

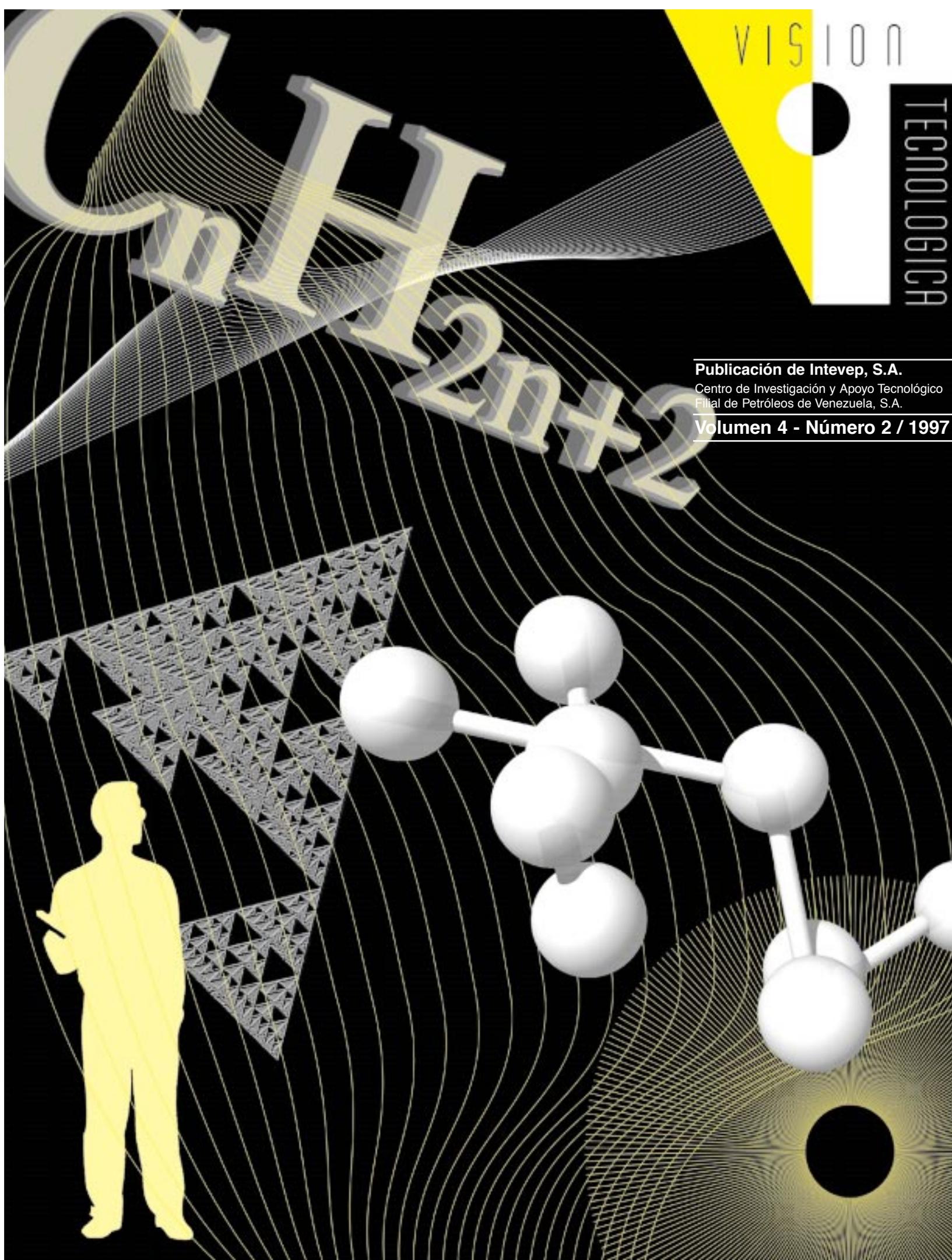
VISION

TECNOLOGICA

**Publicación de Intevep, S.A.**

Centro de Investigación y Apoyo Tecnológico  
Filial de Petróleos de Venezuela, S.A.

**Volumen 4 - Número 2 / 1997**



**INTEVEP, S. A.**  
Centro de investigación y apoyo tecnológico  
Filial de Petróleos de Venezuela, S. A.



**Comité editorial técnico:**

**Editor técnico:**  
Alfredo Morales

**Miembros:**  
Marian Mariño  
José A. Salazar  
Manuel González  
José Carrazza  
Adriano Parisi  
Aaron Ranson  
Hercilio Rivas  
Orlando Chacín

**Junta directiva de Intevep, S. A.:**

**Presidente**  
Francisco Pradas

**Directores**  
José Luis Calderón  
Otto Rodríguez  
Emilio Platt

**Centro de información técnica:**

**Gerente**  
Manuel A. Agüero  
**Apoyo editorial**  
Maritza Benitez A.

*Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de INTEVEP, S. A. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela. Microformas disponibles a través de University Microfilms International, 300 N Zeeb Road, Ann Arbor, Mi 48106, EE.UU.*

**Edición electrónica y Diagramación:** Carlos Ríos, INTEVEP, S.A.  
**Fotografía** (fotos de autores), e **impresión:**  
Artes Gráficas, INTEVEP, S. A.

**Visión Tecnológica Depósito legal pp 93-0119**

*Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor técnico.*

© INTEVEP, S. A. 1997  
ISSN 1315-0855



**D**urante 1996, Intevep, al igual que el resto de la Corporación, ha iniciado cambios estructurales y estratégicos orientados a fortalecer nuestra gestión como centro tecnológico de creación de valor para nuestros accionistas. El proceso de transformación nos ha conducido a revisar nuestra misión y visión empresarial y las pautas que debemos seguir para poder alcanzar las metas planificadas. En ese orden de ideas, nuestra revista se adapta para apoyar el cambio, manteniendo artículos técnicos, estados del arte, comunicaciones cortas de alta calidad técnica y, por otro lado, seguiremos publicando noticias que impactan a nuestra industria y una nueva sección titulada Tecnologías, en la que incluiremos nuestras tecnologías de punta con el fin de apoyar a cada uno de nuestros negocios.

En este número contamos con cinco (5) artículos técnicos, dos (2) estados del arte y seis (6) estudios situacionales para la sección de Noticias. Para el negocio de servicios de perforación, en la nueva sección Tecnologías, publicamos el primer artículo sobre la ORIMATITA®, alternativa nacional como densificante de fluidos de perforación. Se resumen los aspectos técnicos del producto desarrollado por la Corporación y las pruebas de campo realizadas por Corpoven. Lagoaven y Maraven. Este producto ha probado ser una excelente alternativa comercial. En el negocio de ORIMULSION®, publicamos el tercer artículo de la serie sobre la estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. En esta ocasión se evalúa la coalescencia. Se discuten sus principios básicos y se establecen las condiciones de estabilidad. Un estado del arte sobre los métodos de recuperación mejorada de petróleo brindan al lector la oportunidad de conocer como los altos costos asociados a la exploración y explotación de campos han llevado a las compañías petroleras a realizar grandes esfuerzos para incrementar las reservas recuperables existentes.

En apoyo al negocio de petroquímica el lector encontrará una descripción del efecto de contaminantes sobre el catalizador de los convertidores de acetileno, durante el período de arranque de la

---

La revista *Visión Tecnológica* está cubierta por API Abstracts/Literature, Petroleum Abstracts, Chemical Abstracts, Science Citation Index, Revenicyt.

planta de olefinas II de El Tablazo, Venezuela. Se demuestra que el hierro constituye un veneno permanente para el sistema catalítico. También, apoyando a dicho negocio, se presenta en el artículo Emisiones de BTEX en la deshidratación de gas con glicol, el cual plantea la problemática de la absorción y la estrategia que se debe seguir para determinar estas emisiones en los sistemas estudiados. En el negocio de combustibles se publica el artículo Tribología: apoyo a la tecnología. Se discute un modelo para la dinámica del sistema ideal y su impacto sobre la industria petrolera. Brindamos además, un excelente artículo sobre el estado del arte de la catálisis homogénea en agua y su perspectiva industrial.

La sección de Noticias permite a nuestros autores publicar/publicitar eventos y progresos tecnológicos nacionales e internacionales, patentes y mejoras operacionales, así como todo tipo de actividades que tengan un impacto relevante sobre cada uno de los negocios de la Corporación. En esta oportunidad publicamos seis análisis situacionales de mucha actualidad que tienen relación con nuestra empresa y la Corporación. Estos análisis les permitirán visualizar tendencias y definir lineamientos sobre el posicionamiento de nuestra empresa como ente de valor.

Alfredo Morales  
Editor técnico

---

## Tecnología

99



**ORIMATITA® : The Venezuelan weighting agent for drilling muds**

ORIMATITA® : La alternativa venezolana como densificante de fluidos de perforación

*Zulay Rodríguez N., Freddy Quiroga and Francisco M. García*

## Artículos

105



**ESTABILIDAD DE EMULSIONES DE BITUMEN EN AGUA. PARTE III. COALESCENCIA**

Stability of bitumen in water emulsions. Part III. Coalescence  
*Antonio Cárdenas, Sylvia Rossi, Dolores Pazos y Hercilio Rivas*

119



**EFFECTO DE CONTAMINANTES SOBRE CONVERTIDORES DE ACETILENO**

Effect of contaminants on acetylene converters

*Humberto Fossi, Jorge Tejada y Mariela Medina*

127



**TRIBOLOGIA: APOYO A LA TECNOLOGIA**

Tribology: support to technology

*Héctor J. Franco y Cruz R. Cabrera*

141



**EMISIONES DE BTEX EN DESHIDRATACION DE GAS CON GLICOL**

BTEX emissions in gas dehydration with glycol

*José L. González, Maylén González y Enrique Rondón*

## Estado del arte

147



**CATALISIS HOMOGENEA EN AGUA: PERSPECTIVA INDUSTRIAL.**

Homogeneous catalysis in water: industrial perspectives

*Daniel E. Páez*

165



**ESTADO DEL ARTE SOBRE LOS METODOS DE RECUPERACION MEJORADA DE PETROLEO: CRITERIOS DE SELECCION Y ASPECTOS TECNICOS**

State of the art on enhanced oil recovery: selection criteria and technical aspects

*José F. Lamus*

## Noticias

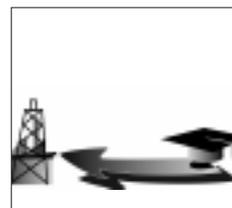
179



**TENDENCIAS TECNOLOGICAS EN PERFORACION**

*Francisco Pradas*

183



**NUEVOS RETOS PARA LAS RELACIONES ENTRE LAS UNIVERSIDADES Y EL SECTOR INDUSTRIAL**

*Heriberto Echezuría Marval*

186



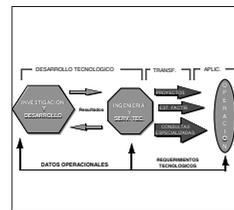
**LA CULTURA DE LA INNOVACION  
EN LA EMPRESA**  
*Paulino Andréu*

199



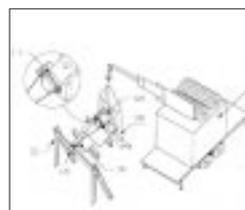
**RESULTADOS RELEVANTES  
DEL IV SEMINARIO  
DE CEMENTACION  
DE POZOS (CEMPO)**  
*Rafael Bolívar*

189



**PROCESO EXITOSO  
DE TRANSFERENCIA  
DE TECNOLOGIA EN EL CASO DE  
CATALIZADORES NACIONALES**  
*Alfredo Morales*

201



**Mejoras operacionales**  
Operating improvements

195



**LIDERAZGO Y TRANSFORMACION**  
*Edgar José Guédez*

204

**Patentes**  
Patents

# ORIMATITA®: The Venezuelan weighting agent for drilling muds

*Zulay Rodríguez N.\*, Freddy Quiroga\* and Francisco M. García\*\**

\* Production Department, Intevep, S. A.

\*\*Exploration and Production Coordination, Petróleos de Venezuela, S. A.

**M**ain technical aspects concerning ORIMATITA® (iron based) performance as an alternate drilling fluid weighting agent (mud-weight range 10 to 18 lb/gal) for oil-based or water-based muds are presented. Results of field tests carried out by PDVSA and its subsidiaries indicate: higher rheological stability, gauge hole, lower solids content, and better drilling rates.

**B**arite has long been used as a weighting agent in the drilling industry. However, barite world's reserves are drastically decreasing both in quantity and quality, and international demand for this material is continuously increasing. Considering this situation, Petróleos de Venezuela, S. A. (PDVSA), the Venezuelan oil holding company, along with its operators and Intevep, S. A. (Research and Technological Support Center of PDVSA) initiated a project to search for alternative weighting agents. The project started in 1989 with the participation of the Venezuelan firm CVG-Ferrominera del Orinoco, C. A. to evaluate, test, and apply ORIMATITA® for petroleum industry applications. This product (mainly composed of hematite) is a high specific gravity weighting material used to increase the density of drilling fluids. The project intended to establish technical and economic feasibility of ORIMATITA®, considering that:

- Venezuela has no commercial barite deposits to meet its needs.
- Venezuela has huge natural hematite deposits.
- Hematite has the potential to be used in drilling mud application, since:
  - i) it has no drilling mud-contaminant agents, that could affect mud system performance, and
  - ii) it requires no chemical treatment (a selective crushing with special control may be required).

PDVSA established a committee to study the application of ORIMATITA®, to coordinate field tests, as well as to conduct research and development at Intevep's facilities. Intevep performed the characterization of different conventional fluid systems densified with ORIMATITA®. Results are compared with the ones obtained with similar

**S**e presentan los principales aspectos técnicos sobre el comportamiento de la ORIMATITA® (a base de hierro) como densificante alterno para fluidos de perforación (densidad entre 10 y 18 lb/gal) para lodos base aceite y base agua. Los resultados de las pruebas de campo llevadas a cabo por PDVSA y sus filiales indican: alta estabilidad reológica, hoyos en calibre, menor contenido de sólidos en el sistema y mejores tasas de perforación.

muds densified with barite. The experimental program addressed the following objectives:

- To simulate the operating conditions of pressure and temperature to properly characterize the rheology of oil-based and water-based muds.
- To evaluate the impact of ORIMATITA® on metallic and non-metallic materials.
- To explore the formation damage aspects of ORIMATITA® mud.
- To establish a follow-up procedures for field tests.

Intevep's experimental research strategy was based on a systematic process of two parts: first, a particular testing procedure was implemented with mud weighed by barite (base-case data). Second, same mud is prepared with ORIMATITA® and the experimental testing procedure was repeated under the same condition. Other technical factors, such as failure of surface control equipment and other metallic parts (solids control equipment, circulation pumps, elbow couplings, etc.) were also evaluated.

This paper presents a summary of the main technical aspects concerning ORIMATITA® behavior in drilling fluids. In addition, a brief description of field tests carried out by PDVSA's subsidiaries (Corpoven, S. A., Maraven, S. A. and Lagoven, S. A.) in Venezuela is provided. Furthermore, short and mid-term perspectives of ORIMATITA® practical application in the oil industry are included.

## ORIMATITA® PERFORMANCE AS WEIGHTING AGENT

ORIMATITA® performance depends on the following factors:

- *Quality of crude hematite:* Hematite used to manufacture ORIMATITA® is obtained from natural deposits. The pure material does not react with mud, and it is considered a non mud-contaminant. Therefore, no chemical treatment is required. Preparation of material requires selection and crushing to meet the specifications of ORIMATITA® particles size.
- *Characterization and application of ORIMATITA®-weighted muds,* considering:
  - . Characterization of mud rheology and filtrate (high pressure (HP)-high temperature (HT))
  - . Formation damage
  - . Abrasion/erosion
  - . Effect on solids control equipment and centrifugal pumps
  - . Effect on electric logs.

An ORIMATITA® study Committee evaluated qualitatively and quantitatively the technical aspects related to ORIMATITA®. This study arised as a result of the different technical opinions and erosion results of water-based and oil-based muds on solid control equipment (drilling fluids densified with different iron weighting agent). Accordingly, PDVSA proposed to develop a follow-up methodology for the planning, execution and evaluation of field-test results. The technical details are provided below.

#### Characterization of (HP-HT) rheology and filtration

Characterization of rheological behavior was carried out at Intevep to determine the operational performance of ORIMATITA®-weighted muds and compared to barite-densified muds. The main conclusion of tests performed is that ORIMATITA® mud showed a high stability as to rheological parameters (such as plastic viscosity, yield point, gels, etc.), but it has significantly lower electrical emulsion stability values in inverted muds compared to barite. Calibration tests were also carried out to obtain stability measurement, because the electrical levels are related to hematite conductivity.

#### Formation damage

Static and dynamic laboratory tests on formation damage were performed using oil- and water-based muds, densified with ORIMATITA®, and then compared to results obtained with barite-weighted muds. Table 1 presents the results of initial and final absolute permeability tests. The study showed a 17% permeability damage when using ORIMATITA®, while barite registered greater damage (30%). ORIMATITA® particles did not invade the core, while barite particles did. The reason is that barite tends to generate finer particles because of mechanical degradation effect (low hardness). ORIMATITA® mud maintained a low proportion of fines.

