede usarse.

25 Tabla 2: Ejemplo de residuo de hidrocarburo

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Propiedad               | Residuo típico de VDU, visbreaker o visbreaker evaporado al vacío. |
| Viscosidad, cSt         | máx. 150 000 a 100 °C  |
| Densidad g/mL           | máx. 1,08 a 15 °C  |
| Azufre, % en peso       | máx. 3,5   |
| Contenido de Al/Si, ppm | máx. 10  |
| valor P (si aplica)     | mín. 1,05  |
| Sólidos filtrables      | Ninguno  |

40 Las emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención pueden contener típicamente 60 % en peso o más de la fase "aceite", por ejemplo, el residuo de hidrocarburo. En modalidades, la emulsión comprende en el intervalo de 60 a 80 % en peso de la fase oleosa.

45 Fase acuosa

45 El agua de la fase acuosa puede provenir de diversas fuentes. En la Tabla 3 se da un ejemplo de una especificación de agua que puede usarse.

50 Tabla 3: Ejemplo de especificación de agua para la producción de emulsión de aceite en agua

| Parámetro                            | Valor                               |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Sólidos suspendidos                  | Menos de 10 mg/L y Filtrado a 35 µm |
| Cloruros, mg/L                       | Menos de 50                         |
| Metales alcalinos, mg/L              | Menos de 20                         |
| Metales alcalinotérreos, mg/L        | Menos de 30                         |
| Silicio como SiO <sub>2</sub> , mg/L | Menos de 40                         |
| pH                                   | 6,5 a 8                             |
| Dureza total                         | Máx. 6 °dH                          |

65 Opcionalmente, el agua se puede pretratar, por ejemplo mediante filtración y/o desionización. El agua puede provenir de una variedad de fuentes y de varios procesos, que incluyen;

- agua dulce filtrada,
- agua potable, y
- refinería o desechos de mejora de petróleo pesado o agua de extracción agria.

5 El contenido de agua de las emulsiones de aceite en agua de la presente invención está típicamente en el intervalo de 20 a 40 % en peso.

Aditivos químicos

10 La emulsión de aceite en agua de la presente invención comprende un tensioactivo primario, un estabilizador polimérico, un ácido y puede comprender adicionalmente un tensioactivo secundario.

15 Los aditivos químicos se añaden típicamente a la fase acuosa antes de mezclarlos con la fase oleosa cuando se prepara la emulsión de aceite en agua de la presente invención.

15 Los aditivos químicos se pueden proporcionar por separado, o se pueden proporcionar dos o más aditivos en forma de un empaque de aditivos químicos pre-preparado.

20 Ventajosamente, se tiene en cuenta la química de los aditivos para garantizar que no contribuyan a ningún rendimiento perjudicial durante el uso, por ejemplo como combustible, como evitar un impacto negativo en la salud y el medio ambiente, la corrosión desventajosa tanto antes como después de la combustión, y cualquier aumento de la carga de emisiones de combustión indeseables.

25 Tensioactivos primarios

30 La emulsión de aceite en agua de la invención comprende al menos un tensioactivo primario, que típicamente se añade a la fase acuosa antes de mezclarse con la fase oleosa cuando se prepara la emulsión de aceite en agua.

35 El tensioactivo primario está presente en una cantidad que varía de 0,05 a 0,6 % en peso de la emulsión de aceite en agua. El objetivo del tensioactivo primario es actuar como emulsionante, para estabilizar las gotitas de la fase oleosa en la fase acuosa. Puede usarse un intervalo de 0,05 a 0,5 % en peso de tensioactivo primario, por ejemplo 0,08 a 0,4 % en peso.

40 Se pueden emplear varios tensioactivos primarios. Pueden incluir tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfóteros, bipolares y catiónicos. Puede haber un tensioactivo primario o más de un tensioactivo primario. En modalidades, al menos un tensioactivo primario, opcionalmente todos los tensioactivos primarios, se seleccionan de uno o más de los siguientes:

45 - alquil aminas grasas de acuerdo con la fórmula;



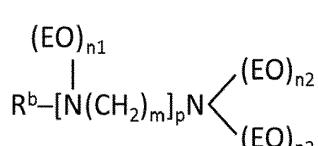
donde;

50 R<sup>a</sup> es un grupo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono

m es un número 2 o 3

p es un número de 0 a 3

55 - alquil aminas grasas etoxiladas de acuerdo con la fórmula;



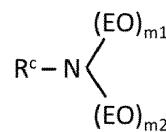
donde;

60 R<sup>b</sup> es un grupo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono m es un número 2 o 3

p es un número de 1 a 3

65 n1, n2 y n3 son cada uno independientemente, un número dentro del intervalo mayor de 0 a 70, por ejemplo de 2 a 70, o de 3 a 70. En una modalidad, n1 + n2 + n3 es un número mayor que 0 y hasta 210. Cada uno de n1, n2 y n3 puede ser o no un número entero.

65 - alquil monoaminas grasas etoxiladas de acuerdo con la fórmula;

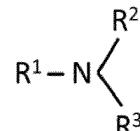


5 donde;

R<sup>c</sup> es un grupo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono

10 m1 y m2 son cada uno un número dentro del intervalo mayor que 0 y hasta 70, por ejemplo de 2 a 70, o de 3 a 70. En una modalidad, m1 + m2 es un número mayor que 0 y hasta 140. Cada uno de m1 y m2 puede ser o no un número entero.

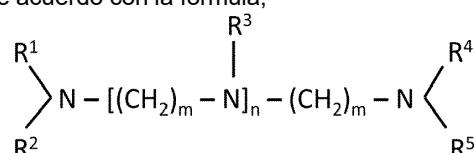
- alquil monoaminas grasas metiladas de acuerdo con la fórmula;



15 donde;

20 uno o dos de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan cada uno independientemente de grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono  
los grupos restantes de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son metilo;

- alquil aminas grasas metiladas de acuerdo con la fórmula;



30 donde;

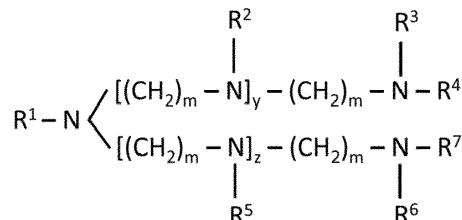
uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente de grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono

35 los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> son metilo

n es un número entero de 1 a 5

m es 2 o 3,

o de acuerdo con la fórmula;



40 donde;

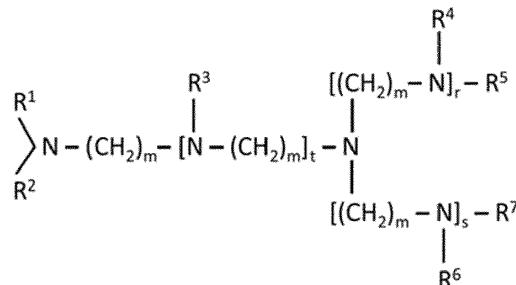
uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> cada uno se selecciona de grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono

50 los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son metilo

m es 2 o 3

y y z son números enteros de 0 a 4, y (y + z) es de 0 a 4;

o de acuerdo con la fórmula;



55 donde;

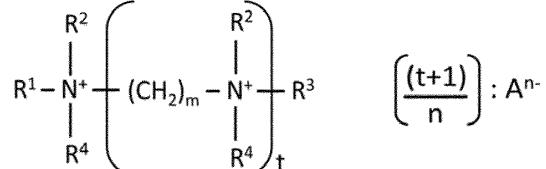
uno o dos de los grupos  $R^1$  a  $R^7$  son un grupo alifático que contiene de 8 a 22 átomos de carbono los grupos restantes de  $R^1$  a  $R^7$  son metilo

m es 2 o 3

t está entre 0 y 3

5 r y s están entre 1 y 4, y  $(t + r + s)$  está entre 2 y 5;  
y;

- alquil aminas grasas cuaternarias de acuerdo con la fórmula;



donde:

$R_1$  es un grupo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono, por ejemplo  $-(CH_2)_y-CH_3$ , que comprende opcionalmente un grupo carbonilo adyacente al átomo de nitrógeno, es decir,  $-C(O)-(CH_2)_{(y-1)}-CH_3$ , donde  $y$  es de 10 a 22:

$R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente en cada aparición de H o un grupo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, y con mayor preferencia 1 átomo de carbono;  $R^4$  se selecciona entre H o  $C_{1-4}$  grupo alifático;

m es 2 o 3;

tes de 0 a 4

A es un anión

n es la valencia del anión.

Los grupos alifáticos mencionados en las fórmulas anteriores, incluidos los que contienen un grupo carbonilo, pueden estar opcionalmente sustituidos, típicamente con uno o más, por ejemplo de 1 a 3, sustituyentes que se seleccionan independientemente de hidroxilo, C<sub>1-3</sub> alquilo, C<sub>1-3</sub> alcoxi, o C<sub>1-3</sub> hidroxialquilo. Preferentemente, no hay sustituyentes en los grupos alifáticos. Cada grupo alifático puede estar saturado o puede comprender dobles o triples enlaces carbono-carbono, por ejemplo hasta 6 dobles enlaces, por ejemplo hasta 3 dobles enlaces.

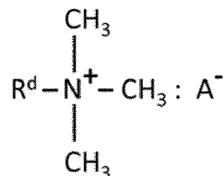
35 Preferentemente, R<sup>1</sup> tiene una fórmula C<sub>14-20</sub>H<sub>24-41</sub>, o C(O)C<sub>13-19</sub>H<sub>22-39</sub>. Con mayor preferencia tiene una fórmula C<sub>14-20</sub>H<sub>24-41</sub>.

Preferentemente, cada  $R^2$  y  $R^3$  se selecciona independientemente de  $CH_3$ , H y  $CH_2CH_2OH$ .

40 Preferentemente, cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente de CH<sub>3</sub> y H.

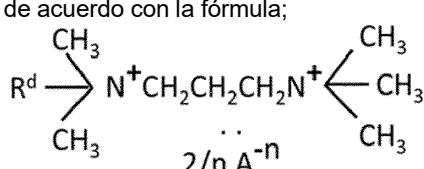
Ejemplos de alquil aminas grasas incluyen:

- alquil monoaminas grasas cuaternarias de acuerdo con la fórmula;



donde:

$R^d$  es un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono  
A es un anión;



donde:

65  $R^d$  es un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 12 a 24 átomos de carbono  
A es un anión

n es la valencia del anión;

En lo anterior, el anión A se selecciona preferentemente de aquellos aniones que se unen más fuertemente a la amina cuaternaria que el carbonato. Los ejemplos incluyen haluro, particularmente Cl<sup>-</sup> y aniones orgánicos como el formiato (HCOO<sup>-</sup>), acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) y metanosulfonato (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

En lo anterior, el grupo "EO" es un grupo etoxilato (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-). El grupo etoxilato (o grupo poliéter para más de un grupo etoxilato enlazado) típicamente está terminado por H, es decir, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

10 En las modalidades, el tensioactivo primario se selecciona de una o más alquil di-, tri- y tetra-aminas grasas, mono-, di- y tri-aminas de alquil grasas etoxiladas y alquil aminas grasas cuaternarias.

15 En modalidades adicionales, el tensioactivo primario se selecciona de una o más alquil diaminas grasas, alquil tetraaminas grasas, alquil diaminas grasas etoxiladas y alquil aminas grasas cuaternarias. Los ejemplos incluyen alquil tripropilentetramina grasa, tal como tripropilentetramina de sebo, alquil propilen diaminas grasas, etoxilato de oleildiamina.

