

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 298**

51 Int. Cl.:

<b>C10L 1/222</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/32</b>	(2006.01)
<b>B01F 17/00</b>	(2006.01)
<b>G01N 33/28</b>	(2006.01)
<b>C08L 95/00</b>	(2006.01)
<b>G01N 33/18</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/18</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/188</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/22</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2016 PCT/GB2016/053413**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17077302**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2016 E 16801006 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3365415**

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

30 Prioridad:

**06.11.2015 GB 201519615**  
**23.05.2016 GB 201609042**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.07.2020**

73 Titular/es:

**QUADRISE INTERNATIONAL LTD (50.0%)**  
**1st Floor, Gillingham House, 38-44 Gillingham**  
**Street**  
**London SW1V 1HU, GB y**  
**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**  
**(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CRAIGE, SIMON;**  
**MILES, JASON VICTOR;**  
**SELSE, DENNIS y**  
**KRIGSMAN, JOAKIM**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 775 298 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

**Campo técnico**

5 Esta invención se refiere a emulsiones de aceite en agua (agua continua) para su uso como combustibles, y que tienen alta estabilidad estática y dinámica. La invención también se refiere a un proceso para su preparación.

**Antecedentes**

10 Cambios significativos en la gama 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 del combustible, la diversificación y la disponibilidad, así como por la creciente necesidad de mejorar el rendimiento ambiental. Los precios más altos han dado como resultado un alejamiento de los combustibles convencionales a base de petróleo hacia alternativas más baratas con impacto ambiental reducido. Aunque existen alternativas de energía primaria factibles al petróleo para las industrias terrestres, el mercado de envío permanece dependiente predominantemente de los productos a base de petróleo, en particular los productos a base de fuelóleo pesado, y es probable que lo haga en el futuro previsible.

15 Los fuelóleos pesados se producen normalmente mezclando los residuos viscosos de refinería con combustibles destilados de mayor valor para proporcionar las características de viscosidad más bajas requeridas para un manejo aceptable del combustible y un rendimiento de combustión. El uso directo de residuos de refinería de alta viscosidad requiere almacenamiento y manipulación a altas temperaturas que limitan y complican su uso potencial y, en consecuencia, disminuyen su valor. Como una alternativa a la mezcla de residuos de refinería para la producción de fuel oil, se puede aplicar un procesamiento adicional (p. ej., coquización, hidrocrackeo, etc.) del residuo en la refinería para producir combustibles destilados adicionales. Sin embargo, esta estrategia requiere que la refinería de petróleo realice grandes inversiones de capital, produce algunos productos de valor más bajo, genera subproductos difíciles de comercializar, da como resultado un aumento de las emisiones (que incluyen los gases causantes del efecto invernadero y ácidos), todo lo cual puede servir para limitar la ventaja económica de este enfoque.

20 La preparación de combustibles en emulsión se ha descrito anteriormente, por ejemplo en Logaraj et al; "Emulsification- A solution to Asphaltene Handling Problems", presentada en la 2ª Conferencia Conjunta ISSA/AEMA, 12-13 de marzo de 2000, Isla Amelia, Florida, documentos WO 2010/086619 A1, GB2 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. Se han descrito anteriormente las características de distribución del tamaño de gotita de un combustible en emulsión y el rendimiento de combustión resultante en los documentos WO 2008/074138, EP 1 935 969 y US 5.603.864. El documento WO 2014/082981 describe emulsiones de betún, y el documento US 6,194,472 describe dispersiones coloidales de hidrocarburos en agua, en las cuales el punto de reblandecimiento de los hidrocarburos en la dispersión excede aproximadamente 95°C.

35 Sigue habiendo una necesidad de una emulsión de aceite en agua, particularmente un combustible en emulsión de aceite en agua, y más particularmente un combustible marino, que haya mejorado la estabilidad durante el almacenamiento y la manipulación.

**Compendio de la invención**

40 La presente invención está dirigida a una emulsión de aceite en agua, para su uso como combustible, y a un método para su producción, por el cual no son necesarios los destilados utilizados convencionalmente para mezclar la baja viscosidad de los residuos de hidrocarburos, y se sustituyen con agua y una pequeña cantidad de aditivos químicos estabilizadores. La invención se puede aplicar directamente a una amplia gama de hidrocarburos pesados y corrientes de residuos de refinería. Dichos materiales que contienen hidrocarburos incluyen: residuos atmosféricos y al vacío, residuos de viscosidad reducida o craqueados térmicamente, residuos de viscosidad reducida de vaporización al vacío y otros residuos pesados y viscosos producidos a partir de instalaciones de mejora de refinería y/o petróleo pesado (procesos tales como el hidrocrackeo, desasfaltado y de conversión similar).

45 Un beneficio añadido de la invención es proporcionar un medio para mejorar las características de manipulación y combustión mediante emulsificación. Aunque la importancia de las características de distribución del tamaño de la gotita de un combustible en emulsión en su rendimiento de combustión resultante se ha documentado anteriormente (véase arriba), sigue habiendo una necesidad de controlar simultáneamente las propiedades reológicas para producir un combustible que se pueda manejar en un amplio intervalo de aplicaciones del sistema. Para una aplicación del motor diésel, por ejemplo en el sistema de motor de un barco, son importantes las propiedades reológicas del combustible para garantizar el rendimiento hidráulico sostenible de los sistemas de manejo e inyección de combustible. En la presente invención, la distribución del tamaño de la gotita de la emulsión de aceite en agua se mantiene dentro de límites particulares. Cuando se utiliza como un combustible, esto permite el control tanto de las características reológicas durante el manejo del combustible como del consumo (rápido) del combustible para garantizar la utilización aceptable (si no completa) de carbono en términos de eficiencia y emisiones resultantes.

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

- 5 Por consiguiente, un primer aspecto de la invención proporciona una emulsión de aceite en agua que comprende una fase oleosa y una fase acuosa como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Una emulsión que tiene tales características puede dar como resultado una alta estabilidad estática y dinámica, como se expone arriba.

- 10 En un tercer aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar el combustible de emulsión de aceite en agua que comprende las etapas de:

- calentar un aceite que contiene hidrocarburos;
- mezclar agua y uno o más aditivos químicos para formar una disolución acuosa; y
- mezclar el residuo de hidrocarburo y la disolución acuosa bajo condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua que tiene las características anteriores.

- 15 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 o el valor especificado o un intervalo de valores a cada lado del valor especificado, calculado a partir del porcentaje. Por ejemplo, una viscosidad de mayor que 100 y hasta 700 mPas a 50°C ( $\pm 10\%$ ) y 20 s<sup>-1</sup> ( $\pm 10\%$ ) se ha mencionado anteriormente. Esto significa que la viscosidad es mayor que 100 y hasta 700 mPas, a una temperatura que es o 50°C o en el intervalo de 45 a 55°C, y a una velocidad de cizallamiento que es o 20 s<sup>-1</sup> o en el intervalo de 18-22 s<sup>-1</sup>. De manera similar, una estabilidad estática de menos del 5% de residuos después de la centrifugación a 50°C ( $\pm 10\%$ ) y 2.000 g ( $\pm 10\%$ ) durante 30 minutos ( $\pm 10\%$ ) significa que la estabilidad estática es tal que se producen menos del 5% de residuos (en peso) después de la centrifugación a una temperatura que es o 50°C o en el intervalo de 45-55°C, a una fuerza g o de 2.000 g o en el intervalo de 1.800-2.200 g, durante un periodo de tiempo de 30 minutos o en el intervalo de 27-33 minutos.

25 **Breve descripción de los dibujos**

Se describirá ahora la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

Figura 1 muestra un esquema de un proceso para producir una emulsión de aceite en agua según la invención;

Figura 2 muestra un ejemplo de una distribución de tamaño de la gotita de combustible de la emulsión de aceite en agua;

- 30 Figura 3 muestra un esquema de la formulación matricial y el proceso de prueba;

Figura 4 muestra un diagrama de un ejemplo a escala de laboratorio de un sistema de emulsificación en molino coloidal, para la producción de muestras de formulaciones de prueba;

Figuras 5a y 5b muestran el efecto del tipo de tensioactivo primario sobre las características de la emulsión de aceite en agua;

- 35 Figura 6 muestra el efecto del pH sobre la emulsión;

Figuras 7a y 7b muestran un ejemplo del efecto del agente estabilizador y de mejora del flujo sobre las propiedades de la emulsión;

Figura 8 muestra un ejemplo de la influencia de la inclusión de tensioactivos secundarios en la formulación de la emulsión;

- 40 Figura 9 muestra el efecto de la temperatura del residuo de hidrocarburo (con la temperatura de la fase de agua fijada) sobre la emulsificación;

Figura 10 muestra el efecto de la velocidad del molino sobre la emulsificación y el tamaño de la gotita resultante sobre la viscosidad;

Figura 11 muestra el efecto del residuo y el contenido de agua sobre la emulsificación;

- 45 Figura 12 muestra el efecto de la influencia de la fabricación de la emulsión compuesta;

Figura 13 muestra el efecto de la prueba de estabilidad dinámica que demuestra una buena estabilidad en cizallamiento (con el tensioactivo primario A) y una pobre estabilidad en cizallamiento (con el tensioactivo primario B);

Figura 14 muestra un diagrama esquemático de un equipo de prueba de bomba de escala piloto de emulsión;

Figuras 15a y 15b muestran los resultados de estabilidad dinámica de la prueba de la bomba de emulsión;

Figura 16 muestra los resultados de estabilidad dinámica de la prueba de la bomba de emulsión;

Figura 17 muestra el comportamiento de la emulsión durante el transporte y manipulación;

5 Figura 18 muestra un diagrama esquemático de un equipo de prueba del inyector del motor del combustible de emulsión; y

Figuras 19a y 19b muestran ejemplos de resultados de los ensayos de inyector del motor del combustible de emulsión.

### Descripción de las realizaciones

10 Medida de parámetros

La distribución promedio del tamaño de la gotita de la fase oleosa se puede medir mediante técnicas convencionales, por ejemplo, utilizando técnicas de dispersión de luz utilizando aparatos comercial y fácilmente disponibles, tal como un instrumento Malvern Mastersizer™. El tamaño promedio de la gotita se expresa como la media del momento del volumen, representada como la media D [4,3]. En la presente invención, el tamaño promedio de gotita está en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , aunque preferiblemente está en el intervalo de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .

15 Se pueden utilizar técnicas y aparatos similares de dispersión de luz para determinar la distribución del tamaño de la gotita y, por lo tanto, el % en peso de las gotitas con un tamaño mayor que 125  $\mu\text{m}$  basado en el diámetro de la esfera equivalente en volumen. En la invención, el porcentaje de partículas que tienen un tamaño mayor que 125  $\mu\text{m}$  es menor que el 3% en peso. Preferiblemente es menor que el 2% en peso, y más preferiblemente menor que el 1% en peso. En las realizaciones, se puede lograr menor que el 0,5% en peso.

También se puede medir la viscosidad de forma rutinaria utilizando técnicas estándar y equipos tal como el Malvern Kinexus™, que mide la viscosidad a temperatura controlada y velocidades de cizallamiento. El valor se expresa en términos de mPas (cP), y se determina preferiblemente a una velocidad de cizallamiento de 20  $\text{s}^{-1}$  y a 50°C, aunque en una realización, la velocidad de cizallamiento y la temperatura pueden diferir en hasta  $\pm 10\%$ . En la presente invención, el valor está en el intervalo de mayor que 100 y hasta 700 mPas bajo tales condiciones, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 700 mPas.

La estabilidad estática se refiere a la estabilidad de la emulsión durante el almacenamiento. Esto se puede medir convenientemente por el método de centrifugación según el tercer aspecto de la presente invención, determinando la cantidad de material (% en peso) que se deposita de la emulsión de aceite en agua.

30 En la presente invención, generalmente, el método para determinar la estabilidad estática de una emulsión de aceite en agua comprende las etapas de:

- proporcionar una emulsión de aceite en agua;
- centrifugar la emulsión de aceite en agua bajo condiciones predeterminadas durante un período de tiempo predeterminado; y
- 35 - 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.

La centrifugación se realiza normalmente a más de 1.000 g (es decir, fuerza g), y preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 3.000 g, por ejemplo de 1.500 a 2.500 g. Se emplean normalmente 2.000 g  $\pm 10\%$  (es decir, 2.000 g o en el intervalo de 1.800 a 2.200 g).

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

Un tamaño de muestra normal 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 intervalo de 9 a 11 ml).

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

Las condiciones normales incluyen centrifugación a 2.000 g durante 30 minutos a 50°C, utilizando un tamaño de muestra de 10 ml.

La estabilidad estática es preferiblemente menor que el 3% en peso de residuo restante después de la centrifugación.

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 menor que el 5% en peso. Preferiblemente, esta cantidad es menor que el 4% en peso, y más preferiblemente menor que el 3% en peso. En las realizaciones, se puede lograr una estabilidad estática de menor que el 2,5% en peso.

5 Una prueba alternativa de estabilidad estática se describe en el documento US 6,194,472, por ejemplo, que implica verter la emulsión en un cilindro graduado de 500 ml y dejar reposar durante 24 horas, después de lo cual se mide el contenido de hidrocarburos en cada uno de los 50 ml de la parte superior y 50 ml de la parte inferior, y se calcula la diferencia. Esta prueba es cualitativa y no proporciona necesariamente valores numéricos comparables. También lleva  
10 largo tiempo completarlo. La prueba de estabilidad estática por centrifugación según la presente invención es ventajosa, ya que es rápido, cuantitativo y reduce la posibilidad de degradación o interacciones a largo plazo de la pared superficial que influyen en los resultados.

Otra prueba de estabilidad estática es una prueba de tamiz para partículas mayores que 125 µm (120 Mesh), basado, por ejemplo, en los ensayos ASTM D4513-85 y D4572-89. Un ejemplo de prueba (descrito abajo) implica pasar 100g de emulsión de aceite en agua a través de un tamiz de 125 µm, lavada con una disolución al 2% de tensioactivo no iónico, tal como un nonilfenol o alquil etoxilato, y secada en un horno durante 2 horas antes de pesar. Normalmente, en las composiciones según la presente invención, la cantidad de material capturado y restante en el tamiz es preferiblemente menor que 3% en peso, más preferiblemente menor que 1% en peso, más preferiblemente 0,5% en peso o menor. Aunque esta prueba puede proporcionar cierta información sobre la extensión de partículas más grandes en la emulsión, aún tiene que llevarse a cabo un análisis "antes y después" durante varias horas (p.ej., 24  
15 horas). Además, solo proporciona información sobre la presencia o formación de partículas más grandes, a pesar de que las gotitas más pequeñas pueden no estar emulsionadas y pueden asentarse durante períodos de tiempo más largos. La presente de prueba de centrifugación de estabilidad estática supera tales desventajas.

La estabilidad dinámica es una medida de la estabilidad de la emulsión cuando está bajo movimiento o agitación. Se puede medir usando una prueba de bomba.

25 Se describe a continuación un ejemplo de una prueba de bomba, que implica bombear la emulsión desde un tanque de almacenamiento y a través de un circuito de recirculación durante un período de 30 minutos, y medir el cambio en la distribución del tamaño de gotita. En el ejemplo descrito con más detalle a continuación, se pasa una emulsión de 10 kg a través de una bomba de tornillo desde un tanque de almacenamiento y a través de un circuito de recirculación durante 30 minutos. El circuito de recirculación tiene un volumen de 2,4 l, basado en una longitud de 4.7m y un diámetro interno de tubería de 25mm. La velocidad de bombeo es de 370 kg/h.  
30

En la emulsión de aceite en agua de la presente invención, la estabilidad dinámica se expresa en términos de cambio en la distribución del tamaño de la gotita en la prueba de bomba anterior. En particular, el cambio en el tamaño de partícula promedio D[4,3] a 50°C durante el período de 30 minutos debe ser menor que 0,3 µm. En realizaciones, la temperatura de 50°C puede variar hasta en un ±10%. En realizaciones, el período de 30 minutos puede variar hasta  
35 en un ±10%.

Otra prueba de bomba se describe en el documento US 6,194,472. Esto implica primero filtrar 2 kg de emulsión de aceite en agua a través de un filtro de malla 50, luego bombear (utilizando una bomba de cavidad progresiva) la emulsión filtrada a través de un filtro de malla 50 durante 18 minutos y determinar la cantidad de material recolectado por el filtro.

40 Una prueba alternativa es una prueba de la mesa de sacudidas, 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 se determina por la cantidad (peso) de material depositado cuando se filtra a través de un tamiz de malla 120 (125 µm). Esta de prueba se describe con más detalle a continuación.

45 El documento US 6,194,472 describe otra de prueba de sacudidas, en la que se sacuden 100 g de muestra en un agitador Burnell Wrist Action™ durante 24 horas y luego se determina la cantidad de residuo restante en una pantalla de malla 50.

Los tamaños de malla mencionados en la presente memoria se basados en tamaños de malla de EE.UU..

La prueba de estabilidad dinámica según la presente invención ofrece una serie de ventajas sobre los métodos de la técnica anterior. En particular, midiendo la distribución del tamaño de la partícula/gotita en lugar de simplemente  
50 la proporción de gotitas/partículas por encima de un tamaño de malla particular, se puede medir la tasa de cambio del tamaño de la gotita, lo que proporciona una indicación más sólida de las propiedades de la emulsión que conduce a una capacidad mejorada para predecir la estabilidad de manejo a largo plazo de la emulsión. Además, desde un punto de vista práctico, evitar la necesidad de filtrar y pesar el residuo es más simple y requiere menos etapas de funcionamiento manual, en particular donde se pueden realizar mediciones en línea del tamaño de la gotita.

55 Fase oleosa

La fase oleosa de la invención comprende hidrocarburos. Normalmente, el aceite es una fuente de hidrocarburos

pesados, que pueden tener una densidad ligeramente menor a significativamente mayor que el agua (p. ej., 0,95 a 1,15 kg/m<sup>3</sup> o 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 mm<sup>2</sup>/s (300.000 cSt) a 100°C. Se pueden emplear residuos o fuentes de hidrocarburos que tienen viscosidades de 7 mm<sup>2</sup>/s (7 cSt) o más a 25°C, o 10 mm<sup>2</sup>/s (10 cSt) o más a 100°C. La invención también puede utilizar fuentes de hidrocarburos que tienen viscosidades de 180 mm<sup>2</sup>/s (180 cSt) o más a 25°C, y preferiblemente 250 mm<sup>2</sup>/s (250 cSt) o más a 25°C. Los hidrocarburos en fase oleosa se pueden obtener de un número de procesos establecidos, que incluyen:

- petróleo crudo pesado procesado natural o betún natural (normalmente después del desarenado, desalado, deshidratado)
- 10 - destilación atmosférica de refinería
- destilación al vacío de refinería
- viscorreducción o craqueo térmico o craqueo al vapor de refinería
- craqueo catalítico (térmico y catalítico) de refinería
- hidroprocesamiento e hidrocrqueo de refinería
- 15 - procesos de desasfaltado.