#### Abrasion/Erosion

Both in Venezuela and international market, the main

**Table 1. Percentage comparison of formation damage.**

Type of core	Densifier	
	ORIMATITA®	Barite
Length, cm	6.89	8.33
Diameter, cm	2.69	2.54
Area, cm <sup>2</sup>	5.42	5.06
Ka, md	1.56	1.62
Vposoro, cl	6.1	6.2
Koi, mD	61.15	63.8
Kof, mD	50.86	44.4
Damage, %	17	30

technical restrictions for the commercialization of hematite have been the ferric oxide abrasion problems (Mohs hardness range is 5 to 6). Conventional densifier (barite) hardness is 3 to 3.5. Main consequences of hematite abrasion, when used in drilling fluids, are related to the following:

- Solids control equipment, mud circulating lines and drilling tools, and
- Difficulty to achieve proper particles size specifications in the manufacturing process.

Material loss (wear) caused by mud circulation is affected by two phenomena, namely: *i)* abrasion, *i.e.* material lost due to carryover and/or scratching, and *ii)* erosion, *i.e.* material lost by impact of densifier particles on metallic parts of equipment. Factors and mechanisms causing abrasion have been analyzed in the laboratory, including characterization and comparative evaluation of equivalent barite- and ORIMATITA®-densified fluids.

Practical mechanisms to minimize abrasion and erosion of drilling fluids at the operational level are:

- Particle size control of densifier
- Use of encapsulating polymers
- Control of fluid velocity.

Laboratory studies concluded that ORIMATITA®-caused erosion is a phenomenon related to mud circulation velocity and incident angle of particles. Water-based muds with 10 to 18 *lb/gal* density and impact angles between 20-90° were tested under hydraulic operating conditions (pipelines, elbows, tees, and other parts of mud circulation systems in which exposed fluid impacted metallic surfaces were simulated).

Relative erosion is defined as the ratio between erosion caused by ORIMATITA® to the erosion rate caused by barite. The rate is quantified in *mm/year*. Abrasion/erosion studies in the plate-jet circuit showed that densifier erosion rate is related to drilling fluid flow rate, regardless of the densifier type (ORIMATITA® or barite). Critical impact angle is 20-30° at which relative erosion is maximum.

### Effect on solids control equipment and centrifugal pumps

Failures in solids control equipment and centrifugal pumps have been detected in field trials of ORIMATITA® muds. They have caused appreciable amount of down time. These failures have been studied by specialists on metallic and non metallic materials. The studies indicated that failures were not associated with the densifier used, but with the elastomer seal specifications. As a result, if particles size established for ORIMATITA® is applied and operating recommendations are rigorously implemented, abrasion and erosion problems can be largely minimized. In general, flow rates of fluids in mud circulation systems are within the permissible ranges of abrasion indices, however, field operating rates may approach, in some cases, the maximum tolerance limits.

### Effect on electrical logs

Research at Intevep and PDVSA affiliates has addressed the effect of using ORIMATITA® on resistivity and density/neutron logs. Several wells were drilled with ORIMATITA® muds, cored and analyzed for petrophysical properties of the cored interval. Petrophysical studies showed that the cores are not invaded by ORIMATITA®. To properly interpret the data, calibration curves must be established. Corpoven performed the petrophysical evaluation of cores from wells MUC-28 (depth 17676 feet), and SBC-15 (depth 17,383 feet), both located in the North of Monagas, Venezuela. No effect on logs was reported when using ORIMATITA®. It was recommended to drill future wells with ORIMATITA® muds and run other logs to verify the calibration curves.

### Results of field tests

Venezuelan and international use of hematite as a drilling fluid densifier has been curtailed, because of abrasion control, mud behavior and operational conditions have to be properly studied and evaluated. Research and development (R&D) performed by PDVSA affiliates concluded that ORIMATITA® performance is superior to barite because of the following attributes:

- Lower solid content (improved drilling rate)
- Higher rheological stability
- Lower mechanical degradation effect
- Gauge hole
- Solubility in hydrochloric acid
- Non magnetic, non-toxic, non-corrosive
- Environmentally safe
- Less friction (less drilling torque and drag).

According to our evaluations, API Standards (Recommended Practice 13B) on particles size do not adequately describe the abrasion effect. Field tests of ORIMATITA® mud proved that ORIMATITA® is reliable, safe and has a high technical and economic potential benefits for the national and international oil business. Higher drilling rates have been obtained, because the higher den-

sity of the ORIMATITA® mineral allowed to significantly diminish the total mud solids content (20-40%), compared to the results of an equal weight barite mud.

Below, main test results performed by PDVSA operators are summarized.

*Corpoven, S. A.*

*Well MUC-28:* Located in Mulata field, North of Monagas, East Venezuela. A 12<sup>1/4</sup>" hole was drilled with oil-based mud (14.5 to 15.1 lb/gal, ORIMATITA® is the weighting agent) at 38 feet/hr drilling rate. In comparison, the average drilling rate was 20 feet/hr for the wells drilled with barite mud. A 50% reduction in drilling time has been achieved (22 days with ORIMATITA® mud drilling compared to 45 days with barite mud). The number of bits was reduced from three to two.

Oil-based mud weighted with ORIMATITA® used in the intermediate hole (12<sup>1/4</sup>" ), showed thermal stability during drilling, causing no torque and drag and producing a gauge hole (excellent conditions for cementing: lower cement volume and better cement placement).

In the 8<sup>3/8</sup>" production hole, a water-based mud weighted with ORIMATITA® and encapsulating agents was used. Mud density was 13.5-14.5 lb/gal and the total depth drilled was 17,676 feet. The drilling rate increased 100% from the average drilling rate achieved with barite mud. However, only 9% of time loss was reported due to surface equipment failure attributed to ORIMATITA® erosion effect.

Several logs were run (dual lateral, neutron/density, bipolar sonic), as well as formation tests. No significant difference is reported, compared to same logs recorded with barite mud in the area.

*Well SBC-15:* Located in Santa Bárbara field, North of Monagas, East Venezuela. Intermediate holes (12<sup>1/4</sup>" and 8<sup>3/8</sup>" ) drilled with oil-based ORIMATITA®-weighted muds with a density of 14.4-15.3 lb/gal. An interval of 9,495 feet was drilled in 336 hrs. ORIMATITA® mud proved very effective with excellent rheological properties. Core analysis in the production zone showed no ORIMATITA® invasion. The well production was higher than expected. Mineralogical analysis of formation damage on wall samples did not show ORIMATITA® invasion.

*Well SBC-36:* Located in Santa Bárbara field, North of Monagas. Intermediate holes (12<sup>1/4</sup>" and 8<sup>1/2</sup>" in diameter) were drilled with ORIMATITA®-weighted inverted muds (14.4-15.0 lb/gal). Total drilling depth was 12,050 feet. The well reported an increase in the average drilling rate of approx. 32.5% and a drilling time reduction of 16 days.

Table 2 summarizes most the important parameters of field tests performed by Corpoven, S. A.

Table 2. Results of Corpoven field tests

	MUC-28	Average MUC 23 and MUC-29	SBC-15*	Average SBC-14 and SBC-7*	SBC-36*	Average wells
Densifier	ORIMATITA®	Barite	ORIMATITA®	Barite	ORIMATITA®	Barite
Total drilling, feet	16,318	16,430	15,345	15,420	17,250	17,419
Savings, MMBs.**	19	NA	39	NA	ND	NA
Drilling days	22	50	19	33	19	25
Rotation hrs	280	534	306	454	690	917
Feet/rotation hrs	38.3	20.4	30.6	16.7	25	19
No. of bits	2	3	2	3	2	3
Mud density, lb/gal	15.06	-	14.4-15.3	14.4-15	14.3-15	15

\* Oil-based mud  
 \*\* Bs. of July 1992 (MUC-28)  
 \*\*\* Bs. of November 1995 (SBC-15).

### Lagoven, S. A.

*Well FUL-43:* Located in El Furril field, North of Monagas. Drilling rate in the vertical section was 9% higher than average value of the area, whereas in the directional section was 26% lower. An ORIMATITA® inverted emulsion mud (15.5-16.3 lb/gal) showed stable physical-chemical properties. ORIMATITA® mud volume was reduced by 23% and emulsifier consumption increased by 54%. Later studies carried out at Intevep showed that inverted emulsion muds, presented emulsion electrical stability values much lower than barite-densified emulsions.

Table 3 presents a summary of main parameters of field test performed by Lagoven.

### Maraven, S. A.

*Well VLG-3768:* Located in Ceuta field, Maracaibo Lake, West Venezuela. An interval of 2,157 feet of 8<sup>3/4</sup>" hole was drilled. An oil-based ORIMATITA®-weighted mud (12.8-13.0 lb/gal) was used. Drilling time was 10 days and drilling rate was increased by 100%, compared to adjacent wells drilled with barite muds. Coring recovery rate was improved by three folds compared to previous wells. Core recovery volume percentage was improved by 100%. The hole was in gauge and cementing was performed with no problem. A 35% less solids in mud was reported and no abrasion and equipment failures were observed. Porosity and permeability laboratory tests on the cores did not detect the invasion of these ORIMATITA® particles, since densifier did not penetrate the matrix. Mud filtration was approx. 3.4 cc/30 min.

*Well VLG-3779:* Located in Ceuta field, Maracaibo Lake. A low density water (having encapsulating agents)-based mud was used (10.5-11 lb/gal). Drilling rate was comparable to the area average. A reduction of 40% weighting agent consumption was achieved which is compared with barite-densified

fluids. No erosion damage in either surface or well equipment was reported. Filtrate loss was under 4 cc/30 min. Abrasion indices of controlled-particles size muds used in field tests are 0.46 mg/20 minutes for water-based mud with polymer and 0.65 mg/20 minutes for an oil-based mud. Based on the results obtained, Maraven carried out the drilling of several wells, reusing mud from wells until available ORIMATITA® supply was exhausted.

Table 4 shows a summary of most relevant parameters applied in Maraven field tests.

### ORIMATITA® COMMERCIALIZATION

PDVSA developed ORIMATITA®, leaving its commercialization to be carried out by the Venezuelan private sector. The aim through this decision was to favor as much as possible the free competition among suppliers, in order to maximize added value to the Nation and to private organizations involved. This way PDVSA is looking for the ORIMATITA®-manufacturing and know-how to be effectively incorporated into the Venezuelan and international market.

PDVSA guideline for ORIMATITA® commercialization, is based on the statement: Since national production system has to be reactivated and extended to integrate the

Table 3. Results of Lagoven field tests.

	FUL-43*	Average value in well area
Densifier	ORIMATITA®	Barite
Total drilling, feet	13,375	13,500
Savings, MMBs.**	4.3	NA
Drilling days	36	40
Rotation hrs	-	-
Feet/rotation hrs	54	50
No. of bits	2	2
Mud density, lb/gal	15.3-16.3	16.1

\* First directional well drilled with ORIMATITA®  
 \*\* By less densifier consumption, bolivar of July 1994  
 \*\*\* Oil-based mud  
 NA = not available

**Table 4. Results of Maraven field tests.**

	VLG-3768*	VLG-3779**	Average value in well area*
Densifier	ORIMATITA®	ORIMATITA®	Barite
Total drilling, feet	2,157	3,008	2,500
Savings, MMBs.***	11.9	12.0	NA
Drilling days	10	30	31
Rotation hrs	114	143	250
Feet/rotation hrs	19	8.2	8.0
No. of bits	1	2	3
Mud density, lb/gal	12.8-13	10.5-11.0	10.5-13.0

\* Oil-based mud

\*\* Water-based mud

\*\*\* Bs. of November 1994

NA = not available

oil industry into the private sector, within the framework of Venezuela strategic opening in the oil business which is presently undergoing, we consider convenient to empower private sector to carry out the related activities or the commercialization of ORIMATITA® into the product distribution network.

In Business Plan 1997-2006 an increase of production capacity from 3.7 MMBD in 1997 to 6.2 MMBD in 2006 is planned. During that period around 11650 wells have to be drilled (Fig. 1).

Venezuela annual average weighting agent demand is around 200 MTM, and can be gradually increased in order to reach the amount of 440 MTM for the year 2000 (Fig. 2). Densifier demand is estimated from the average densifier consumption per well, considering the number of wells/years indicated in the PDVSA Business Plan.

Intevep, S. A. will negotiate the licensing agreements on know-how technology licensing in drilling fluid system application, and will provide the technical assistance to local and foreign companies. Bariven, the international procurement organization of PDVSA, has been assigned the consolidate purchasing of all its subsidiaries, and today it is having supply agreements, mainly for the mid and long terms, guaranteeing recovery of investments

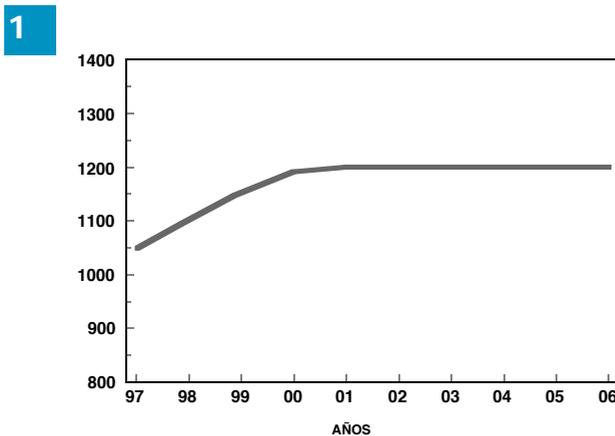
done by national firms. These agreements shall foresee the licensing agreements by Intevep to manufacture ORIMATITA®, and to guarantee the technological update of the product.

#### Perspective use of ORIMATITA®

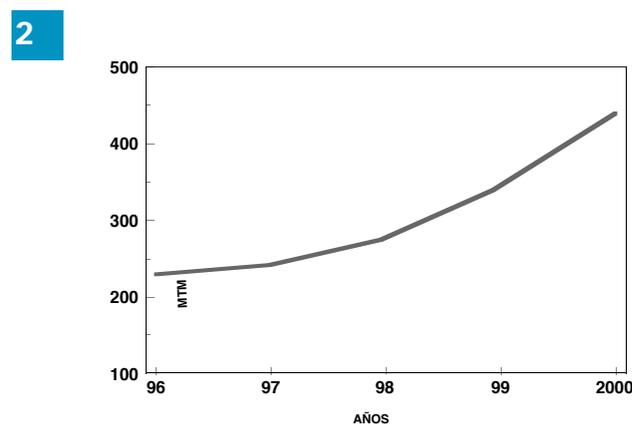
PDVSA's goal is that ORIMATITA® application reaches at least 30% of the Venezuelan consumption of weighting agents for the year 1998. Furthermore, ORIMATITA® has successfully been used in high density cement slurries. Laboratory tests performed with ORIMATITA® in well cementing indicated a performance better than commercial products used for the same purpose. Referring to environmental impact, Venezuelan and international regulations specify a restricted use of barite, because of the toxicity it causes, mainly in water. As to iron use, regulations have accepted its application in higher concentrations, both in soils and water.

#### Conclusions

1. PDVSA and its subsidiaries, through field and R&D tests have shown the technical and economic feasibility of ORIMATITA® as a drilling fluid weighting agent (mud weight range 10 to 18 lb/gal) for oil-based or water-based muds. The abrasion/erosion problems were satisfactorily solved. Currently, technical problems are minimal and the ORIMATITA® can be commercially applied.
2. ORIMATITA® mud application in several field tests (12<sup>1/4</sup>" and 8<sup>3/8</sup>" holes) have increased drilling rate by several order of magnitude, produced rheological stability, gauge holes, reduced cement volume, and better coring recovery.
3. Improved field performance of ORIMATITA®-weighted muds is attributed to the following factors:
  - i) Improved rheological behavior, filtrate and other properties.



PDVSA's Business Plan 1997-2006. Drilling.



Forecast of weighting agent consumption 1996-2000.

- ii) Particles size and encapsulating agents for abrasion and erosion control.
- iii) Failure due to erosion is controlled.

4. Laboratory core flow tests showed a reduction of formation damage in muds formulated with ORIMATITA®-weighting agent (17% permeability damage), compared to barite muds (30% permeability damage). Also, damage caused by ORIMATITA® can be chemically removed (HCL acid), while barite damage is irreversible.
5. Abrasion indexes of ORIMATITA® water-based muds was maintained at 0.46 mg/20 minutes and 0.65 mg/20 minutes for oil-based muds. These figures are comparable to abrasion index of barite-weighted densified muds.
6. Technical feasibility of ORIMATITA® application as a weighting agent of cement slurries for high density (up to 18 lb/gal) has been confirmed.
7. Economic evaluations of ORIMATITA® application in drilling muds is encouraging.

#### Acknowledgments

Authors wish to thank the following companies for the support and credibility given to the ORIMATITA® project: Petróleos de Venezuela, S. A., Corpoven, S. A., Maraven, S. A., Lagoven, S. A., Intevep, S. A., CVG-Ferrominera del Orinoco, C. A., and to the drilling and materials technology specialists of the Corporation. Windmill companies are also thanked for their support during the pilot manufacturing tests. Special thanks are given to Saad Saleh, and Maritza Benitez for their valuable suggestions.