20 El término "alquilo graso" incluye no sólo grupos saturados (es decir, grupos alquilo C12 a C24), sino también grupos C12 a C24 parcialmente insaturados (es decir, grupos alquenilo C12 a C24), por ejemplo que tienen hasta seis dobles enlaces C=C. Los grupos alquilo grasos preferidos no tienen más de 3 dobles enlaces. Ejemplos de grupos alquilo grasos incluyen oleilo (C18, 1 doble enlace) y otros grupos asociados con el sebo, por ejemplo, palmitilo (C16, 0 dobles enlaces), estearilo (C18, sin dobles enlaces), miristilo (C14, sin dobles enlaces), palmitoleilo (C16, 1 doble enlace), linoleilo (C18, 2 dobles enlaces) y linolenilo (C18, 3 dobles enlaces).

25 Tensioactivo secundario

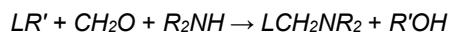
30 La emulsión de aceite en agua preferentemente comprende un tensioactivo secundario. Las cantidades típicas presentes en la emulsión de aceite en agua están en el intervalo de 0 a 2 % en peso, y preferentemente mayor que 0,3 % en peso, por ejemplo al menos 0,4 % en peso.

35 Los tensioactivos secundarios sirven para mejorar la estabilidad dinámica de la emulsión de aceite en agua resultante, para asegurar que permanezcan estables durante la manipulación y el uso. Esto es ventajoso para aplicaciones de combustible, y particularmente para aplicaciones de combustible marino donde las condiciones de manejo del combustible son relativamente severas en términos de bombeo, cizallamiento y grandes cambios de presión, y también donde el combustible está sujeto a un movimiento significativo durante períodos de tiempo prolongados.

Pueden incluir tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfóteros, bipolares y catiónicos.

40 Típicamente, los tensioactivos secundarios tienen grupos hidrófilos más grandes en comparación con los tensioactivos primarios y, de esta manera, imparten un grado de estabilización estérica al sistema de emulsión. Puede haber uno o más de un tensioactivo secundario. Al menos uno de los tensioactivos secundarios, opcionalmente todos, se selecciona preferiblemente de una o más aminas de lignina.

45 Las aminas de lignina particularmente preferidas se preparan mediante una reacción de Mannich, por ejemplo entre lignina, formaldehído y una amina secundaria, de acuerdo con la fórmula;



50 En la fórmula anterior, L representa lignina y R' es un hidrógeno desplazable o un catión tal como un metal alcalino (por ejemplo, sodio) en la lignina. Cada R de la amina se puede seleccionar independientemente de un grupo alifático opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. La dimetilamina es un ejemplo de amina secundaria que puede usarse. Aunque se usa típicamente formaldehído, se pueden emplear aldehídos distintos del formaldehído, por ejemplo aldehídos con un grupo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

55 Los sustituyentes opcionales del grupo alifático son los mismos que los identificados anteriormente para los diversos tensioactivos primarios ilustrativos.

60 La lignina puede usarse en forma de sal, por ejemplo en una forma en la que los hidrógenos desplazables se reemplazan al menos en parte por un ion de metal alcalino, como el sodio.

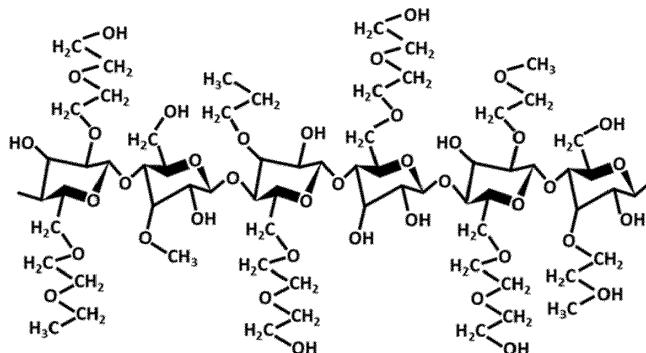
La producción de aminas de lignina se describe, por ejemplo, en US 2 709 696, US 2 863 780 y US 4 781 840.

Estabilizador polimérico

65

Se añaden uno o más estabilizadores poliméricos que comprenden uno o más polímeros catiónicos a la fase acuosa cuando se prepara la emulsión de aceite en agua de la presente invención. Se incluyen en cantidades de hasta 0,25 % en peso de la emulsión de aceite en agua. En modalidades, están presentes en cantidades en el intervalo de 0,03 a 0,08 % en peso.

- 5 Los agentes poliméricos estabilizadores y de mejora del flujo se usan para mejorar la estabilidad estática en almacenamiento compensando la diferencia de densidad entre el residuo y la fase acuosa. También pueden modificar las características de viscosidad de la emulsión.
- 10 El aditivo estabilizador de polímero puede formar una estructura débilmente 'gelificada' en la fase acuosa que contiene el aditivo, lo que ayuda a mejorar la estabilidad estática de la emulsión de aceite en agua al mantener separadas las gotas de residuos de hidrocarburos, evitando la sedimentación durante las condiciones de almacenamiento estático. La estructura de gel débil también puede impartir baja resistencia o ceder a la tensión aplicada para asegurar características de baja viscosidad adecuadas de la emulsión, por ejemplo, durante el bombeo y la manipulación. Este comportamiento también puede recuperarse, por ejemplo, una vez que el combustible de emulsión de aceite en agua se bombea a un tanque, puede recuperar sus características de estabilidad estática. El aditivo polimérico puede ayudar a lograr esto al interactuar con los otros aditivos en la formulación a través de mecanismos de entrelazamiento y unión, formando un gel de estructura molecular.
- 15
- 20 Puede haber uno o más de un estabilizador polimérico y un agente mejorador del flujo. En particular, el estabilizador polimérico y el agente mejorador del flujo se selecciona de polímeros que contienen monómeros que comprenden sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias.
- 25 Ejemplos de tales estabilizadores poliméricos y agentes mejoradores del flujo incluyen polímeros catiónicos que comprenden al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo de sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo tales como sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil acrilato, sal de ácido clorhídrico dimetilaminoetil acrilato, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil metacrilato, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminoetil metacrilato, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de clorhidrato de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmacrilato, cloruro de dialildimetilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.
- 30
- 35
- 40 Se pueden seleccionar estabilizadores poliméricos y agentes mejoradores de flujo adicionales de uno o más éteres de alquil hidroxialquil celulosa (solubles en agua), que tienen preferentemente un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, y un grupo hidroxialquilo (por ejemplo, hidroxietilo o hidroxipropilo), donde;
- 45 -  $DS_{alquilo}$  está en el intervalo de 0,1 a 2,5;
- $MS_{hidroxialquilo}$  está en el intervalo de 0,2 a 4,0;
- el peso molecular promedio está en el intervalo de 100 000 a 2 000 000 Da (idealmente de 800 000 a 1 600 000 Da);
- 50 Los ejemplos incluyen metil etil hidroxietil celulosa éter (soluble en agua), preferiblemente con
- $DS_{metilo}$  en el intervalo de 0,3 a 1,5
- $DS_{etilo}$  en el intervalo de 0,1 a 0,7
- $MS_{hidroxietilo}$  en el intervalo de 0,2 a 3,0.
- 55
- DS representa el grado de sustitución del componente especificado y MS representa el grado de sustitución molar del componente especificado.
- 60 Otros ejemplos de estabilizadores poliméricos adicionales incluyen aquellos en los que (en la fórmula representada a continuación) R es H,  $CH_3$  y/o  $[CH_2CH_2O]_nH$ .



15 Otros ejemplos de estabilizador polimérico adicional y agente de mejora del flujo pueden incluir goma guar, almidón y derivados de almidón, hidroxietilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa.

#### Ácido

20 Se usa un ácido, es decir, un ácido de Brønsted, para activar el tensioactivo primario. La fase acuosa tiene preferentemente un pH en el intervalo de pH de 2 a 6, y con mayor preferencia en el intervalo de 2 a 4,5 o de 3 a 4,5. Esto también corresponde generalmente al pH de la emulsión de aceite en agua resultante. La emulsión y/o la fase acuosa tiene un pH en el intervalo de 2 a 6.

25 Los ácidos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los ácidos inorgánicos incluyen ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y ácido nítrico ( $HNO_3$ ). Los ácidos orgánicos comprenden al menos un enlace C-H, ejemplos del cual incluyen ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido benzoico. Puede haber uno o más de un ácido.

30 Preferentemente, el ácido no debería ser perjudicial para el comportamiento operativo o medioambiental del combustible de emulsión de aceite en agua, ni ser incompatible con ningún otro componente de la emulsión de aceite en agua, por ejemplo, los otros aditivos químicos usados. En aplicaciones de combustibles marinos, por ejemplo, los ácidos inorgánicos a menudo están prohibidos, por lo que se prefieren los ácidos orgánicos.

35 Cuando se usan ácidos orgánicos, al menos uno de los cuales (opcionalmente todos) se selecciona preferentemente de ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido benzoico. Preferentemente, al menos uno (opcionalmente todos) de los ácidos se selecciona de ácido fórmico y ácido metanosulfónico.

40 Los ácidos que producen un anión divalente (como el ácido sulfúrico) pueden actuar para bloquear la acción interfacial de los tensioactivos iónicos primarios y secundarios, por lo que se prefieren los ácidos que producen un anión monovalente.

#### Emulsiones de aceite en agua como combustibles

45 En modalidades, un combustible emulsionado de aceite en agua de acuerdo con la invención comprende una, más de una o todas las características definidas en la Tabla 4.

Tabla 4: Una modalidad de una emulsión de aceite en agua adecuada para su uso como combustible.

| 50 | Componente   | Intervalo Típico (% en peso)*                |
|----|--|--|
|    | Residuos de Hidrocarburos  | 60 a 80                                      |
|    | Agua   | 20 a 40                                      |
| 55 | Tensioactivo Primario  | 0,05 a 0,2                                   |
|    | Tensioactivo Secundario  | 0 a 2  |
|    | Estabilizador polimérico   | hasta 0,25                                   |
| 60 | Ácido  | para lograr un pH en el intervalo de 2 a 4,5 |
|    | *en donde para cada emulsión, el total es igual al 100 % en peso |  |

65 Los combustibles en emulsión de aceite en agua de acuerdo con la invención tienen propiedades que les permiten ser utilizados dentro de los motores de combustión o calderas existentes, por ejemplo al ser:

- suficientemente estable y robusto para soportar el almacenamiento en tanques estáticos y cuando se somete a movimiento, por ejemplo, el movimiento de embarcaciones marítimas, durante períodos prolongados (de meses a más de un año);
- capaz de ser manipulado por los sistemas de combustible existentes (por ejemplo, sistemas de bombeo y calefacción) para combustibles convencionales a base de petróleo;
- fungible con otros combustibles en emulsión de aceite en agua o combustibles convencionales a base de aceite (por ejemplo, para permitir el cambio de combustible en Áreas de Control de Emisiones o durante el arranque/apagado del sistema)
- capaz de ser usado dentro del alcance permisible y factible del intervalo permitido de ajustes operacionales de un motor de una embarcación sin modificaciones o enmiendas significativas a los códigos técnicos.

La emulsión de aceite en agua de la invención puede usarse como combustible o como componente de una composición de combustible. Puede usarse en aplicaciones de combustible para calefacción, por ejemplo, en calderas, que de cualquier otra manera podrían usar combustibles como queroseno o gas combustible. También se puede usar en motores, típicamente motores diésel que usan combustibles como combustible diésel o combustible para búnker. Los combustibles de emulsión de aceite en agua de la invención son particularmente adecuados para aplicaciones de embarcaciones marinas, donde se requieren altas estabilidades estáticas y dinámicas.

Preparación de una emulsión de aceite en agua.