En una realización, la emulsión de aceite en agua comprende una fase oleosa que es un residuo de hidrocarburo, p. ej., que se obtienen de residuos de refinería con viscosidades cinemáticas de hasta 300000 mm<sup>2</sup>/s (300000 cSt) a 100°C, y preferiblemente por encima de 200 mm<sup>2</sup>/s (200 cSt) a 100°C, y más preferiblemente por encima de 1.000 mm<sup>2</sup>/s (1.000 cSt) a 100°C. En la Tabla 1 se dan ejemplos de residuos de hidrocarburos que pueden utilizarse en la emulsión de aceite en agua de la presente invención.

20

Tabla 1: Ejemplos de residuos de hidrocarburos

Tipo de residuo	CAS RN	Descripción
Asfalto	8052-42-4	Combinación de compuestos derivados de petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbonos >C25.
Residuo (petróleo), atm. Torre	64741-45-3	Un residuo producido a partir de la destilación atmosférica de petróleo crudo. Combinación de compuestos derivados de petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbonos >C20, y ebullición a >350°C (662°F).
Residuo (petróleo), vacío	64741-56-6	Un residuo producido a partir de la destilación al vacío de residuos procedentes de la destilación atmosférica de petróleo crudo. Combinación de compuestos derivados de petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbonos >C34, y ebullición a > 495°C (923°F).
Residuo (petróleo), fraccionador de reformador catalítico	64741-67-9	Un residuo producido a partir de la destilación del producto derivado de un proceso de reformador catalítico. Combinación de compuestos derivados de petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono C10-C25, e intervalo de ebullición 160-400°C (320-725°F).

ES 2 775 298 T3

Residuo (petróleo), hidrocraqueador	64741-75-9	Un residuo producido a partir de la destilación del producto derivado de un proceso de hidrocraqueo. Combinación de compuestos derivados del petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350°C (662°F).
Residuos (petróleo), craqueado térmicamente	64741-80-6	Un residuo producido a partir de la destilación del producto derivado de un proceso de craqueo térmico. Combinación de compuestos derivados del petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350°C (662°F).
Refinados (petróleo), descarbonación de petróleo residual	64742-07-0	Combinación de hidrocarburos obtenidos como la fracción insoluble en solvente de la descarbonización con solvente C5-C7 de un residuo con alta proporción de números de carbono > C34 y ebullición > 495 °C (923 ° F).
Residuo (petróleo), hidrodesulfurado atmosférico	64742-78-5	Un residuo producido a partir de tratar un residuo de la torre atmosférica con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre. Combinación de compuestos derivados del petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono >C20 y ebullición >350°C (662°F).
Residuo (petróleo), hidrodesulfurado atmosférico	64742-85-4	Un residuo producido a partir de tratar un residuo de la torre de vacío con hidrógeno (en presencia de un catalizador), principalmente para eliminar el azufre. Combinación de compuestos derivados del petróleo de alto peso molecular con alta proporción de números de carbono >C34 y ebullición >495°C (923°F).
Residuo (petróleo), destilación residual del fraccionador reformador catalítico	68748-13-7	Un residuo producido a partir de la destilación del residuo del proceso del reformador catalítico. Combinación de compuestos derivados del petróleo de alto peso molecular que hierven >399°C (750°F).
Residuo (petróleo), depurador de coque anillo condensado aromático que contiene	68783-13-1	Combinación de hidrocarburos obtenidos como la fracción residual de la destilación de residuos de vacío y los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de números de carbono >C20, y ebullición >350°C (662°F).
Residuo (petróleo), residuo atmosférico extraído por destilación, residuo atmosférico	70913-85-8	Un residuo producido a partir de la extracción con disolvente de un destilado al vacío de un residuo de la destilación atmosférica de petróleo crudo

Asfaltenos (petróleo),	91995-23-2	Combinación de hidrocarburos obtenidos como un producto negro sólido complejo por la separación de residuos de petróleo mediante un tratamiento especial de un corte de hidrocarburos ligeros. La proporción carbono/hidrógeno es especialmente alta.
Residuo (petróleo), vacío craqueado térmicamente	92062-05-0	Combinación de hidrocarburos obtenidos a partir de la destilación al vacío de los productos de un proceso de craqueo térmico, con alta proporción de números de carbono >C34 y ebullición > 495°C (923°F).

Un ejemplo de residuo de hidrocarburo que se puede utilizar se da en la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplo de residuo de hidrocarburo

Propiedad	VDU típico, residuo de craqueo térmico o craqueo térmico instantáneo.
Viscosidad, mm <sup>2</sup> /s (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 es aplicable)	mín. 1,05
Sólidos filtrables	Ninguno

- 5 Las emulsiones de aceite en agua según la invención pueden contener normalmente un 60% en peso o más de la fase "oleosa", p. ej., el residuo de hidrocarburo. En las realizaciones, la emulsión comprende en el intervalo de 60 a 80% en peso de la fase oleosa.

Fase acuosa

- 10 El agua en la fase acuosa puede proceder de una variedad de fuentes. Un ejemplo de una especificación de agua que se puede utilizar se da en la Tabla 3.

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

Parámetro	Valor
Sólidos suspendidos	Menor que 10 mg/l y filtrados a 35 µm
Cloruros, mg/l	Menor que 50
Metales alcalinos, mg/l	Menor que 20
Metales alcalinotérreos, mg/l	Menor que 30
Silicio como SiO <sub>2</sub> , mg/l	Menor que 40
pH	6,5 a 8
Dureza total	Máx. 6°dH

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

- 15
- agua dulce filtrada,
  - agua potable y

- refinera o petrleo pesado mejorando los desechos o el agua agria de extraccin.

El contenido de agua de las emulsiones de aceite en agua de la presente invencin est normalmente en el intervalo de 20 a 40% en peso.

Aditivos qumicos

- 5 La emulsin de aceite en agua comprende uno o ms aditivos qumicos. Estos pueden incluir uno o ms de los siguientes:

- Tensioactivo primario
- Tensioactivo secundario
- Estabilizador polimrico

- 10 - cido

Los aditivos qumicos se aaden normalmente a la fase acuosa antes de la mezcla con la fase oleosa cuando se prepara la emulsin de aceite en agua de la presente invencin.

Los aditivos qumicos se pueden proporcionar por separado, o se pueden proporcionar dos o ms aditivos en forma de un paquete de aditivos qumicos previamente preparado.

- 15 Ventajosamente, la qumica de los aditivos se toma en consideracin para garantizar que no contribuyan a ningn rendimiento perjudicial durante el uso, por ejemplo como un combustible, tal como evitar el impacto negativo en la salud y el medio ambiente, la corrosin desventajosa tanto antes como despus de la combustin y cualquier carga incrementada de emisiones de combustin indeseables.

Tensioactivos primarios

- 20 La emulsin de aceite en agua de la invencin comprende al menos un tensioactivo primario, que se aade normalmente a la fase acuosa antes de ser mezclada con la fase oleosa cuando se prepara la emulsin de aceite en agua.

- 25 El tensioactivo primario est presente normalmente en una cantidad que oscila de 0,05 a 0,6% en peso de la emulsin de aceite en agua. El objetivo del tensioactivo primario es actuar como un emulsionante, para estabilizar las gotitas de la fase oleosa en la fase acuosa. Se puede utilizar un intervalo de 0,05 a 0,5% en peso de tensioactivo primario, por ejemplo, de 0,08 a 0,4% en peso.

Puede haber un tensioactivo primario o ms de un tensioactivo primario. En las realizaciones, al menos un tensioactivo primario, opcionalmente todos los tensioactivos primarios, se selecciona de uno o ms de los siguientes:

- alquilaminas grasas segn la frmula;

- 30  $R^a-[NH(CH_2)_m]_p-NH_2$

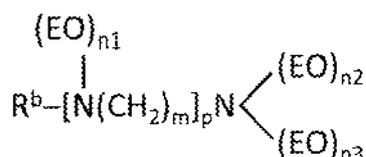
dnde;

$R^a$  es un grupo alifatico que tiene de 12 a 24 atomos de carbono

m es un numero 2 o 3

p es un numero de 0 a 3

- 35 - alquil aminas grasas etoxiladas segn la frmula;



dnde;

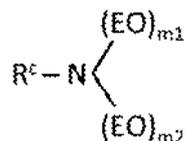
$R^b$  es un grupo alifatico que tiene de 12 a 24 atomos de carbono

m es un numero 2 o 3

p es un número de 1 a 3

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

- 5 - alquil monoaminas grasas etoxiladas según la fórmula;

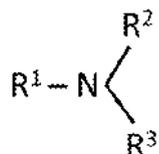


dónde;

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 en el intervalo mayor que 0 y hasta 70, por ejemplo, de 2 a 70, o de 3 a 70. En una realización, m1 + m2 es un número mayor que 0 y hasta 140. Cada uno de m1 y m2 puede o no ser un número entero.

- alquil monoaminas grasas metiladas según la fórmula;

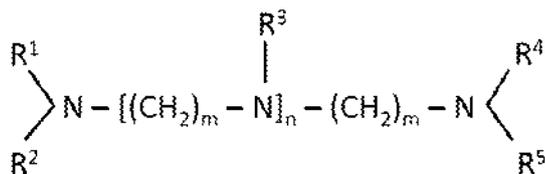


dónde;

- 15 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 según la fórmula;



- 20 dónde;

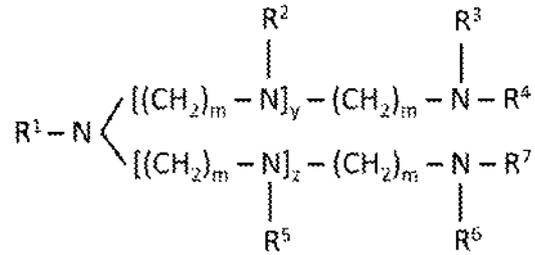
uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente de grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono

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

n es un número entero de 1 a 5

- 25 m es 2 o 3,

o según la fórmula;



dónde;

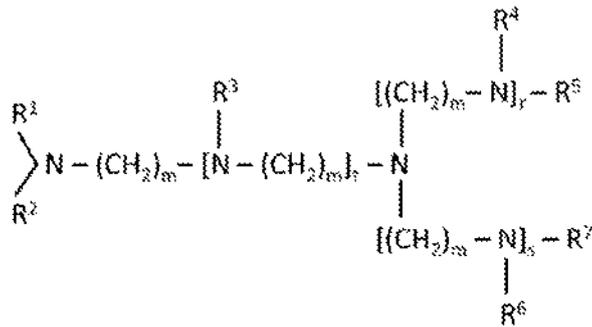
uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> se seleccionan cada uno de los grupos alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son metilo

5

m es 2 o 3

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

o según la fórmula;



dónde;

10

uno o dos de los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son un grupo alifático que contiene de 8 a 22 átomos de carbono, los grupos restantes de R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> son metilo

m es 2 o 3

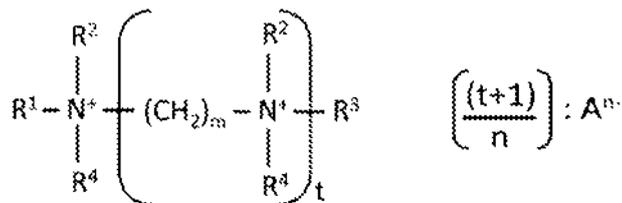
t está entre 0 y 3

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

15

y;

- alquil aminas grasas cuaternarias según la fórmula;



dónde;

20

R<sub>1</sub> es un grupo alifático que tiene 12 a 24 átomos de carbono, p. ej., -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-CH<sub>3</sub>, que comprende opcionalmente un grupo carbonilo adyacente al átomo de nitrógeno, es decir, -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>(y-1)</sub>.CH<sub>3</sub>, donde y es de 10 a 22;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente en cada caso seleccionado de H o un grupo alifático que tiene de 1 a

6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 átomo de carbono;

$R^4$  se selecciona de H o un grupo alifático  $C_{1-4}$ ;

m es 2 o 3;

5 t es de 0 a 4,

A es un anión;

n es la valencia del anión.

10 Los grupos alifáticos mencionados en las fórmulas anteriores, incluidos aquellos que contienen un grupo carbonilo, pueden estar opcionalmente sustituidos, normalmente con uno o más, por ejemplo de 1 a 3, sustituyentes que se seleccionan independientemente de hidroxilo, alquilo  $C_{1-3}$ , alcoxi  $C_{1-3}$  o hidroxialquilo  $C_{1-3}$ . Preferiblemente, no hay sustituyentes en los grupos alifáticos. Cada grupo alifático puede estar saturado o puede comprender enlaces carbono-carbono dobles o triples, por ejemplo, hasta 6 enlaces dobles, por ejemplo, hasta 3 enlaces dobles.

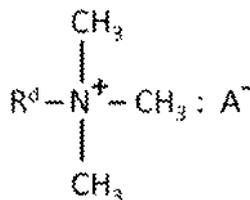
Preferiblemente,  $R^1$  tiene una fórmula  $C_{14-20}H_{24-41}$ , o  $C(O)C_{13-19}H_{22-39}$ . Más preferiblemente tiene una fórmula  $C_{14-20}H_{24-41}$ .

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

Preferiblemente, cada  $R^4$  se selecciona independientemente de  $CH_3$  y H.

Los ejemplos de alquilaminas grasas incluyen:

- alquil monoaminas grasas cuaternarias según la fórmula;



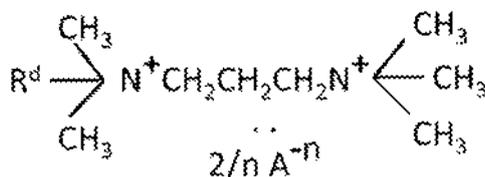
20 dónde;

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

A es un anión;

y

- alquil diaminas grasas cuaternarias según la fórmula;



25

dónde;

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

A es un anión

n es la valencia del anión;

30 En lo anterior, el anión A se selecciona preferiblemente de aquellos aniones que se unen más fuertemente a la amina cuaternaria que el carbonato. Los ejemplos incluyen haluro, particularmente  $Cl^-$ , y aniones orgánicos tales como formiato ( $HCOO^-$ ), acetato ( $CH_3COO^-$ ) y metanosulfonato ( $CH_3SO_3^-$ ).

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 unido) está terminado normalmente por H, es decir, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

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

- 5 En realizaciones adicionales, el tensioactivo primario se selecciona de una o más alquildiaminas grasas, alquil tetraaminas grasas, alquildiaminas grasas etoxiladas y alquilaminas grasas cuaternarias. Ejemplos incluyen alquiltripropilpentetramina grasa, tal como tripropilpentetramina grasa de sebo, alquilpropilendiaminas grasas, etoxilato de oleildiamina.

- 10 El término "alquilo graso" incluye no sólo grupos saturados (es decir, grupos alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub>), sino también grupos parcialmente insaturados C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub> (es decir, grupos alqueno C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub>), 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 grasa de sebo, p. ej. 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).

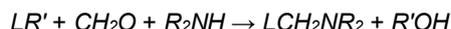
- 15 Tensioactivo secundario

La emulsión de aceite en agua comprende un tensioactivo secundario. en el intervalo de mayor que 0,3 y hasta 2,0% en peso, y preferiblemente al menos 0,4% en peso.

- 20 Los tensioactivos secundarios sirven para mejorar la estabilidad dinámica de la emulsión resultante de aceite en agua, para garantizar 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 de combustible son relativamente severas en términos de bombeo, cizallamiento y grandes cambios en la presión, y también donde el combustible está sujeto a un movimiento significativo durante largos períodos de tiempo.

- 25 Normalmente, los tensioactivos secundarios tienen grupos hidrófilos más grandes comparado con los tensioactivos primarios, y por lo tanto dan un grado de estabilización estérica en el sistema de emulsión. Puede haber uno o más de un tensioactivo secundario. Al menos uno de los tensioactivos secundarios, opcionalmente todos, se selecciona de una o más aminas de lignina.

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;



- 30 En la fórmula anterior, L representa lignina y R' es un hidrógeno desplazable o un catión tal como un metal alcalino (p. ej., sodio) en la lignina. Cada R en 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 una amina secundaria que se puede utilizar. Aunque se utiliza normalmente el formaldehído, se pueden emplear aldehídos distintos al formaldehído, por ejemplo aldehídos con un grupo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

- 35 Sustituyentes opcionales en el grupo alifático son los mismos que los identificados anteriormente para los diversos tensioactivos primarios ejemplares.

La lignina se puede utilizar en forma de sal, por ejemplo en una forma donde los hidrógenos desplazables se sustituyen al menos en parte con un ion de metal alcalino, tal como el sodio.

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

#### Estabilizador Polimérico

- 45 Se pueden añadir opcionalmente uno o más estabilizadores poliméricos a la fase acuosa cuando se prepara la emulsión de aceite en agua de la presente invención. Cuando están presentes, se incluyen preferiblemente en cantidades de hasta el 0,25% en peso de la emulsión de aceite en agua. En las realizaciones, están presentes en cantidades en el intervalo de 0,03 a 0,08% en peso.

Se utilizan agentes poliméricos de estabilización y de mejora de flujo para mejorar la estabilidad estática en el almacenamiento compensando la diferencia de densidad entre el residuo y la fase acuosa. También pueden modificar las características de viscosidad de la emulsión.

- 50 El aditivo de estabilización de polímero puede formar una estructura débilmente "gelificada" en la fase que contiene el aditivo acuoso, lo que ayuda a mejorar la estabilidad estática de la emulsión de aceite en agua manteniendo separadas las gotitas de residuos de hidrocarburos, evitando la sedimentación durante las condiciones de almacenamiento estático. La estructura de gel débil también puede dar resistencia o rendimiento bajo al estrés aplicado para garantizar

características adecuadas de baja viscosidad de la emulsión, por ejemplo durante el bombeo y la manipulación. Este comportamiento también se puede recuperar, 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 interactuando con los otros aditivos en la formulación a través de mecanismos de entrelazamiento y unión, formando un gel de estructura molecular.