#### Bibliography

1. Intevep, S. A. *Libro de procesos de ORIMATITA®* (en preparación).



**Zulay Rodríguez N.** *Chemist, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1983; master degree in business administration, Instituto de Estudios Superiores de Administración (IESA), Venezuela, 1986. She joined Intevep in 1989. She worked from 1989 to 1995 in the Commercial Technology Department. Currently, she is project chief of quality assurance in technical services and drilling operations in the Production Department. Since 1992 she has been professor the R&D project management postgrade in the Economy Faculty of UCV.*

**Freddy Quiroga.** *Chemist, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1974. He worked as quality control supervisor for the Instituto Venezolano del Petróleo, Complejo El Tablazo, Edo. Venezuela. He was also technical services supervisor for the Instituto del Petróleo of the Universidad del Zulia (INPELUZ), Venezuela. In 1980 he joined Intevep in the Oil Engineering Department. He participated in the drilling and drilling fluids courses in Venezuela and abroad (Chevron Oil Co. Baroid Drilling, M. I. Drilling). He has been leader of several R&D and technical services projects. Presently, he works as drilling fluids specialist in the Production Dept. of Intevep.*

**Francisco M. García.** *Petroleum engineer, Universidad de Oriente (UDO), Venezuela, 1975. That year he joined Mene Grande Oil Co. (later S. A. Meneven and currently named Corpoven) working as reservoir engineer. Later he worked as supervisor and reservoir engineer in San Tomé. In 1988 he held the position of plan and development superintendent in the Petroleum Engineering Department of Corpoven, Puerto La Cruz, Venezuela. In 1992 he worked as exploitation superintendent in Anaco, Anzoátegui State, Venezuela. He was assigned to PDVSA headquarters in 1994, where he presently works acting as production advisor in the Exploration and Production Coordination.*

# ESTABILIDAD DE EMULSIONES DE BITUMEN EN AGUA. PARTE III. COALESCENCIA

*Antonio Cárdenas, Sylvia Rossi, Dolores Pazos y Hercilio Rivas*

Departamento de Producción, Intevep, S. A.

**L**as emulsiones de bitumen en agua para ser utilizadas con fines de transporte, o como combustibles en plantas generadoras de electricidad, deben poseer, desde el punto de vista estático y dinámico, una adecuada estabilidad frente a la coalescencia. A tal efecto, dichas emulsiones deben ser almacenadas por largos períodos de tiempo y sometidas a fuertes cizallamientos durante los procesos de transporte y manejo. En este artículo, se discuten los principios básicos que rigen los fenómenos de coalescencia, y se establecen las condiciones bajo las cuales las emulsiones de bitumen en agua, pueden ser manejadas sin que sufran la acción de dicho fenómeno.

**E**n la Parte I de esta serie de artículos [1], describimos brevemente el proceso de formación de una emulsión, haciendo énfasis en la importancia del agente emulsificante, tanto para facilitar dicho proceso, como para contribuir a la estabilidad de la emulsión formada. Efectivamente, las emulsiones son sistemas inestables desde el punto de vista termodinámico, no obstante, su estabilidad se puede controlar desde el punto de vista cinético [2]; es decir, mediante la escogencia apropiada del surfactante, se puede prolongar la vida media de una emulsión.

Los tipos más comunes de inestabilidad en emulsiones son: la floculación, la coalescencia, la inversión y la sedimentación [1]. La aparición de estos fenómenos puede producir cambios drásticos en las propiedades de las emulsiones, por lo cual se debe evitar su ocurrencia mediante la selección adecuada de las condiciones de formulación, formación, almacenamiento y manejo.

En una emulsión, las gotas de la fase dispersa se encuentran anormalmente sometidas a interacciones entre ellas. La estabilidad de la emulsión depende, por lo tanto, de la magnitud de tales interacciones. Básicamente, las interacciones, entre gotas son de dos tipos: unas de atracción y otras de repulsión [2].

Cuando la atracción predomina sobre la repulsión, las gotas se adhieren y la emulsión flocula y/o coalesce. Cuando la repulsión domina, la emulsión permanece estable en su estado disperso.

Las fuerzas de atracción de Van der Waals [3], están siem-

**B**itumen in water emulsions to be used for transportation purposes or as fuel in power stations, should show an appropriate stability against coalescence both from the static and dynamic viewpoint. Those emulsions are currently stored for long periods of time and subjected to shear during transportation and handling. In this paper, the basic principles that govern the coalescence phenomenon are discussed and the conditions for handling these systems without changes in their properties are given.

pre presentes en cualquier sistema disperso, por tanto, una emulsión es estable cuando existe una fuerte repulsión que contrarreste la atracción de van der Waals. Tal repulsión puede lograrse, por efecto del surfactante que se adsorbe sobre la superficie de las gotas dispersas. Si el surfactante adsorbido es del tipo iónico (catiónico o aniónico) [1], se crea una doble capa eléctrica alrededor de las gotas [4, 5], las cuales se repelen por efectos electrostáticos.

Dependiendo de las condiciones físico-químicas de la fase acuosa, especialmente en lo relacionado con la fuerza iónica, la magnitud de la repulsión electrostática puede variar, con lo cual, la estabilidad de la emulsión se puede modificar. A fuerzas iónicas bajas, la repulsión supera la atracción y la emulsión es estable; a fuerzas iónicas altas, ocurre lo contrario [1, 2].

Cuando las emulsiones son estabilizadas por surfactantes no-iónicos, aparte de las atracciones de Van der Waals y las repulsiones electrostáticas, existe otro tipo de interacciones, las cuales pueden ser de atracción o de repulsión. Estas interacciones, las cuales se atribuyen al solapamiento de las películas de surfactante adsorbidas sobre la gotas adyacentes y al efecto del solvente (fase continua) sobre la magnitud de tal solapamiento [6-9], generan un tipo de estabilización conocida como estabilización estérica.

La estabilización de emulsiones de bitumen en agua, mediante surfactantes iónicos y no-iónicos ha sido ampliamente estudiada. Para el caso de emulsiones estabilizadas

con surfactantes aniónicos [1], se encontró que al aumentar la salinidad de la fase acuosa de las mismas, se produce un incremento de la viscosidad debido a efectos de floculación cada vez más pronunciados. En cuanto a las emulsiones de bitumen en agua, que contienen surfactantes no-iónicos [9], se observó que al incrementar la temperatura de almacenamiento se promueve la floculación y posiblemente la coalescencia.

## COALESCENCIA

En términos muy simples, podemos decir que la coalescencia es el fenómeno que ocurre cuando dos o más gotas de una emulsión se unen para formar otra de mayor tamaño (Fig. 1). Una vez que se inicia la coalescencia, las gotas van aumentando progresivamente de diámetro, hasta que finalmente la emulsión se rompe y las fases se separan completamente.

La coalescencia es un fenómeno espontáneo ( $\Delta G_{coal}(0)$ ), que sólo puede ser controlado desde el punto de vista cinético; es decir, la velocidad de coalescencia puede reducirse al mínimo, mediante una formulación apropiada de la emulsión. Las condiciones de almacenamiento y manejo, especialmente la temperatura, también son factores importantes en el control de la coalescencia.

### Consideraciones teóricas

Mucho se ha escrito sobre el proceso de coalescencia, numerosos son los investigadores [10-14] que han dedicado años de trabajo tratando de dar una explicación lógica a dicho fenómeno; sin embargo, las teorías emitidas hasta la fecha, lucen incompletas y carentes de un sentido de generalidad, pues se aplican a sistemas muy particulares. Nos referiremos seguidamente a la teoría más conocida y la cual consideramos se adapta mejor al sistema bitumen/agua/surfactante, principal objetivo de discusión en este artículo.

El proceso de coalescencia se puede dividir en tres etapas

[15] (Fig. 1): (1) aproximación de las gotas, (2) deformación de las gotas al estar relativamente cerca y formación de una película líquida interfacial entre las superficies planas paralelas de las mismas, y (3) drenaje y ruptura de la película líquida interfacial que separa las gotas. A continuación, analizaremos cada una de las etapas en detalle.

*Aproximación de las gotas.* Las gotas se aproximan entre sí por efecto de una fuerza externa ( $F_{ext}$ ). En emulsiones diluidas, la fuerza externa proviene del movimiento browniano.

Cuando las emulsiones se concentran, la movilidad de las gotas disminuye, no obstante éstas se aproximan debido a que aumenta el número de ellas por unidad de volumen. En emulsiones con distribución de diámetro de gotas mono modal y contenido de fase interna igual o mayor al 70%, bajo condiciones estáticas; es decir, almacenadas en tanques, las gotas se encuentran tan cerca unas de otras, que se deforman de tal manera que dejan de ser esféricas (Fig. 1b). En emulsiones concentradas, las gotas están separadas por una película delgada de fase continua, el espesor ( $H$ ) de dicha película, depende del diámetro promedio de gotas y del contenido de fase interna de la emulsión. Bajo condiciones dinámicas; es decir, cuando las emulsiones pasan a través de bombas o son transportadas a lo largo de tuberías, la fuerza externa es suministrada por la tasa de corte que se aplica para promover el movimiento de dicho fluido.

*Formación de la película líquida interfacial.* Cuando la distancia de separación entre las gotas se hace muy pequeña, las superficies de ellas se deforman y se genera una película líquida interfacial plana de fase continua, de espesor ( $H$ ), que las mantiene separadas (Fig. 1b). La formación y permanencia en el tiempo de la película líquida interfacial, es un proceso complejo que ha sido estudiado teórica y experimentalmente por Ivanov y colaboradores [15].

La distancia de separación entre las superficies de las

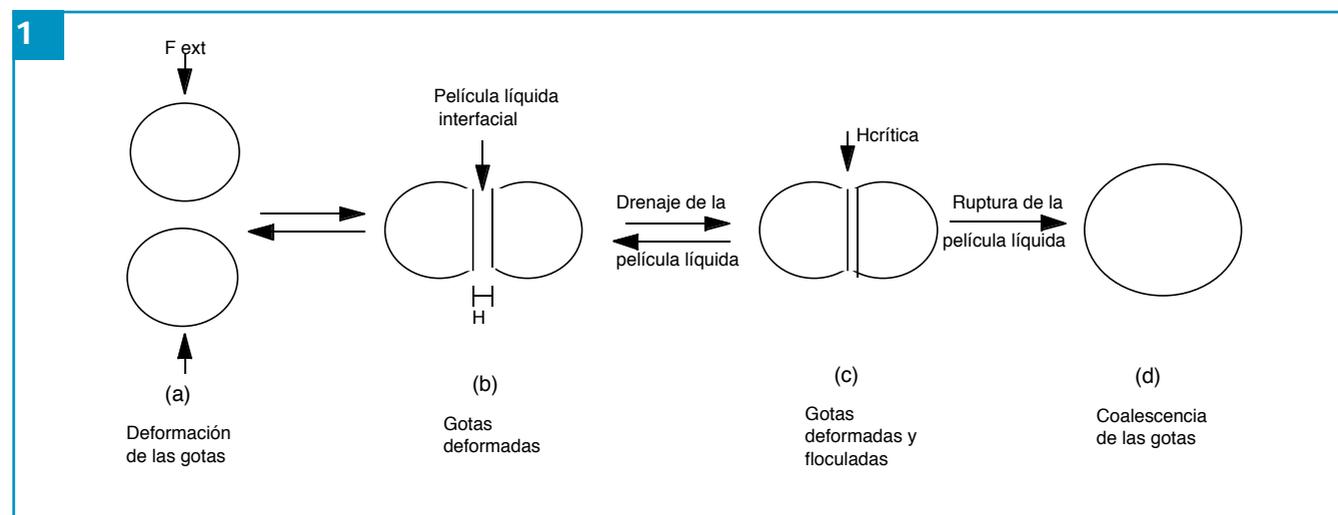


Diagrama del proceso de coalescencia entre gotas.

gotas ( $H$ ), la cual es igual al espesor de la película líquida interfacial, puede variar de acuerdo con las condiciones físico-químicas del medio y con la temperatura de almacenamiento de la emulsión. Eventualmente, la película líquida interfacial puede adquirir, bajo ciertas condiciones, un espesor, que se conoce como espesor crítico ( $H_{crit.}$ ) (Fig. 1b), el cual constituye una referencia a partir de la cual la estabilidad de una emulsión se puede predecir y/o controlar.

Evidentemente que las fuerzas de interacción entre las gotas son las responsables de que las gotas se mantengan separadas o coalescan. Si la repulsión predomina sobre la atracción, las gotas se mantienen separadas y el sistema es estable; en caso contrario, se produce floculación [3] y eventualmente coalescencia.

En la Fig. 2, se esquematiza nuevamente el caso de dos gotas de bitumen separadas por una distancia  $H$ , en una emulsión concentrada. En dicha figura se establece que:  $P_b$  es la presión interna de las gotas de bitumen,  $P_I$  la presión en la película líquida interfacial que separa las superficies planas paralelas entre las dos gotas deformadas y  $P_a$  es la presión de la fase acuosa en la región del borde de Plateau.

Debido al radio de curvatura, la presión  $P_b$  en el interior de las gotas es mayor que la presión  $P_a$  en la fase continua, siendo la diferencia entre ambas la presión capilar ( $P_c$ ), así que:

$$P_b > P_a \quad (1)$$

y

$$P_c = P_b - P_a \quad (2)$$

o lo que es lo mismo:

$$P_b = P_c + P_a \quad (3)$$

De igual forma, en la región interfacial, donde las superfi-

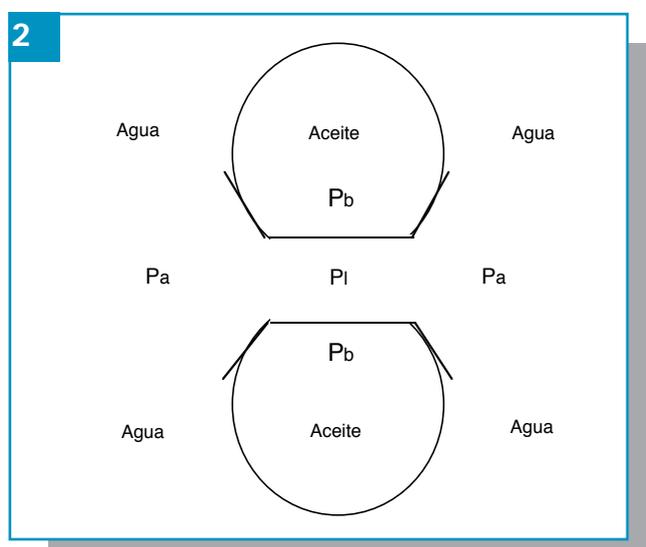


Diagrama esquemático de dos gotas deformadas y de las presiones de interacción entre ellas.

cies son planas, la presión  $P_I$  en la película líquida, es igual a  $P_b$  o sea que:

$$P_I = P_b = P_c + P_a \quad (4)$$

combinando (1) y (4), nos queda:

$$P_I > P_a \quad (5)$$

lo que indica que la presión del líquido en la película interfacial  $P_I$  es mayor que la presión  $P_a$  en la zona externa de la fase continua. Como consecuencia, el líquido de la película entre las gotas tiende a desplazarse hacia el seno de la fase continua, por efectos de capilaridad, lo que implica una disminución progresiva del espesor de la película interfacial, hasta que eventualmente las gotas se tocan formando flóculos y/o coalesciendo (Fig. 1).

Si la emulsión es estable, el líquido en la película interfacial no debe drenar; es decir, debe mantenerse la separación  $H$  entre las gotas. Por consiguiente, debe existir una fuerza normal a la superficie plana de las gotas, que contrarreste el exceso de presión dentro de la película líquida interfacial y evite el drenaje de ésta. Esa fuerza por unidad de área interfacial, se conoce como presión de separación [11, 16].

De la Ec. (4) se deduce, que la presión de separación ( $\pi$ ) debe ser al menos igual a la presión capilar, es decir:

$$\pi = P_I - P_a = P_c \quad (6)$$

La Ec. 6 es una condición para el equilibrio mecánico del sistema y una definición mecánica de la presión de separación.

Desde el punto de vista fisicoquímico, la presión de separación está constituida por la contribución de las fuerzas de atracción de Van der Waals ( $\pi_a$ ), de las fuerzas de repulsión electrostáticas ( $\pi_e$ ) y de las interacciones estéricas ( $\pi_s$ ), en forma tal que:

$$\pi = \pi_a + \pi_e + \pi_s \quad (7)$$

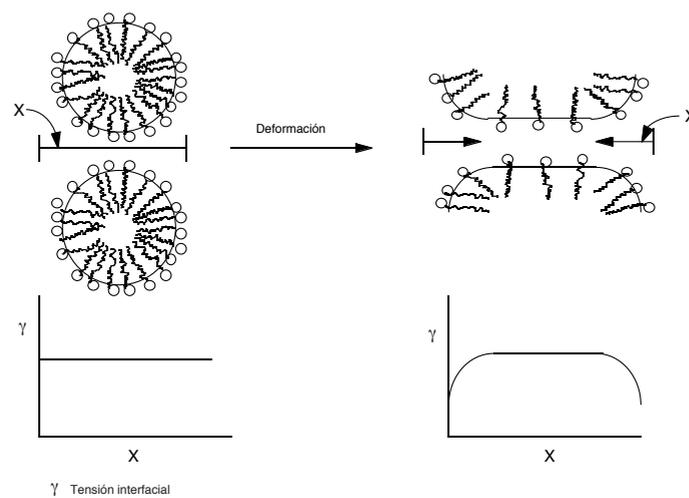
Como  $\pi_a$  es negativo, mientras que  $\pi_e$  es positivo y  $\pi_s$  puede ser positivo o negativo, la presión de separación puede ser positiva o negativa, lo que contribuye a estabilizar o desestabilizar la emulsión.