La emulsión de aceite en agua se puede preparar mediante un proceso en el que el agua y uno o más aditivos químicos se mezclan para formar la fase acuosa; calentar un aceite que contiene hidrocarburos; y mezclar el aceite que contiene hidrocarburos y la fase acuosa para formar una emulsión de aceite en agua.

Se prefiere que los aditivos químicos formen una solución acuosa cuando se mezclan con agua, aunque se puede tolerar una suspensión o emulsión siempre que haya suficiente mezcla con la fase que contiene aceite de hidrocarburo para asegurar que se obtenga una emulsión estable de aceite en agua.

Los ejemplos del aceite que contiene hidrocarburos se proporcionan anteriormente. Preferentemente se calienta a una temperatura suficiente para reducir su viscosidad por debajo de 500 cSt, por ejemplo en el intervalo de 100 a 500 cSt o 200 a 500 cSt.

Preferentemente, se calienta a una temperatura de manera que, cuando se mezcla con la fase acuosa, la temperatura resultante en la interfaz aceite-agua será tal que la viscosidad de la fase oleosa sea inferior a 10 000 cSt. Esto dependerá de las capacidades caloríficas de la fase acuosa (que incorpora los aditivos químicos) y del aceite que contiene hidrocarburos, y también de sus concentraciones relativas.

La relación entre la temperatura en la interfaz y las temperaturas iniciales de las fases acuosa y oleosa se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$T_{ac} = T_i + \left\{ (T_i - T_{aceite}) \times \left( \frac{C_{aceite}}{C_{ac}} \right) \times \left( \frac{[aceite]}{[ac]} \right) \right\}$$

En la ecuación anterior:

- $T_i$  = temperatura en la interfaz aceite/agua de la emulsión aceite en agua
- $T_{aceite}$  = temperatura de la fase oleosa antes de mezclar (°C)
- $T_{ac}$  = temperatura de la fase acuosa antes de mezclar (°C)
- $C_{aceite}$  = capacidad calorífica específica de la fase oleosa (kJ/kg/°C)
- $C_{ac}$  = capacidad calorífica específica de la fase acuosa (kJ/kg/°C)
- $[aceite]$  = proporción de fase oleosa (% en peso)
- $[ac]$  = proporción de fase acuosa (% en peso)

La temperatura de la fase oleosa ( $T_{aceite}$ ) antes de mezclar es preferentemente de manera que la viscosidad del aceite que contiene hidrocarburos esté en el intervalo de 200-500 cSt. Aunque esto depende de la fuente de hidrocarburos, típicamente está en un intervalo de 110 a 230 °C.

La temperatura en la interfaz aceite/agua después de la mezcla ( $T_i$ ) es preferentemente de manera que la viscosidad del aceite que contiene hidrocarburos sea inferior a 10 000 cSt. Esta temperatura es preferentemente menor que el punto de ebullición de la fase acuosa, y también una temperatura a la que se conserva la estabilidad térmica y de fase de los aditivos químicos. Típicamente, esta temperatura está en el intervalo de 70 a 150 °C, por ejemplo de 80 a 120 °C.

La temperatura de la fase acuosa antes de mezclar ( $T_{ac}$ ) se selecciona de acuerdo con los requisitos anteriores de la  $T_i$  y  $T_{aceite}$  temperaturas. Típicamente, está en el intervalo de 30 a 95 °C, por ejemplo, de 50 a 90 °C, o de 50 a 70 °C.

- 5 La relación en peso relativa del aceite que contiene hidrocarburos con relación a la fase acuosa está típicamente en un intervalo de 5:1 a 1:1, y preferentemente en un intervalo de 4:1 a 3:2 o de 4:1 a 2:1.
- 10 La mezcla para formar la emulsión se puede lograr mediante el uso de un aparato y tecnología conocidos por un experto, tal como un aparato de mezcla de alto cizallamiento.
- 15 En una modalidad de la invención, se preparan y mezclan por separado dos emulsiones diferentes y separadas para formar una emulsión de aceite en agua compuesta, que permite lograr un control adicional sobre las propiedades de la emulsión de aceite en agua deseada.
- 20 En la Figura 1 se da un ejemplo esquemático no limitativo de un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua de acuerdo con la invención. El área designada (1) representa la fuente de aceite que contiene hidrocarburos que se utilizará como fase oleosa para la producción de la emulsión de aceite en agua.
- 25 El área designada (2) representa la fuente de agua adecuada.
- 30 En el área designada (3), el material de la fuente de aceite que contiene hidrocarburos (1) puede ser enfriado por un medio a una temperatura adecuada para el almacenamiento según se requiera y un mayor control de temperatura según sea necesario, para lograr una viscosidad de entre 250 y 500 cSt, para la introducción directa en la unidad de preparación de la emulsión (4). El agua (2) se calienta primero (típicamente dentro del intervalo de 50 a 90 °C) en un intercambiador de calor (5) que también se utiliza para enfriar el producto de emulsión final (típicamente a menos de 90 °C) junto con enfriamiento suplementario (típicamente a menos de 60 °C) para permitir un manejo más fácil.
- 35 En el área (6), se mezcla un estabilizador polimérico con la fase acuosa, seguido de la adición adicional (7) de aditivos químicos adicionales (incluyendo uno o más del tensioactivo primario y el tensioactivo secundario), y también un ácido adecuado según se requiera para ajuste de pH. Los aditivos químicos se pueden variar si es necesario para lograr un combustible emulsionado con la especificación y los criterios de rendimiento requeridos.
- 40 Los aditivos químicos usados preferentemente no contienen ningún componente o impureza que pueda afectar negativamente al uso de la emulsión resultante como combustible. Por lo tanto, preferentemente, contribuir con no más de 50 ppm de compuestos halogenados y no más de 100 ppm de metales alcalinos en la especificación final del combustible emulsionado.
- 45 La fase acuosa que contiene los aditivos químicos pasa a través de un tanque/recipiente (8), que proporciona suficiente tiempo de residencia para que cualquier ácido agregado active completamente otros aditivos químicos, por ejemplo, el tensioactivo primario. A continuación, tanto la fase acuosa como la fase oleosa que contiene hidrocarburos se introducen en un molino coloidal de alto cizallamiento (9), cuya velocidad se ajusta para mezclar íntimamente los componentes. Se pueden emplear uno o más molinos coloidales (10) dentro del proceso de fabricación, en dependencia del número de flujos de componentes de emulsión requeridos de diferentes propiedades (es decir, uno para la fabricación de un combustible de emulsión de un solo componente, o dos o más requeridos para la fabricación de un combustible de emulsión compuesto multicomponente). Si se fabrica más de un componente, entonces los diferentes componentes pueden pasar a través de un mezclador en línea (11) o mezclarse aguas abajo en las proporciones requeridas para lograr las propiedades correctas del combustible de emulsión de aceite en agua final. De esta manera, las características de la distribución final requerida del tamaño de las gotas, la relación de fase hidrocarburo/fase acuosa (es decir, densidad de energía) y las características de viscosidad/reológicas pueden controlarse eficazmente.
- 50 Después de la producción, el combustible emulsionado puede almacenarse (12) para su posterior transporte y suministro para su uso como combustible (13).
- 55 Proceso de evaluación, formulación y emulsificación de residuos de hidrocarburos
- 60 La formulación de la emulsión de aceite en agua se puede optimizar, en dependencia de la naturaleza del aceite que contiene hidrocarburos, típicamente un residuo de hidrocarburo como uno de los enumerados en la Tabla 1.
- 65 Los aditivos químicos y sus concentraciones que pueden usarse para diferentes residuos de hidrocarburos pueden ser optimizados por una persona experta, y preferentemente los componentes se eligen para asegurar el cumplimiento de cualquier requisito operativo, de desempeño o legislativo asociado.

Tomando un ejemplo de un combustible de emulsión de aceite en agua, la formulación se puede optimizar mediante pruebas analíticas de hidrocarburos, seguidas de una serie de pruebas de manejo de emulsificación y emulsión a escala piloto y de laboratorio. Los objetivos de estas pruebas son:

- 5 - caracterizar las propiedades de la fuente de hidrocarburos que se usará como fase oleosa (es decir, propiedades físicas y químicas),
- 10 - caracterizar el proceso de emulsificación de hidrocarburos (por ejemplo, mediante la selección y ajuste de tensioactivos primarios, la fase acuosa y las composiciones y temperaturas de los hidrocarburos, el pH, la velocidad del mezclador, la fabricación de compuestos o de una sola pasada, etc.),
- 15 - optimizar la estabilidad estática del combustible de emulsión resultante (por ejemplo, mediante la inclusión del uso de aditivos estabilizadores poliméricos) tanto a corto plazo (inmediatamente después de la producción) como a medio/largo plazo (semanas/meses), y
- 20 - optimizar la estabilidad dinámica del combustible emulsionado resultante (por ejemplo, variando la composición de la fase acuosa, típicamente mediante la inclusión adicional de un tensioactivo estabilizador secundario).

La especificación objetivo del combustible de emulsión de aceite en agua resultante en cada etapa se basa en la correlación con los criterios de rendimiento establecidos (aceptables) de los combustibles de emulsión durante la aplicación completa (es decir, el comportamiento durante el almacenamiento, el suministro y la manipulación logística, así como también durante la utilización final del funcionamiento del motor). En la Tabla 5 se da un ejemplo típico de una especificación de combustible de emulsión de aceite en agua.

Tabla 5: Parámetros de una especificación de emulsión objetivo de ejemplo.

| Parámetro   | Especificación requerida  | Método/Equipo  |
|---|---|--|
| 25 Características optimizadas en términos de distribución del tamaño de las gotas dispersas de residuos para proporcionar una mayor eficiencia de combustión (conversión de carbono >99 %) | Promedio de 3 a 15 $\mu\text{m}$ (promedio D[4,3])                              | Dispersión de Luz Láser / por ejemplo, mediante el uso de un Medidor de Partículas "Malvern"   |
| 30 Distribución de tamaño discreto de gotas superiores a 125 $\mu\text{m}$ (expresado como % de peso) para permitir la filtración fina necesaria para el funcionamiento del motor marino    | <3 % en peso  | Dispersión de Luz Láser / por ejemplo, mediante el uso de un Medidor de Partículas "Malvern"   |
| 35 Propiedades reológicas e hidráulicas optimizadas para cumplir con los requisitos de funcionalidad y uso  | >100 a 250 mPa.s a los 20s <sup>-1</sup> /50 °C                                 | Viscometría de Cilindro o Cono y Placa Concéntrica/por ejemplo, Reómetro Kinexus "Malvern"   |
| 40 Contenido de energía maximizado, en términos de concentración de hidrocarburos (>25 MJ/kg como combustible emulsionado)  | 67 % mínimo a típicamente 80 % máximo   | Destilación/por ejemplo, ASTM D-95   |
| 45 Estabilidad Estática (por centrifugación)  | < 5 % de residuo  | Centrifugación / ver prueba a continuación   |
| 50 Estabilidad Estática (por prueba de tamiz)   | < 3 % de residuo  | Prueba de tamiz / por ejemplo, basada en los métodos de prueba estándar ASTM D4513-85 y D4572-89, y ASTMD244 / ASTM D6933 / ver prueba más abajo |
| 55 Estabilidad Dinámica (por prueba de Mesa Vibratoria)   | <3 % de residuo   | Agitación controlada / ver prueba más abajo  |
| 55 Estabilidad Dinámica (por cizallamiento controlado)  | estabilidad reológica al cizallamiento aplicado entre 0,5 y 1000s <sup>-1</sup> | Viscometría de Cono y Placa / por ejemplo, Reómetro Kinexus "Malvern", consulte la prueba más abajo  |
| 60 Estabilidad Dinámica (por prueba de bomba)   | <0,30 $\mu\text{m}$ de aumento en el tamaño promedio de gota (D[4,3])/min       | Recirculación de la bomba/ver prueba más abajo   |
| 60 Estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo  | Capacidad para retener las propiedades anteriores durante > 6 meses             | Todas las de arriba  |

En modalidades adicionales, la emulsión de aceite en agua de la invención puede tener las siguientes características, que es adecuada para su uso como combustible marino:

- Mediana (50 % v) Tamaño de Gota ( $D(v, 0,5)$ ): 15  $\mu\text{m}$  Máx;
- 90 % v Tamaño de Gota ( $D(v, 0,9)$ ): 75  $\mu\text{m}$  Máx;
- Viscosidad, (50 °C, 100s<sup>-1</sup>): 180 mPa.s Máx;
- Prueba de Tamiz (a 150  $\mu\text{m}$ ): 2 % en peso Máx.