5 Puede haber uno o más de un estabilizador polimérico y un agente mejorador de la fluidez. Se selecciona preferiblemente al menos uno, opcionalmente todos, de uno o más éteres de alquilhidroxialquil celulosa (solubles en agua), preferiblemente que tienen un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, y un grupo hidroxialquilo (p. ej., hidroxietilo o hidroxipropilo), donde;

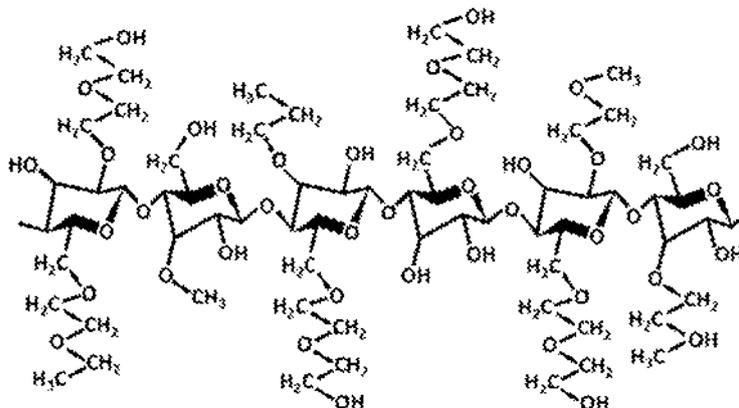
- 10
- $DS_{\text{alquilo}}$  está en el intervalo de 0,1 a 2,5;
  - $MS_{\text{hidroxialquilo}}$  está en el intervalo de 0,2 a 4,0;
  - el peso molecular promedio en peso está en el intervalo de 100.000 a 2.000.000 Da (idealmente de 800.000 a 1.600.000 Da);

Los ejemplos incluyen éter de metiletilhidroxietil celulosa (soluble en agua), que tiene preferiblemente

- 15
- $DS_{\text{metilo}}$  en el intervalo de 0,3 a 1,5
  - $DS_{\text{etilo}}$  en el intervalo de 0,1 a 0,7
  - $MS_{\text{hidroxietilo}}$  en el intervalo de 0,2 a 3,0.

DS representa el grado de sustitución del componente especificado, y MS representa el grado de sustitución molar del componente especificado.

- 20 Otros ejemplos incluyen aquellos donde (en la fórmula representada a continuación) R es H, CH<sub>3</sub> y/o [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>H.



Otros ejemplos de agentes poliméricos de estabilización y de mejora de flujo pueden incluir goma guar, almidón y derivados de almidón, hidroxietilcelulosa e etilhidroxietilcelulosa.

#### Ácido

- 25 Se utiliza un ácido, es decir, un ácido de Brønsted, para activar el tensioactivo primario. La fase acuosa tiene preferiblemente un pH en el intervalo de pH 2 a 6, y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 4,5 o de 3 a 4,5. Esto también corresponde generalmente al pH de la emulsión resultante de aceite en agua.

- 30 Los ácidos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los ácidos inorgánicos incluyen ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Los ácidos orgánicos comprenden al menos un enlace CH, ejemplos de los cuales incluyen ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido benzoico. Puede haber uno o más de un ácido.

- 35 El ácido preferiblemente no debe ser perjudicial para el rendimiento operativo o ambiental 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 utilizados. En aplicaciones de combustibles marinos, por ejemplo, los ácidos inorgánicos a menudo están prohibidos, por lo tanto, se prefieren los ácidos orgánicos.

Cuando se utilizan ácidos orgánicos, al menos uno de los cuales (opcionalmente todos) se selecciona preferiblemente de ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido benzoico. Preferiblemente, al menos uno (opcionalmente todos) de los ácidos se seleccionan de ácido fórmico y ácido metanosulfónico.

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

5 Emulsiones de aceite en agua como combustibles

En las realizaciones, un combustible de emulsión de aceite en agua según la invención comprende una, más de una o todas las características definidas en la Tabla 4.

Tabla 4: Una realización de una emulsión de aceite en agua adecuada para uso como combustible

Componente	Intervalo típico (% en peso)
Residuo de hidrocarburo	60 a 80
Agua	20 a 40
Tensioactivo primario	0,05 a 0,2
Tensioactivo secundario	0 a 2
Estabilizador polimérico	0 a 0,25
Ácido	para lograr un pH en el intervalo 2 a 4,5

10 Los combustibles de emulsión de aceite en agua según la invención tienen propiedades que les permiten ser utilizados en motores de combustión o calderas existentes, siendo por ejemplo:

- suficientemente estables y robustos para resistir el almacenamiento en tanques estáticos y cuando se somete a movimiento, por ejemplo, el movimiento de embarcaciones de navegación marítima, durante periodos prolongados (de meses a más de un año);

15 - capaces de ser manejados por los sistemas de combustible existentes (por ejemplo, sistemas de bombeo y calefacción) para combustibles convencionales a base de petróleo;

- fungibles con otros combustibles de emulsión de aceite en agua o combustibles convencionales a base de petróleo (p. ej., para permitir el cambio de combustible en las áreas de control de emisiones o durante el arranque/apagado del sistema)

20 - pueden utilizarse dentro del alcance permisible y factible del intervalo permitido de configuraciones operativas del motor de una embarcación sin modificaciones significativas o correcciones de los códigos técnicos.

La emulsión de aceite en agua de la invención se puede utilizar como un combustible o como un componente de una composición de combustible. Se puede utilizar en aplicaciones de combustible para calefacción, por ejemplo en calderas, que de otro modo podrían utilizar combustibles tal como el queroseno o el gasóleo. También se puede utilizar en motores, normalmente motores diésel que utilizan combustibles tal como el combustible diésel o combustible marino. Los combustibles de emulsión de aceite en agua de la invención son particularmente adecuados para aplicaciones de embarcaciones marinas, donde se requieren estabildades estáticas y dinámicas altas.

25 en motores, normalmente motores diésel que utilizan combustibles tal como el combustible diésel o combustible marino. Los combustibles de emulsión de aceite en agua de la invención son particularmente adecuados para aplicaciones de embarcaciones marinas, donde se requieren estabildades estáticas y dinámicas altas.

Preparación de una emulsión de aceite en agua

30 Se puede preparar la emulsión de aceite en agua mediante un proceso en el que el agua y el 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 una mezcla suficiente con la fase que contiene aceite de hidrocarburo para asegurar resultados estables de la emulsión de aceite en agua.

35 Ejemplos del aceite que contiene hidrocarburos se proporcionan anteriormente. Se calienta preferiblemente a una temperatura suficiente para reducir su viscosidad por debajo de 500 mm<sup>2</sup>/s (500 cSt), por ejemplo en el intervalo de 100 a 500 mm<sup>2</sup>/s (100 a 500 cSt) o de 200 a 500 mm<sup>2</sup>/s (200 a 500 cSt).

40 Preferiblemente, se calienta a una temperatura tal 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 menor que 10.000 mm<sup>2</sup>/s (10.000 cSt). Esto dependerá de las capacidades térmicas 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:

- 5 -  $T_i$ =temperatura en la interfaz aceite/agua de la emulsión de 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)
- 10 -  $[aceite]$ =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 preferiblemente tal que la viscosidad del aceite que contiene hidrocarburos está en el intervalo de 200-500 mm<sup>2</sup>/s (200-500 cSt). Aunque esto depende de la fuente de hidrocarburos, normalmente está en un intervalo de 110 a 230°C.

- 15 La temperatura en la interfaz aceite/agua después de la mezcla ( $T_i$ ) es preferiblemente tal que la viscosidad del aceite que contiene hidrocarburos sea menor que 10000 mm<sup>2</sup>/s (10000 cSt). Esta temperatura es preferiblemente menor que el punto de ebullición de la fase acuosa, y también una temperatura a la que se preserva la estabilidad térmica y de fase de los aditivos químicos. Normalmente, esta temperatura está en el intervalo de 70 a 150°C, por ejemplo de 80 a 120°C.

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

La proporción en peso relativa del aceite que contiene hidrocarburos con respecto a la fase acuosa está normalmente en un intervalo de 5:1 a 1:1, y preferiblemente en un intervalo de 4:1 a 3:2 o de 4:1 a 2:1.

- 25 La mezcla para formar la emulsión se puede lograr utilizando un equipo y tecnología conocidos por un experto en la técnica, tal como un equipo de mezcla de alto cizallamiento.

En una realización de la invención, dos emulsiones separadas y diferentes se preparan por separado y se mezclan para formar una emulsión compuesta de aceite en agua, que permite lograr un mayor control sobre las propiedades de la emulsión deseada de aceite en agua.

- 30 En la Figura 1 se da un ejemplo esquemático no limitativo de un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua según la invención. El área designada (1) representa la fuente de aceite que contiene hidrocarburos para ser utilizada como la fase oleosa para la producción de la emulsión de aceite en agua.

El área designada (2) representa la fuente de agua adecuada.

- 35 En el área designada (3), el material de la fuente de aceite que contiene hidrocarburos (1) se puede enfriar por un medio a una temperatura adecuada para el almacenamiento según se requiera y un mayor control de la temperatura según se requiera, para lograr una viscosidad de entre 250 y 500 mm<sup>2</sup>/s (250 y 500 cSt), para la introducción directa en la unidad de preparación de la emulsión (4). Se calienta primero el agua (2) (normalmente dentro del intervalo de 50 a 90°C) en un intercambiador de calor (5) que también se utiliza para enfriar el producto final de la emulsión (normalmente a menor que 90°C) junto con enfriamiento adicional (normalmente a menor que 60°C) para permitir un manejo más fácil.

- 40 En el área (6), se puede mezclar un estabilizador de polímero en la fase acuosa si y según se requiera, seguido por la adición adicional (7) de aditivos químicos adicionales (que incluye uno o más del tensioactivo primario y el tensioactivo secundario), y opcionalmente también un ácido adecuado si se requiere el ajuste de pH. Los aditivos químicos se pueden variar si y según se requiera para lograr un combustible de emulsión con la especificación y los criterios de rendimiento requeridos.

- 45 Los aditivos químicos utilizados preferiblemente no contienen ningún componente o impureza que pueda afectar negativamente el uso de la emulsión resultante como combustible. Por lo tanto, preferiblemente, aportan no más de 50 ppm de compuestos halogenados y no más de 100 ppm de metales alcalinos en la especificación final del combustible de emulsión.

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 añadido active completamente otros aditivos químicos, por ejemplo el tensioactivo primario. Tanto la fase acuosa como la fase oleosa que contiene hidrocarburos se introducen luego en un molino coloidal de alto cizallamiento (9), la velocidad del cual se ajusta para mezclar de forma íntima los componentes. Se pueden emplear uno o más molinos coloidales (10) en el proceso de fabricación, dependiendo del número de corrientes de componentes de emulsión requeridas de diferentes propiedades (es decir, una para la fabricación de un combustible de emulsión de un solo componente, o dos o más requeridos para la fabricación de un compuesto, combustible de emulsión multicomponente). Si se fabrica más de un componente, luego los diferentes componentes se 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 final de emulsión de aceite en agua. De esta manera, se pueden calcular de manera eficaz, las características de la distribución final requerida del tamaño de gotita, la relación de fase hidrocarburo/agua (es decir, densidad de energía) y la viscosidad/características reológicas.

Después de la producción, el combustible de emulsión se puede almacenar (12) para su posterior transporte y suministro para su uso como un combustible (13).

15 **Proceso de evaluación de residuos de hidrocarburos, formulación y emulsificación**

La formulación de la emulsión de aceite en agua se puede optimizar, dependiendo de la naturaleza del aceite que contiene hidrocarburos, normalmente un residuo de hidrocarburo tal como uno de los enumerados en la Tabla 1.

20 Los aditivos químicos y sus concentraciones que se pueden utilizar para diferentes residuos de hidrocarburos pueden ser optimizados por un experto en la técnica, y preferiblemente los componentes se eligen para garantizar el cumplimiento con todos los requisitos operativos, de rendimiento o legislativos asociados.

Tomando un ejemplo de un combustible de emulsión de aceite en agua, la formulación se puede optimizar mediante ensayos analíticos de hidrocarburos, seguida de una serie de pruebas de laboratorio y de emulsión a escala piloto y de emulsión. Los objetivos de estos ensayos son:

- 25 - caracterizar las propiedades de la fuente de hidrocarburos que se utiliza como fase oleosa (es decir, propiedades físicas y químicas),
- caracterizar el proceso de emulsificación de hidrocarburos (p. ej., mediante la selección y ajuste de tensioactivos primarios, composiciones y temperaturas de la fase acuosa e hidrocarburos, pH, velocidad del mezclador, fabricación de un solo paso o compuesta, etc.),
- 30 - optimizar la estabilidad estática del combustible de emulsión resultante (p. ej., incluyendo el uso de aditivos estabilizadores poliméricos) tanto a corto plazo (inmediatamente después de la producción) como a medio/largo plazo (semanas/meses), y
- optimizar la estabilidad dinámica del combustible de emulsión resultante (p. ej., variando la composición de la fase acuosa, normalmente mediante la inclusión adicional de un tensioactivo estabilizador secundario).

35 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 el manejo logístico, así como durante la operación del motor de uso final). Un ejemplo típico de una especificación de combustible de emulsión de aceite en agua se da en la Tabla 5.

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

Parámetro	Especificación requerida	Método/equipo
Características optimizadas en términos de distribución de tamaño de gotita de residuo disperso para proporcionar mayor eficiencia de combustión (>99% de conversión de carbono)	Promedio 3 a 15 µm (media D[4,3])	Dispersión de luz láser/p. ej., utilizando un medidor de partículas "Malvern"
Distribución discreta del tamaño de las gotitas mayor que 125 µm (expresado como % de peso) para permitir la filtración fina requerida para el funcionamiento del motor marino	<3% en peso	Dispersión de luz láser/p. ej., utilizando un medidor de partículas "Malvern"

Propiedades reológicas e hidráulicas optimizadas para cumplir con los requisitos de funcionalidad y uso	>100 a 250 mPas a 20s <sup>-1</sup> /50°C	Cilindro concéntrico o cono y placa Viscosimetría/p. ej., "Malvern" Kinexus Reómetro
Contenido de energía maximizado, en términos de concentración de hidrocarburos (>25MJ/kg como combustible de emulsión)	mínimo 67% a normalmente máximo 80%	Destilación/p. ej., ASTM D-95
Estabilidad Estática (mediante centrifugación)	<5% de residuo	Centrifugación/véase prueba a continuación
Estabilidad estática (mediante de prueba de tamiz)	<3% de residuo	De prueba de tamiz/p. ej., basado en los métodos de prueba estándar ASTM D4513-85 y D4572-89, y ASTM D244/ASTM D6933/véase de prueba a continuación
Estabilidad dinámica (mediante la prueba de la mesa de sacudidas)	<3% de residuo	Agitación controlada/véase de prueba a continuación
Estabilidad dinámica (mediante cizallamiento controlado)	Estabilidad reológica a la cizalla aplicada entre 0,5 y 1000s <sup>-1</sup>	Viscosimetría de cono y placa/p. ej., Reómetro "Malvern" Kinexus, véase de prueba a continuación
Estabilidad dinámica (mediante de prueba de bomba)	<0,30 µm de aumento en el tamaño de la gotita promedio (D [4,3])/min	Recirculación de la bomba/véase de prueba a continuación
Estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo	Capacidad para retener las propiedades anteriores durante >6 meses	Todos los de arriba

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

- Mediana (50%v) Tamaño de la gotita (D (v, 0,5)): máx. 15 µm;
- 5 - 90%v Tamaño de la gotita (D (v, 0,9)): máx. 75 µm;
- Viscosidad, (50°C, 100s<sup>-1</sup>); máx. 180 mPas;
- De prueba de tamiz (a 150 µm); máx. 2% en peso.

10 En la Tabla 5 se proporcionan ejemplos de métodos de prueba que se pueden utilizar para medir las propiedades anteriores. Las medidas del tamaño de la gotita se pueden medir utilizando el equipo disponible, tal como un analizador de tamaño de partículas Malvern (p. ej., utilizando métodos de difracción de luz). La viscosidad se puede medir utilizando un viscosímetro de cilindro coaxial, y la prueba de tamiz se puede llevar a cabo según los métodos tal como ASTM D 4513-85, D 4572-89 y ASTM D244/ASTM D6933.

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

Tabla 6-Ejemplo de las propiedades del 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 mín	IP 303-93, ASTM D93 o ASTM D3828-81

Garantía de calidad

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

10 Estabilidad dinámica es un término utilizado para describir la estabilidad que requiere una emulsión para garantizar que se pueda manejar según se requiera dentro de la aplicación para la cual está diseñada. Esto incluye que sea estable cuando se bombea, calienta y utiliza en los componentes específicos de manejo de combustible, tal como válvulas de control de presión, medidores de flujo, equipos 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 tal como cizallamiento y fuerzas de flujo turbulento) y energía térmica (p. ej., calentamiento en los intercambiadores de calor). Como tal, el combustible de emulsión de aceite en agua requiere un grado significativamente mayor de estabilidad dinámica que la necesaria bajo condiciones estáticas.

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

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

25 La determinación de una formulación deseada se puede lograr realizando una serie de ensayos de cribado de la matriz y la posterior optimización definida en ella, por lo que se utiliza una muestra de una materia prima de residuos de hidrocarburos candidatos para fabricar una serie de emulsiones utilizando diferentes condiciones de proceso, pese a que varían los aditivos químicos y las concentraciones para optimizar la formulación general del combustible de emulsión. Se pueden analizar las características fundamentales de cada lote de emulsión.

30 Una forma de caracterizar la emulsión de aceite en agua es determinar la distribución de tamaño de gotita (DSD, en inglés Droplet Size Distribution); que proporciona el perfil de distribución, la mediana, la media y el intervalo del residuo de hidrocarburo una vez que se ha emulsionado en la fase acuosa.

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

40 Cuando se interpreta y evalúa la respuesta de la emulsión de los residuos de hidrocarburos a la formulación aplicada, las diferencias entre estos dos promedios estadísticos se pueden utilizar de forma ventajosa, porque cada una proporciona una percepción diferente sobre la distribución del tamaño de las gotitas. El tamaño medio de las gotitas

del volumen es el punto medio del tamaño de la distribución de tamaño total o el intervalo. El volumen medio de tamaño de gotita es el promedio estadístico de la distribución de volumen total y, como tal, es más sensible a la presencia de gotitas de mayor tamaño. Por consiguiente, una disminución en el volumen medio del tamaño de gotita se asocia normalmente con una disminución en el intervalo de la distribución del tamaño de las gotitas, mientras que la distribución del tamaño de las gotitas puede variar en el intervalo y la mediana del volumen puede permanecer igual. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de distribución de tamaño de gotita de combustible de emulsión de aceite en agua.

Se puede utilizar 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 estándar de difracción láser). En un análisis de ejemplo, se añaden 2,5 ml de ácido fórmico 2 M y una disolución al 5-8% en peso de un tensioactivo no iónico (p. ej., un nonilfenol o aqluiletoxilato) a 500 ml de agua limpia y finamente filtrada. Aproximadamente 0,5 ml de la muestra de combustible de emulsión de aceite en agua se mezcla con 5 ml de una disolución al 2% en peso de un agente estabilizador (tal como un alcohol etoxilato graso o alquildiamina grasa) y se dispersa en condiciones ambientales. El propósito de esta premezcla con el agente estabilizador es asegurar que los tamaños de partículas/gotas de emulsión de la emulsión de aceite en agua permanezcan inalterados durante el resto del proceso de análisis, lo que implica añadir gotitas de esta dispersión a la disolución recirculada de 500 ml. de ácido fórmico/tensioactivo previamente preparada hasta alcanzar un valor de oscurecimiento aceptable para el Micro Mastersizer™. Normalmente, luego se realiza un ciclo de medidas de 5 repeticiones con 2.000 barridos cada una para obtener el análisis de la DSD. También están disponibles métodos alternativos para determinar la distribución del tamaño de gotita, tal como el uso de 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 (mediante el cual se analiza una imagen grabada microscópicamente de la emulsión utilizando un algoritmo informático). Se pueden utilizar protocolos de preparación de muestras similares.