*Drenaje y ruptura de la película interfacial.* Para que haya ruptura o desaparición de la película interfacial (Fig. 1c), es necesario que las contribuciones negativas (atracción) a la presión de separación sean mayores que las contribuciones negativas (repulsiones), es decir:

$$d\pi_a/dH > d\pi_e/dH + d\pi_s/dH \quad (8)$$

lógicamente, que para mantener la emulsión estable, esta ruptura debe evitarse; en otras palabras, debe cumplirse que:

3



Variaciones de concentración de surfactante (a) y de tensión interfacial (b) que ocurren cuando se deforman las gotas.

$$d\pi_a/dH < d\pi_e/dH + d\pi_s/dH \quad (9)$$

Las contribuciones positivas a la presión de separación son introducidas por el surfactante, luego la presencia de éste es de importancia fundamental para incrementar los valores de  $\pi_e$  o  $\pi_s$ . Evidentemente que los surfactantes son los responsables por conferir estabilidad a las emulsiones.

Cuando dos gotas en una emulsión se aproximan e interactúan entre ellas, se drena la película líquida interfacial que las separa y debido a la deformación que sufren, el área superficial de las gotas se hace mayor. Como consecuencia, el surfactante que recubría completamente las gotas, se concentra en la región del menisco (Fig. 3), mientras que en las superficies planas en contacto con la película líquida interfacial, se produce una disminución de la concentración de surfactante por unidad de área interfacial. Este fenómeno promueve una disminución de la tensión interfacial en las regiones del menisco y un incremento de la misma en la región de la película líquida interfacial. En otras palabras, se genera un gradiente de tensión interfacial, el cual hace que la fase continua fluya desde el seno de la emulsión hacia el interior de la película líquida interfacial. Este efecto, producido por la llamada elasticidad de Gibbs [17], previene el continuo adelgazamiento de la película interfacial y evita la ruptura de la misma.

### Mecanismo de la coalescencia

El mecanismo de coalescencia que discutiremos a continuación, ha sido propuesto por Ivanov y colaboradores, en una serie de artículos resumidos en la referencia [15]. Por acción de una fuerza externa ( $F_{ext}$ ), dos gotas en una emulsión pueden aproximarse entre sí y chocar. Como resultado de tales choques, la emulsión puede permanecer estable o sufrir floculación o coalescencia. El que alguno de estos fenómenos ocurra depende de muchos facto-

res, siendo los más importantes: la fuerza externa, la fuerza ( $F_{int}$ ) o energía de interacción ( $E_{int}$ ) entre las superficies de las gotas, las propiedades y concentración del surfactante, la tensión interfacial y la viscosidad de las fases continua y dispersa.

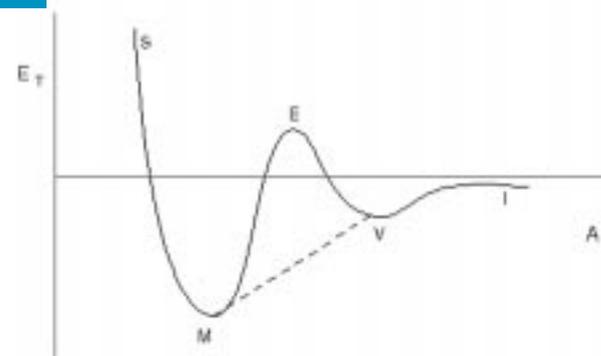
Supongamos por simplicidad que dos gotas, con  $E_{cin.}$ , se aproximan a lo largo de la línea que une sus centros. La energía total  $E_{int}$  entre las gotas en función de la distancia  $H$  de separación entre ellas, se muestra en la Fig. 4. En dicha figura, se observa que: (1) la energía de atracción de Van der Waals, prevalece a distancias de separación muy largas ( $I-V$ ) o cortas ( $E-M$ ), (2) la energía de repulsión electrostática prevalece a distancias intermedias ( $V-E$ ), y (3) la repulsión estérica entre los grupos polares de las moléculas de surfactante, actúan cuando las superficies de ambas gotas se tocan unas con otras ( $M-S$ ).

Si la repulsión electrostática está ausente (ausencia de cargas sobre las superficies de las gotas o en presencia de altas concentraciones de electrolito), la parte  $V-E-M$  de la curva es reemplazada por la línea punteada  $V-M$  (no existe máximo electrostático.)

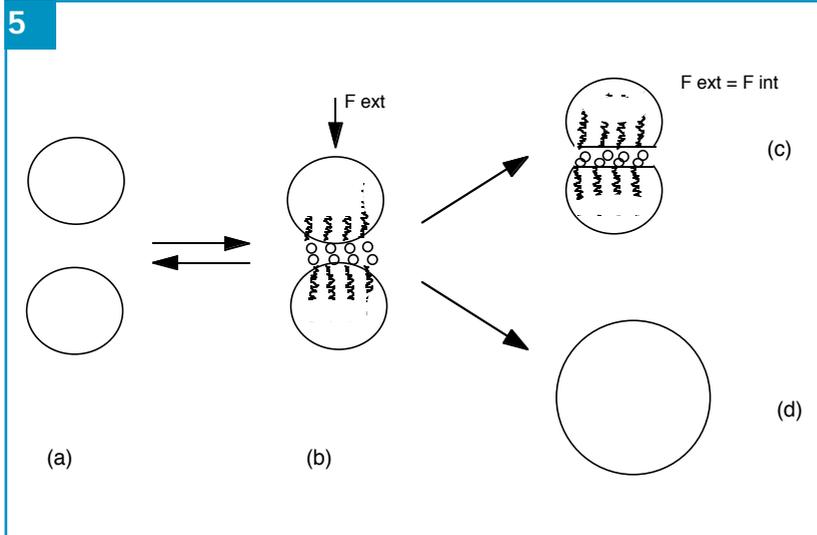
Gotas pequeñas, con diámetros promedios inferiores a 50  $mm$ , son virtualmente no deformables y si no hay repulsión electrostática, ellas pueden aproximarse unas a otras prácticamente hasta tocarse (Fig. 5b). No obstante, como  $F_{int}$  es proporcional al área de contacto, al comienzo la fuerza repulsiva entre las gotas es menor que  $F_{ext}$ , por lo cual las partes frontales de las gotas se deforman y aparece una película interfacial plana, cuyo radio incrementa, hasta que las fuerzas repulsivas se hacen igual a la fuerza externa, en cuyo momento se alcanza el equilibrio (Fig. 5c). Bajo estas circunstancias, las gotas floculan en el mínimo  $M$  de la Fig. 4. Si la repulsión es débil debido, por ejemplo, a una concentración de surfactante muy baja, las capas adsorbidas no pueden contrarrestar la fuerza externa y en un momento dado la película interfacial se rompe y las gotas coalescen (Fig. 5d).

Si existe una barrera electrostática ( $E$ ) y  $E_{cin.}$  es menor

4



Energía de interacción en función de la distancia de separación entre las gotas.



Mecanismo de coalescencia entre gotas pequeñas (menores de  $40 \mu\text{m}$ )

que la altura de la barrera electrostática ( $E_{cin.2} < E$  en la Fig. 4), las gotas se aproximan, pero como no son capaces de remontar la barrera de repulsión electrostática, la película interfacial comienza a formarse a una distancia de separación entre las gotas mucho mayor, la cual es aproximadamente igual al doble del espesor de la doble capa eléctrica ( $H \approx 2/k$ ). Si la película interfacial es estable, las gotas flocculan en el mínimo secundario  $V$  de la Fig. 4. Como en este mínimo, la energía de interacción es muy débil, los flóculos pueden ser fácilmente destruidos mediante una suave agitación. El fenómeno de "tixotropía", se debe a esta flocculación. Si la película interfacial es inestable (baja concentración de surfactante), se drena fácilmente y las gotas se unen coalesciendo.

Cuando las gotas son grandes (mayores de  $100 \mu\text{m}$  de diámetro), el proceso es mucho más complicado (Fig. 6). A una cierta distancia de separación entre las gotas, las fuerzas viscosas en el líquido de la película líquida interfacial vencen las fuerzas capilares y la parte frontal de las gotas que se aproximan, adquieren una forma acampanada, conocida con el nombre de "dimple" (Fig. 6b). Con gotas muy grandes el "dimple" persiste hasta que las gotas coalescen.

Si las gotas tienen un diámetro de gotas menor de  $100 \mu\text{m}$ , el "dimple" desaparece gradualmente y se forma una película líquida interfacial plana (Fig. 6c). Si existe repulsión electrostática, y las gotas poseen una baja energía cinética, la fuerza de repulsión iguala la fuerza externa a una distancia de separación entre las gotas  $H = 2/k$ , en cuyo momento las gotas dejan de aproximarse (Fig. 6c) y se obtiene una película líquida interfacial relativamente gruesa, con lo cual las

gotas flocculan en el mínimo secundario (punto  $V$ , Fig. 4) y son estables frente a la coalescencia.

Si no existe repulsión electrostática y la energía cinética de las gotas es alta ( $E_{cin}=1$  en la Fig. 4), la película líquida interfacial se hace cada vez más delgada. Las superficies de las gotas se corrugan debido a efectos térmicos y bajo la acción de las fuerzas atractivas, esas corrugaciones se hacen cada vez mayores y forman protuberancias (Fig. 6d). Si la concentración de surfactante es baja y la repulsión entre las gotas también lo es, eventualmente las gotas se tocan a través de las protuberancias, y forman un hueco en la película líquida interfacial (Fig. 6e), lo que finalmente conduce a la coalescencia (Fig. 6f).

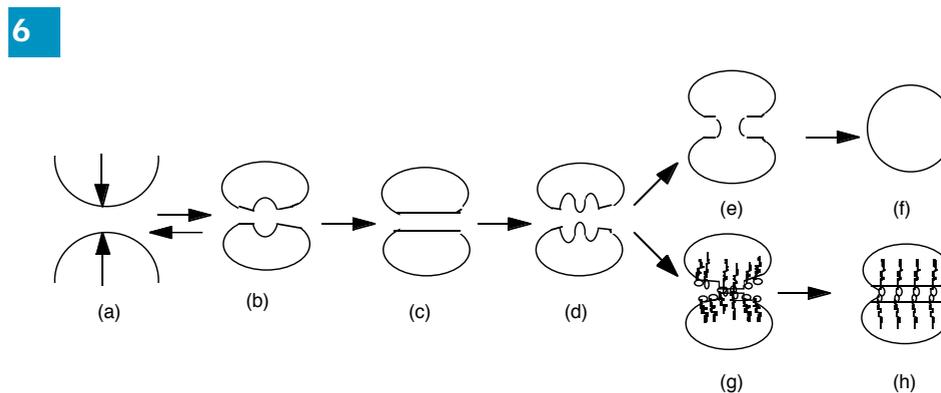
Si la concentración de surfactante es lo suficientemente alta, las protuberancias son

estables, por lo cual se expanden (baja energía, punto  $M$  en la Fig. 4) por toda la película líquida interfacial (Figs. 6h y 6g), y generan una bicapa de moléculas de surfactante adsorbidas sobre las gotas adyacentes, con lo cual se evita la coalescencia y la emulsión floccula en el mínimo primario (Fig. 4, punto  $M$ ).

Evidentemente que la relación entre la fuerza externa, que obliga a que las gotas se aproximen y la fuerza interna que hace que las gotas se repelan, son las responsables porque la coalescencia se produzca o se evite.

### Velocidad de coalescencia

La flocculación, fenómeno que anormalmente precede a la coalescencia, es el proceso a través del cual, dos o más gotas de la fase dispersa se unen para formar agregados, en los cuales las gotas no pierden su individualidad. De acuerdo con Von Smoluchowski [10], la velocidad de formación de agregados viene determinada por la difusión de las gotas a través de la fase continua. Si  $N_0$  es el número de gotas iniciales en la emulsión, es decir al tiempo  $t = 0$ , y  $N$  el número de agregados formados después de un tiempo  $t$ , entonces:



Mecanismo de coalescencia entre gotas grandes (mayores de  $40 \mu\text{m}$ )

$$N = N_0 / (1 + aN_0t) \quad (10)$$

donde  $a$  es la velocidad de floculación. Posteriormente, Van den Tempel [18], extendió la teoría de Von Smoluchowski, para calcular la velocidad de coalescencia. Durante la coalescencia, la película interfacial se rompe y las gotas se unen para formar otras de mayor tamaño, como consecuencia el número de gotas en la emulsión disminuye con el tiempo. A tal efecto, Van den Tempel hizo consideraciones sobre el tiempo de vida media de la película interfacial y del número de contactos entre gotas dentro de los flóculos, para concluir que el número de gotas ( $N$ ) que quedan en una emulsión después del tiempo  $t$  de haberse iniciado la coalescencia, viene dado por:

$$N = N_0 / (1 + aN_0t) + aN_0^2t / (1 + aN_0t)^2 [aN_0/K + (1 - aN_0/K) \exp(-Kt)] \quad (11)$$

Si la  $K \rightarrow \infty$ , la Ec. 11 se reduce a la Ec. 10, con lo cual la floculación se convierte en el paso determinante del proceso.

Si la floculación ocurre muy rápidamente, como en el caso de las emulsiones concentradas, entonces  $a \rightarrow \infty$ , y la coalescencia es el paso determinante, bajo estas condiciones, la Ec. 11, se transforma en:

$$N = N_0 / Kt [1 - \exp(-Kt)] \quad (12)$$

Las consideraciones anteriores nos permiten concluir, que la velocidad de coalescencia de una emulsión, puede ser calculada determinando la variación en el número de gotas por unidad de volumen en función del tiempo de almacenamiento. A su vez, el número de gotas puede obtenerse a través de medidas del diámetro promedio de gotas.

#### ESTABILIDAD ESTÁTICA DE EMULSIONES

Al discutir estabilidad estática, nos referiremos a los cambios que sufren las emulsiones de bitumen en agua, especialmente en cuanto a distribución y diámetros promedios de gotas y viscosidad, durante su almacenamiento bajo diferentes condiciones de formulación y temperatura.

#### Efecto de la temperatura

En la Tabla 1, se muestra la variación del diámetro promedio de gotas, en función del tiempo de almacenamiento a 25, 40 y 60°C, respectivamente, para emulsiones de bitumen en agua, estabilizadas con 2500 mg/l, respecto al bitumen, de Intan-100 (surfactante de la familia de los nonilfenol etoxilados).

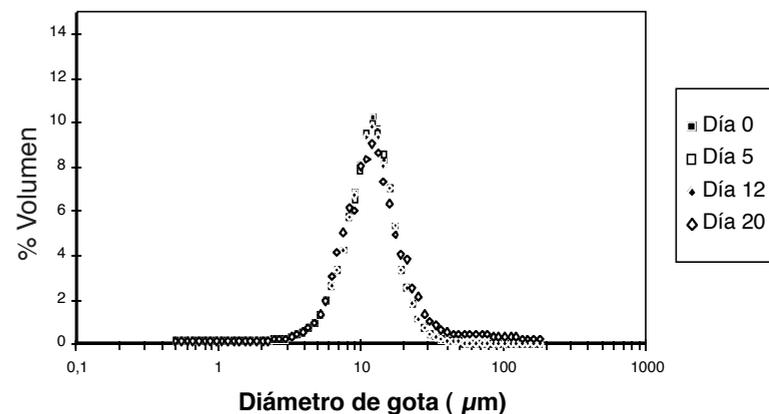
**Tabla 1. Efecto de la temperatura y el tiempo de almacenamiento sobre el diámetro promedio de gotas en emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 2500 mg/l de Intan-100.**

Tiempo (días)	Temperatura de almacenamiento		
	25°C	40°C	60°C
0	10,7	10,7	10,7
5	10,7	11,2	13,1
12	11	11,6	13,8
20	12	13,3	14,8

En todos los casos estudiados, se observa un ligero incremento en el diámetro promedio de gotas, durante los primeros 20 días del almacenamiento, signo evidente de que ocurrió un cierto grado de coalescencia. Indudablemente que la causa del incremento en el diámetro promedio de gotas y, por consiguiente, de la coalescencia, debe atribuirse a una deficiencia inicial de surfactante.

La concentración de surfactante existente al momento de formar la emulsión, no fue lo suficiente alta como para recubrir toda el área interfacial (bitumen/agua) generada durante el proceso de emulsificación, como consecuencia, se produjo espontánea y progresivamente una disminución en el área interfacial, hasta que el surfactante presente fue capaz de saturar completamente la interface. La disminución del área interfacial, implica un aumento en el diámetro promedio de gotas.

La ocurrencia de coalescencia durante los 20 primeros días de almacenamiento de estas emulsiones, puede comprobarse también al analizar los cambios con el tiempo de la distribución de diámetros de gotas. En la Fig. 7 se observa como a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento de una emulsión a 25°C, las distribuciones se desplazan hacia la derecha; es decir, hacia las regiones de mayores diámetros de gotas.