En la Tabla 5 se proporcionan ejemplos de métodos de prueba que pueden usarse para medir las propiedades anteriores. Las medidas del tamaño de las gotas se pueden medir mediante el uso del equipo disponible, como un analizador de tamaño de partículas Malvern (por ejemplo, mediante el uso de métodos de difracción de luz). La viscosidad se puede medir mediante el uso de un viscosímetro de cilindro coaxial, y la prueba de tamiz se puede realizar de acuerdo con métodos como ASTM D 4513-85, D 4572-89 y ASTMD244 / ASTM D6933.

Opcionalmente, la emulsión de aceite en agua también puede tener las propiedades establecidas en la Tabla 6.

Tabla 6 - Ejemplo de propiedades de aceite en agua antes de la prueba de estabilidad dinámica

| Parámetro                    | Especificación | Método de Prueba sugerido                  |
|------------------------------|----------------|--|
| Contenido de agua, % en peso | 33 Máx.        | IP74/92 (ASTM D95) o IP 358 (ASTM 4006-81) |
| Azufre, % en peso            | 2,45 Máx.      | IP 242                                     |
| Aluminio/Silicio, ppm        | 10 Máx.        | IP 501 / IP 470                            |
| Sodio, mg/kg (ppm)           | 100 Máx.       | IP 501 / IP 470                            |
| Zinc, mg/kg (ppm)            | 15 Máx.        | IP 501 / IP 470                            |
| Fósforo, mg/kg (ppm)         | 15 Máx.        | IP 501 / IP 470                            |
| Calcio, mg/kg (ppm)          | 30 Máx.        | IP 501 / IP 470                            |
| Sulfuro de hidrógeno, ppm    | 2 Máx.         | IP 570 Parte A                             |
| Punto de inflamación, °C     | 60 Min.        | IP 303-93, ASTM D93 o ASTM D3828-81        |

### Seguro de calidad

La estabilidad estática es un término usado para describir la estabilidad que requiere una emulsión para permanecer integral en condiciones en las que no hay fuerza aplicada externamente excepto la gravedad (es decir, estabilidad en condiciones de almacenamiento estático a lo largo del tiempo).

La estabilidad dinámica es un término que es usado para describir la estabilidad que requiere una emulsión para garantizar que se pueda manipular según se requiera dentro de la aplicación para la que está diseñada. Esto incluye ser estable cuando se bombea, calienta y usa dentro de componentes específicos de manejo de combustible, como válvulas de control de presión, medidores de flujo, equipo de inyección de combustible, etc. Esto difiere de la estabilidad estática en que implica la impartición externa de energía al sistema de emulsión (que incluye energía mecánica como fuerzas de cizallamiento y flujo turbulento) y energía térmica (por ejemplo, calentamiento dentro de intercambiadores de calor). Como tal, el combustible de emulsión de aceite en agua requiere un grado significativamente mayor de estabilidad dinámica que el necesario en condiciones estáticas.

Las propiedades físicas y químicas de un candidato de residuo de hidrocarburo influyen en las propiedades de las emulsiones resultantes y, por tanto, influyen en la acción y eficiencia de los aditivos químicos usados.

Por lo tanto, la formulación derivada de cada residuo (es decir, los aditivos químicos y los parámetros del proceso de producción empleados para cada posible residuo de hidrocarburo) debe garantizar que el combustible de emulsión de aceite en agua tenga la distribución del tamaño de gota requerida, las propiedades reológicas/hidráulicas y estabilidad tanto estática como dinámica. También se prefiere que el combustible de emulsión de aceite en agua resultante se pueda mezclar de forma segura con otros combustibles de emulsión de acuerdo con la presente invención, y/o que se preparen de acuerdo con el proceso de la presente invención, pero que pueden tener una formulación alternativa.

La determinación de una formulación deseada se puede lograr mediante la realización de una serie de pruebas de selección de matriz y la optimización posterior definida dentro del mismo, de manera que una muestra de candidato de una materia prima de residuo de hidrocarburo se usa para fabricar una serie de emulsiones mediante el uso de diferentes condiciones de proceso, mientras se varían los aditivos químicos y concentraciones para optimizar la

formulación general del combustible emulsionado. Se pueden analizar las características fundamentales de cada lote de emulsión.

Una forma de caracterizar la emulsión de aceite en agua es determinar la Distribución del Tamaño de las Gotas (DSD); que proporciona el perfil de distribución, la mediana, la media y la extensión del residuo de hidrocarburo una vez que se ha emulsionado en la fase acuosa.

El DSD normalmente se representa como el porcentaje de población de volumen de gotas frente al intervalo de tamaño, del cual se pueden derivar varios parámetros estadísticos. Dos formas comunes de expresar la distribución del tamaño de las gotas incluyen la media de volumen o momento de masa, expresada como  $D[4,3]$ , y la mediana de volumen, que se representa como  $D[v, 0,5]$  o  $D_{50}$ . La "extensión" es la diferencia entre las gotas/partículas más grandes y más pequeñas. A efectos prácticos, se calcula a partir de  $D_{90} - D_{10}$ , donde  $D_x$  representa el tamaño de gota en el que el  $x\%$  de las gotas tienen ese tamaño. La unidad adimensional, la extensión relativa, a menudo se calcula como  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ .

Al interpretar y evaluar la respuesta de la emulsificación de residuos de hidrocarburos a la formulación aplicada, las diferencias entre estos dos promedios estadísticos se pueden usar ventajosamente, porque cada uno proporciona diferentes conocimientos sobre la distribución del tamaño de las gotas. La mediana del tamaño del volumen de la gota es el punto medio del tamaño de la distribución o extensión del tamaño total. El tamaño promedio de gota de volumen es el promedio estadístico de la distribución de volumen total y, como tal, es más sensible a la presencia de gotas de mayor tamaño. En consecuencia, una disminución en el tamaño medio de las gotas de volumen se asocia normalmente con una disminución en la extensión de distribución del tamaño de las gotas, mientras que la distribución del tamaño de las gotas puede variar en la extensión y la mediana del volumen puede permanecer igual. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de una distribución del tamaño de las gotas de combustible de emulsión de aceite en agua.

Puede usarse un instrumento analítico como un MALVERN Mastersizer™ para determinar la DSD de un combustible de emulsión de aceite en agua (en el caso de los instrumentos MALVERN™, la distribución del intervalo de tamaño se determina mediante técnicas de difracción láser estándar). En un análisis de ejemplo, se añaden 2,5 mL de ácido fórmico 2 M y una solución al 5-8 % en peso de un tensioactivo no iónico (por ejemplo, un nonilfenol o etoxilato de alquilo) a 500 mL de agua limpia finamente filtrada. Aproximadamente 0,5 mL de la muestra de combustible de emulsión de aceite en agua se mezclan con 5 mL de una solución al 2 % en peso de un agente estabilizante (tal como un etoxilato de alcohol graso o alquil diamina grasa) y se dispersan en condiciones ambientales. El propósito de esta premezcla con agente estabilizador es asegurar que los tamaños de las partículas/gotas de la emulsión de aceite en agua permanezcan inalterados durante el resto del proceso de análisis, que implica agregar gotas de esta dispersión a los recirculados 500 mL de ácido fórmico/solución tensioactivo previamente preparada hasta que se logre un valor de oscurecimiento aceptable para el Micro Mastersizer™. Típicamente, se realiza un ciclo de medición de 5 repeticiones con 2000 barridos cada una para obtener el análisis DSD. También se encuentran disponibles métodos alternativos para determinar la distribución del tamaño de las gotas, como el que usa un instrumento Coulter Counter (que emplea la técnica de medir los cambios en la resistencia eléctrica de una emulsión diluida cuando se aplica una diferencia de potencial y la muestra se extrae a través de un microcanal) o por análisis de imagen óptica (de manera que se analiza una imagen microscópica grabada de la emulsión mediante el uso un algoritmo informático). Pueden usarse protocolos similares de preparación de muestras.

La combinación del tamaño de volumen medio de las gotas ( $D[4,3]$ ) está en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$  y la proporción de gotas que tienen un tamaño superior a 125  $\mu\text{m}$  es inferior al 3 % en peso, ayuda a lograr las estabilidades estáticas y dinámicas requeridas.

Otro parámetro que puede usarse para caracterizar la emulsión de aceite en agua es la viscosidad (típicamente se mide en condiciones de velocidad de cizallamiento y temperatura controladas de 10 a 150  $\text{s}^{-1}$  a 50 °C). Las emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención pueden contener típicamente una concentración alta (más del 60 % en peso) de residuo de hidrocarburo. Los factores que afectan la reología resultante de tales emulsiones incluyen;

- 55 - el contacto y la deformación entre las gotas debido a la empaquetadura relativamente 'apiñada', que está influenciada por la viscosidad de la fase interna (residuo de hidrocarburo), y
- propiedades reológicas de la fase intersticial continua (agua/aditivo).

Tales emulsiones concentradas normalmente muestran un comportamiento no newtoniano, de manera que la viscosidad de la emulsión a cualquier temperatura dada variará con el nivel de cizallamiento aplicado. Es posible modelar este comportamiento no newtoniano (por ejemplo, mediante el uso del modelo de la Ley de Potencia) y, por tanto, cuantificar y caracterizar el comportamiento reológico de las emulsiones. Dichas emulsiones también pueden mostrar un comportamiento reológico dependiente del tiempo (como la tixotropía) de manera que la viscosidad se verá influenciada por el tiempo que se aplique el cizallamiento. Este puede ser un fenómeno total o semirrecuperable, de manera que la viscosidad volverá a su valor inicial en parte o en su totalidad con el tiempo.

Todas estas características reológicas pueden verse influidas por el tipo de residuo de hidrocarburo que sea usado y los aditivos químicos aplicados.

5 Puede usarse un instrumento analítico como un MALVERN KINEXUS™ o un reómetro HAAKE VT550™ para determinar las propiedades reológicas (incluida la viscosidad) de un combustible de emulsión de aceite en agua. Un ejemplo de tal medición incluye el uso de una configuración de placa paralela (mediante el uso de un elemento giratorio de 40 mm, ajustado con un espacio de 1 mm), en la que se toma una muestra de combustible de emulsión de aceite en agua con temperatura controlada (por ejemplo, 50 °C) sometido a ciclos de cizallamiento, ascendente y descendente entre 15-150 s<sup>-1</sup>. Los valores de viscosidad correspondientes, por ejemplo, a 20 y 100 s<sup>-1</sup> en el ciclo descendente, entonces se puede determinar.

10 15 Mantener el intervalo de viscosidad de más de 100 a 700 mPa.s (a 20 s<sup>-1</sup> y 50 °C), además de mantener las características de distribución del tamaño de las gotas mencionadas anteriormente, ayuda a lograr la estabilidad dinámica y estática requerida de la emulsión de aceite en agua.