La combinación del intervalo de volumen medio de tamaño de gotita (D [4,3]) de 3 a 15  $\mu\text{m}$  y la proporción de gotitas que tienen un tamaño mayor que 125  $\mu\text{m}$  que es menor que 3% en peso, ayuda a lograr las estabildades estáticas y dinámicas requeridas.

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

- contacto y deformación entre las gotitas debido al empaquetamiento relativamente 'abarroado', que está influenciado por la viscosidad de la fase interna (residuo de hidrocarburo), y
- propiedades reológicas de la fase intersticial continua (agua/aditivo).

Dichas emulsiones concentradas normalmente muestran un comportamiento no newtoniano, por lo que la viscosidad de la emulsión a cualquier temperatura dada variará con el nivel de cizallamiento aplicado. Es posible modelar este comportamiento no newtoniano (p. ej., utilizando el modelo de ley de potencias) y, por lo tanto, cuantificar y caracterizar el comportamiento reológico de las emulsiones. Dichas emulsiones también pueden mostrar un comportamiento reológico dependiente del tiempo (tal como la tixotropía), por lo que la viscosidad estará influenciada por cuanto tiempo se aplique el cizallamiento. Esto puede ser un fenómeno completo o semi-recuperable, por el cual la viscosidad volverá a su valor inicial en parte o en su totalidad con el tiempo.

Todas estas características reológicas se pueden ver influenciadas por el tipo de residuo de hidrocarburo que se utiliza y los aditivos químicos aplicados.

Se puede utilizar un instrumento analítico tal 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 medida incluye el uso de una configuración de placa paralela (utilizando un elemento giratorio de 40 mm, ajustado con un espacio de 1 mm), en el que una muestra de combustible de emulsión de aceite en agua de temperatura controlada (p. ej., 50°C) se somete a ciclos de cizallamiento, ascendentes y descendentes entre 15-150  $\text{s}^{-1}$ . Luego se pueden determinar los valores de viscosidad correspondientes, por ejemplo a 20 y 100  $\text{s}^{-1}$  en el ciclo descendente.

Mantener el intervalo de viscosidad de mayor que 100 a 700 mPas (a 20 $\text{s}^{-1}$  y 50°C), además de mantener las características de distribución del tamaño de gotita mencionadas anteriormente, ayuda a lograr la estabilidad dinámica y estática requerida de la emulsión de aceite en agua.

#### Sedimentación

Se puede medir la estabilidad estática determinando la sedimentación durante la centrifugación. En un ejemplo de un análisis, se somete una muestra de combustible de emulsión de 10 ml a 2.000 g a 50°C durante 30 minutos, utilizando una centrífuga a escala de laboratorio (p. ej., Hettich™ Universal 1200). Luego, el tubo de muestra se lava

cuidadosamente con una disolución al 2% de un tensioactivo no iónico (p. ej., un nonilfenol o alquiletoxilato), 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 pesar, de modo que se puede calcular el % en peso de sedimento.

Prueba de tamiz

- 5 La prueba de tamiz puede proporcionar una medida de gotitas de residuos mayores que 125 µm en la emulsión de aceite en agua, proporcionando así una indicación de la estabilidad de la emulsión después de la producción. El método se puede basar en los métodos de prueba estándar ASTM D4513-85, D4572-89 y D6933, y da 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 utilizando una disolución al 2% de un tensioactivo no iónico (p. ej., un nonilfenol o un alquiletoxilato). Se seca luego el tamiz en un horno a 105°C durante 2 horas antes de pesar, de modo que se puede calcular el % en peso de material retenido.

Optimización

- 15 Un método para optimizar la formulación de la emulsión de aceite en agua puede incluir diversas etapas secuenciales como sigue;

- Análisis de muestras de residuos de hidrocarburos
- Cribado de la formulación matricial, evaluación de emulsificación y prueba de estabilidad (estática)
- Prueba de estabilidad dinámica que consisten en ensayos a escala de laboratorio y a escala piloto

- 20 Por consiguiente, se han desarrollado un número de protocolos de prueba experimentales a escala de laboratorio y a escala piloto para evaluar las características y estabilidad de las formulaciones de combustible de emulsión de aceite en agua en un intervalo de condiciones operativas representativas (típicas) que se experimentarían cuando se utilizaran como combustible marino.

Análisis de muestras de residuos de hidrocarburos

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

- 25 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 la composición que pueden afectar la formulación química requerida.

La destilación simulada (SIMDIST, en inglés Simulated Distillation), el agua y la determinación del punto de inflamación dan una indicación de la composición general del residuo.

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

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

- 35 Un valor de punto de fluencia más alto puede indicar que un residuo de hidrocarburo tiene una composición más parafínica (cerosa), lo que influye en los aditivos químicos que se utilizarán para producir un combustible de emulsión de aceite en agua óptimo. Por ejemplo, para hidrocarburos parafínicos (cerosos) no ramificados, generalmente es útil emplear un tensioactivo primario que tenga cadenas de hidrocarburos parafínicos (cerosos) no ramificados. Otras técnicas, tal como el análisis reológico a baja temperatura, la microscopía, etc., también pueden ayudar a determinar la potencial naturaleza cerosa de la muestra.
- 40

Tabla 7: Ensayos de residuos de hidrocarburos

Prueba	Unidad	Método sugerido	Relevancia
Densidad	g/ml	ASTM D4052	Propiedades Físicas/Emulsificación
Viscosidad	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	Viscosimetría de rotación	Propiedades Físicas/Emulsificación
GCV	MJ/kg	ASTM D 240	Valor económico/combustión
NCV	MJ/kg	ASTM D 240	Valor económico/combustión
Azufre	% en peso	ASTM D2622	Cumplimiento/combustión
Nitrógeno	% en peso	ASTMD5291m	Cumplimiento/combustión

Carbón	% en peso	ASTMD5291m	Cumplimiento/combustión
Hidrógeno	% en peso	ASTMD5291m	Cumplimiento/combustión
Oxígeno	% en peso	Calc.	Cumplimiento/combustión
Cloro	mg/kg	U.O.P.779M	Cumplimiento/Combustión/Emulsificación
Sodio/calcio	mg/kg	ICP/AAS	Cumplimiento/Combustión/Emulsificación
Aluminio+sílice	mg/kg	ICP/AAS	Cumplimiento/combustión
Microresiduo de carbono	% en peso	ASTM D4530	Propiedades Físicas/Emulsificación
Ceniza	% en peso	ASTM D 482	Cumplimiento/combustión
Punto de inflamación (COC)	degC	ASTM D 92	Cumplimiento/Propiedades físicas
Punto de fluencia	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 Químicas/Emulsificación
SIMDIST	% en peso/degC	HTSD	Propiedades Químicas/Emulsificación
Asfaltenos	% en peso	IP 143	Propiedades Físicas/Emulsificación
Estado coloidal de asfaltenos	FR <sub>máx</sub> /P <sub>O</sub>	ASTM D7060	Propiedades Físicas/Emulsificación

5 Los valores relativamente altos de TAN/TBN son una indicación de un nivel incrementado de funcionalidad química iónica/heterogénea en la composición química del residuo de hidrocarburo, que a menudo se asocia con un mayor contenido de asfaltenos. Como un número de los aditivos químicos utilizados son de naturaleza iónica, el nivel de especies iónicas nativas presentes en el residuo puede afectar la combinación óptima y la concentración de los aditivos químicos utilizados en la formulación del combustible de emulsión de aceite en agua.

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

10 Las densidades más altas indican la necesidad de utilizar (o aumentar el uso de) agentes estabilizadores poliméricos en la formulación de la emulsión para compensar la diferencia de densidad entre el residuo de hidrocarburo y las fases acuosas.

15 Un alto nivel de metales alcalinos (p. ej., Na, Ca) y/o halógenos (p. ej., Cl, que es un contaminante indeseable para las emisiones de combustión del combustible) podría indicar la presencia de sales en el residuo de hidrocarburo. La presencia de tales sales puede conducir a un proceso osmótico indeseable de hinchamiento (engrosamiento) de gotitas, lo que resulta en un aumento significativo de la viscosidad con el tiempo. Esto puede corregirse equilibrando el contenido iónico del residuo de hidrocarburo y las fases acuosas.

#### Cribado de la formulación matricial

20 Los ensayos de la formulación 'matricial' se pueden utilizar 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 la formulación de emulsificación requiere la determinación del equilibrio correcto de todos los parámetros y variables involucradas. De esta manera, se evalúa la respuesta del residuo de hidrocarburo candidato a las diferentes condiciones de proceso y aditivos utilizados frente a la especificación objetivo. Sigue una pauta para este enfoque para determinar la formulación óptima, y se ilustra en la Figura 3.

#### Emulsificación inicial de residuos de hidrocarburos

25 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 mm<sup>2</sup>/s (300 a 500 cSt). Luego se calcula la temperatura de la fase de agua/aditivo requerida, lo que daría como resultado una temperatura interfacial de residuo de hidrocarburo/agua a la cual la viscosidad del residuo es menor que 10.000 mm<sup>2</sup>/s (10.000 cSt) (después de corregir la relación de fase y las capacidades de calor relevantes), mientras se aseguran los otros requisitos de temperatura del agua (tal como evitar la ebullición, la estabilidad térmica y de fase de los aditivos).

30 - Ejemplo 1: La viscosidad del residuo de hidrocarburo a 100°C=1.450 mm<sup>2</sup>/s (1.450 cSt). Cuando se calienta a 130°C, esta se reduce a 260 mm<sup>2</sup>/s (260 cSt). Calentar la disolución acuosa del 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 los residuos de hidrocarburos/fase acuosa), que corresponde a una viscosidad del residuo de hidrocarburo de aproximadamente 2.000 mm<sup>2</sup>/s (2.000 cSt) en la interfaz residuo/agua.

35

- Ejemplo 2: Viscosidad del residuo de hidrocarburo a 100°C=14.670 mm<sup>2</sup>/s (14.670cSt), cuando se calienta a 155°C, esta se reduce a 400 mm<sup>2</sup>/s (400 cSt). Calentar la disolución del aditivo a 70°C dará como resultado una temperatura interfacial estimada de 115°C (con un contenido de residuos de hidrocarburos del 70%, teniendo en cuenta los valores de residuos de hidrocarburos/capacidad calorífica de la fase acuosa), que corresponde a una viscosidad del residuo de aproximadamente 4.300 mm<sup>2</sup>/s (4.300 cSt) en la interfaz residuo/agua.

Con estas temperaturas estimadas de residuos y de fase de agua, se pueden empezar una serie de ensayos de producción de emulsión a escala de laboratorio utilizando una serie de formulaciones y condiciones genéricas "de referencia" (p. ej., como se muestra en la Tabla 8) que representan un punto de partida para la evaluación y optimización adicional.

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

Componente	Valor
Tensioactivo primario	0,10 a 0,30% en peso.
Componente	Valor
Tensioactivo secundario	0,30 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 del residuo	Corresponde a una viscosidad del residuo de 300 a 500 mm <sup>2</sup> /s (300 a 500 cSt)
Temperatura de la fase de agua	Valor que da una temperatura interfacial durante la emulsificación <10.000 mm <sup>2</sup> /s (<10.000 cSt)
Velocidad del molino	Intervalo medio, ca 8.000-10.000 rpm

Para la preparación de la fase acuosa que contiene los aditivos, se puede utilizar el siguiente procedimiento: El volumen de agua que se utilizará para la preparación de la formulación de prueba se calienta entre 50 y 70°C.

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

Utilizando el ácido orgánico, el pH de la solución se ajusta para estar dentro en el intervalo 3 a 4,5.

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

Esto está seguido por la adición de la cantidad requerida del tensioactivo primario y la fase acuosa se mezcla mientras se ajusta el pH utilizando ácido orgánico adicional hasta que se alcanza el pH requerido. Esta mezcla continúa hasta que todos los aditivos estén completamente disueltos y activados.

La fase acuosa se transfiere luego a un sistema de molino coloidal a escala de laboratorio (tal como la planta de investigación de emulsiones DEMINOTECH™ SEP-0.3R que es capaz de producir emulsiones a una capacidad máxima de 350 l/h, véase la Figura 4). Luego se introduce una cantidad de la materia prima del residuo para la evaluación en el sistema y se calienta a la temperatura requerida (como se indicó anteriormente).

La emulsión de prueba se puede preparar luego utilizando el siguiente procedimiento;

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

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

El molino se enciende y se selecciona una velocidad de intervalo medio adecuada (por ejemplo, 9.000 rpm para el sistema SEP-0.3R). La contrapresión en el sistema se ajusta a aproximadamente 2 bar.

Una vez que se alcanzan flujos y temperaturas constantes, la bomba de residuos de hidrocarburos se pone en marcha a una velocidad de flujo baja, y se aumenta de manera constante hasta que se alcanza la velocidad de flujo requerida (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 caudal de agua al intercambiador de calor final se ajusta para garantizar que la emulsión fluya a la salida del sistema a una temperatura inferior a 90 °C.

Una vez que se logra la operación en estado estable del sistema (es decir, en términos de caudales, temperaturas y presiones), se toma una muestra de la emulsión de aceite en agua para pruebas y análisis.

- 5 Para detener la producción, se detiene el bombeo del residuo a través del sistema y se mantiene el flujo de la fase de agua para purgar el sistema.

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 ajustadas en consecuencia.

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

- 15 El análisis de estas preparaciones de emulsión de prueba proporciona una indicación sobre el potencial de un residuo de hidrocarburo candidato para ser utilizado como materia prima para la producción del combustible de emulsión de aceite en agua mediante el proceso descrito usando formulación y condiciones 'genéricas'. En función de 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 de tensioactivo primario

- 20 En el contexto de un sistema de emulsión de aceite/agua, los tensioactivos generalmente pueden describirse como moléculas que tienen componentes hidrofílicos (que les gusta el agua) e hidrófobos (que les gusta el aceite). El papel del tensioactivo primario es reducir la tensión superficial en la interfaz de residuos de hidrocarburos/agua de modo que la superficie se pueda romper para formar gotitas. El tensioactivo primario actúa para estabilizar la gotita (por ejemplo, por densidad de carga en el caso de tensioactivos iónicos) y evitar que vuelvan a coalescer. Para hacer esto, la parte hidrofóbica de la molécula tensioactiva primaria debe tener suficiente afinidad por el residuo de hidrocarburo para ser  
25 fijada (es decir, anclada) en la interfaz residuo de hidrocarburo/agua. Esto dependerá de las características del tensioactivo y del residuo por igual.

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

- 35 En las Figuras 5a y 5b se dan ejemplos del efecto del tensioactivo primario sobre la distribución del tamaño de gotita y la viscosidad de las características de emulsión de combustible resultantes.

- 40 La idoneidad de los tensioactivos primarios se basa en esta etapa en lograr la fabricación de un combustible de emulsión de aceite en agua con un tamaño de gotita promedio inferior a 25 µm (D [4,3]), una distribución que tiene una distribución de gotitas del 90% menos superior a 50 µm (D [v, 0,5]) y un intervalo relativo inferior a 3,5, mientras se mantiene una viscosidad inferior a 500 mPas (a 20 s<sup>-1</sup>, 50 °C), utilizando el método para medir las distribuciones de tamaño de gotita que se proporcionan anteriormente. Se puede lograr una mayor reducción de la viscosidad mediante otros parámetros evaluados en una etapa posterior en las pruebas de matriz de formulación.

- 45 Para comenzar el proceso de optimización de la formulación de 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 de 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 de concentración estimado se basa en la densidad del residuo de hidrocarburo. La distribución de tamaño de gotita de emulsión resultante y emulsión se puede variar para lograr el intervalo requerido, por ejemplo mediante;

- 50 - aumentando o disminuyendo la velocidad del molino de emulsificación, que tenderá a disminuir o aumentar, respectivamente, el tamaño medio de gotita, aumentando o disminuyendo respectivamente la viscosidad
- aumentando o disminuyendo la concentración del tensioactivo primario, que tenderá a disminuir o aumentar, respectivamente, el tamaño medio de gotita, aumentando o disminuyendo respectivamente la viscosidad.

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 de 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.

5 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 utilizando 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 valores de pH entre pH 2 y 6. El análisis de los lotes de prueba fabricados puede incluir la distribución del tamaño de gotita, la viscosidad, la sedimentación, la prueba de tamiz y la prueba de la mesa de sacudidas como se indicó anteriormente. En la Figura 6 se dan ejemplos del efecto del pH sobre las características de la emulsión de combustible resultante para una cantidad fija de tensioactivo primario.

10 El pH óptimo es el valor en el que se puede lograr el tamaño y la viscosidad de gotita promedio más bajos que caen dentro de los límites según la invención. Al mismo tiempo, la estabilidad estática debe ser aceptable según lo determinado por la sedimentación, la prueba de tamizado y los resultados de la mesa de sacudidas durante un período de tiempo designado (por ejemplo, cuatro semanas en esta etapa de la evaluación).

Agente estabilizador polimérico y mejorador de la fluidez

15 La selección y el uso de un agente polimérico estabilizador y mejorador de la fluidez se basa en sus interacciones con los otros aditivos químicos. El agente polimérico tiene el potencial de influir en la distribución del tamaño de gotita, mejorar (disminuir) la viscosidad de la emulsión final de aceite en agua y mejorar la estabilidad del combustible. Esto se logra cambiando el diferencial de densidad entre las fases hidrocarbonada y acuosa y mediante la formación de una estructura de gel de bajo rendimiento como se indicó anteriormente. En las Figuras 7a y 7b se dan ejemplos del efecto del agente polimérico estabilizador y de mejora del flujo en las características de emulsión de combustible resultantes.

20

Introducción del tensioactivo secundario.

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

30 El papel de los tensioactivos secundarios es proporcionar un alto grado de estabilidad dinámica. Por lo general, se requiere su inclusión en la formulación, por ejemplo, cuando el combustible de emulsión está destinado a usarse en motores (por ejemplo, para propulsión en barcos), donde las condiciones de manejo de 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, por lo tanto, impartirán un grado de estabilización estérica en el sistema de emulsión. Los tensioactivos secundarios y primarios compiten por la interfaz durante el proceso de emulsificación; que estará influenciado por sus concentraciones relativas (ver Figura 8). Los tensioactivos secundarios no son tan eficientes como un emulsionante 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 gotita de la emulsión (que también tendrá el efecto de disminuir la viscosidad del sistema). Nuevamente, se puede optimizar el equilibrio entre los componentes de la formulación requerida y las características finales del combustible de emulsión.

35

Mayor optimización de temperaturas y velocidad de mezclado (molino)

40 Con la presencia de los tensioactivos primarios y secundarios opcionales y el estabilizador polimérico opcional, se pueden realizar una serie de pruebas de formulación matricial para ajustar el equilibrio entre el residuo de hidrocarburo y las temperaturas de la fase acuosa durante el proceso de emulsificación en el intervalo óptimo de pH identificado. En la Figura 9 se proporciona un ejemplo del efecto del equilibrio de la temperatura de los residuos de hidrocarburos con una temperatura de fase acuosa fija en la distribución del tamaño de gotita resultante del combustible de emulsión de aceite en agua.