**Efecto del tiempo de almacenamiento a 25°C, sobre la distribución de diámetros de gotas, en una emulsión de bitumen en agua estabilizada con 2500 mg/l de Intan-100.**

La temperatura tiene cierto efecto sobre la velocidad de coalescencia. Como se observa en la Tabla 1, a 60°C, el diámetro promedio de gotas aumenta más rápidamente que a 25 ó 40°C, respectivamente. Este comportamiento se debe a cambios en las propiedades del surfactante con la temperatura, ya que al incrementar ésta el mismo se hace más hidrofóbico [19] y tiende a separarse de la interfase. Si la temperatura se aumenta a valores aun mayores (80°C o más), el surfactante se separa totalmente de la interfase y la emulsión se deteriora por completo.

### Efecto de los electrolitos

La influencia de cationes mono y bivalentes sobre la estabilidad estática de las emulsiones de bitumen en aguas, fue estudiada añadiendo a la fase acuosa de las mismas, nitrato de sodio y de calcio, en las concentraciones requeridas para generar fuerzas iónicas de 0,1 y 0,2, respectivamente. Así, 708 mg/l de  $Na^+$  y 403 mg/l de  $Ca^{+2}$  corresponden a una fuerza iónica de 0,1, mientras que 1416 mg/l de  $Na^+$  y 826 mg/l de  $Ca^{+2}$  originan un valor de fuerza iónica de 0,2.

En la Tabla 2, se presentan los resultados en cuanto a las variaciones en el diámetro promedio de gotas de estas emulsiones al almacenarlas a 40°C. Con base en la información mostrada, podemos concluir que los electrolitos con cationes mono y bivalente no tienen una marcada influencia sobre la estabilidad de estas emulsiones frente a la coalescencia, puesto que si bien se observa (Tabla 2) un ligero incremento en los diámetros promedios de gotas, este aumento es prácticamente igual en todas las emulsiones estudiadas.

### Estabilidad estática durante el almacenamiento prolongado

Tal como discutimos en las secciones anteriores, las emulsiones muestran incrementos en el diámetro promedio de gotas durante los primeros días del almacenamiento. Ese

**Tabla 2. Efecto de la presencia de iones  $Na^+$  y  $Ca^{+2}$  y del tiempo de almacenamiento a 25°C, sobre el diámetro promedio de gotas en emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 2500 mg/l de Intan-100.**

Tiempo (días)	Concentración $Ca^{+2}$ (mg/l)		Concentración $Na^+$ (mg/l)	
	413	826	708	1416
0	12,1	12,1	12,1	12,1
1	12,3	12,1	12,8	12,2
8	13,7	13,1	13,9	14
15	14,9	14,8	14,1	14,8
20	16	15,7	14,1	14,8

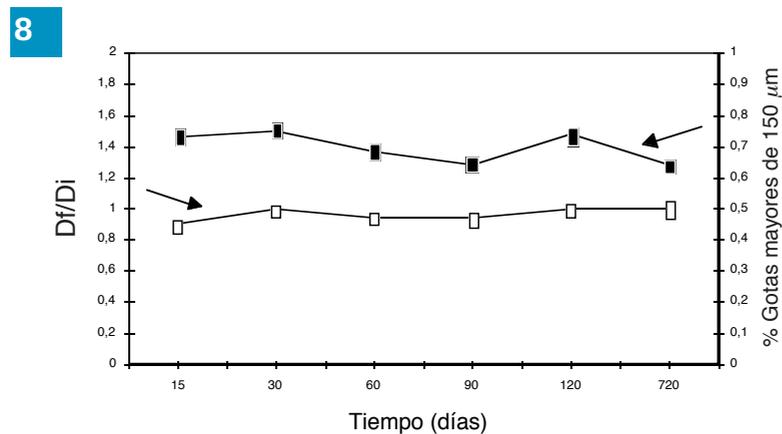
aumento inicial en el diámetro promedio, es atribuible a cambios y rearrreglos internos, que ocurren durante el proceso a través del cual se alcanza el equilibrio entre el surfactante adsorbido sobre la superficie de las gotas de bitumen dispersas y el que se encuentra disuelto en la fase acuosa. También durante los primeros días del almacenamiento ocurre el bien conocido efecto llamado "Oswald Rippening" [20], a través del cual las gotas pequeñas son absorbidas por las grandes con el consiguiente aumento en el diámetro promedio.

Si después de este incremento inicial del diámetro promedio de gotas que ocurre durante las dos o tres primeras semanas del almacenamiento, el diámetro permanece constante en el tiempo, podemos asegurar que la emulsión es estable desde el punto de vista estático. Caso contrario, si el diámetro continúa incrementándose, se trata de una emulsión inestable, en la cual finalmente se separan las fases, en un período que depende de la velocidad de coalescencia.

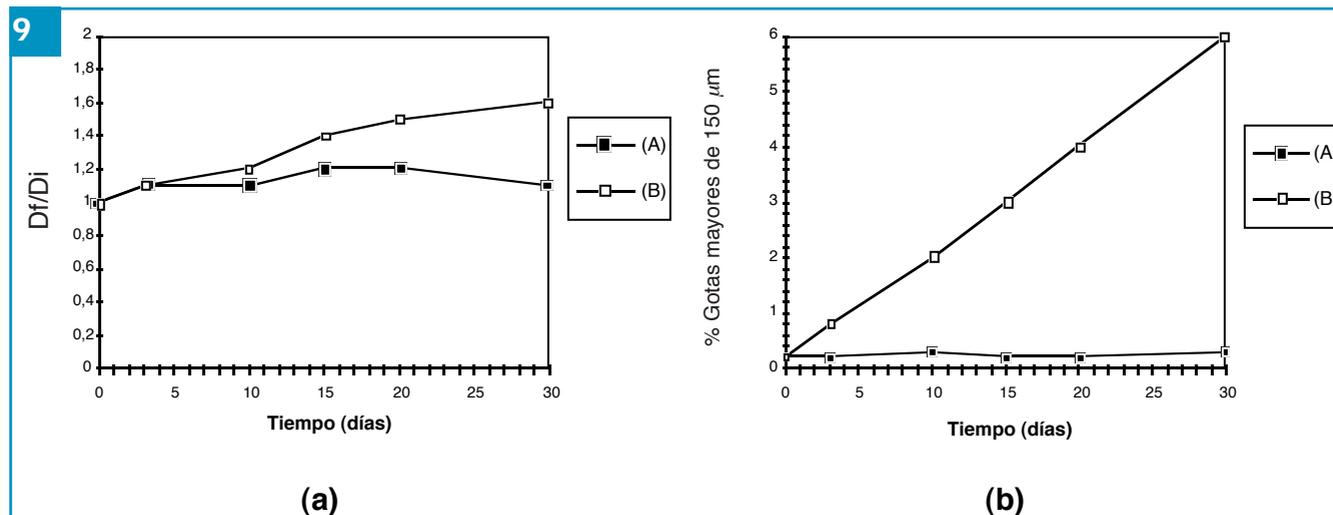
En la Fig. 8, se muestra la relación diámetro promedio inicial/diámetro promedio final ( $Df/Di$ ) en función del tiempo, para una emulsión de bitumen en agua, que ha permanecido almacenada a una temperatura promedio de 25°C, por más de dos años.

El diámetro inicial ( $Di$ ) corresponde al que posee la emulsión a los 15 días de haber sido preparada; es decir, es el diámetro de la emulsión una vez que ha alcanzado el estado de equilibrio, mientras que el diámetro final ( $Df$ ), es el valor del diámetro promedio, al momento de realizar la medida del mismo. Como se observa en la Fig. 8, la relación  $Df/Di$  no cambia con el tiempo, la que significa, que por más de dos años no ha ocurrido coalescencia, signo evidente de que la emulsión ha permanecido estable.

En la misma Fig. 8, también se presenta el porcentaje de gotas mayores de 150 micras existentes en la emulsión, en función del tiempo de almacenamiento. Este parámetro sufrió cambios poco significativos durante el



**Efecto del tiempo de almacenamiento sobre la relación  $Df/Di$ , y el % de gotas con diámetros mayores de 150  $\mu m$  en una emulsión de bitumen en agua, estabilizada con 3000 mg/l de Intan-100 y almacenada por más de dos años.**



Efecto del tiempo sobre la relación  $Df/Di$  y el % de gotas con diámetros mayores de 150  $\mu\text{m}$ , en emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 3000 mg/l de Intan-100, almacenadas a 25°C en ausencia (A) y presencia de un desemulsificante (B).

almacenamiento, por lo cual podemos decir que ha permanecido constante durante un periodo superior a los dos años. Normalmente, en una emulsión la coalescencia ocurre entre las gotas de mayor tamaño presentes en su distribución, luego si el porcentaje de gotas con diámetros mayores de 150 micras, ha permanecido invariable, significa que definitivamente la coalescencia ha estado ausente de esta emulsión.

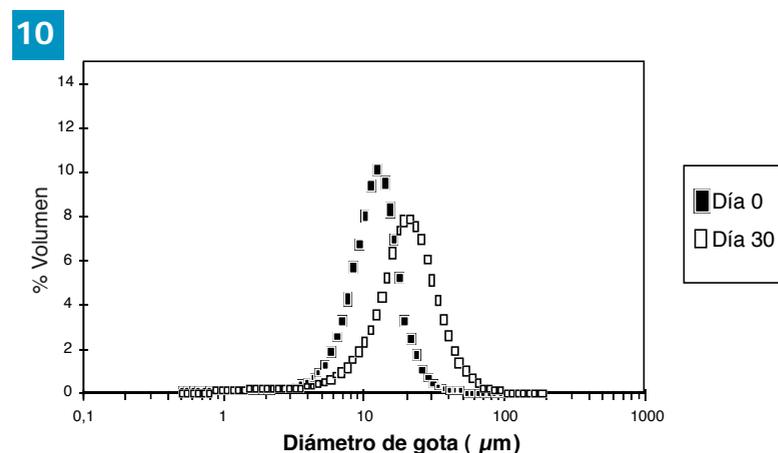
En la Fig. 9, se muestra la variación de  $Df/Di$  y el porcentaje de gotas cuyos diámetros son superiores a las 150 micras, en función del tiempo de almacenamiento para dos muestras de la misma emulsión, a una de las cuales se le añadió un desemulsificante. Se observa (Fig. 9a) que la muestra (A), no presentó cambios en los diámetros de gotas, mientras que la (B), la cual contiene el desemulsificante, mostró un incremento progresivo tanto en el diámetro promedio como en el porcentaje de gotas con diámetros superiores a las 150 micras (Fig. 9b). Esta última emulsión, por efectos de la coalescencia, colapsó y, finalmente, sufrió separación de fases después de dos meses de almacenamiento.

En la Fig. 10, se muestra como la presencia de un desemulsificante, promueve la coalescencia, ya que la distribución de diámetro de gotas se desplaza hacia la derecha con el tiempo de almacenamiento; es decir, se desplaza hacia las regiones de diámetros mayores.

En emulsiones concentradas, tales como las analizadas en las Figs. 8 y 9, las cuales contienen 70% ( $p/p$ ) de bitumen, bajo condiciones estáticas las gotas se deforman y se mantienen separadas una distancia ( $H$ ) por una película muy fina de líquido (fase continua) que existe entre ellas (Figs. 1 y 2). En el caso de las emulsiones que no sufrieron cambios en el diámetro promedio de gotas durante el almacenamiento (Figs. 8 y 9), el surfactante que recubre las superficie de las gotas genera una fuerza de repulsión entre ellas, conocida como "presión de separación" [1, 16], que permite que la película de fase continua que separa las gotas (película líquida interfacial) sea lo más gruesa y estable posible, lo que evita de esta manera que las gotas se toquen y coalescan.

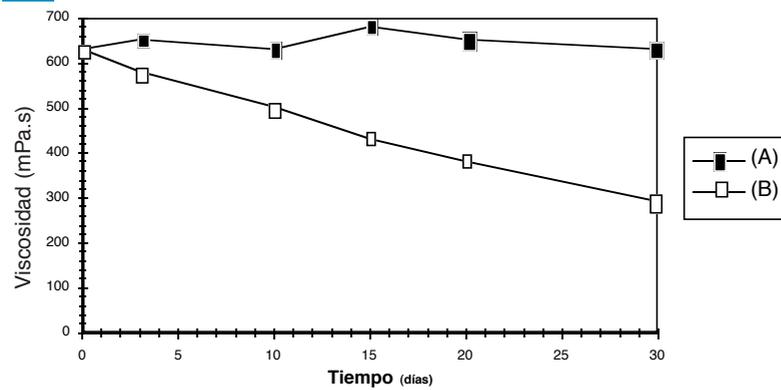
La presencia de un desemulsificante [21, 22], o cualquier otro agente desestabilizante, hace que el surfactante se desorba de la superficie de las gotas, con lo cual la presión de separación entre ellas se hace menor que la presión capilar (presión en la zona del menisco). Como consecuencia, la película líquida interfacial se drena progresivamente, se hace cada vez más delgada, hasta que las gotas se tocan y coalescen (Fig. 5).

Si bien el fenómeno de coalescencia, responsable por el deterioro de las emulsiones, normalmente se mide determinando el diámetro promedio de gotas, éste es responsable también por cambios que ocurren en otras propiedades de las emulsiones, tales como la viscosidad. En la Fig. 11, se observa, como la viscosidad de la emulsión (A), que no mostró cambios en el diámetro promedio de gotas (Fig. 9), se mantuvo constante durante el almacenamiento; sin embargo, la de la emulsión (B), cuyo diámetro promedio incrementó



Efecto del tiempo de almacenamiento y la presencia de un desemulsificante, sobre la distribuciones de diámetro de gotas en emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 3000 mg/l de Intan-100.

11



Viscosidad a  $20\text{ s}^{-1}$  y  $30^\circ\text{C}$  en función del tiempo de almacenamiento, para las emulsiones de la Fig. 9.

rápida con el tiempo de almacenamiento, presentó un descenso brusco en la viscosidad. Indudablemente que al aumentar el diámetro de gotas, el área interfacial disminuye las interacciones entre gotas que son más débiles y la viscosidad se hace menor.

#### ESTABILIDAD DINÁMICA DE EMULSIONES

Las emulsiones son estables desde el punto de vista dinámico, cuando al someterlas a fuertes cizallamientos ellas no sufren cambios apreciables en las propiedades que las

caracterizan. La estabilidad dinámica de emulsiones, la cual se determina midiendo los cambios en la distribución y el diámetro promedio de las gotas durante los procesos de transporte y manejo, depende de varios factores especialmente de la concentración de surfactante y de la temperatura.

A escala de laboratorio, la estabilidad dinámica puede ser estudiada cizallando las emulsiones a diferentes tasas de corte, en un equipo cuyo esquema se muestra en la Fig. 12. Durante el cizallamiento y a intervalos regulares de tiempo, se toman muestras para determinar la distribución y el diámetro promedio de gotas.

La estabilidad dinámica es una propiedad muy importante, especialmente cuando las emulsiones de bitumen en agua, se usan como combustibles en plantas generadoras de electricidad. En el intervalo de tiempo comprendido entre la manufactura y el uso final de la emulsión, ésta debe ser transportada y manejada en plantas eléctricas y, por consiguiente, sometida a fuertes cizallamientos.

#### Efecto de la concentración de surfactante

En la Tabla 3, se muestra el efecto del cizallamiento, durante una hora, a diferentes tasas de cortes y  $30^\circ\text{C}$ , sobre el diámetro promedio de gotas y la viscosidad de emulsiones, que contienen

70% (*p/p*) de bitumen y concentraciones variables de surfactante (Intan-100). Se observa, que hasta una tasa de corte de  $7700\text{ 1/s}$  no se produjeron variaciones ni en el diámetro promedio ni en la viscosidad de las emulsiones cizalladas.

Para tasas de corte del orden de los  $10200$  y  $12800\text{ 1/s}$ , respectivamente (Tabla 3), las emulsiones estabilizadas con  $1500$  y  $2000\text{ mg/l}$  de surfactante presentaron incrementos en los diámetros promedios de gotas y disminución en la viscosidad.