#### 15 Sedimentación

20 La estabilidad estática se puede medir determinando la sedimentación durante la centrifugación. En un ejemplo de análisis, una muestra de combustible emulsionado de 10 mL se somete a 2000 g a 50 °C durante 30 minutos, mediante el uso de una centrífuga a escala de laboratorio (por ejemplo, Hettich™ Universal 1200). A continuación, el tubo de muestra se lava cuidadosamente con una solución al 2 % de un tensioactivo no iónico (por ejemplo, un nonil fenol o etoxilato de alquilo), para eliminar la emulsión no compactada del sedimento. Los tubos lavados se secan luego en un horno a 105 °C durante 2 horas antes de pesarlos, de modo que el % en peso de sedimento se puede calcular. Alternativamente, la sedimentación puede evaluarse mediante una inspección visual después de un período 25 de almacenamiento, adecuadamente de 3 semanas.

#### Prueba de tamiz

30 35 La prueba de tamiz puede proporcionar una medida de gotas de residuos superiores a 125 µm en la emulsión de aceite en agua, lo que proporciona de esta manera una indicación de la estabilidad de la emulsión después de la producción. El método puede basarse en los métodos de prueba estándar ASTM D4513-85, D4572-89 y D6933, y proporciona una medida de la cantidad de residuo de aceite libre material no emulsionado presente en la muestra. Se lava un peso conocido de aproximadamente 100 g a través de un tamiz de 125 µm mediante el uso de una solución al 2 % de un tensioactivo no iónico (por ejemplo, un nonilfenol o un etoxilato de alquilo). A continuación, el tamiz se seca en un horno a 105 °C durante 2 horas antes de pesarlo, de modo que el % en peso de material retenido se puede calcular.

#### Optimización

40 45 Un método para optimizar la formulación de emulsión de aceite en agua puede incluir varias etapas secuenciales como sigue;

- Análisis de muestras de residuos de hidrocarburos
- Selección de la formulación de la matriz, evaluación de la emulsificación y prueba de estabilidad (estática)
- Pruebas de estabilidad dinámica que consisten de pruebas a escala piloto y de laboratorio

50 En consecuencia, se han desarrollado una serie de protocolos de prueba experimentales a escala de laboratorio y piloto para evaluar las características y la estabilidad de las formulaciones de combustible de emulsión de aceite en agua en un intervalo de condiciones operacionales representativas (típicas) que se experimentarían cuando se usara como combustible marino.

#### Análisis de muestras de residuos de hidrocarburos

55 Se puede analizar un residuo de hidrocarburo para las propiedades indicadas en la Tabla 7.

Este análisis inicial es principalmente para establecer si el residuo de hidrocarburo cumple con los requisitos de una materia prima para la producción de combustible de emulsión de aceite en agua, y para proporcionar información sobre los parámetros clave de composición que pueden afectar la formulación química requerida.

60 65 La Destilación Simulada (SIMDIST), el agua y la determinación del punto de inflamación dan una indicación de la composición general del residuo.

El contenido de cenizas y el análisis elemental del residuo, así como también la determinación del valor calorífico, ayudan a evaluar el rendimiento potencial de combustión y las emisiones ambientales resultantes.

El aluminio y la sílice en un combustible pueden actuar como abrasivos, por lo que la determinación de su contenido es a menudo un requisito específico si el combustible de emulsión resultante se usará dentro de la industria marina, para garantizar la integridad de las operaciones del motor.

- 5 Un valor de punto de fluidez más alto puede indicar que un residuo de hidrocarburo tiene una composición más parafínica (cerosa), lo que influye en los aditivos químicos que se usarán para producir un combustible de emulsión de aceite en agua óptimo. Por ejemplo, para los hidrocarburos parafínicos (cerosos) no ramificados, generalmente es útil emplear un tensioactivo primario que tenga cadenas de hidrocarburos parafínicos (cerosos) no ramificados. Otras técnicas, como el análisis reológico a baja temperatura, la microscopía, etc., también pueden ayudar a determinar la posible naturaleza cerosa de la muestra.
- 10

Tabla 7: Pruebas de residuos de hidrocarburos

| Ensayo                        | Unidad                             | Método Sugerido      | Relevancia                                |            |
|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|---|------------|
| 15 Densidad                   | g/mL                               | ASTM D4052           | Propiedades Físicas / Emulsificación      | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 20 GCV                        | cSt                                | Viscometría Rotación | Propiedades Físicas / Emulsificación      | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 25 NCV                        | MJ/kg                              | ASTM D 240           | Valor Económico / Combustión              | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 30 Azufre                     | % en peso                          | ASTM D2622           | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 35 Nitrógeno                  | % en peso                          | ASTMD5291m           | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 40 Carbono                    | % en peso                          | ASTMD5291m           | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 45 Hidrógeno                  | % en peso                          | ASTMD5291m           | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 50 Oxígeno                    | % en peso                          | Calc.                | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 55 Cloruro                    | mg/kg                              | U.O.P.779M           | Resistencia / Emulsificación              | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 60 Sodio/Calcio               | mg/kg                              | ICP/AAS              | Resistencia / Combustión / Emulsificación | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| 65 Aluminio+Sílice            | mg/kg                              | ICP/AAS              | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Residuo de Micro Carbono      | % en peso                          | ASTM D4530           | Propiedades Físicas / Emulsificación      | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Ceniza                        | % en peso                          | ASTM D 482           | Resistencia / Combustión                  | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Punto de inflamación (COC)    | degC                               | ASTM D 92            | Resistencia / Propiedades Físicas         | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Punto de Fluidez              | degC                               | ASTM D 97            | Propiedades Físicas / Emulsificación      | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| TAN                           | mgKOH/g                            | ASTM D664            | Propiedades Químicas / Emulsificación     | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| TBN                           | mgKOH/g                            | ASTM D2896           | Propiedades Químicas / Emulsificación     | /          |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Agua                          | % en peso                          | ASTM D 95            | Propiedades Emulsificación                | Químicas / |
|                               |                                    |                      |   |            |
| SIMDIST                       | % en peso/degC                     | HTSD                 | Propiedades Emulsificación                | Químicas / |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Asfaltenos                    | % en peso                          | IP 143               | Propiedades Emulsificación                | Físicas /  |
|                               |                                    |                      |   |            |
| Estado coloidal de asfaltenos | FR <sub>máx</sub> / P <sub>o</sub> | ASTM D7060           | Propiedades Emulsificación                | Físicas /  |
|                               |                                    |                      |   |            |

Los valores relativamente altos de TAN/TBN son una indicación de un mayor nivel de funcionalidad química heterogénea/iónica en la composición química del residuo de hidrocarburo, que a menudo se asocia con un mayor contenido de asfaltenos. Como varios de los aditivos químicos usados son de naturaleza iónica, el nivel de especies

iónicas autóctonas presentes en el residuo puede afectar la combinación y concentración óptimas de los aditivos químicos utilizados en la formulación de combustible de emulsión de aceite en agua.

Las viscosidades más altas indican la necesidad de temperaturas elevadas para una emulsificación efectiva.

- 5 Las densidades más altas indican la necesidad de usar (o aumentar el uso de) agentes estabilizadores poliméricos en la formulación de emulsión para compensar la diferencia de densidad entre el residuo de hidrocarburo y las fases acuosas.
- 10 Un alto nivel de metales alcalinos (por ejemplo, Na, Ca) y/o halógenos (por ejemplo, Cl, que es un contaminante indeseable para las emisiones de combustión) podría indicar la presencia de sales en los residuos de hidrocarburos. La presencia de tales sales puede conducir a un proceso indeseable de inflado (espesamiento) de gotas osmóticas, lo que da como resultado un aumento significativo de la viscosidad con el tiempo. Esto se puede corregir equilibrando el contenido iónico del residuo de hidrocarburo y las fases acuosas.

15 Cribado de formulación de matriz

Las pruebas de formulación de 'matriz' se pueden usarse para optimizar la formulación de emulsión de aceite en agua. Es un proceso iterativo. Como todos los parámetros que se evalúan son interdependientes, la optimización de 20 la formulación de emulsificación requiere la determinación del equilibrio correcto de todos los parámetros y variables involucrados. De esta manera, la respuesta del residuo de hidrocarburo candidato a las diferentes condiciones de proceso y aditivos usados se evalúa frente a la especificación objetivo. A continuación se ofrece una guía de este enfoque para determinar la formulación óptima, que se ilustra en la Figura 3.

25 Emulsificación inicial de residuos de hidrocarburos

La primera etapa en la evaluación del potencial para emulsionar un residuo de refinería es calcular la temperatura requerida para producir una viscosidad de residuo de hidrocarburo de 300 a 500 cSt. Luego se calcula la temperatura de la fase acuosa/aditivo requerida, lo que daría como resultado una temperatura interfacial de residuo de hidrocarburo/agua en la que la viscosidad del residuo es menor de 10 000 cSt (después de corregir la relación de 30 fase y las capacidades de calor relevantes), mientras se asegura que se cumplen los requisitos de temperatura del agua (como evitar la ebullición, estabilidad térmica y de fase de los aditivos).

- 35 - Ejemplo 1: La viscosidad del residuo de hidrocarburo a 100 °C = 1450 cSt. Cuando se calienta a 130 °C, esto se reduce a 260 cSt. Calentar la solución acuosa de aditivo a 55 °C dará como resultado una temperatura interfacial estimada de 95 °C (con un contenido de residuos de hidrocarburos del 70 %, teniendo en cuenta los valores de capacidad calorífica de residuos de hidrocarburos/fase acuosa), que corresponde a una viscosidad de residuos de hidrocarburos de aproximadamente 2000 cSt en la interfaz residuo/agua.
- 40 - Ejemplo 2: Viscosidad del residuo de hidrocarburo a 100 °C = 14 670 cSt, cuando se calienta a 155 °C se reduce a 400 cSt. Calentar la solución de aditivo a 70 °C dará como resultado una temperatura interfacial estimada de 115 °C (con un contenido de residuo de hidrocarburo del 70 %, teniendo en cuenta los valores de capacidad calorífica de residuo de hidrocarburo/fase acuosa), que corresponde a una viscosidad de residuo de aproximadamente 4300 cSt en la interfaz residuo/agua.

45 Con estas temperaturas estimadas de la fase acuosa y del residuo, se puede realizar una serie de pruebas de producción de emulsión a escala de laboratorio mediante el uso de una serie de formulaciones y condiciones genéricas 'de referencia' (por ejemplo, como se muestra en la Tabla 8) que representan un punto de partida para una mayor evaluación y optimización.

50 Tabla 8: Ejemplos de formulación genérica para la prueba de emulsificación inicial

| Componente                      | Valor   |
|---------------------------------|---|
| Tensioactivo Primario           | 0,10 a 0,30 % en peso   |
| Tensioactivo Secundario         | 0,00 a 0,60 % en peso   |
| Estabilizador polimérico        | 0,03 a 0,08 % en peso   |
| Ajuste de pH con ácido orgánico | 4,5 a 3,0   |
| Contenido de residuos           | 66 a 70 % en peso   |
| Temperatura residual            | Correspondiente a una viscosidad de residuo de 300 a 500 cSt                    |
| Temperatura de la fase acuosa   | Valor que da una temperatura interfacial durante la emulsificación < 10,000 cSt |
| Velocidad del rodillo           | Rango medio, ca 8000-10 000 rpm   |

Para la preparación de la fase acuosa que contiene los aditivos, se puede usarse el siguiente procedimiento:

El volumen de agua que se usará para la preparación de la formulación de prueba se calienta entre 50 y 70 °C.

5 La cantidad requerida de estabilizador polimérico se agrega al agua caliente y se mezcla hasta que se disuelva por completo.

Mediante el uso del ácido orgánico, el pH de la solución se ajusta para que esté dentro del intervalo de 3 a 4,5.