45 La velocidad óptima de mezcla o molienda se puede determinar en esta etapa, ya que con el aumento de la velocidad se imparte más energía al sistema de emulsión durante la fabricación, lo que tenderá a disminuir el tamaño promedio de gotita y el intervalo de distribución, aumentando así la viscosidad. En las Figuras 10a y 10b se dan ejemplos del efecto de la velocidad del molino (mezclador) sobre las características de emulsión de combustible resultantes.

Evaluación del contenido óptimo de residuos de emulsión.

50 La influencia predominante del contenido de residuos de hidrocarburos en una emulsión de aceite en agua será sobre la viscosidad. A medida que aumenta la fase interna de la emulsión (es decir, el contenido de residuos de hidrocarburos), la viscosidad también aumentará, particularmente a concentraciones superiores al 60% en peso. En la Figura 11 se da un ejemplo del efecto del contenido de residuos en las características de emulsión de aceite en agua resultantes.

Se prefiere tener la mayor cantidad de residuos de hidrocarburos en el combustible de la emulsión como sea posible

para maximizar su contenido de energía, mientras se conservan las otras características requeridas para asegurar una emulsión estable.

Optimización de la densidad de empaquetamiento del tamaño de gotita de emulsión

5 La optimización de la densidad de empaquetamiento de las gotitas utilizando 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 gotita. Mediante su combinación correcta, es posible obtener un mejor empaquetamiento de gotitas más pequeñas con gotitas más grandes, lo que permite una disminución de la viscosidad para una determinada fase dispersa (residuo de hidrocarburo) o un aumento en el contenido de residuo de hidrocarburo (es decir, energía) sin aumentar significativamente la viscosidad. Esto puede surgir debido a una tendencia reducida a la compactación y deformación entre gotitas durante el flujo, lo que conduce a una reducción de la viscosidad. Un ejemplo de la influencia de la formulación de emulsión compuesta en la viscosidad se muestra en la Figura 12. Este es otro factor que puede usarse en la formulación de combustibles en emulsión para obtener la mejor optimización de las características requeridas.

Pruebas de estabilidad dinámica (manipulación) de laboratorio y escala piloto

15 Las formulaciones candidatas que resultan del cribado de la matriz y el requisito de estabilidad estática en la especificación pueden someterse a pruebas de estabilidad dinámica adicionales.

La estabilidad dinámica es importante porque un combustible en emulsión puede someterse a calentamiento, así como a alto cizallamiento y turbulencia durante el bombeo y el transporte.

20 Se pueden usar varios dispositivos para medir la estabilidad dinámica (como mezcladores de velocidad controlada o reómetros/viscosímetros) que pueden impartir cizallamiento controlado, bajo 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 cualitativos y cuantitativos del cambio en las características del combustible de emulsión, particularmente aquellos relacionados con cambios en la distribución del tamaño de gotita. La Figura 13 muestra el efecto que el tipo de tensoactivo primario puede tener sobre la estabilidad dinámica (cizallamiento) usando un protocolo de prueba de reómetro. Se puede usar un instrumento analítico como un MALVERN KINEXUS o un reómetro HAAKE VT550 para determinar la estabilidad dinámica de un combustible en emulsión. Un ejemplo de tal medición implica el uso de una configuración de placa paralela (usando un elemento giratorio de 40 mm, establecido con un espacio de 1 mm). Una muestra de combustible de emulsión a temperatura controlada (50 °C) está sujeta a un ciclo de cizallamiento, en el cual el elemento gira a una velocidad ascendente de 0,5-1.000 s<sup>-1</sup>. Si las características de esfuerzo cortante/tensión observadas durante tal prueba muestran características típicas de adelgazamiento de esfuerzo cortante (es decir, una reducción constante de la viscosidad al aumentar el esfuerzo cortante, con un valor 'n' típicamente dentro del intervalo de 0,7 a 0,95 según lo determinado por el modelo de Ley de Potencia), se espera que la muestra tenga un alto potencial para una buena estabilidad dinámica.

35 Otro ejemplo de un método de laboratorio para la evaluación de la estabilidad dinámica es la prueba de mesa de sacudidas. La prueba evalúa la estabilidad estática/dinámica midiendo la cantidad comparativa de gotitas/partículas de residuos mayores de 125 µm en la emulsión en masa después de que una muestra de 100 mg de la emulsión se somete a una cantidad controlada de agitación durante 24 horas a temperatura fija (40 °C), frecuencia de agitación (3,3Hz/200 rpm) y ajuste de carrera de agitación (18mm) en un aparato de mesa de sacudidas como el JulaBo SW-20C.

40 También se puede usar un método de prueba de bomba, por ejemplo, usando un equipo de prueba de bomba a escala piloto como se muestra en la Figura 14.

En general, el método comprende:

- proporcionar una emulsión de aceite en agua;
- recircular la emulsión de aceite en agua en un circuito de recirculación; y
- 45 - analizar la emulsión de aceite en agua por primera vez antes de la recirculación, y en un momento predeterminado después de la recirculación; y
- comparar las muestras tomadas para determinar la estabilidad dinámica de la emulsión de aceite en agua.

50 La temperatura a la que se realiza la recirculación depende de la viscosidad de la emulsión, aunque normalmente está en el intervalo de 40 a 90 °C, por ejemplo 40 a 60 °C, y típicamente a 50 °C ± 10% (es decir, 50 °C o en el intervalo de 45 a 55 °C).

La emulsión utilizada se recircula preferiblemente en el intervalo de 25 a 50 veces por hora. Así, por ejemplo, para una muestra de 10 kg, se recircula preferiblemente alrededor del circuito de recirculación a una velocidad de 250 a 500 kg por hora. Preferiblemente, el intervalo es de 31 a 45 veces por hora (por ejemplo, 310 a 450 kg por hora para una

muestra de 10 kg). En un ejemplo, la tasa es 37 veces por hora  $\pm 10\%$ , es decir, 37 veces por hora, o en el intervalo de 33,3 a 40,7 veces por hora. Para una muestra de 10 kg, esto equivaldría a 370 kg por hora  $\pm 10\%$ , es decir, 370 kg por hora, o en el intervalo de 333 a 407 kg por hora para una muestra de 10 kg).

5 La masa de la muestra de emulsión de aceite en agua en comparación con el volumen interno del circuito de recirculación está preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 5,0 kg/L, por ejemplo en el intervalo de 2,5 a 4,6 kg/L. En un ejemplo, la relación es de 4,2 kg/L  $\pm 10\%$  (es decir, 4,2 kg/L o en el intervalo de 3,78 a 4,62 kg/L).

10 La recirculación se lleva a cabo durante un período de tiempo predeterminado, por ejemplo en el intervalo de 5 minutos a 8 horas, típicamente de 5 minutos a 180 minutos, como en el intervalo de 20 a 120 minutos o en el intervalo de 20 a 40 minutos. En una realización, el período de tiempo predeterminado es de 30 minutos  $\pm 10\%$  (es decir, 30 minutos, o en el intervalo de 27 a 33 minutos).

15 La distribución del tamaño de partícula de la emulsión (D [4,3]) se analiza durante la recirculación antes y después del período de tiempo predeterminado. Opcionalmente, se pueden tomar una o más determinaciones intermedias si es necesario. Por ejemplo, el período de tiempo predeterminado para la prueba puede ser de 30 minutos, determinándose la distribución del tamaño de partícula/gotita antes de la recirculación y 30 minutos después de que comience la recirculación. Opcionalmente, puede realizarse un análisis intermedio, por ejemplo a los 10 y 20 minutos después de que comience la recirculación.

20 La prueba de estabilidad dinámica se realiza preferiblemente al menos 12 horas después de la producción de la emulsión, y en cualquier otro momento durante la vida útil esperada de la emulsión. Por ejemplo, para un combustible marino, el tiempo de almacenamiento esperado puede estar en el intervalo de 3 a 9 meses. Para aplicaciones de energía, el tiempo de almacenamiento es típicamente de 1 a 3 meses. Por lo tanto, la prueba se realiza en el intervalo de 12 horas y hasta 9 meses después de la producción, por ejemplo, de 12 horas a 3 meses o de 12 horas a 1 mes después de la producción.

25 La recirculación puede tener lugar con una contrapresión. Típicamente, la contrapresión de la recirculación es de al menos 2 barg (calibre bar), por ejemplo en el intervalo de 2 a 10 barg o de 5 a 10 barg, como en el intervalo de 7 a 9 barg, por ejemplo 8 barg  $\pm 10\%$ .

La distribución del tamaño de partícula o gotita se puede medir por medios rutinarios, por ejemplo, mediante técnicas de dispersión de luz. Se pueden realizar en línea, sin necesidad de extracción de muestras. Alternativamente, las muestras pueden retirarse del circuito de recirculación y analizarse fuera de línea.

30 Para que se considere que una emulsión de aceite en agua tiene una estabilidad dinámica aceptable para su uso, por ejemplo, como combustible marino, el cambio en el tamaño de partícula promedio (D [4,3]) después del período de tiempo predeterminado es menos de 0,3  $\mu\text{m}$ . Las condiciones típicas de tal prueba son una temperatura de 50 °C, una tasa de recirculación (sobre una base de masa) de 37  $\text{h}^{-1}$ , una relación de masa total de muestra a volumen de recirculación de 4,2  $\text{kg L}^{-1}$  y una contrapresión de 8 barg. Opcionalmente, cualquiera o todos estos parámetros pueden estar dentro de  $\pm 10\%$  de los establecidos. El tiempo de muestreo es de 30 minutos, opcionalmente con dos muestras intermedias a los 10 y 20 minutos después de que comience la recirculación. Un tamaño de muestra adecuado es 10 kg.

35 Opcionalmente, si el cambio en el tamaño de partícula promedio después del período de tiempo predeterminado es aceptable, la recirculación puede continuar a través de un filtro. Por lo tanto, si una emulsión de aceite en agua tiene suficiente estabilidad dinámica después de la prueba inicial, se puede realizar una prueba más robusta. El filtro es típicamente un filtro 150  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  (100 malla a 35 malla), por ejemplo a 150  $\mu\text{m}$  (100 malla) o 500  $\mu\text{m}$  (35 malla). Las condiciones de prueba con filtro pueden ser iguales o diferentes, y generalmente son las establecidas anteriormente. Preferiblemente, las condiciones de prueba con el filtro son las mismas que las condiciones de prueba sin el filtro.

40 El cambio en el tamaño de partícula promedio (D [4,3]) antes y después del tiempo predeterminado de recirculación en presencia del filtro también es preferiblemente inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ .

45 En otra realización, la emulsión se preacondiciona recirculando la emulsión durante un período de tiempo inicial antes del comienzo de la prueba y en las mismas condiciones, sin pasar a través de un filtro. El tiempo de preacondicionamiento está típicamente en el intervalo de 5 a 60 minutos, y preferiblemente está en el intervalo de 10 a 30 minutos. La emulsión se desvía luego a través de un filtro, y la prueba de estabilidad dinámica se realiza en presencia del filtro.

50 Con referencia a la Figura 14, una realización emplea un sistema que comprende un recipiente de almacenamiento de muestra lo suficientemente grande como para contener 10 kg (aproximadamente 10 litros) de muestra de prueba. El circuito de recirculación de la bomba está construido a partir de tuberías de ID de 25 mm con una longitud total del circuito de aproximadamente 4,7 m (lo que proporciona una capacidad de circuito de recirculación de aproximadamente 2,4 litros). La bomba es una bomba de tornillo triple clasificada para dar una velocidad de flujo de aproximadamente 370 kg/h (es decir, 37 veces el volumen de la emulsión por hora). La unidad de filtro (p. ej., filtro de cesta simplex) está equipada con elementos de filtro intercambiables típicamente de 150 o 500  $\mu\text{m}$  de tamaño.

La emulsión candidata se precalienta a la temperatura requerida (es decir, 50 °C, opcionalmente  $\pm 10\%$ ) y luego se transfiere al recipiente de almacenamiento de la plataforma de bombeo.

El recipiente de almacenamiento se abre luego al circuito de bombeo, que inunda la succión de la bomba.

La bomba arranca y la recirculación de regreso al recipiente de almacenamiento se establece al caudal requerido.

5 Luego, la emulsión se bombea alrededor del sistema, inicialmente desviando la unidad de filtro, a un caudal controlado, mientras que la temperatura de prueba se mantiene mediante el uso del intercambiador de calor en línea de agua caliente (un intercambiador de calor tipo placa). La contrapresión en el sistema se ajusta a 8 bar.

Se toman muestras a intervalos de 10, 20 y 30 minutos para su análisis (para determinar las características del tamaño de gotita y la viscosidad), con el fin de medir el impacto del bombeo en el combustible de emulsión de aceite en agua calentada.

Después de tomar la muestra de 30 minutos, el flujo de la emulsión de prueba se desvía a través de la unidad de filtro. Se toman muestras periódicas para análisis (generalmente distribución del tamaño de gotita y viscosidad) a intervalos de 10, 20 y 30 minutos para medir el impacto adicional de la filtración en el combustible de emulsión de aceite en agua.

15 Debido a que el mismo volumen de combustible de emulsión de aceite en agua se recircula a través del sistema muchas veces durante la prueba, se considera una prueba sólida de la estabilidad dinámica de la emulsión y su capacidad para resistir las condiciones de manejo que el combustible podría experimentar durante el uso operacional. Se puede probar una variedad de diseños de bombas con este sistema para que coincida con lo previsto en el uso del combustible de emulsión de aceite en agua, según corresponda. En las Figuras 15a y 15b se muestran ejemplos de los resultados de las pruebas de la bomba de estabilidad dinámica. Estos datos muestran las características de estabilidad dinámica de dos formulaciones como se detalla en la Tabla 9. La estabilidad dinámica se considera aceptable si la emulsión conserva una distribución discreta del tamaño de gotita (es decir, el% en peso de partícula por encima de 125  $\mu\text{m}$  permanece inferior al 3%, y el intervalo relativo de la distribución es inferior a 5,0. En comparación entre estas dos formulaciones específicas, se puede ver que la formulación designada 'B' tiene un nivel de tensioactivo secundario que es demasiado bajo. Cuando esto aumenta (como en la Formulación 'A'), se observa una estabilidad dinámica aceptable.

La tasa de cambio del tamaño promedio de gotita (D [4,3]) se puede calcular durante el período de la prueba, y la estabilidad dinámica se considera aceptable si la tasa de cambio es inferior a 0,30  $\mu\text{m}/\text{min}$ . En la Figura 16 se dan ejemplos de la tasa de cambio del tamaño promedio de gotita de combustible de emulsión durante la prueba de la plataforma de bomba de estabilidad dinámica.

30 El uso de un combustible de emulsión de aceite en agua, por ejemplo, uno preparado y optimizado de acuerdo con el proceso anterior, en operaciones a gran escala demuestra que se pueden usar equipos convencionales para el almacenamiento, bombeo, calefacción y transporte de fuelóleos pesados, ya sea sin adaptación o con solo pequeñas adaptaciones que incluyen;

35 - utilizando medios de calentamiento tales como agua caliente (menos de 80 °C) para mantener el combustible de emulsión de aceite en agua a una temperatura mínima por encima del punto de congelación (por ejemplo, 15 °C) en almacenamiento estático;

- donde sea posible, modificar las bombas para usar el control de velocidad eléctrica en lugar del control de derrame de presión, para minimizar la exposición del combustible de la emulsión a cambios rápidos de presión (por ejemplo, diferencias de presión superiores a 20 barg);

40 - modificar los sistemas de precalentamiento de combustible para usar vapor saturado a baja presión (por ejemplo, vapor a una presión de menos de 6 barg, como menos de 3 barg), y/o limitando las superficies de calentamiento a una temperatura máxima (menos de 125 °C) durante el flujo.

Tabla 9: Comparación de dos formulaciones

Parámetro	Detalle	Formulación A	Formulación B
Tensioactivo primario	etoxilato de oleildiamina, (Armofuel™ 134)	0,09% en peso	0,12% en peso
Tensioactivo secundario	ligninamina (5 a 10% en solución mezclada-Armofuel™ 143)	0,5% en peso	0,3% en peso
Agente de estabilización polimérica y mejora del flujo	etilhidroxietilcelulosa, (Bermocoll EM 7000 FQ)	0,05% en peso	0,75% en peso

Ácido	Ácido fórmico	pH 4,5	pH 4,5
Fase de residuos	Residuos de Craqueo térmico a base de Urales	Temp=130°C, 66,9% en peso	Temp=130°C, 67,2% en peso
Fase acuosa	Agua potable.	Temp=50°C	Temp=50°C
Operación de molino	DEMINOTECH SEP-0.3R Emulsión Planta de investigación	9.000 rpm	9.000 rpm
Tamaño de gotita	Media (D [4,3]), µm	5,10	5,17
Viscosidad	20 s <sup>-1</sup> a 50°C	112 mPas	164 mPas

En la Figura 17 se muestra un ejemplo del rendimiento de un combustible en emulsión durante la manipulación. En este ejemplo, se proporcionan detalles del análisis del tamaño de gotita para un lote de combustible de emulsión de aceite en agua en el punto de fabricación a gran escala, después del transporte a larga distancia por camión, después del período de almacenamiento en el lugar de uso y durante operación con sistema de alimentación de combustible final. Los datos muestran que el combustible en emulsión tiene un alto grado de estabilidad, con muy pocos cambios en la distribución del tamaño de gotita.

#### Prueba de inyector de motor a escala piloto

Para esta prueba, se puede usar una plataforma de prueba de bomba a escala piloto, como se muestra en la Figura 18. Este sistema consta de dos partes principales, la plataforma de inyección en sí misma y un pequeño sistema de manejo y alimentación de combustible diseñado para suministrar la muestra de combustible de emulsión de prueba a una presión y temperatura predeterminadas (por ejemplo, 5-6 bar (g) a 50 °C ) para el funcionamiento del sistema inyector. Este sistema de manejo de combustible es similar en diseño al equipo de prueba de bomba a escala piloto como se describió anteriormente.

La plataforma de inyección principal es una unidad autónoma y consta de una bomba de alta presión que es accionada por un árbol de levas conectado a un motor eléctrico; La bomba de alta presión suministra combustible a la boquilla de inyección a velocidades de alimentación variables y frecuencia controlada por un ajuste de carrera y un accionamiento eléctrico de frecuencia variable. La unidad también incluye una bomba de aceite de lubricación eléctrica que mantiene las presiones establecidas dentro del sistema.