En la Fig. 13 se presenta la relación  $D_f/D_i$  en función del tiempo, para emulsiones cizalladas a  $10200\text{ 1/s}$  durante 60 minutos a  $30^\circ\text{C}$ . Las emulsiones que contienen  $2500$  y  $3000\text{ mg/l}$  de surfactante no mostraron ningún cambio en el diámetro de gotas, mientras que las

12

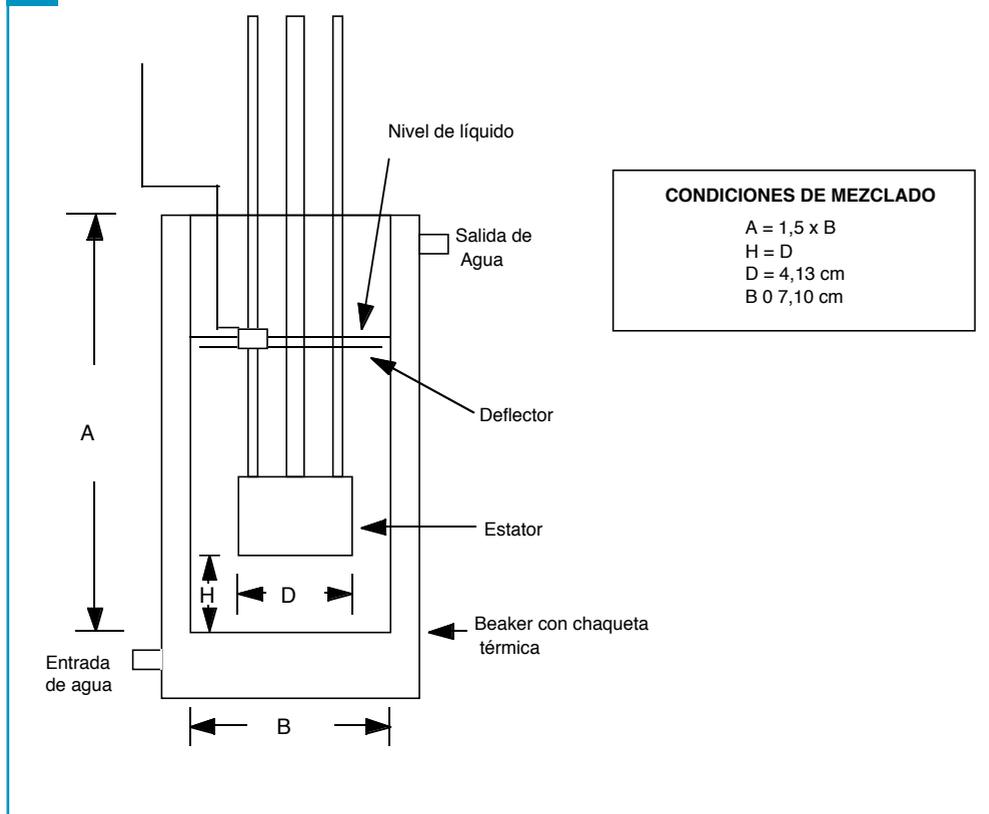


Diagrama esquemático del equipo utilizado para estudiar la estabilidad dinámica de emulsiones de bitumen en agua.

**Tabla 3. Efecto de la tasa de corte sobre el diámetro promedio de gotas y la viscosidad a 30°C y 20 s-1 en emulsiones de bitumen en agua, estabilizadas con concentraciones variables de Intan-100 y cizalladas durante una hora a 30°C.**

Tasa de corte (1/s)	Conc. surf. (mg/l)	Diámetro prom. ( $\mu\text{m}$ )		Visc. a 30°C y 20 1/s (mPa.s)	
		Inicial	Final	Inicial	Final
2600	1500	19,6	19,9	900	940
	2000	21,1	21,7	810	890
	2500	19,9	19,9	960	950
	3000	18,2	18,5	1010	930
5100	1500	20,6	21,5	1180	1060
	2000	21,8	21,7	760	925
	2500	21,1	20,4	740	775
	3000	20	19,7	725	920
7700	1500	21,5	22,8	700	760
	2000	21,4	20,3	810	815
	2500	19,7	17,9	1010	1000
	3000	22,1	17,3	995	1030
10200	1500	19,8	26,8	950	885
	2000	21,2	23,4	850	730
	2500	18,4	17,7	1440	1060
	3000	19,6	17	1110	1130
12800	1500	19,8	28	1015	550
	2000	20,8	25	920	730
	2500	20,5	21	990	805
	3000	19,4	18,7	1050	1110

estabilizadas con 2000 y 1500  $\text{mg/l}$  de surfactante presentaron aumentos en el diámetro promedio a partir de los 30 minutos de cizallamiento. A menor concentración de surfactante, mayor es el incremento en el diámetro promedio de gotas.

El efecto de la tasa de corte sobre el diámetro promedio

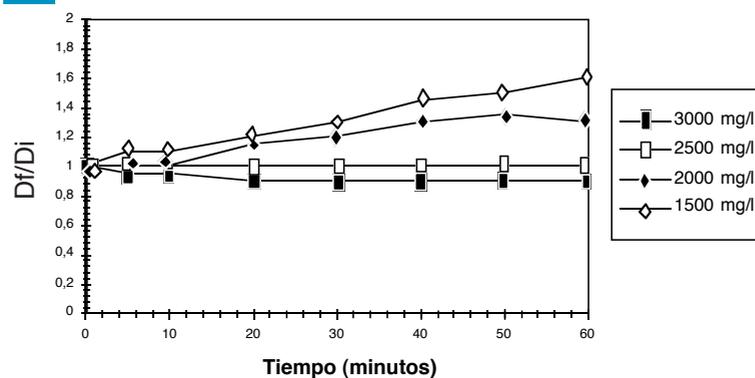
de surfactante iguales o menores a 2000  $\text{mg/l}$ , presentan inestabilidad frente a la coalescencia.

Para que una emulsión sea estable, la superficie de las gotas debe estar completamente recubierta por moléculas de surfactante. Dichas moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de las gotas están en equilibrio con un exceso de surfactante existente en la fase acuosa. Durante el cizallamiento, las gotas de bitumen se deforman y sufren un incremento en el área interfacial (Fig. 15), como consecuencia de este aumento de área, la interfase se satura de moléculas de surfactante, quedando lógicamente zonas desprotegidas, a través de las cuales se puede producir la coalescencia, una vez que la película interfacial se drene. Si existe suficiente surfactante en la fase acuosa, éste se difunde rápidamente hacia la interfase y se adsorbe sobre las zonas desprotegidas, lo que evita el drenaje de la película líquida interfacial y la coalescencia de las gotas. Si la concentración de surfactante es baja, en nuestro caso específico 2000  $\text{mg/l}$  o menos, la velocidad de difusión del surfactante hacia la

de gotas en emulsiones estabilizadas con concentraciones variables de surfactante, cuando éstas fueron cizalladas durante una hora, se observa en la Fig. 14.

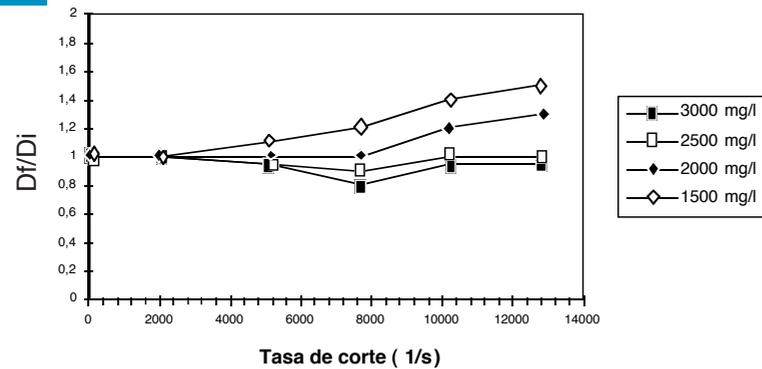
Independientemente de la tasa de corte aplicada, las emulsiones, que contienen concentraciones de surfactante superiores a 2500  $\text{mg/l}$ , no mostraron incrementos en el diámetro promedio de gotas; no obstante, para los casos donde la concentración de surfactante fue de 2000  $\text{mg/l}$  o inferior a este valor, los diámetros indicaron incrementos progresivos a partir de una dada tasa de corte. Evidentemente que a las condiciones bajo las cuales se realizó el estudio, se puede considerar que desde el punto de vista dinámico, las emulsiones de bitumen en agua con concentraciones de

13



Variación de  $D_f/D_i$  en función del tiempo de cizallamiento a a 10200  $\text{s}^{-1}$  y 30°C, para emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con diferentes concentraciones de Intan-100.

14



Variación de  $D_f/D_i$  en función de la tasa de corte, después de 60 minutos de cizallamiento a 30°C para emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con diferentes concentraciones de Intan-100.

superficie de la gota deformada, no es lo suficientemente rápida para lograr recubrir la gota antes de que se produzca la coalescencia, como consecuencia al drenar la película líquida interfacial, las gotas se unen y favorecen el aumento en el diámetro promedio y, por ende, la coalescencia.

### Efecto de la temperatura

En la Fig. 16, se compara el efecto de la temperatura, sobre el incremento del diámetro promedio de gotas para emulsiones que contienen 1500 y 2000  $mg/l$  de surfactante, respectivamente, cuando se cizallan a 10200  $1/s$ . A medida que aumenta la temperatura, se observa que el diámetro promedio se incrementa más rápida-

15

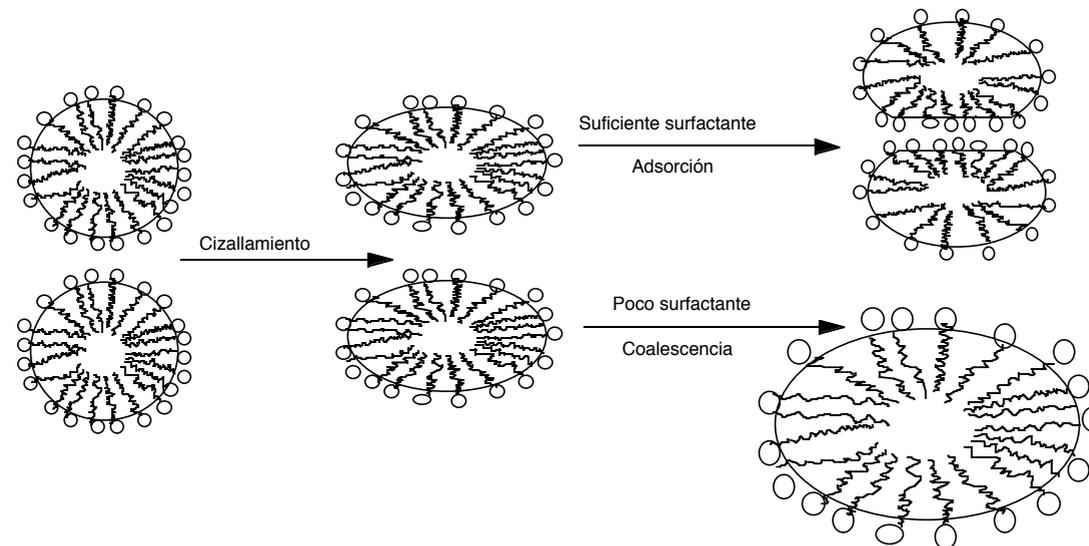
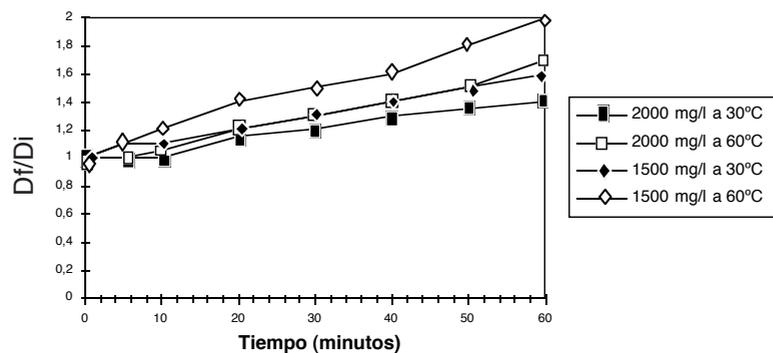


Diagrama esquemático de la deformación y coalescencia de las gotas durante el cizallamiento.

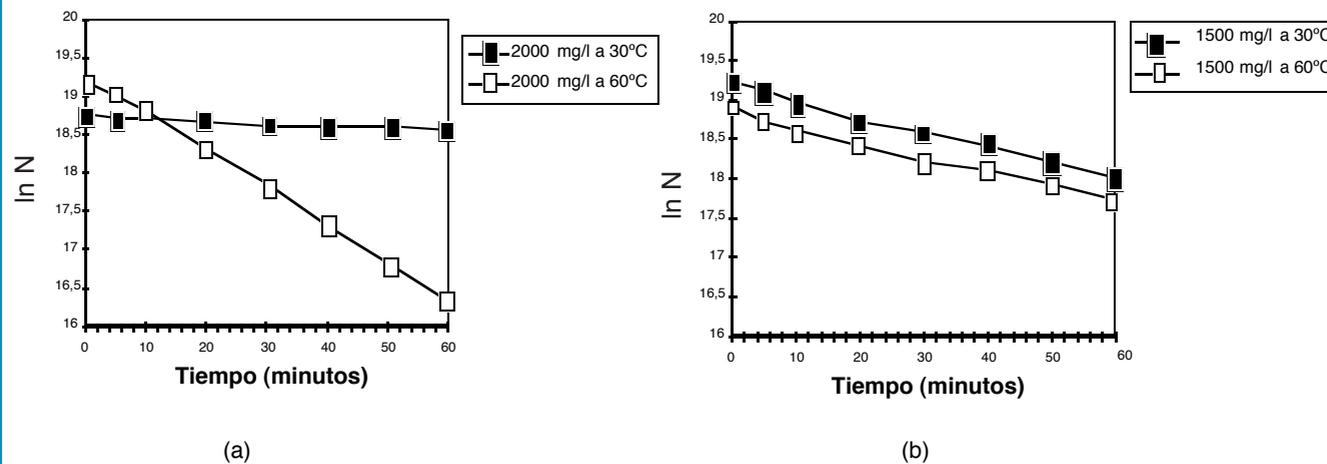
16



Variación de  $D_f/D_i$  en función del tiempo de cizallamiento a 30 y 60°C a una tasa de corte de 10200  $s^{-1}$  para emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 1500 y 2000  $mg/l$  de Intan-100.

mente y los valores finales son también mayores. Asimismo, es claro que la emulsión con la menor concentración de surfactante coalesce más rápido. Es de hacer notar, que las emulsiones estabilizadas con 2500 y 3000  $mg/l$  de surfactante, no mostraron ninguna variación el diámetro promedio de gotas, cuando fueron tratadas bajo las mismas condiciones.

Al aumentar la temperatura, las gotas se deforman más fácilmente y en mayor extensión, por lo cual se ven más desprotegidas de surfactante y el proceso de coalescencia ocurre más rápido. Por otra parte, al incrementar la temperatura, se producen cambios en la hidrofiliidad del surfactante, con lo cual su apetencia por la interfase se ve altamente modificada.



Variación de  $\ln N$  en función del tiempo de cizallamiento a 30 y 60°C a una tasa de corte de  $10200 \text{ s}^{-1}$  para emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con 1500 y 2000 mg/l de Intan-100.

Tabla 4. Velocidad de coalescencia en función de la temperatura y la concentración de Intan-100.

Tasa de corte (1/s)	Conc. Intan-100 (mg/l)	Temperatura (°C)	K (1/s)
10200	2000	30	$5,1 \times 10^{-3}$
10200	2000	60	$1,7 \times 10^{-2}$
10200	1500	30	$1,5 \times 10^{-2}$
10200	1500	60	$3,1 \times 10^{-3}$

#### Velocidad de coalescencia

Con el propósito de comparar más fácilmente la estabilidad de las emulsiones sometidas a cizallamiento, se procedió a determinar la velocidad de coalescencia de las mismas. A tal efecto, se estableció, en la forma más adecuada, la disminución en el número de gotas por unidad de volumen de emulsión, con respecto al tiempo durante el cual ésta se somete a cizallamiento. Si consideramos que la variación en el número de gotas, sigue una ecuación del tipo:

$$N = N_0 \cdot \exp(-Kt) \quad (13)$$

donde  $N$  es el número de gotas de bitumen por unidad de volumen de emulsión en el tiempo  $t$  de cizallamiento;  $N_0$

el número de gotas por unidad de volumen al iniciar el cizallamiento;  $K$ , la constante de coalescencia y  $t$  el tiempo de cizallamiento. Una representación gráfica de  $\ln N$  en función de  $t$ , debe dar una línea recta cuya pendiente es igual a  $K$ .

Efectivamente, en la Fig. 17, se representa  $\ln N$  en función de  $t$ , para emulsiones estabilizadas con 1500 y 2000 mg/l de surfactante, cizalladas a  $10200 \text{ 1/s}$  a 30 y 60°C. Se observa que a una dada temperatura en número de gotas disminuye más rápidamente al reducir la concentración de surfactante. Al mismo tiempo, si se mantiene la concentración de surfactante constante, la disminución en el número de gotas ocurre más rápido cuando se incrementa la temperatura. La tasa de cizallamiento también afecta la velocidad de coalescencia.

En la Tabla 4, se muestran los valores de la velocidad de coalescencia para emulsiones con 1500 y 2000 mg/l de surfactante, al ser cizalladas a dos tasas de corte diferentes a 30 y 60°C, respectivamente. Se observa que la velocidad de coalescencia, incrementa con la tasa de cizallamiento y con la temperatura. A 10200 1/s, la velocidad de coalescencia de emulsiones con 2000 mg/l de surfactante, es tres veces más rápida a 60°C que a 30°C; es decir, si la emulsión se deteriora tres veces más rápidamente a 60°C que a 30°C. Este efecto debe ser tomado muy en cuenta, cuando se establecen los procedimientos de manejo de emulsiones de bitumen en agua.

Hay que hacer notar que para concentraciones de surfactante superiores a 2500 mg/l, la velocidad de coalescencia, bajo las condiciones estudiadas fue prácticamente igual a cero; es decir, las emulsiones no coalescieron.