10 En esta etapa de la preparación, se agrega la cantidad requerida del tensioactivo secundario (si se incluye en la formulación) y la fase acuosa se mezcla para asegurar que los aditivos se disuelvan por completo.

15 A esto le sigue la adición de la cantidad requerida del tensioactivo primario y la fase acuosa se mezcla mientras se ajusta el pH mediante el uso de más ácido orgánico hasta que se alcanza el pH requerido. Esta mezcla continúa hasta que todos los aditivos estén completamente disueltos y activados.

20 Luego, la fase acuosa se transfiere a un sistema de molino coloidal a escala de laboratorio (como la Planta de Investigación de Emulsión DEMINOTECH™ SEP-0.3R que es capaz de producir emulsiones a una capacidad máxima de 350 L/h, ver Figura 4). A continuación, se introduce en el sistema una cantidad del material de alimentación de residuos para evaluación y se calienta a la temperatura requerida (como se indicó anteriormente).

La emulsión de prueba se puede preparar mediante el uso del siguiente procedimiento:

25 Se inicia el flujo de agua de refrigeración al intercambiador de calor de salida del sistema.

25 Se inicia el bombeo de la fase acuosa preparada a través del sistema a través del molino coloidal.

30 Se enciende el molino y se selecciona una velocidad de rango medio adecuada (por ejemplo, 9000 rpm para el sistema SEP-0.3R). La contrapresión en el sistema se ajusta a aproximadamente 2 bar.

35 Una vez que se logran flujos y temperaturas estables, la bomba de residuos de hidrocarburos se pone en marcha a un régimen de flujo bajo y se aumenta de manera constante hasta que se alcanza el régimen de flujo requerido (por ejemplo, para dar un contenido final de residuos de hidrocarburos en la emulsión). La contrapresión del sistema se ajusta para mantener un nivel de aproximadamente 2 bar. El régimen de flujo de agua al intercambiador de calor final se ajusta para garantizar que fluya la emulsión a la salida del sistema a una temperatura inferior a 90 °C.

40 Una vez que se logra el funcionamiento en régimen permanente del sistema (es decir, en términos de regímenes de flujo, temperaturas y presiones), se toma una muestra de la emulsión de aceite en agua para realizar pruebas y análisis.

45 Para detener la producción, se detiene el bombeo del residuo a través del sistema y se mantiene el flujo de la fase acuosa para limpiar el sistema.

50 Para el proceso de evaluación y optimización adicional, el procedimiento operativo del sistema de molino coloidal a escala de laboratorio será el mismo, con el proceso requerido y las variables de formulación que se ajustarán en consecuencia.

55 El principio del procedimiento de producción para la fabricación de un combustible de emulsión de aceite en agua a gran escala mediante el uso de una planta en línea continua será el mismo como el que se describió anteriormente.

50 El análisis de estas preparaciones de emulsión de prueba proporciona una indicación del potencial de un residuo de hidrocarburo candidato para que se use como materia prima para la producción de combustible de emulsión de aceite en agua mediante el proceso descrito mediante el uso de una formulación y condiciones "genéricas". Con base en los resultados de estas pruebas, se pueden realizar más pruebas de matriz de formulación si es necesario para ajustar y optimizar la respuesta del residuo a la emulsificación y las pruebas de estabilidad posteriores, centrándose en aspectos y variables específicos.

Selección del tensioactivo primario

60 En el contexto de un sistema de emulsión de aceite/agua, los tensioactivos pueden describirse generalmente como moléculas que tienen componentes hidrófilos (gusto al agua) e hidrófobos (gusto al aceite). La función del tensioactivo primario es reducir la tensión superficial en la interfaz del residuo de hidrocarburo/agua de manera que la superficie se pueda romper para formar gotas. El tensioactivo primario actúa para estabilizar la gota (por ejemplo, por densidad de carga en el caso de tensioactivos iónicos) y evita que se vuelvan a fusionar. Para hacer esto, la parte hidrófoba de la molécula de tensioactivo primario debe tener suficiente afinidad por el residuo de hidrocarburo

para poder fijarse (es decir, anclar) en la interfaz de residuo de hidrocarburo/agua. Esto dependerá de las características del tensioactivo y del residuo por igual.

5 El uso de un tensioactivo primario efectivo que tenga suficiente afinidad y propiedades estabilizadoras por el residuo da como resultado una emulsión con un tamaño promedio de gota más pequeño y un intervalo de distribución de tamaño de gota más estrecho. Esto actúa para aumentar la viscosidad de la emulsión resultante, debido a su efecto geométrico sobre el empaquetamiento de gotas dentro del sistema de emulsión. La capacidad de tener un control efectivo sobre la distribución del tamaño de las gotas durante el proceso de emulsificación influyendo, por ejemplo, 10 en la concentración y el pH del tensioactivo primario también es una propiedad conveniente. De esta manera, se puede lograr un equilibrio entre la eficiencia de emulsificación y el tamaño de gota/propiedades reológicas requeridas con la elección correcta del tipo de tensioactivo primario.

15 En las Figuras 5a y 5b se dan ejemplos del efecto del tensioactivo primario sobre la distribución del tamaño de las gotas y la viscosidad de las características de la emulsión de combustible resultante.

15 La idoneidad de los tensioactivos primarios se basa en esta etapa en lograr la fabricación de un combustible emulsionado de aceite en agua con un tamaño de gota promedio inferior a 25  $\mu\text{m}$  (D[4,3]), una distribución que tiene una distribución de gotas del 90 % menos de 50  $\mu\text{m}$  (D[v, 0,5]) y una extensión relativa inferior a 3,5, manteniendo una viscosidad inferior a 500 mPa.s (a 20  $\text{s}^{-1}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$ ), mediante el uso del método para medir las distribuciones del tamaño de las gotas que se indica más arriba. Se puede lograr una mayor reducción de la viscosidad mediante otros parámetros evaluados en una etapa posterior en la prueba de la matriz de formulación.

20 Para iniciar el proceso de optimización de la formulación del combustible de emulsión de aceite en agua, se realizan pruebas de los tensioactivos primarios con un intervalo de concentración inicial de 0,10 a 0,60 % en peso ajustado a un valor de pH de 3 a 4,5, sin la adición del tensioactivo secundario en esta etapa, ya que la influencia de este componente aditivo se optimiza en una etapa posterior. Se incluye cualquier estabilizador polimérico, cuyo intervalo 25 de concentración estimado se basa en la densidad del residuo de hidrocarburo. La emulsificación y la distribución del tamaño de las gotas de la emulsión resultante se pueden variar para lograr el intervalo requerido, por ejemplo mediante;

- 30
- aumentar o disminuir la velocidad del molino de emulsificación, lo que tenderá a disminuir o aumentar respectivamente el tamaño promedio de las gotas, de esta manera aumentando o disminuyendo respectivamente la viscosidad
  - aumentando o disminuyendo la concentración del tensioactivo primario, lo que tenderá a disminuir o aumentar respectivamente el tamaño promedio de las gotas, de esta manera aumentando o disminuyendo respectivamente la viscosidad.

35 Cualquier tensioactivo primario que no produzca una emulsión de aceite en agua o que forme una emulsión de aceite en agua que no muestre las variaciones anteriores en la viscosidad con la velocidad del molino o la concentración de tensioactivo primario, se descarta en esta etapa de las pruebas de formulación.

#### Optimización del pH de la formulación

40 El siguiente parámetro a optimizar es el pH de la fase acuosa durante la fabricación. Se lleva a cabo una serie adicional de pruebas de matriz de formulación mediante el uso los tensioactivos primarios adecuados y variando tanto la concentración del tensioactivo como la adición de ácido que se está probando para lograr un intervalo de 45 valores de pH entre pH 2 y 6. El análisis de los lotes de prueba fabricados puede incluir la distribución del tamaño de las gotas, la viscosidad, la sedimentación, la prueba del tamiz y la prueba de la mesa de agitación como se indicó anteriormente.

50 El pH óptimo es el valor al que se puede alcanzar el tamaño de gota y la viscosidad promedio más bajos que se encuentran dentro de los límites de acuerdo con la invención. Al mismo tiempo, la estabilidad estática debe ser aceptable según lo determinado por la sedimentación, la prueba del tamiz y los resultados de la mesa de agitación durante un período de tiempo designado (por ejemplo, cuatro semanas en esta etapa de la evaluación).

#### 55 Agente polimérico estabilizador y mejorador de flujo

60 La selección y el uso de un agente polimérico estabilizador y mejorador del flujo se basan en sus interacciones con los otros aditivos químicos. El agente polimérico tiene el potencial de influir en la distribución del tamaño de las gotas, mejorar (reducir) la viscosidad de la emulsión de aceite en agua final y mejorar la estabilidad del combustible. Esto se logra cambiando el diferencial de densidad entre las fases de hidrocarburo y acuosa y mediante la formación 65 de una estructura de gel de bajo rendimiento como se indicó anteriormente. Introducción del tensioactivo secundario

Una vez que se establece la selección y el comportamiento básico del tensioactivo primario con el agente polimérico, se emprende una serie adicional de ensayos de formulación con la inclusión de tensioactivo secundario si es necesario, y en una concentración dentro del intervalo indicado en la Tabla 4 o Tabla 8.

El papel de los tensioactivos secundarios es proporcionar un alto grado de estabilidad dinámica. Su inclusión en la formulación suele ser necesaria, por ejemplo, cuando el combustible emulsionado está destinado a usarse en motores (por ejemplo, para propulsión en barcos), donde las condiciones de manipulación del combustible son más severas en términos de bombeo, cizallamiento y grandes cambios de presión. Típicamente, los tensioactivos secundarios tienen un grupo hidrófilo más grande y, de esta manera, impartirán un grado de estabilización estérica al sistema de emulsión. Los tensioactivos secundarios y primarios compiten por la interfaz durante el proceso de emulsificación; que se verá influenciado por sus concentraciones relativas. Los tensioactivos secundarios no son tan eficaces como emulsionantes como el tensioactivo primario, por lo que su desplazamiento interfacial del tensioactivo primario dará como resultado una tendencia a ampliar la distribución del tamaño de las gotas de emulsión (que también tendrá el efecto de reducir la viscosidad del sistema). Nuevamente, se puede optimizar el equilibrio entre los componentes de la formulación requerida y las características finales del combustible emulsionado.

Optimización adicional de las temperaturas y la velocidad de mezclado (molino)

Con la presencia de los tensioactivos primarios y secundarios opcionales y el estabilizador polimérico opcional, se puede realizar una serie de pruebas de formulación de matriz para ajustar el equilibrio entre las temperaturas del residuo de hidrocarburo y la fase acuosa durante el proceso de emulsificación en el intervalo de pH óptimo identificado.

La velocidad óptima del mezclador o molienda se puede determinar en esta etapa, ya que con una velocidad aumentada se imparte más energía al sistema de emulsión durante la fabricación, lo que tenderá a disminuir el tamaño promedio de las gotas y la extensión de la distribución, aumentando de esta manera la viscosidad.

Evaluación del contenido óptimo de residuos de emulsión

La influencia predominante del contenido de residuos de hidrocarburos en una emulsión de aceite en agua estará en la viscosidad. A medida que aumenta la fase interna de la emulsión (es decir, el contenido de residuos de hidrocarburos), también aumentará la viscosidad, particularmente a concentraciones superiores al 60 % en peso.

Se prefiere tener tanto residuo de hidrocarburo en el combustible de emulsión como sea posible para maximizar su contenido de energía, reteniendo al mismo tiempo las otras características requeridas para asegurar una emulsión estable.