La emulsión candidata a analizar se precalienta a la temperatura requerida (normalmente 50 °C) y luego se transfiere al recipiente de almacenamiento de la plataforma de bombeo. La emulsión se bombea alrededor del sistema a una velocidad de flujo controlada (300 a 350 kg/h) mientras se mantiene la temperatura de prueba. Luego, la emulsión se alimenta al sistema de inyector del motor a gran escala (que incluye la bomba de alimentación del inyector de alta presión), y el caudal a través del inyector se ajusta según sea necesario (reflejando el intervalo operativo completo del inyector cuando se opera en un motor). Se toman muestras periódicas para análisis (es decir, características de distribución del tamaño de gotita y viscosidad) para medir el impacto del sistema de inyección del motor. La contrapresión en el inyector (típicamente en el intervalo de 300-1.500 bar) también se mide para evaluar las características hidráulicas de la formulación de combustible de emulsión que se está probando.

En las Figuras 19a y 19b, se muestran ejemplos de los resultados de la prueba del inyector de estabilidad dinámica (para las mismas formulaciones detalladas en la Tabla 8). En las pruebas que se muestran, los valores de % de índice se refieren a la configuración de volumen en el inyector de combustible, es decir, el volumen de combustible inyectado por carrera del inyector. Cuanto mayor sea el índice, mayor será el volumen de combustible inyectado y, por lo tanto, mayores serán las fuerzas de cizallamiento y la contrapresión.

La estabilidad dinámica se considera aceptable si la emulsión conserva una distribución discreta del tamaño de gotita. Como ejemplo, en este caso específico para el equipo de prueba de inyectores, una estabilidad de emulsión aceptable tendría menos del 3% en peso de gotitas por encima de 125 µm, y la distribución tendría un intervalo relativo de menos de 5,0.

En el proceso de formulación y fabricación, se presta especial atención a maximizar los beneficios de las características de tamaño de gotita dispersas del contenido de hidrocarburos para optimizar el rendimiento pre-atomizado del combustible durante su uso final. Como se puede ver en los ejemplos dados en las Figuras 15a, 17 y 19a, las emulsiones como se describen en este documento tienen suficiente estabilidad inherente para poder retener estas características optimizadas a lo largo de la cadena de suministro logística hasta el punto de combustión.

Las composiciones asociadas con los resultados mostrados en las figuras se exponen en la Tabla 10 (concentraciones en % en peso).

Tabla 10: Formulaciones asociadas con las figuras

Figura N°	Residuo		Tensioactivo primario	
	Tipo	Concentración	Tipo	Concentración
5a y b	VBR Norte europeo	69	A: alquilamina cuaternaria	0,3
	VBR Norte europeo	69	B: tripropilentetramina grasa de sebo	0,3
	VBR Norte europeo	69	C: alquilpropilendiamina	0,3
	VBR Norte europeo	69	D: etoxilato de oleildiamina	0,3
6	VBR Norte europeo	70	etoxilato de oleildiamina	0,09
7a y b	VR Escandinavo	70	etoxilato de oleildiamina	0,09
8	VFVBR Montes Urales	70	etoxilato de oleildiamina	0,3
9	VBR Norte europeo	70	etoxilato de oleildiamina	0,09
10a y b	VBR Urales	70,5	etoxilato de oleildiamina	0,3
11	VBR Urales	70,5	etoxilato de oleildiamina	0,3
12	VBR Urales	65-70	etoxilato de oleildiamina	0,12
13	VFVBR Urales	67	A: alquilpropilendiamina	0,3
	VFVBR Urales	67	B: etoxilato de oleildiamina	0,3
15a y b	VBR Urales	65	A: etoxilato de oleildiamina	0,09
	VBR Urales	65	B: etoxilato de oleildiamina	0,12
16	VBR Urales	65	A: etoxilato de oleildiamina	0,09
	VBR Urales	65	B: etoxilato de oleildiamina	0,12
17	VBR Urales	70	A: etoxilato de oleildiamina	0,09
19a	VBR Urales	70	etoxilato de oleildiamina	0,12
19b	VBR Urales	70	etoxilato de oleildiamina	0,12
5a y b	ninguno	0	ninguno	0
	ninguno	0	ninguno	0
	ninguno	0	ninguno	0
	ninguno	0	ninguno	0

ES 2 775 298 T3

Figura N°	Residuo		Tensioactivo primario	
	Tipo	Concentración	Tipo	Concentración
6	ligninamina	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0,03
7a y b	ligninamina	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0-0,5
8	ninguno	0	etilhidroxietilcelulosa	0,03
9	ligninamina	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0,02
10a y b	ninguno	0	ninguno	0
11	ninguno	0	ninguno	0
12	ligninamina	0,6	etilhidroxietilcelulosa	0,05
13	ninguno	0	etilhidroxietilcelulosa	0,05
	ninguno	0	etilhidroxietilcelulosa	0,05
15a y b	ligninamina A	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0,05
	Ligninamina B	0,3	etilhidroxietilcelulosa	0,075
16	ligninamina A	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0,05
	ligninamina B	0,3	etilhidroxietilcelulosa	0,075
17	ligninamina	0,5	etilhidroxietilcelulosa	0,03
19a	ligninamina	0,6	etilhidroxietilcelulosa	0,075
19b	ligninamina	0,3	etilhidroxietilcelulosa	0,05

Figura N°	Ácido	
	Tipo	pH (de la fase acuosa)
5a y b	fórmico	4,5
	fórmico	4,5
	fórmico	4,5
	fórmico	4,5
6	fórmico	3,0-4,5
7a y b	fórmico	4,5
8	fórmico	4
9	fórmico	4,5
10a y b	fórmico	4,5
11	fórmico	4,5
12	fórmico	4,5
13	fórmico	4
	fórmico	4
15a y b	fórmico	4,5
	fórmico	4,5
16	fórmico	4,5
	fórmico	4,5
17	fórmico	4,5
19a	fórmico	4,5
19b	fórmico	4,5

## REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de aceite en agua para uso como combustible que comprende una fase de aceite y una fase acuosa; al menos un tensioactivo primario seleccionado de uno o más del grupo que consiste en alquilaminas grasas, alquilaminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas etoxiladas, alquil monoaminas grasas metiladas, alquilaminas grasas metiladas y alquilaminas grasas cuaternarias; mayor que 0,3 y hasta 2,0% en peso de tensioactivo secundario cuyo tensioactivo secundario se selecciona de una o más aminas de lignina; y un ácido; en donde la fase de aceite se dispersa en la fase acuosa, y en donde la emulsión de aceite en agua tiene las siguientes características:
- un tamaño promedio de gotita ( $D[4,3]$ ) en el intervalo de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño promedio de la gotita se expresa como la media del momento del volumen y se mide utilizando técnicas de dispersión de luz;
- menos del 3% en peso de las gotitas tienen un tamaño de partícula mayor de 125  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño de las gotitas se mide usando técnicas de dispersión de luz; y
- una viscosidad de mayor que 100 y hasta 700 mPas a  $50^\circ\text{C}\pm 10\%$  y  $20\text{s}^{-1}\pm 10\%$ , en donde la viscosidad se mide como se describe en la memoria descriptiva.
2. La emulsión de aceite en agua según la reivindicación 1, que comprende de 0,05 a 0,6% en peso de tensioactivo primario.
3. La emulsión de aceite en agua según cualquier reivindicación precedente, que comprende en el intervalo de mayor que 0,3 y hasta 0,7% en peso de tensioactivo secundario.
4. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite de la fase oleosa es un aceite que contiene hidrocarburos que tiene una viscosidad de hasta 300.000  $\text{mm}^2/\text{s}$  (300.000 cSt) a 100  $^\circ\text{C}$ .
5. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite de la fase oleosa es un aceite que contiene hidrocarburos que tiene una viscosidad de al menos 200  $\text{mm}^2/\text{s}$  (200 cSt) a 100 $^\circ\text{C}$ .
6. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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 betún natural;
  - destilación atmosférica de refinería;
  - destilación al vacío de refinería;
  - craqueo térmico de la refinería, craqueo térmico o craqueo a vapor;
  - craqueo catalítico de refinería;
  - hidroprocesamiento e hidrocrqueo de refinería; y
  - procesos de desasfaltado.
7. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el hidrocarburo es un residuo de hidrocarburo seleccionado de aquellos que tienen los números de registro del Chemical Abstract 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.
8. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente uno o más estabilizadores poliméricos, 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 etil celulosa.
9. La emulsión de aceite en agua según la reivindicación 8, que comprende hasta 0,25% en peso de estabilizador polimérico; o que comprende 0,03 a 0,08% en peso de estabilizador polimérico.
10. La emulsión de aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende uno o más ácidos orgánicos.
11. La emulsión de aceite en agua según la reivindicación 10, en la que al menos un ácido orgánico se selecciona de ácido metanosulfónico y ácido fórmico.
12. Una composición de combustible marino que comprende o que consiste en la emulsión de aceite en agua de cualquier reivindicación precedente.

13. Un proceso para preparar una emulsión de aceite en agua como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende preparar una fase acuosa que comprende un tensioactivo primario, calentar una fase oleosa que contiene hidrocarburos, mezclar el aceite que contiene hidrocarburos y la solución acuosa. fase en condiciones suficientes para formar una emulsión de aceite en agua.

5

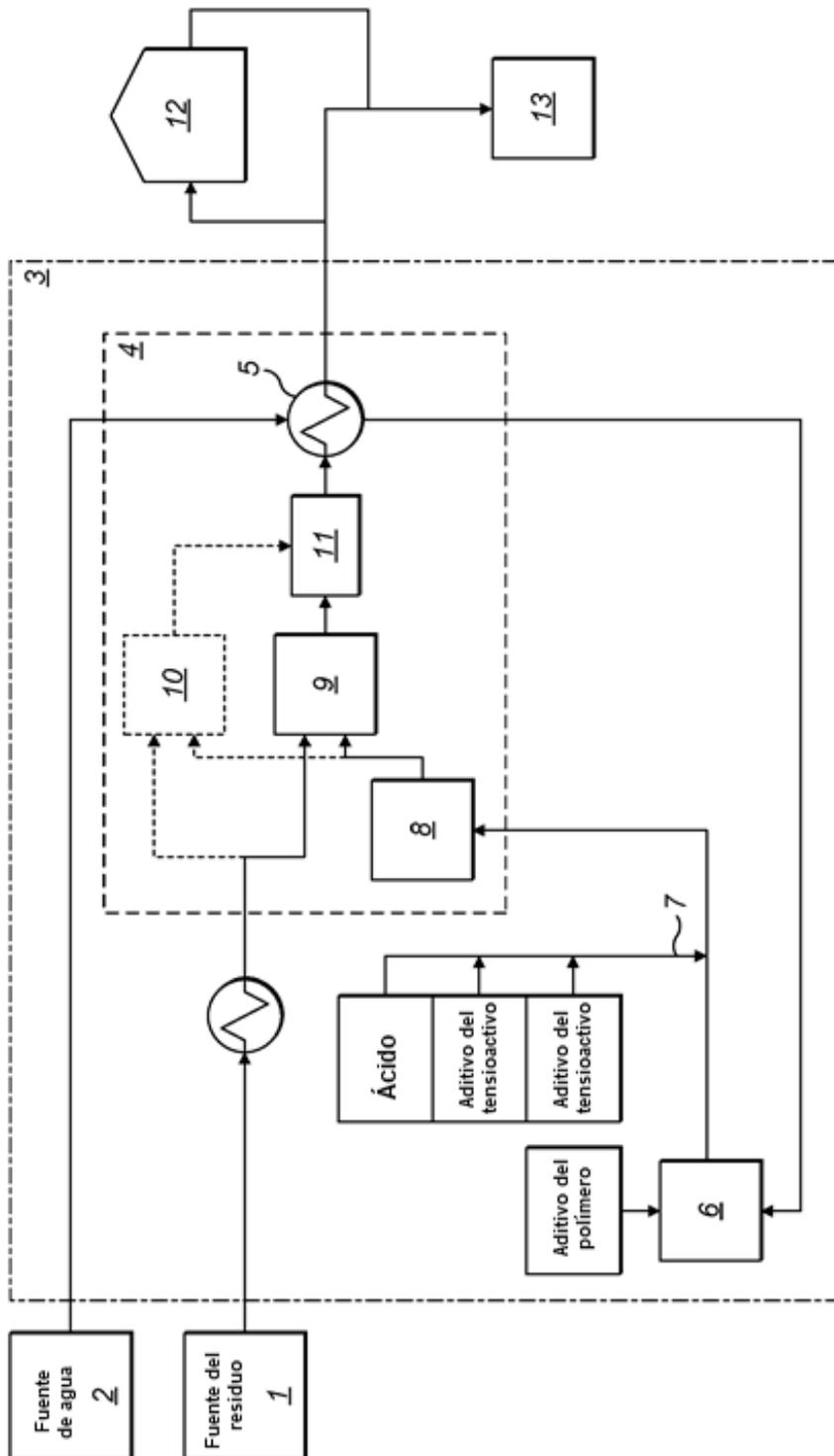
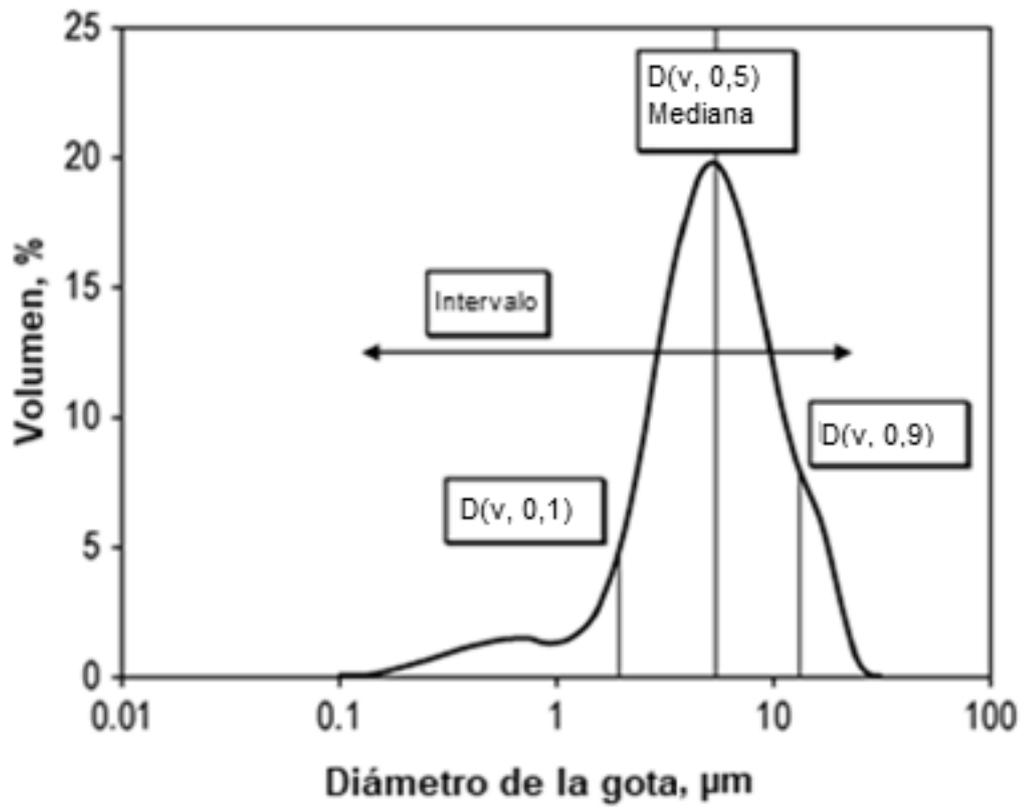