### Conclusiones

- Las emulsiones de bitumen en agua pueden ser estabilizadas con surfactantes no-iónicos. La estabilidad estática y dinámica es afectada por la concentración de surfactante y la temperatura.
- Bajo condiciones estáticas, las emulsiones normalmente sufren ligeros incrementos en el diámetro promedio de gotas durante los primeros días del almacenamiento, mientras se alcanza el equilibrio del sistema.
- La estabilidad estática de las emulsiones de bitumen en agua es afectada por la temperatura; sin embargo, los electrolitos en un intervalo moderado de concentraciones no afectan la estabilidad.
- La estabilidad dinámica de las emulsiones de bitumen en agua es afectada por la concentración de surfactante, la temperatura y la velocidad de cizallamiento aplicada al sistema.
- Las emulsiones de bitumen en agua, con concentraciones de Intan-100 superiores a los 2500 mg/l, son estables bajo las diferentes condiciones en las cuales se realizó este estudio.
- La estabilidad de las emulsiones que contienen 2000 mg/l de surfactante, es severamente afectada por la temperatura y la velocidad de cizallamiento. A mayor temperatura y mayor velocidad de cizallamiento, menor estabilidad.
- Los valores de la velocidad de coalescencia dinámica, permiten comparar la estabilidad de diferentes emulsiones bajo las condiciones de tratamiento establecidas.

### Agradecimiento

Los autores agradecen al Profesor Ivan Ivanov por las valiosas discusiones.

### Referencias

1. Cárdenas V. A.; Gutiérrez, X.; Brito, L.; Morles, A.;

Rivas, S. H. Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte I. Flocculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes iónicos. *Visión Tecnológica*, 3(2):5-12,1996.

2. Tadros, Th. F.; Vincent, B. Emulsion stability. En: *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Cap. 3. Vol 1. Becher, P. (ed). Marcel Dekker, New York, 1983.
3. Hamaker, H. C. *Physica*, 4:1058, 1937.
4. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
5. Derjaguin, B.V.; Landau, L. *Acta Physicochim. USSR*, 14:633, 1941.
6. Vincent, B. *Adv. Colloid Interfac. Sci.* 4:193, 1974.
7. Ottewill, R. H.; Walker, T. *Kolloid-Z Polym*, 227:108, 1968.
8. Evans, R.; Napper, D.H. *Kolloid Z.*, 251:409, 1973.
9. Cárdenas, A.; Rossi, S.; Pazos, D.; Rivas, H. Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte II. Flocculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes no-iónicos. *Visión Tecnológica*, 4(1):27-36,1996.
10. Smoluchowsky, M. V. Z. *Phys. Chem.*, 92:129, 1917.
11. Derjaguin, B. V.; Kusakov, M. *Acta Physicochim. USSR*, 10:25, 1939.
12. Cockbain, G. E.; McRoberts, J. *Colloid Sci.*, 8:44, 1953.
13. Hodgson, T. D.; Lee, J. C., *J. Colloid Interface Sci.*, 30:94, 1969.
14. Danov, K.D., Ivanov, I. B., Gurkov, T. D.; Borwankar, R., *J. Colloid Interface Sci.*, 167:8, 1967.
15. Ivanov, I. L.; Dimitrov, D. S. *Thin film drainage in thin liquid films*. I. B. Ivanov ed. M. Dekker, New York, 1988. 329 p.
16. De Vries, A. *Third Congress on Detergency*, 2, 566, 1960.
17. Lucassen, J. En: *Physical Chemistry of Surfactant Action* ( E. H. Lucassen-Reynders, ed.). Surfactant Sci. Series, Vol. 10, Marcel Dekker, New York, 1979.
18. Van den Tempel, M. *Rec. Trav. Chim.* 72:433, 1953.
19. Shinoda, K. J. *Colloid Interface Sci.*, 24:358, 1967.
20. Vincent, B. En: *Surfactants*, Tadros, Th. F., editor, Academic Press, London, 1984.
21. Zapryanov, Z.; Malhotra, A. K.; Aderangi, N.; Wasan, D. T. *Int. J. Multiphase Flow*, 9:105, 1983.
22. Kim, Y. H.; Wasan, D. T.; Breen, P. J. *Colloids and Surfaces*, 95:35, 1995.



**Antonio Cárdenas V.** Ingeniero químico, Universidad de Los Andes (ULA), Estado Mérida, Venezuela, 1983; doctorado en ingeniería química, mención ciencias coloidales, Imperial College, University of London, 1992. Ingresó a Intevep, S. A. en

1983 en el Departamento de Producción, Sección Manejo de Fluidos. Ha participado en proyectos de deshidratación y desalación de crudos extrapesados, así como emulsificación de bitúmenes en agua. Actualmente, lideriza el proyecto de Nuevos Desarrollos en ORIMULSION®.



**Sylvia Rossi.** Ingeniero químico, Universidad Metropolitana (UNIMET), 1990. Ingresó a Intevep, S. A. en 1991 en el Departamento de Producción, Sección Fisicoquímica de Producción. Ha participado en proyectos relacionados con estabilidad estática y dinámica de ORIMULSION®. Actualmente, cursa estudios de doctorado en el Imperial College, Londres, Reino Unido.

**Dolores Pazos.** Técnico superior en química, Instituto Universitario de Tecnología Industrial Rodolfo Loero Arismendi, Caracas, 1987. En 1988 ingresó a Intevep, S. A., en el Departamento de Producción, Sección Fisicoquímica de Producción. Ha trabajado en proyectos de investigación y desarrollo de emulsificación de bitúmenes de agua. En la actualidad participa como técnico en investigación en el proyectos Nuevos Desarrollos en ORIMULSION®.



**Hercilio Rivas S.** Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1967; maestría y doctorado en fisicoquímica, Queen Elizabeth College, University of London, 1982. Ingresó a Intevep, S. A. en 1982. Ha participado en proyectos de investigación en el área de tratamiento de crudos, así como en el desarrollo de ORIMULSION®. Se desempeñó como especialista principal en fenómenos interfaciales. Actualmente, está asignado en la Universidad de Texas, Austin, EE.UU.

# EFECTO DE CONTAMINANTES SOBRE CONVERTIDORES DE ACETILENO

Humberto Fossi (\*), Jorge Tejada (\*\*) y Mariela Medina

(\*) Complejo Petroquímico Zulia, Petroquímica de Venezuela, S. A. (Pequiven, S. A.)

(\*\*) Departamento de Procesos, Intevep, S. A.

**D**urante el período de arranque y la fase inicial de operación de la planta de olefinas II de El Tablazo (Complejo Zulia, Estado Zulia, Venezuela) se produjo una contaminación del catalizador con óxido de hierro y azufre, lo cual fue detectado por las condiciones anormales de operación y el análisis químico de varias muestras del catalizador. A fin de determinar el efecto de estos contaminantes, se llevó a cabo un estudio a escala laboratorio en el cual se realizaron pruebas catalíticas, con las condiciones de operación y regeneración del catalizador usadas a escala comercial. El estudio se ejecutó en una unidad dotada de un microreactor de lecho fijo con capacidad de 5 a 20 cc de catalizador. Los resultados indican que tanto el azufre como el óxido de hierro disminuyeron la actividad del catalizador; y que mediante la regeneración no fue posible recuperar la actividad correspondiente a un catalizador fresco, debido a que el óxido de hierro no fue eliminado como en el caso del azufre. Complementando estos resultados con los datos reales de la planta bajo diferentes esquemas de operación, se concluyó que el efecto del azufre es temporal, pero el hierro constituye un veneno permanente para el catalizador, lo cual impide su regeneración y reutilización en la planta.

**E**l Tablazo, Complejo Petroquímico Zulia (localizado en el Estado Zulia, Venezuela) cuenta con la planta de olefinas II, diseñada por la empresa alemana Linde AG, para producir etileno y propileno grado polímero a partir de etano y propano. Tiene una capacidad instalada de 350 MTMA de etileno y 130 MTMA de propileno, con una amplia flexibilidad operacional que permite operar con una alimentación desde 100% propano hasta 100% etano, pasando por diversos esquemas intermedios (combinaciones de hornos con etano y propano). En la Tabla 1 se presenta el balance global de la planta, para tres casos típicos de operación previstos en el diseño. El proceso de la planta contempla etapas sucesivas de pirólisis (conversión térmica a altas temperaturas), enfriamiento súbito, separación de pesados, compresión del gas de proceso, absorción de  $CO_2$ , hidrogenación de acetileno, secado y fraccionamiento a bajas temperaturas, hasta conseguir las exigentes especificaciones requeridas a nivel comercial para el etileno y propileno grado polímero.

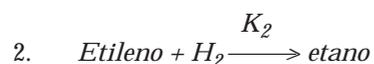
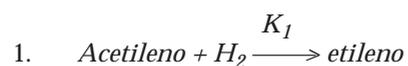
Una de las etapas críticas del proceso es la remoción del acetileno ( $C_2H_2$ ), uno de los subproductos de la pirólisis de

**D**uring the commissioning and the initial phase of operation of the olefins plant II of El Tablazo (Zulia Petrochemical Complex, Zulia State, Venezuela), the catalyst was contaminated with sulfur and iron oxide. The contamination was detected by the abnormal operation conditions and the chemical analysis of several catalyst samples. In order to determine the effect of these contaminants (iron and sulfur), a laboratory scale study was performed. Catalytic tests were carried out under the same catalyst regeneration, and operation conditions used at commercial scale. A unit equipped with a fixed bed micro-reactor with a 5 - 20 cc catalyst capability was used. Results show that sulfur and iron oxide reduced the catalyst activity; and it was not possible through regeneration to recover the fresh catalyst activity because the iron oxide was not removed, as it was in the case of sulfur. Additionally, these results were complemented with real plant data under different operating conditions. The conclusion of the study was that the effect of sulfur is temporary, but iron is a permanent poison to catalyst, and therefore, it cannot be regenerated and reused in plant.

etano y propano, para lograr una especificación de 2 ppm molar (máximo) en el etileno y 5 ppm molar (máximo) en el propileno. La remoción de acetileno se realiza en tres (3) reactores adiabáticos con lecho fijo de catalizador ubicados en serie, con flujo descendente y enfriamiento interetapas, denominados convertidores de acetileno e identificados como R-3601 A, B y C (Fig. 1).

El catalizador utilizado lo fabrica la empresa alemana Sud-Chemie AG y su filial en Estados Unidos United Catalyst Inc. (UCI). Está conformado por metales preciosos [1], paladio ( $Pd$ ) y plata ( $Ag$ ) soportados sobre alúmina ( $Al_2O_3$ ) y se denomina comercialmente G-83C. Las características del catalizador se resumen en la Tabla 2 [1].

Los reactores están diseñados para la hidrogenación selectiva de acetileno, aprovechando la alta concentración de hidrógeno (18-37%) presente en el gas de proceso. Esta misma corriente también incluye una alta concentración de olefinas, principalmente etileno (30 a 35%), comparada con un contenido de acetileno por remover de 2400 a 5100 ppm (0,24 a 0,51%). Las principales reacciones que ocurren en los convertidores son las siguientes [2]:



La selectividad del catalizador puede definirse como la relación entre las constantes  $K_1$  y  $K_2$ . Para una óptima selectividad,  $K_2$  debe ser mucho menor que  $K_1$ . Por otra parte,  $K_2$  (hidrogenación de etileno) aumenta con la temperatura a mayor velocidad que  $K_1$  (hidrogenación de acetileno), por lo cual la operación debe ocurrir a la más baja temperatura posible que permita la remoción de acetileno, sin perder etileno generado por su hidrogenación.

Ambas reacciones son exotérmicas y es fundamental un control estricto de la operación para evitar pérdidas de etileno y un aumento incontrolado de temperatura.

La selectividad también puede mejorarse con el contenido de monóxido de carbono ( $CO$ ) en el gas de proceso. De acuerdo con la teoría de hidrogenación selectiva, estas reacciones están controladas por un fenómeno de adsorción, hidrogenación y desorción. La secuencia de adsorción e hidrogenación de los compuestos insaturados es la siguiente [3]:

- Acetileno
- Metilacetileno
- Propadieno
- Butadieno
- Etileno.

El  $CO$  se usa para controlar la actividad y selectividad del catalizador, ya que su velocidad de adsorción se encuentra entre el butadieno y el etileno. Es decir, el  $CO$  bloquea sitios activos, minimiza la hidrogenación de etileno y favorece la hidrogenación total de acetileno. El  $CO$  se produce en los hornos de pirólisis y se controla indirectamente mediante la inyección de dimetildisulfuro ( $DMDS$ ) en la alimentación de etano y propano a los hornos.

Por otra parte, al aumentar el número de hornos con propano se incrementa el contenido de acetileno por hidrogenar y disminuye el de hidrógeno presente en el gas de proceso.

## ANTECEDENTES

La planta de olefinas II inició su operación comercial en el mes de agosto de 1992. Desde el comienzo hasta el mes de enero de 1993, se mantuvo a baja carga por limitaciones de materia prima y otros problemas internos, operando básicamente con 3 de 5 hornos de pirólisis (operación a máxima capacidad).

Al poner en servicio un cuarto horno de pirólisis, se presentó un aumento incontrolado de temperatura en los convertidores de acetileno. Esta situación se repitió en varias oportunidades; en pocos minutos se alcanzaron temperaturas superiores a  $200^\circ C$  vs. una temperatura máxima recomendada de  $110^\circ C$ . En este tipo de situaciones, es necesario desviar la corriente de gas de proceso hacia el mechurrio, sin pasar por los convertidores, y de esta forma eliminar los productos que están fuera de especificación.

El análisis de las condiciones operacionales, en conjunto con UCI/Sud-Chemie, permitió establecer que los convertidores estaban operando en forma inestable por una hidrogenación no selectiva de acetileno, ocasionada por bajo nivel de  $CO$  en el gas de proceso.

Estos bajos niveles se originaron por malfuncionamiento del analizador infrarrojo en línea, el cual reportaba valores muy superiores a los reales por interferencias con otros compuestos que absorben longitudes de ondas similares: acetileno, metilacetileno y otros.

En el mes de febrero de 1993, se realizó una parada no programada de la planta debido a una falla de la torre depuradora de gas de proceso. Durante la reparación de la torre, se decidió inspeccionar y tomar muestras de los 3 reactores. Se observó una gran cantidad de polvo negro

con depósitos de carbón y óxido de hierro sobre el material de soporte (bolas de alúmina). Al remover el material de soporte, se mantuvo la presencia de este polvo en el tope de todos los lechos de catalizador.

Con la asistencia del personal de Sud-Chemie, se tomaron muestras del tope, medio y fondo de cada uno de los lechos y se dividieron en dos lotes que fueron analizados en paralelo por Intevep y Sud-Chemie.

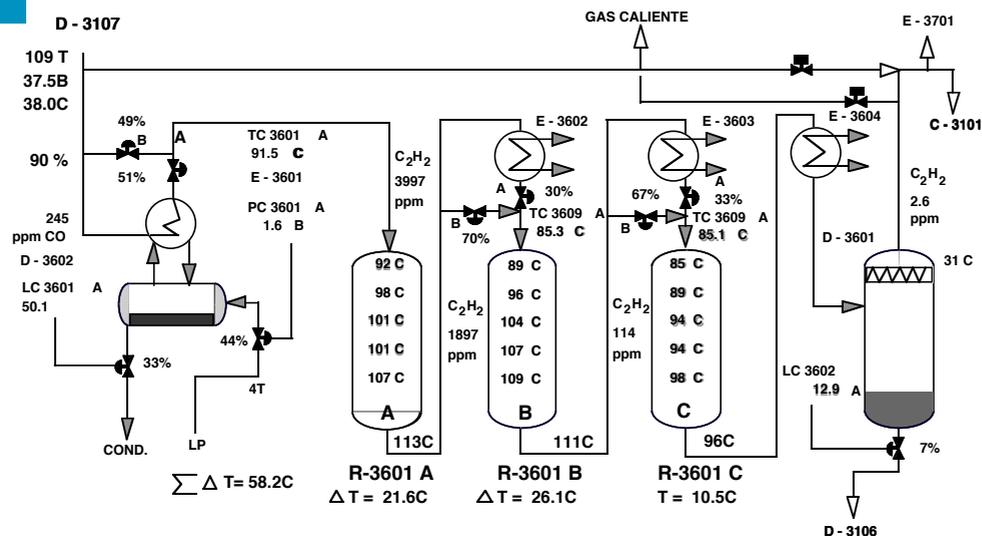
El análisis químico de las muestras permitió identificar la contaminación del catalizador con carbón, azufre y hierro (Tabla 3), con resultados similares entre las muestras analizadas por Intevep y Sud-Chemie.

La contaminación más severa se presentó en el tope y medio

Tabla 1. Balance global planta de olefinas II.