Optimización de la densidad de empaquetamiento del tamaño de las gotas de emulsión

La optimización de la densidad de empaquetamiento de las gotas mediante el uso de la tecnología de emulsión compuesta puede reducir la viscosidad. Una emulsión compuesta es aquella que se fabrica a partir de dos o más emulsiones de componentes de diferentes distribuciones de tamaño de gota. Mediante su combinación correcta, es posible obtener un empaque mejorado de gotas más pequeñas con gotas más grandes, lo que permite una disminución de la viscosidad para una fase dispersa determinada (residuo de hidrocarburo) o un aumento en el contenido de residuo de hidrocarburo (es decir, energía) sin aumentar significativamente la viscosidad. Esto puede deberse a una tendencia reducida al impacto y deformación entre gotas durante el flujo, lo que lleva a una reducción de la viscosidad. Este es otro factor que puede usarse en la formulación de combustibles en emulsión para obtener la mejor optimización de las características requeridas.

Ensayos de estabilidad dinámica (manipulación) a escala de laboratorio y piloto

Las formulaciones candidatas resultantes del examen de la matriz y el requisito de estabilidad estática en la especificación pueden someterse a más pruebas de estabilidad dinámica.

La estabilidad dinámica es importante porque un combustible emulsionado puede estar sometido a calentamiento, así como también a un alto cizallamiento y turbulencia durante el bombeo y el transporte.

Pueden usarse varios dispositivos para medir la estabilidad dinámica (como mezcladores de velocidad controlada o reómetros/viscosímetros) que pueden impartir cizallamiento controlado, en condiciones de temperatura controlada, a una muestra de un combustible de emulsión de aceite en agua. Dichas condiciones de prueba se usan para realizar juicios tanto cualitativos como cuantitativos del cambio en las características del combustible de emulsión, particularmente aquellos relacionados con los cambios en la distribución del tamaño de las gotas. La Figura 13 muestra el efecto que el tipo de tensioactivo primario puede tener sobre la estabilidad dinámica (cizallamiento) mediante el uso de un protocolo de prueba de reómetro. Puede usarse un instrumento analítico como un MALVERN KINEXUS o un reómetro HAAKE VT550 para determinar la estabilidad dinámica de un combustible de emulsión. Un ejemplo de tal medida implica usar una configuración de placa paralela (mediante el uso de un elemento giratorio de 40 mm, configurado con un espacio de 1 mm). Una muestra de combustible emulsionado con temperatura controlada (50 °C) se somete a un ciclo de cizallamiento, en el que el elemento gira a una velocidad ascendente de 0,5 a 1000 s<sup>-1</sup>. Si las características de cizallamiento/esfuerzo observadas durante dicha prueba muestran

5 características típicas de adelgazamiento por corte (es decir, una reducción constante de la viscosidad con un esfuerzo cortante creciente, con un valor 'n' típicamente dentro del intervalo de 0,7 a 0,95 según lo determinado por el modelo de la Ley de Potencia), se espera que la muestra tenga un alto potencial para una buena estabilidad dinámica.

10 Otro ejemplo de un método de laboratorio para la evaluación de la estabilidad dinámica es la prueba de la Mesa Vibradora. La prueba proporciona una evaluación de la estabilidad estática/dinámica midiendo la cantidad comparativa de gotas/partículas residuales mayores de 125  $\mu\text{m}$  en la emulsión a granel después de que una muestra de 100 mg de la emulsión se someta a una cantidad controlada de agitación durante 24 horas a temperatura fija (40 °C), frecuencia de agitación (3,3Hz/200rpm) y ajuste de golpe de agitación (18 mm) en un equipo de agitación de mesa como el JulaBo SW-20C.

15 Se prepararon emulsiones de aceite en agua de ejemplo de la invención mediante el proceso descrito anteriormente y se evaluó visualmente la sedimentación después de 3 semanas de almacenamiento a 50 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

|    |   | Ejemplo Comparativo A                        | Ejemplo 1                                    |           |
|----|---|--|--|-----------|
| 20 | Fórmula:  |  |  |           |
|    | Residuo   | 68 % en peso de residuo Visbreaker           | 68 % en peso de residuo Visbreaker           |           |
| 25 | Tensioactivo Primario                                 | 0,30 % en peso de etoxilato de oleil diamina | 0,30 % en peso de etoxilato de oleil diamina |           |
|    | Polímero  | Ninguno                                      | 0,02 % en peso de FO4490                     |           |
| 30 | pH  | 4,0 con ácido fórmico                        | 4,0 con ácido fórmico                        |           |
|    | Agua  | resto  | resto  |           |
| 35 | Después de la fabricación                             |  |  |           |
|    | D[4,3] ( $\mu\text{m}$ )                              | 9,28   | 5,83   |           |
| 40 | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 20 $\text{s}^{-1}$ )  | 66   | 183  |           |
|    | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 100 $\text{s}^{-1}$ ) | 62   | 157  |           |
| 45 | Después de 3 semanas a 20 °C:                         |  |  |           |
|    | D[4,3] ( $\mu\text{m}$ )                              | 9,66   | 5,67   |           |
| 50 | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 20 $\text{s}^{-1}$ )  | 363  | 214  |           |
|    | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 100 $\text{s}^{-1}$ ) | 85   | 174  |           |
| 55 | Observación   | Muy sedimentado                              | No sedimentado                               |           |
|    | Ejemplo Comparativo B                                 | Ejemplo 2                                    | Ejemplo 3                                    | Ejemplo 4 |
| 60 | Fórmula:  |  |  |           |
|    | Residuo   | 68 % en peso de residuos de Vacío            |  |           |
|    | Tensioactivo primario                                 | 0,18 % en peso de etoxilato de oleil diamina |  |           |
| 65 | Tensioactivo Secundario                               | 0,55 % en peso de etoxilatos de alquil amina |  |           |

|    |   | Ejemplo Comparativo A | Ejemplo 1                |                          |
|----|---|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
|    | Fórmula:  |                       |                          |                          |
| 5  | Polímero  | Ninguno               | 0,20 % en peso de FL4540 | 0,03 % en peso de FO4140 |
|    | pH  | 4,0 con ácido fórmico |                          |                          |
| 10 | Agua  | resto                 |                          |                          |
|    | Después de la fabricación                             |                       |                          |                          |
| 15 | D[4,3] (μm)   | 7,45                  | 7,29                     | 6,22                     |
|    | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 20 s <sup>-1</sup> )  | 377                   | 160                      | 85                       |
| 20 | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 100 s <sup>-1</sup> ) | 300                   | 109                      | 80                       |
|    | Después de 3 semanas a 50 °C:                         |                       |                          |                          |
| 25 | D[4,3] (μm)   | 8,07                  | 7,86                     | 6,34                     |
|    | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 20 s <sup>-1</sup> )  | 902                   | 187                      | 220                      |
| 30 | Viscosidad Dinámica (cP, 50 °C, 100 s <sup>-1</sup> ) | 666                   | 129                      | 142                      |
|    | Observación   | Muy sedimentado       | No sedimentado           | No sedimentado           |

35 FL4540: Polímero de cloruro de polidialidimetilamonio (poliDADMAC)

FO4190: copolímero de 2-(dimetilamino)etilo acrilato (DMAEA-MeCl) con acrilamida (prop-2-enamida), densidad de carga muy baja, peso molecular estándar

FO4490: copolímero de 2-(dimetilamino)etilo acrilato (DMAEA-MeCl) con acrilamida (prop-2-enamida), densidad de carga media, peso molecular estándar

## REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa; una fase acuosa; de 0,05 a 0,6 % en peso de un tensioactivo primario seleccionado de uno o más del grupo que consiste en alquil aminas grasas, alquil aminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas metiladas, alquil aminas grasas metiladas y alquil aminas grasas cuaternarias; hasta 0,25 % en peso de un estabilizador polimérico, en donde el estabilizador polimérico comprende uno o más polímeros catiónicos, y en particular polímeros catiónicos que contienen monómeros que comprenden sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias; y un ácido; en donde la fase oleosa está dispersa en la fase acuosa; en donde la emulsión y/o la fase acuosa tiene un pH en el intervalo de 2 a 6; y en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:
  - 15 - un tamaño promedio de gota (D[4,3]) en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño promedio de gota se expresa como la Media del Momento Volumen y se mide mediante el uso de técnicas de dispersión de luz;
  - menos del 3 % en peso de las gotas tienen un tamaño de partícula superior a 125  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño de las gotas se mide mediante el uso de técnicas de dispersión de luz;
  - una viscosidad superior a 50 y hasta 700 mPa.s a 50 °C  $\pm 10$  % y 20  $\text{s}^{-1}$   $\pm 10$  %, en donde la viscosidad se mide en un instrumento Malvern Kinexus<sup>TM</sup>; y
  - 20 - una estabilidad estática de menos del 5 % de residuo después de la centrifugación a 50 °C  $\pm 10$  % y 2000 g  $\pm 10$  % durante 30 minutos  $\pm 10$  %.
2. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una estabilidad dinámica de menos de 0,30  $\mu\text{m}$  de aumento en el tamaño promedio de gota (D[4,3]) por minuto a 50 °C  $\pm 10$  %.
- 25 3. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente un tensioactivo secundario.
- 30 4. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende uno o más tensioactivos secundarios, en la que al menos un tensioactivo secundario se selecciona entre una o más lignina aminas.
- 35 5. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende en el intervalo de más de 0,3 y hasta 0,7 % en peso de tensioactivo secundario.
- 40 6. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el aceite de la fase oleosa es un aceite que contiene hidrocarburos que tiene una viscosidad de hasta 300 000 cSt a 100 °C.
- 45 7. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el aceite de la fase oleosa es un residuo de hidrocarburo derivado de uno o más de; petróleo crudo pesado procesado o bitumen natural; destilación atmosférica de refinería; destilación al vacío de refinería; viscorreducción de refinería, craqueo térmico o craqueo a vapor; craqueo catalítico de refinería; hidroprocesamiento e hidrocraqueo de refinería; y procesos de desasfaltado; y/o el hidrocarburo es un residuo de hidrocarburo seleccionado entre los que tienen los números de registro del Chemical Abstracts Service (CAS) 8052-42-4, 64741-45-3, 64741-56-6, 64741-67-9, 64741-75-9, 64741-80-6, 64742-07-0, 64742-78-5, 64742-85-4, 68748-13-7, 68783-13-1, 70913-85-8, 91995-23-2 o 92062-05-0.
- 50 8. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el estabilizador polimérico se selecciona de polímeros catiónicos que comprenden al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo de sales cuaternarias de acrilato de dialquilaminoalquilo o metacrilato de dialquilaminoalquilo tales como sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil acrilato, sal de ácido clorhídrico dimetilaminoetil acrilato, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de bencilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminoetil metacrilato, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminoetil metacrilato, o dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil acrilamida, sal de clorhidrato de dimetilaminopropil acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropil metacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropil metacrilamida, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmacrilato, cloruro de dialidimetilamonio y cloruro de dialidimetilamonio.
- 55 9. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende uno o más estabilizadores poliméricos adicionales, al menos uno de los cuales se selecciona del grupo que consiste en

éteres de alquil hidroxialquil celulosa, goma guar, almidón y derivados de almidón, hidroxietil celulosa y etil hidroxil etilcelulosa.

- 5 10. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende uno o más ácidos orgánicos.
- 11. La emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 10, en la que al menos un ácido orgánico se selecciona entre ácido metanosulfónico y ácido fórmico.
- 10 12. Una composición de combustible que comprende o que consiste de la emulsión de aceite en agua de cualquier reivindicación anterior.