FIG. 1



**FIG. 2**

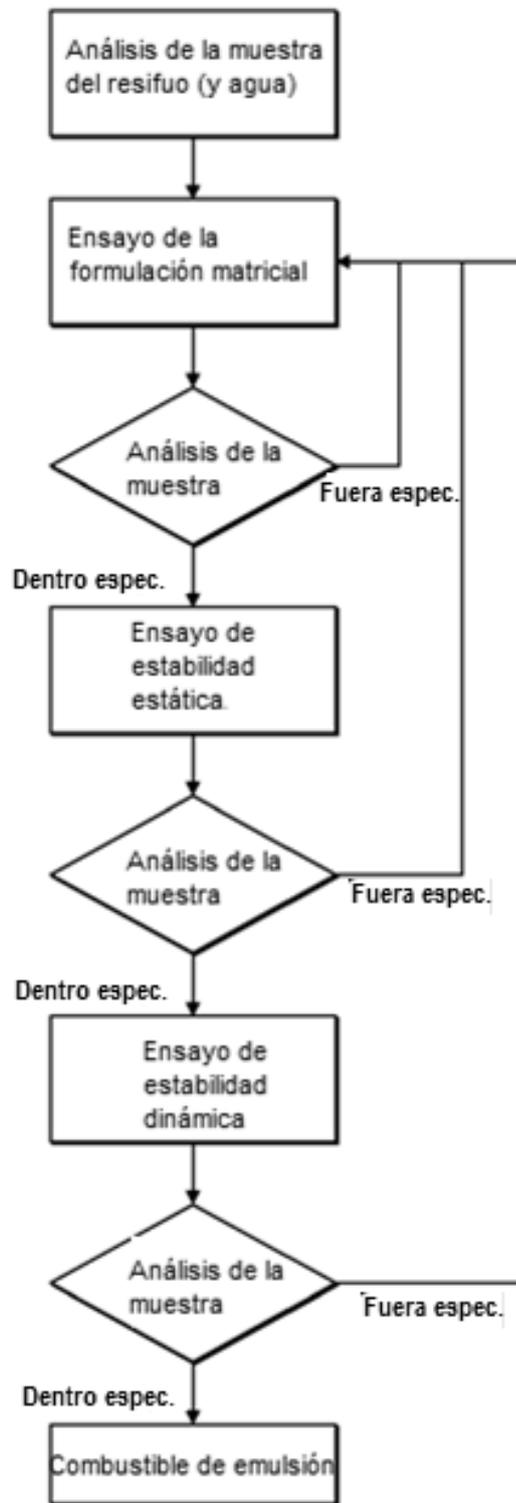


FIG. 3

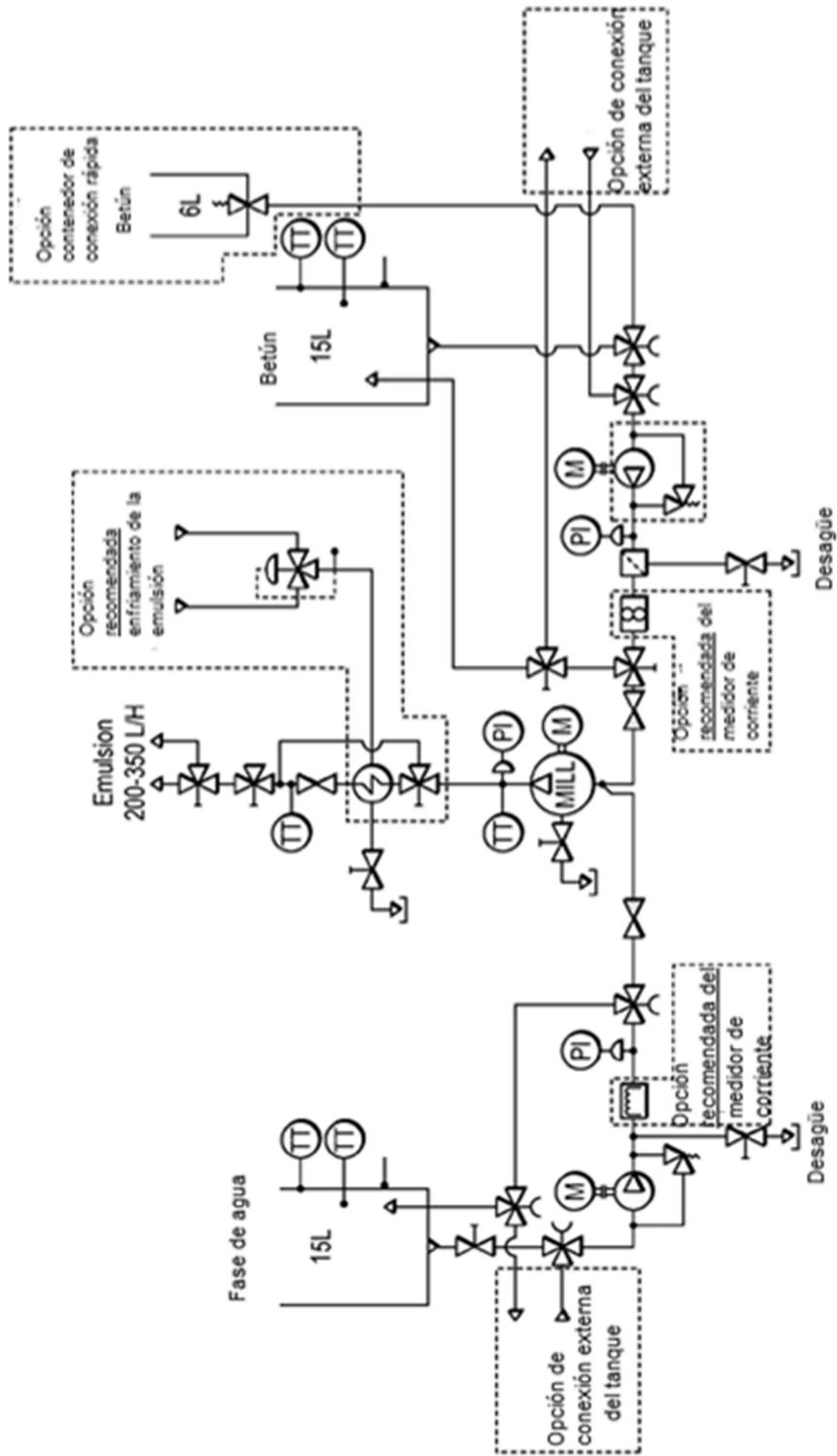


FIG. 4

Distribución del tamaño de la gota del combustible de emulsión

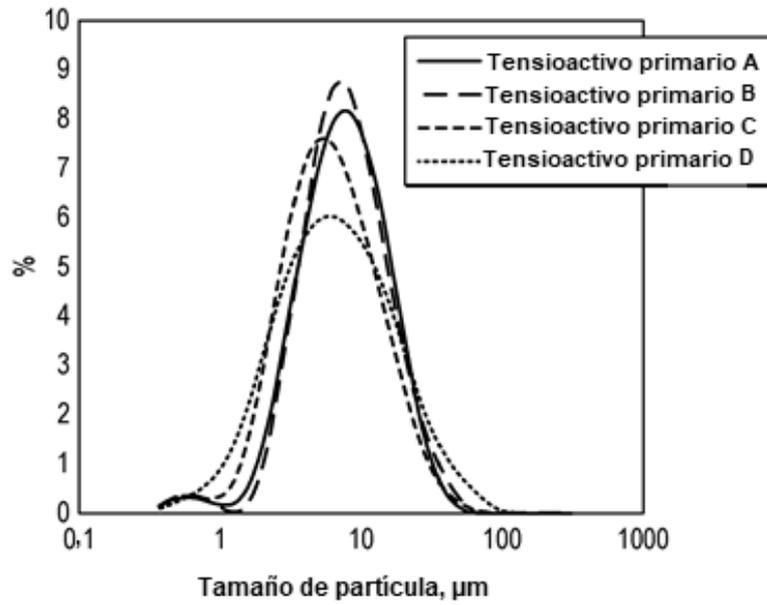


FIG. 5a

Viscosidad del combustible de emulsión (50 °C)

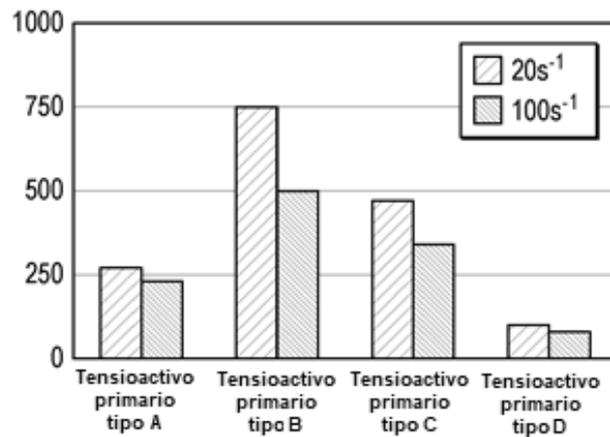
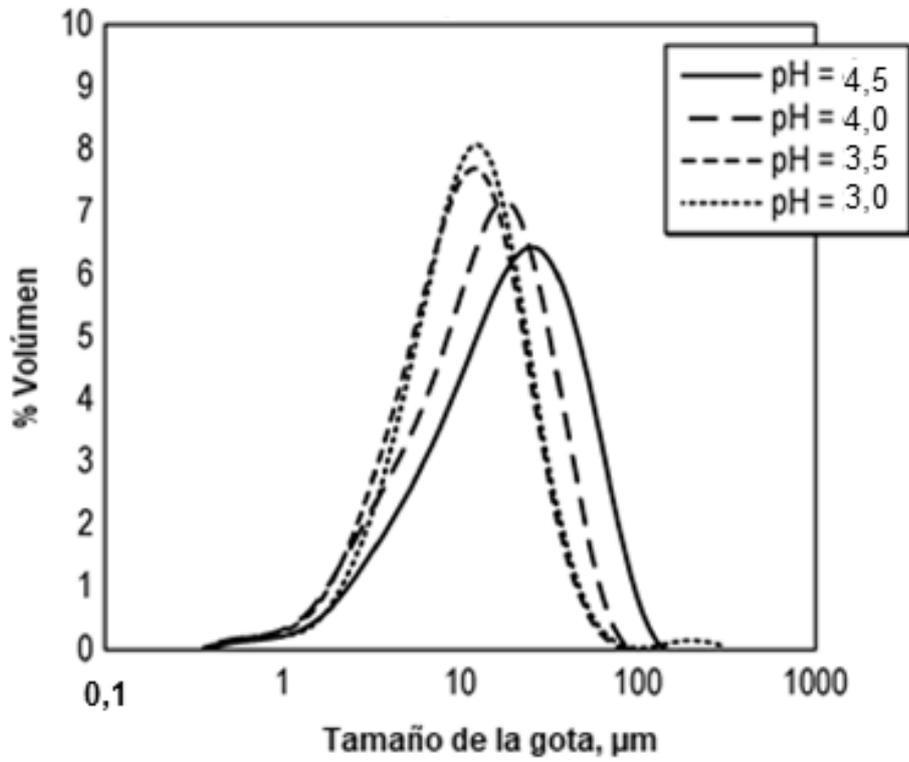
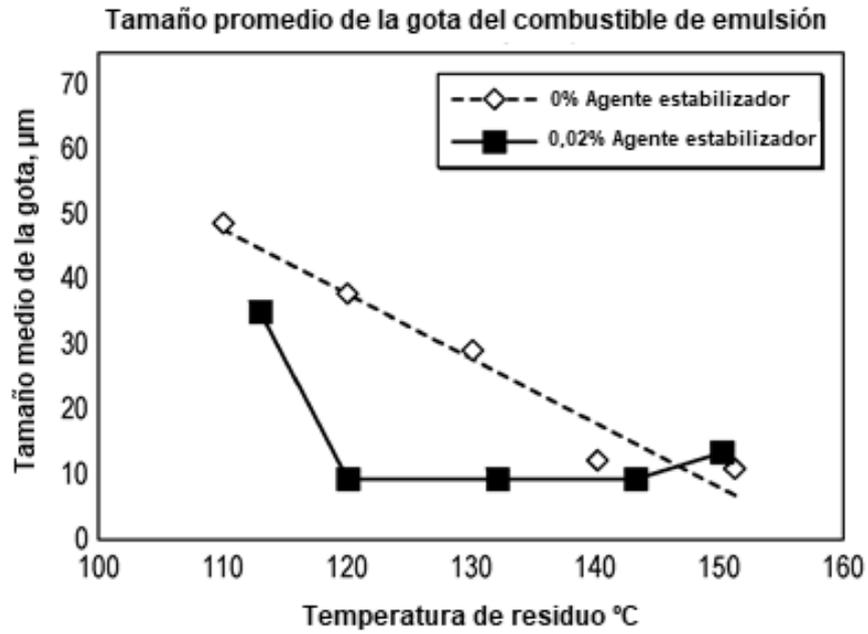


FIG. 5b

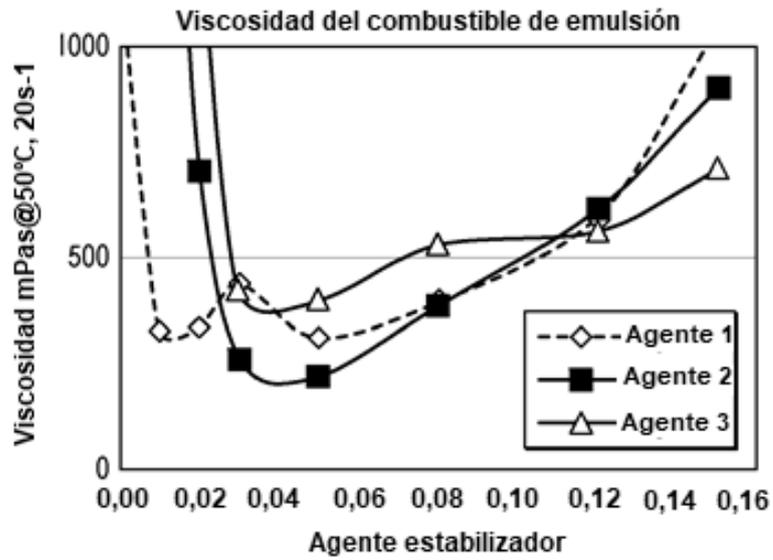
Distribución del tamaño de la gota del combustible de emulsión



**FIG. 6**



*FIG. 7a*



*FIG. 7b*

Distribución del tamaño de gota del combustible de emulsión

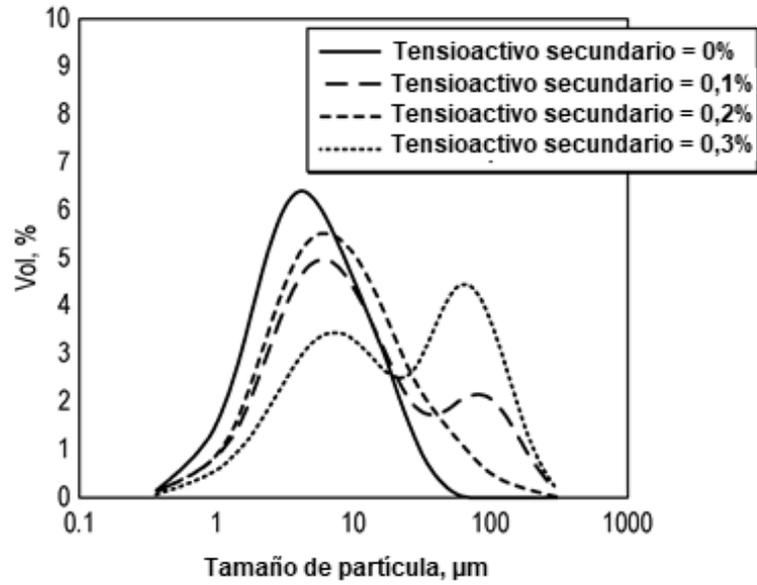


FIG. 8

Tamaño de la gota del combustible de emulsión

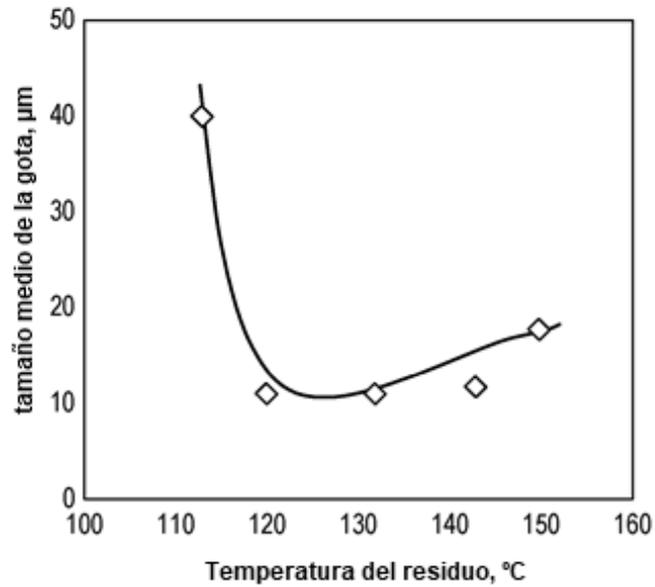


FIG. 9

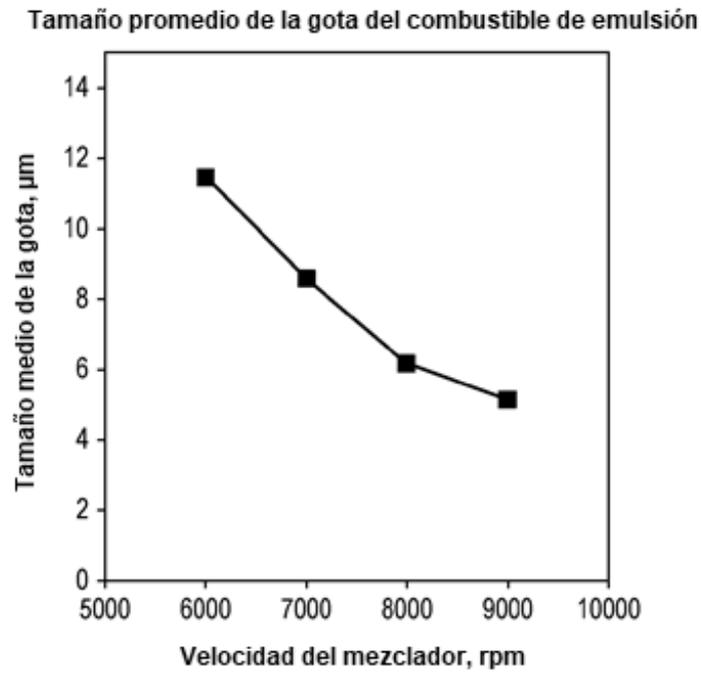


FIG. 10a

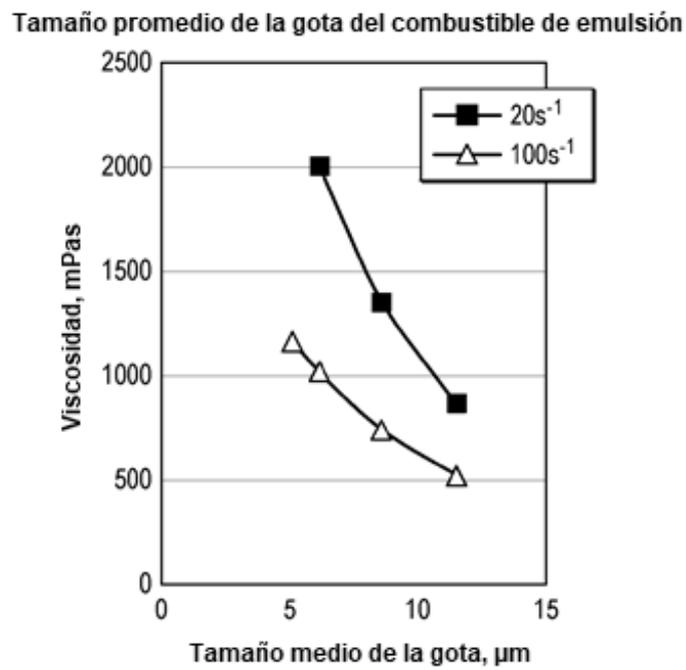


FIG. 10b

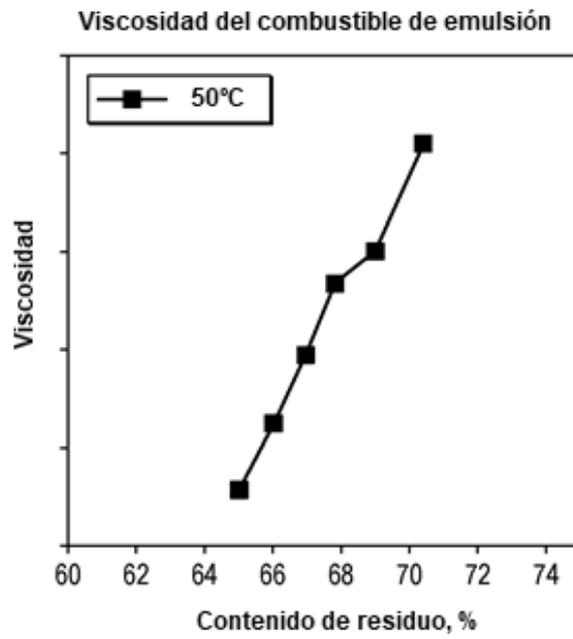


FIG. 11

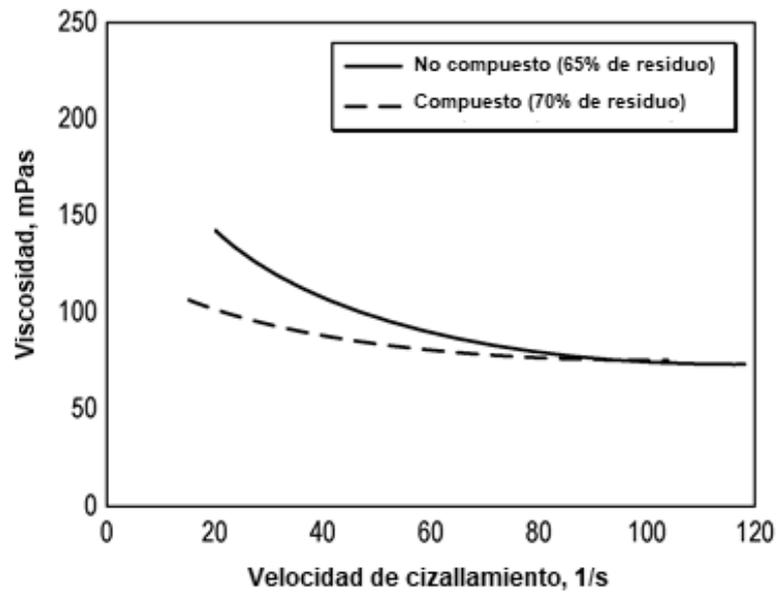


FIG. 12

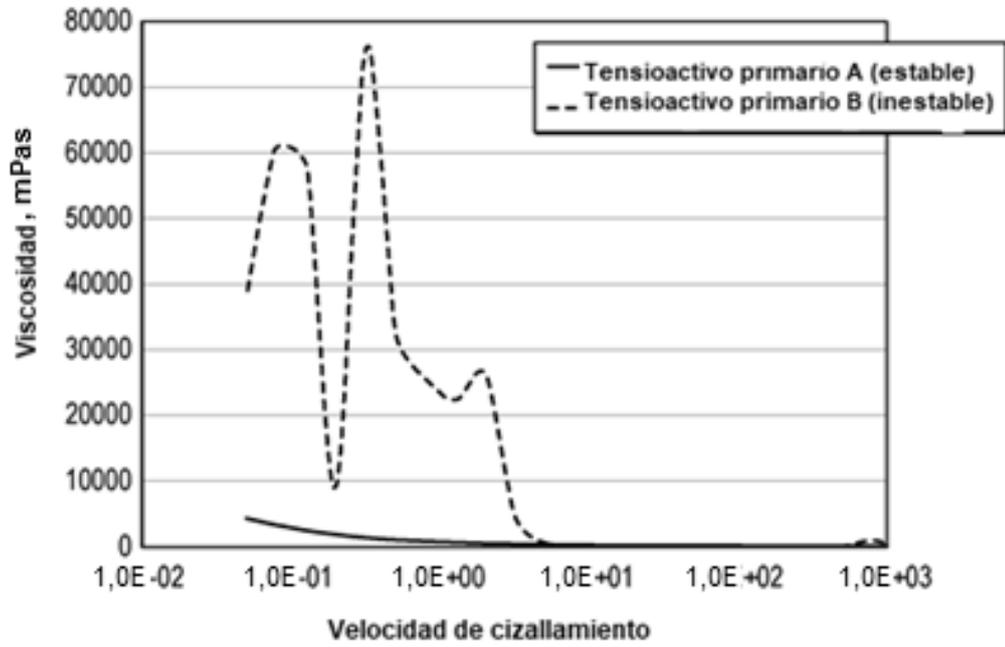


FIG. 13

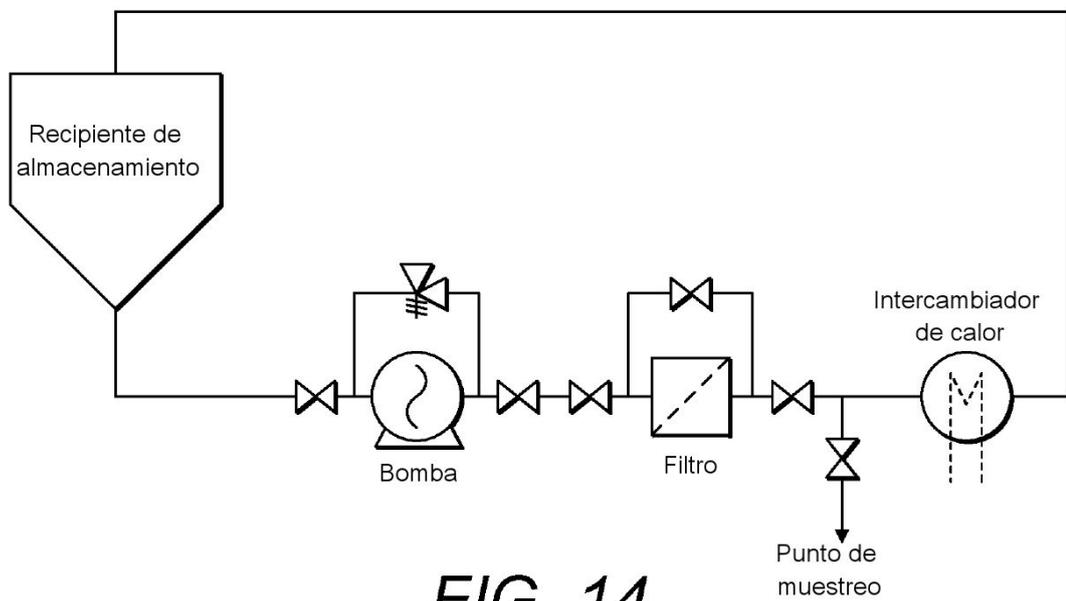


FIG. 14

Ejemplo de combustible de emulsión (formulación A)  
con estabilidad dinámica aceptable

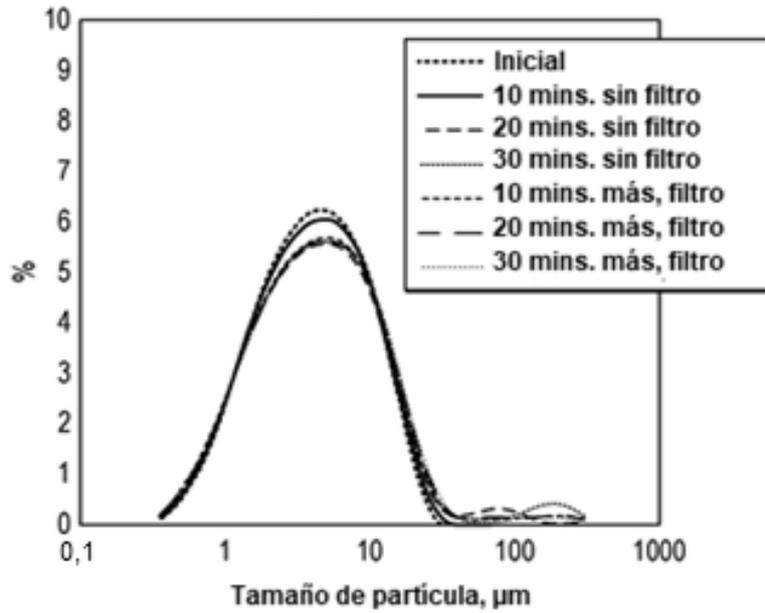


FIG. 15a

Ejemplo de combustible de emulsión (formulación B)  
con estabilidad dinámica inaceptable

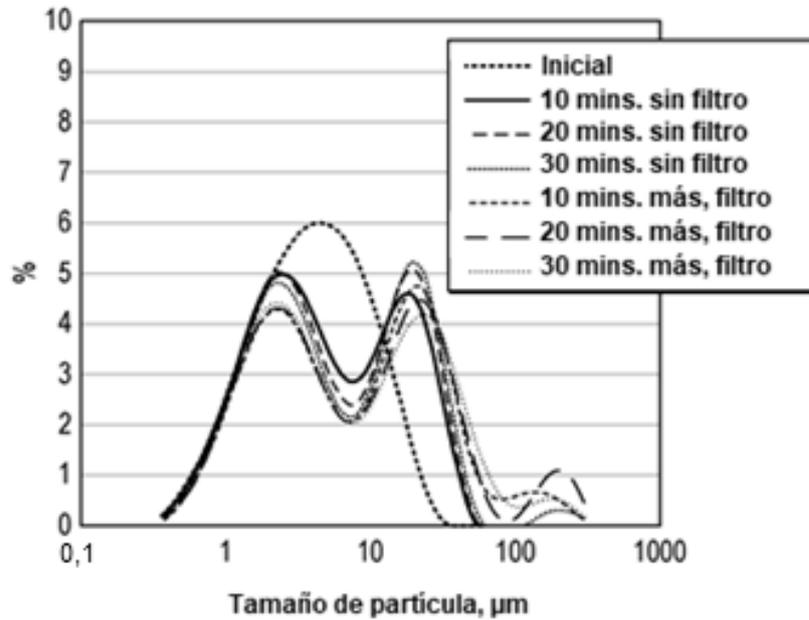


FIG. 15b

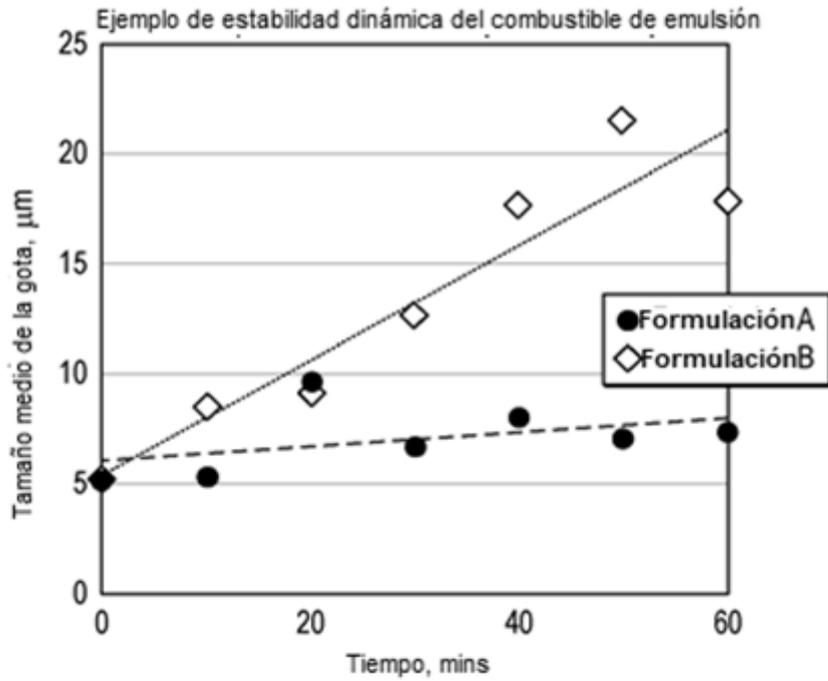


FIG. 16

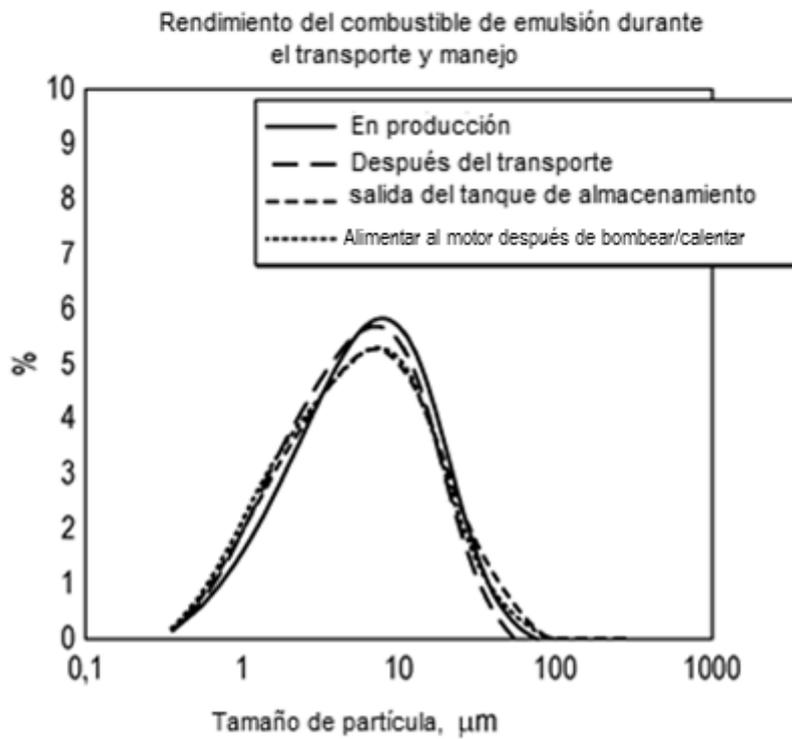


FIG. 17

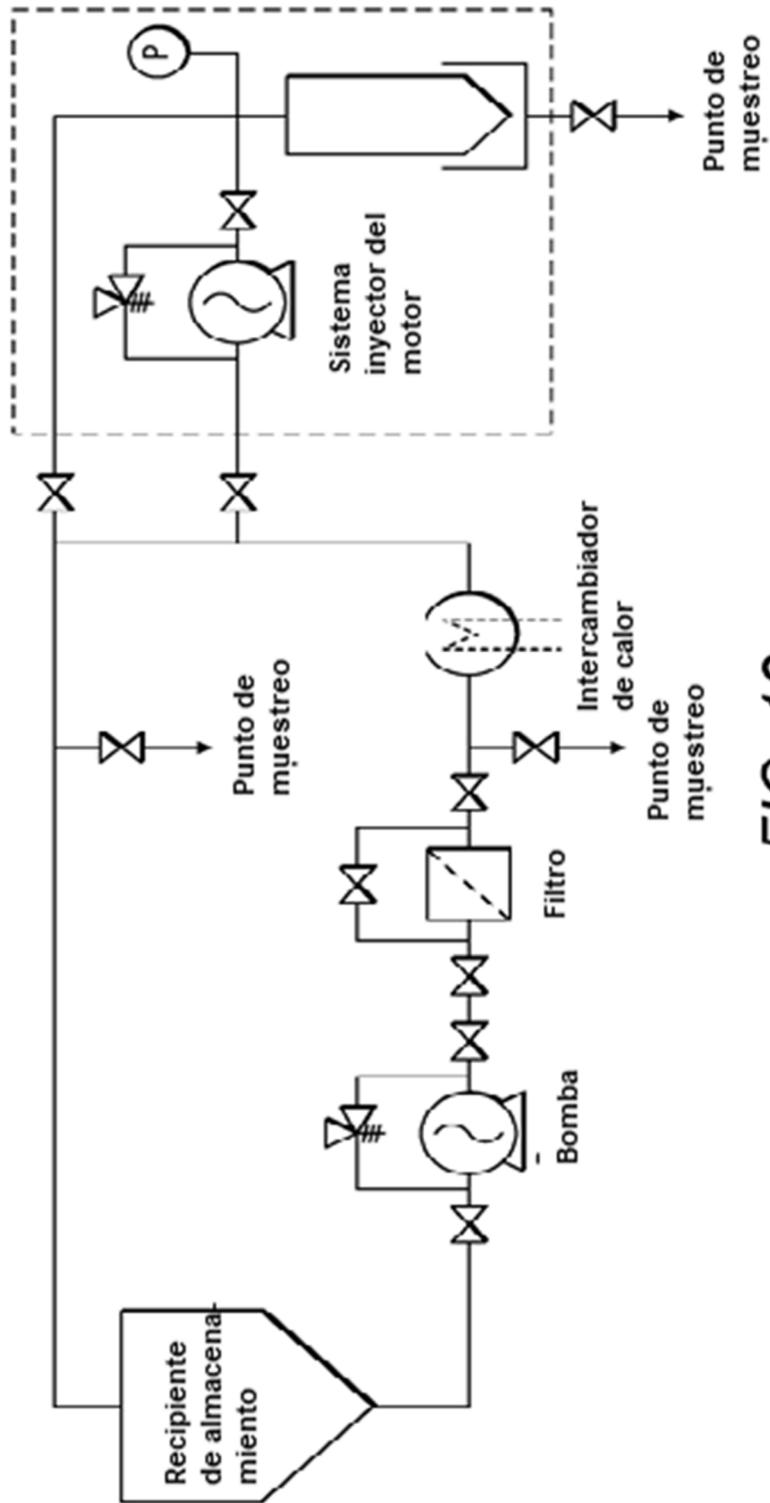
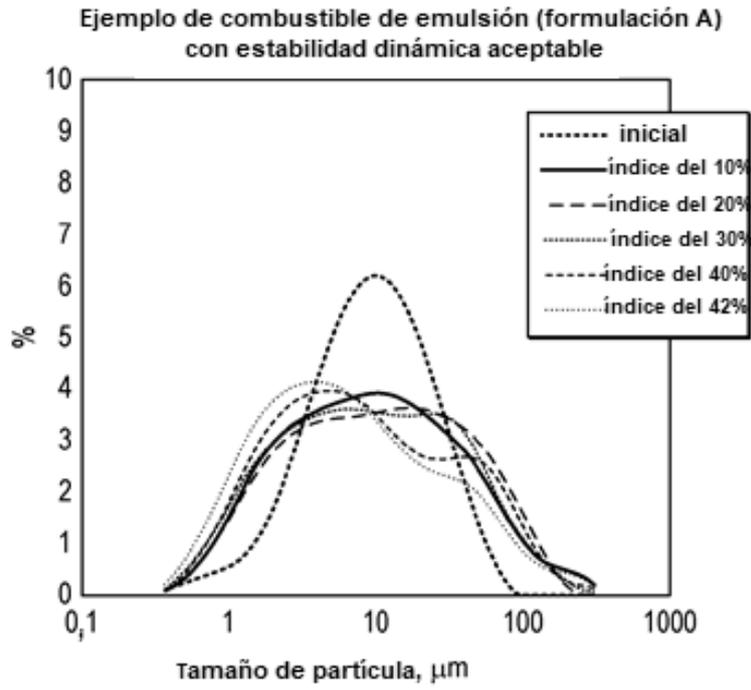
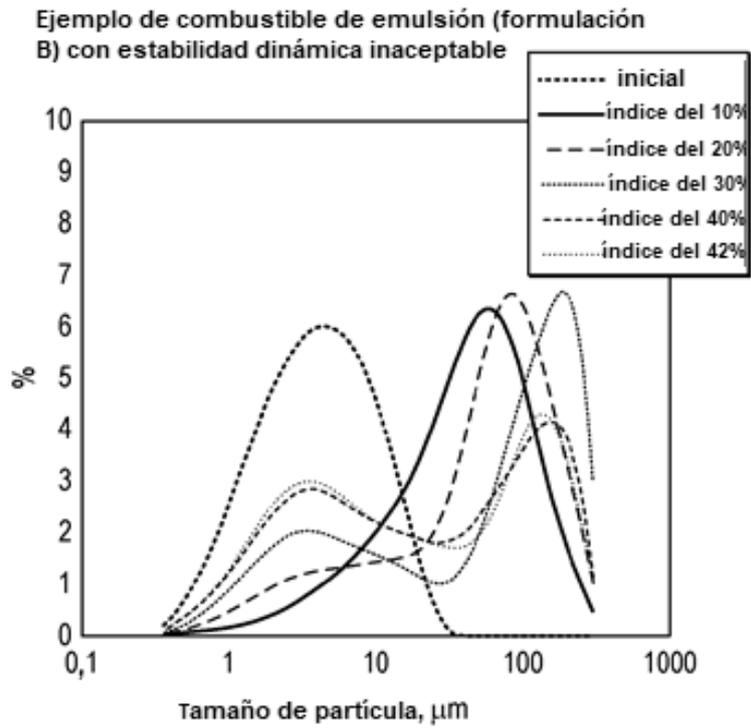


FIG. 18



**FIG. 19a**



**FIG. 19b**