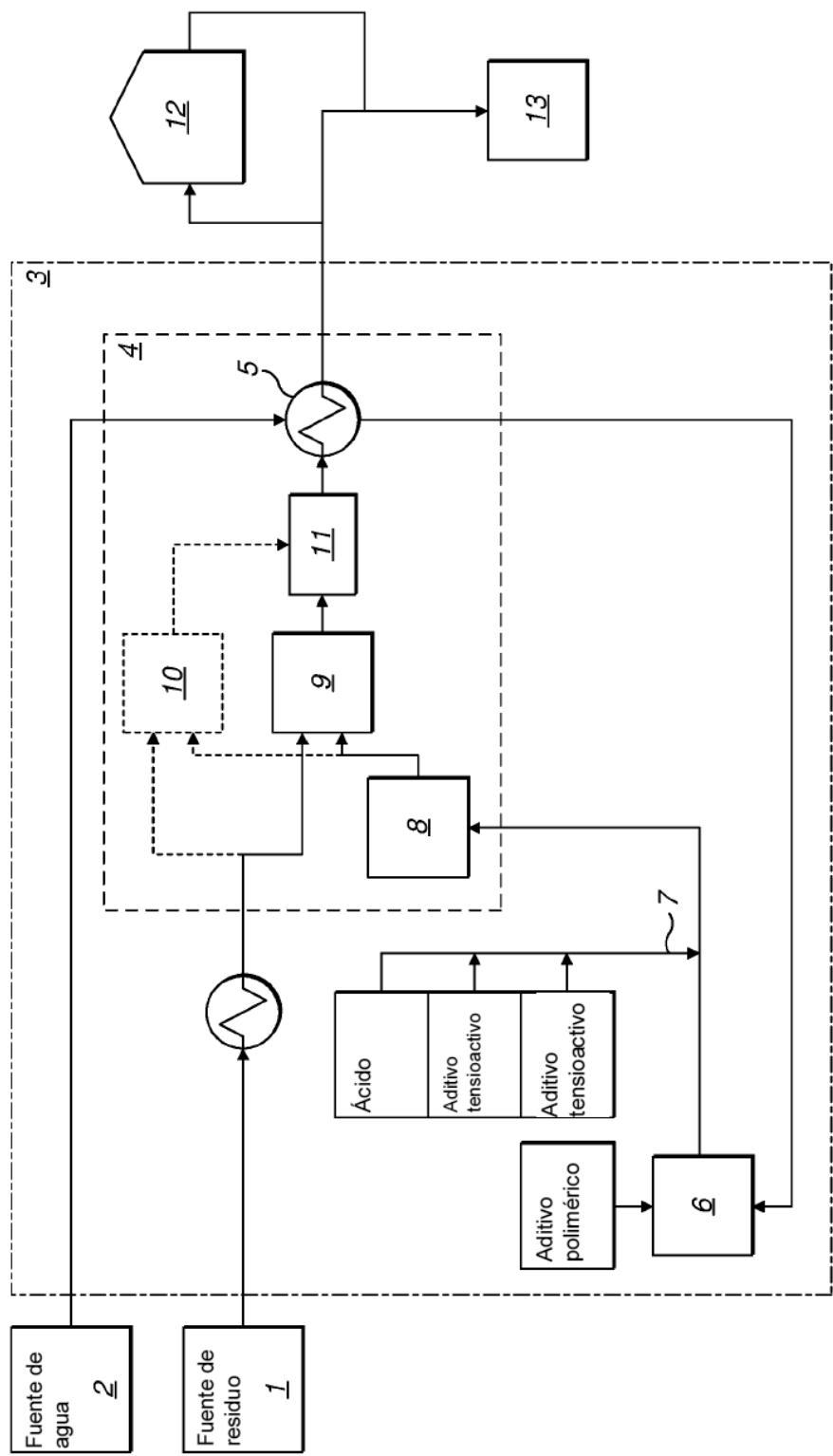
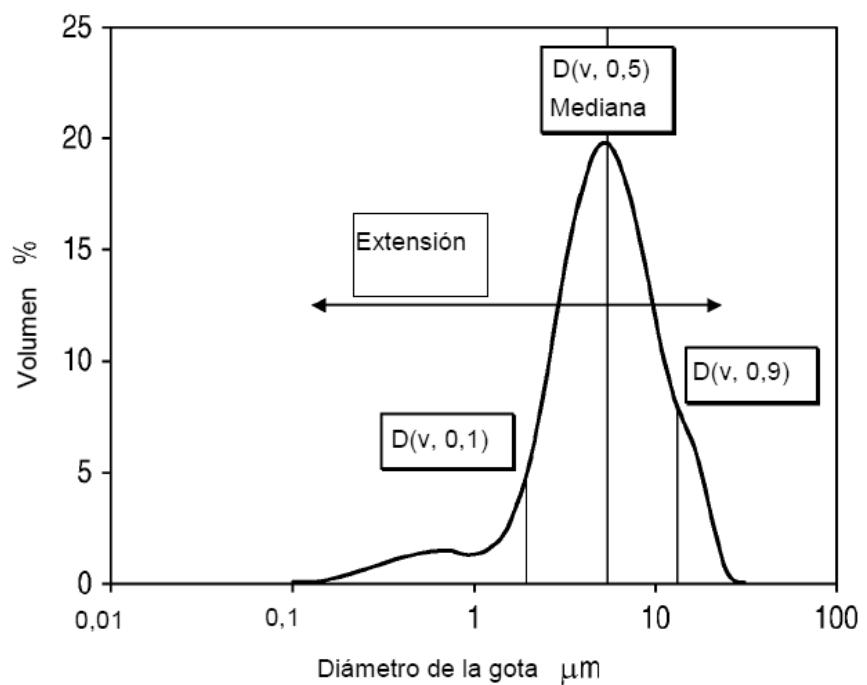


Figura 1



**Figura 2**

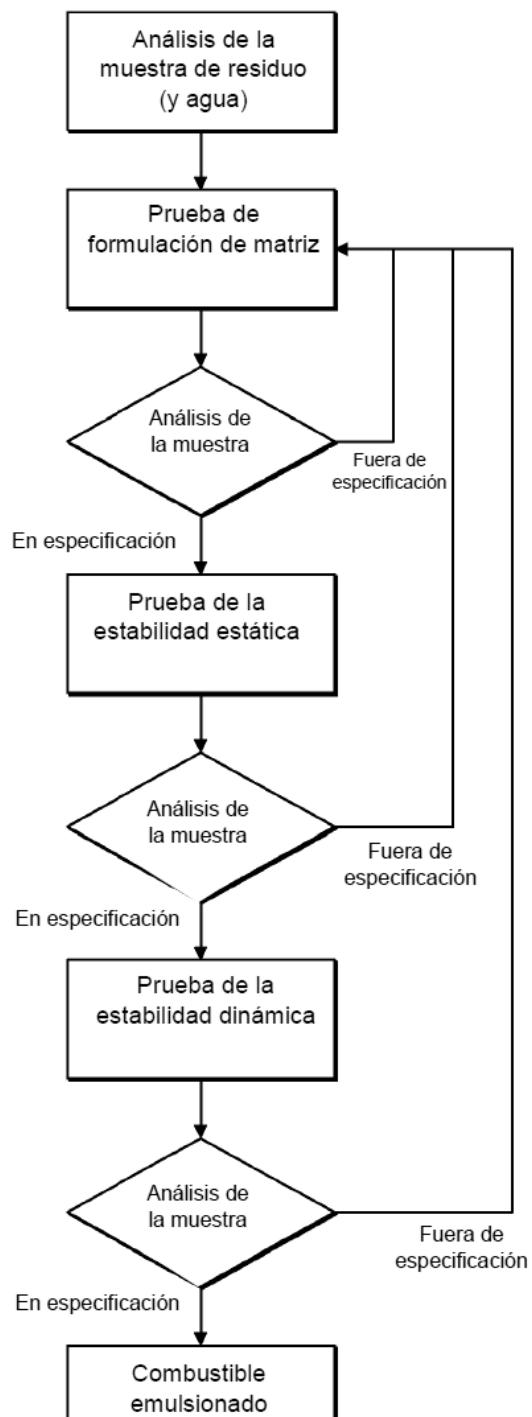


Figura 3

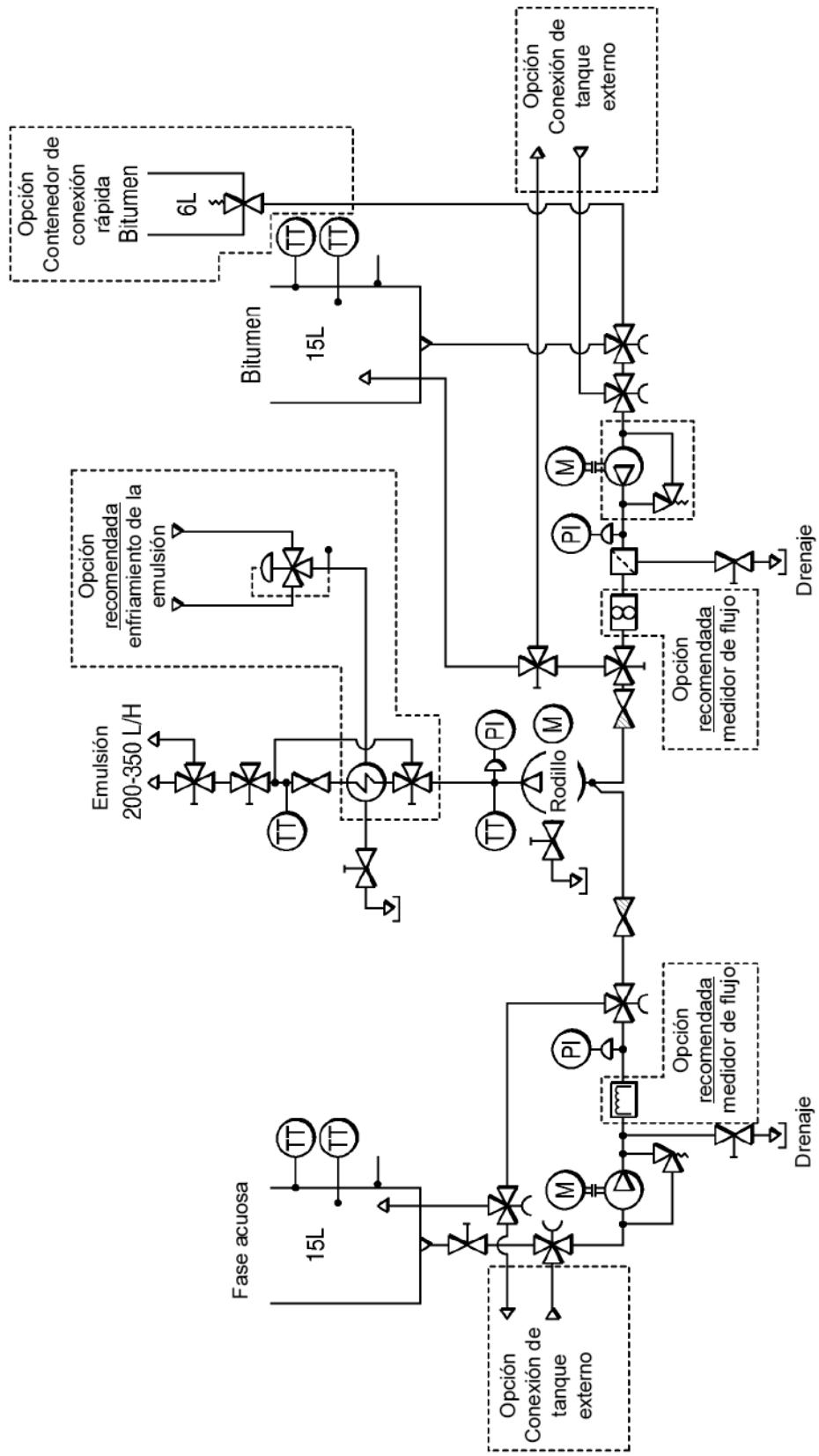


Figura 4