	CASOS DE DISEÑO		
	100% A propano	B Normal	C 100% etano
<b>1. Bases</b>			
Hornos con propano	4,5	3	0
Conversión (%)	90	85	-
Hornos con etano	0,5	2	5
Conversión (%)	67	67	67
<b>2. Alimentación fresca (MTMA)</b>			
Propano	761	416	0
Etano	0	210	439
Dripoleno	10	23	26
Total alimentación	771	649	465
<b>3. Productos (MTMA)</b>			
Etileno	350	350	350
Propileno	130	112	9
Gas de cola	221	142	65
Aceite liviano + pesado	16	7	6
Dripoleno hidrogenado	54	39	35
<b>Total producción</b>	<b>771</b>	<b>649</b>	<b>465</b>

1



Convertidores de acetileno de la planta de olefinas II.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del catalizador G-83C.

Forma	Tableta
Tamaño nominal	4x4 mm
Paladio (Pd)	0,18±0,2% peso
Promotor (confidencial)	0,03% peso
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	99,7 - 99,9% peso
Densidad	1,20 kg/l
Area superficial	3-5 m <sup>2</sup> /g
Resistencia a la ruptura	11,3 kg
Volumen de poro	0,22 - 0,32 cc/g > 29,2 angstroms

del reactor A, por un alto contenido de carbón, hierro y azufre. Asimismo, se observó un alto contenido de hierro en todos los lechos, y los mayores valores se presentaron en el tope y medio de cada uno de ellos.

#### ACCIONES OPERACIONALES

De común acuerdo con el proveedor del catalizador, Sud-Chemie, y el licenciante del proceso (Linde), se decidió realizar un reemplazo parcial del catalizador utilizando la

carga de reserva disponible para un reactor (5,7 m<sup>3</sup>), la cual fue distribuida entre los 3 reactores (A/B/C). El mayor volumen de catalizador removido correspondió al reactor A, debido a los niveles de contaminación con carbón, hierro y azufre. Adicionalmente, se removió parte del tope de los reactores B y C, se tamizó el catalizador para separar el polvo de carbón y óxido de hierro y se distribuyó, finalmente, en la parte superior de cada uno de los lechos.

La distribución de catalizador al completar el

reemplazo parcial quedó de la siguiente manera: 12% de catalizador tamizado reutilizado de R-3601 B/C (tope), 32% de catalizador nuevo (medio) y 56% de catalizador contaminado no tamizado (fondo), tal como se puede observar en la Fig. 2.

En el reemplazo parcial se aprovechó el máximo volumen disponible de cada uno de los recipientes (R-3601 A/B/C), utilizando 16% de catalizador adicional, a fin de compensar la pérdida de actividad ocasionada por los contaminantes detectados.

Por otra parte, se corrigieron las interferencias en el analizador infrarrojo en línea (análisis continuo de CO) y se habilitó uno de los cromatógrafos en línea existentes para incluir el análisis cíclico de CO en la corriente de entrada al reactor A.

Las acciones antes mencionadas mejoraron la operación de los convertidores, pero no fue posible recuperar la actividad y selectividad esperadas para el tiempo efectivo de corrida. Básicamente, se presentaron dos situaciones típicas:

- i) Aumento incontrolado de temperatura, al operar más de un horno con etano, aun a cargas reducidas (menor de 70% de capacidad).

Tabla 3. Análisis químico de venenos en el catalizador G-83C.

Veneno	Reactor A			Reactor B			Reactor C			Especificación (Catalizador fresco)
	Intevep	Sud-Chemie	Intevep	Sud-Chemie	Intevep	Sud-Chemie	Intevep	Sud-Chemie		
Tope	Fe (ppm)	681	780	889	810	804	960	35		
	C (%)	3,77	2,5	0,42	0,5	<0,01	0,2	0,01		
	S (ppm)	70	130	<10	0,0	<10	0,0	<5		
Medio	Fe (ppm)	<250	560	256	600	406	300	35		
	C (%)	4,10	2,7	0,09	0,3	0,62	0,1	0,01		
	S (ppm)	<10	>50	<30	0,0	<10	0,0	<5		
Fondo	Fe (ppm)	<250	130	<250	190	320	240	35		
	C (%)	0,96	0,7	0,03	0,2	<0,01	0,1	0,01		
	S (ppm)	<10	0,0	<10	0,0	<10	0,0	<5		

NOTA: Análisis de muestras sin regenerar.

ii) Remoción incompleta de acetileno, al aumentar la capacidad de la planta por encima del 80%, bajo un esquema de operación 100% propano, con temperaturas de entrada y salida de los convertidores cercanas o superiores a las previstas para el final de cada corrida.

Estos problemas operacionales coinciden con las tendencias esperadas según el diseño de la planta, ya que al aumentar el número de hornos con etano se incrementa sustancialmente el hidrógeno en el gas de proceso.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de las condiciones de proceso durante un período de operación estable (agos-

to-septiembre 1993). Se puede apreciar la dificultad para obtener las especificaciones de diseño (<1 ppm de acetileno salida de R-3601C y >2 ppm de acetileno en etileno producto), a pesar de que la planta operaba a 80% de capacidad, con temperatura de entrada y salida de los convertidores cercanas o superiores a las previstas en el diseño para el final de cada corrida [1], las cuales se muestran en la Fig. 1.

#### Pruebas de actividad catalítica

Debido al impacto de los convertidores sobre la operación global de la planta de olefinas y los altos costos involucrados en la regeneración o reemplazo del catalizador, se realizaron pruebas de actividad a escala de laboratorio que permitieron determinar:

- el efecto de los contaminantes sobre la actividad y selectividad del catalizador,
- la conveniencia de regenerar el catalizador o proceder con su reemplazo y,
- los métodos de regeneración propuestos por el proveedor del catalizador.

Intevep realizó las pruebas de actividad simulando las condiciones reales de operación de la planta, particularmente en los compuestos claves como acetileno, etileno, hidrógeno y CO. En la Tabla 5 se resumen las condiciones experimentales de las diversas pruebas de actividad.

Los resultados más relevantes de las pruebas realizadas [4-5] se presentan en las Tablas 6 y 7, y en las Figs. 2 y 3. Se destaca lo siguiente:

- La regeneración con aire o vapor reduce sustancialmente el contenido de carbón, pero el hierro no es eliminado (Tabla 6) [4]. Las muestras evaluadas no contenían una cantidad apreciable de azufre (<10 ppm antes y después de la regeneración).
- La actividad catalítica tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido de los venenos en el catalizador. El estudio se concentró en el efecto del hierro, el cual

Tabla 4. Condiciones de operación - reactores R-361 A/B/C.

Fecha	Hornos C2°/C3°	TM/h	Carga (%)	Contenido de C2H2 (ppm mol)			Etileno produc.
				Ent. R-3601 A	Sal. R-3601 C		
15/08/93	1/3	91,3	75	3269	2,3	4,8	
16/08/93	1/3	107,2	88	3440	0,8	4,6	
17/08/93	1/3	91,7	76	3803	0,8	3,3	
18/08/93	1/3	90,1	74	4360	1,4	1,6	
25/08/93	1/4	89,2	74	4210	0,5	1,1	
26/08/93	1/4	103,8	86	4248	0,9	2,4	
27/08/93	1/4	103,0	85	4410	0,7	1,8	
28/08/93	1/4	99,7	82	4418	1,2	3,0	
29/08/93	1/4	108,1	89	4390	0,9	2,3	
30/08/93	1/4	95,2	78	4453	0,9	2,3	
31/08/93	1/4	94,7	78	4501	0,8	2,3	
01/09/93	1/4	89,3	74	4262	0,6	1,4	
02/09/93	1/3	91,5	75	3865	0,5	1,3	
Promedio	1/3	96,5	80	4125	0,9	2,5	

NOTA: Promedios diarios del sistema TAC-3000 de olefinas II.

Tabla 5. Protocolo de pruebas de actividad catalizador G-83C a escala de laboratorio.

Protocolo	Original según Manual UCI	Revisión acordada por Intevep y UCI*
Volumen de catalizador	2 cc	10 cc
Secado	Gas inerte: N <sub>2</sub> Temp.: 147°C Vel.espacial: 7000 h <sup>-1</sup> Tiempo: 2 h	Gas inerte: N <sub>2</sub> Temp.: 25 a 90°C Tiempo: 1h
Reacción	Presión: 535 y 250 lpcm Temp.: desde 22°C hasta 80°C Vel.espacial: 7000 h <sup>-1</sup> Mezcla: 17,66% H <sub>2</sub> 33,49% etileno 0,513% acetileno 0,055% CO 48,25% N <sub>2</sub>	Temp.: desde 22°C hasta 90°C Vel.espacial: 7000 h <sup>-1</sup> y 2500 h <sup>-1</sup> Presión: 535 y 250 lpcm Mezcla: 23,5% H <sub>2</sub> 33,5% etileno 0,54% acetileno 0,03% CO 43,5% metano
Regeneración	Gas de arrastre: N <sub>2</sub> Temp.: 400°C Vapor de agua: 1,2 cc/h Aire: 3-10% molar Tiempo: 2-3 h	Calcinado a 540°C Tiempo: 3 h Atmósf. no controlada de aire Sin vapor de agua
Activación	Gas de arrastre: N <sub>2</sub> Temp.: 300°C Relación H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> : 1:1 (50% H <sub>2</sub> ) Tiempo: 2 h	Gas: H <sub>2</sub> (100%) Temp.: 90°C Vel.espacial: 2500 h <sup>-1</sup> Tiempo: 1 h

\* Las pruebas realizadas a 250 lpc y velocidad espacial de 2.500 h<sup>-1</sup> fueron acordadas por Intevep y UCI. Las pruebas a 535 lpc y velocidad espacial de 7000 h<sup>-1</sup> se realizaron a solicitud de Pequiven, con una mayor aproximación a las condiciones reales en la planta.

**Tabla 6. Efecto de la regeneración sobre los venenos en el catalizador G-83C.**

	Contaminantes en G-83C		
	Fe (ppm)	C (%)	S (ppm)
<b>Tope B</b>			
Sin regenerar	889	0,420	<10
Regen. con vapor	852	0,055	<10
Regen. con aire	930	0,060	<10
<b>Medio B</b>			
Sin regenerar	216	0,09	<10
Regen. con vapor	206	0,02	<10
<b>Tope C</b>			
Sin regenerar	804	<0,01	<10
Regen. con vapor	913	<0,001	<10
<b>Especificación (Catalizador fresco)</b>			
	35	0,01	<5

**Tabla 7. Pruebas de actividad catalizador G-83C a escala de laboratorio.**

Temp. (°C)	P = 250 lpc Vel. espacial = 2500 h <sup>-1</sup>					P = 535 lpc Vel. espacial = 7000 h <sup>-1</sup>		
	Fresco	Tope B	Tope B	Tope C	Tope C	Fresco	Tope B	Tope C
			regen.	regen.	regen.		regen.	regen.
45	3600	2360	4325	2640	4781	5600	---	3750
50	2500	2130	---	---	4019	3010	4970	3470
55	1400	1773	3192	1340	2742	3000	4840	2490
60	200	1290	2332	460	1440	980	4090	1080
65	N.D.	---	---	N.D.	412	540	---	890
70	N.D.	890	1606	N.D.	N.D.	N.D.	---	350
75	N.D.	580	1440	N.D.	N.D.	N.D.	---	---
80	N.D.	N.D.	750	N.D.	N.D.	N.D.	1990	---
90	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	550	N.D.

N.D.: No detectable

---: No se pudo tomar muestra (no disponible)

OBSERVACIONES:

- El catalizador fue regenerado sin vapor, y se calcinó bajo atmósfera de aire a 540°C.
- La activación se realizó a 90°C bajo un flujo continuo de 100% H<sub>2</sub> por 1 hora.
- Mezcla utilizada: 23,5% H<sub>2</sub>; 33,5% etileno; 0,54% acetileno; 0,03% CO; 43,5% metano.

no es removido mediante la regeneración del catalizador (Fig. 3).

iii) La regeneración con vapor para el catalizador contaminado con hierro ocasiona una pérdida total de actividad, posiblemente por arrastre de óxido de hierro hacia la fase activa del catalizador (Fig. 4, Tope B regenerado) [5].

iv) Las muestras regeneradas con aire (calcinación en condiciones estáticas bajo atmósfera no controlada de aire) presentan una actividad inferior a las mismas muestras antes de ser regeneradas (Tabla 7 y Fig. 3). Esto podría explicarse por el fenómeno de arrastre de óxido de hierro hacia la fase activa del catalizador durante el proceso de regeneración, con una incidencia menos severa que la observada durante la regeneración con vapor (pérdida total de actividad) [5].

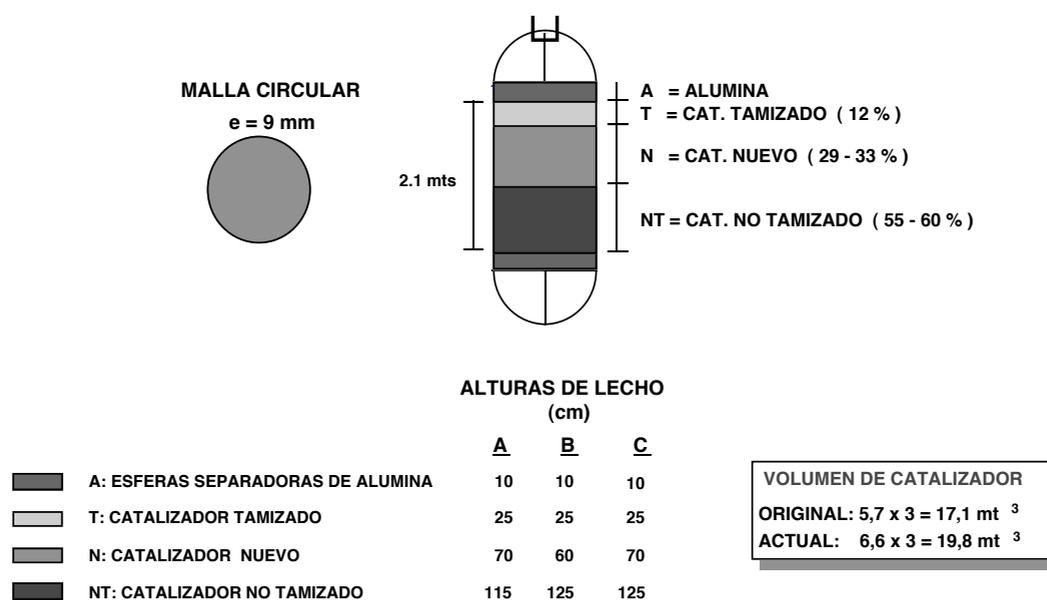
v) La actividad hidrogenante del catalizador G-83C es menor a presiones más altas, pero con mejor selectividad. Por otra parte, la actividad catalítica de las muestras regeneradas (Tope B y Tope C) presentan la misma tendencia a 250 lpc (Tabla 7).

#### ASPECTOS ADICIONALES

En conjunto con el licenciante y los proveedores del catalizador, se identificaron las siguientes causas que explican la contaminación del catalizador:

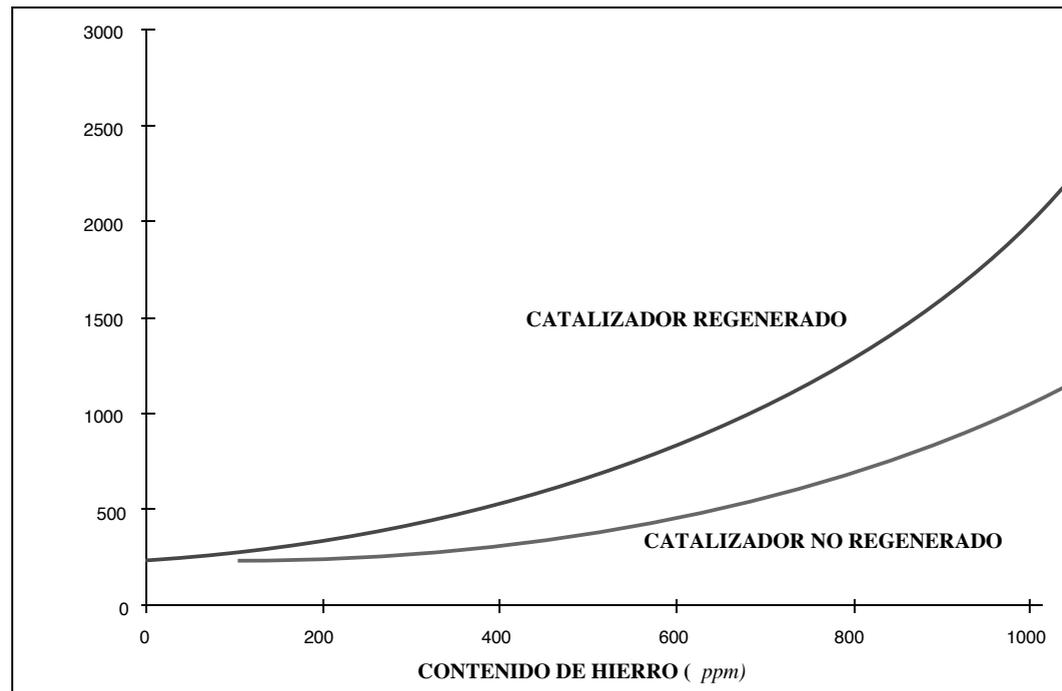
- Arrastre de óxido de hierro, producto de la corrosión en las tuberías, durante el arranque inicial de la planta, que contamina el

2



Reemplazo parcial de catalizador.

3

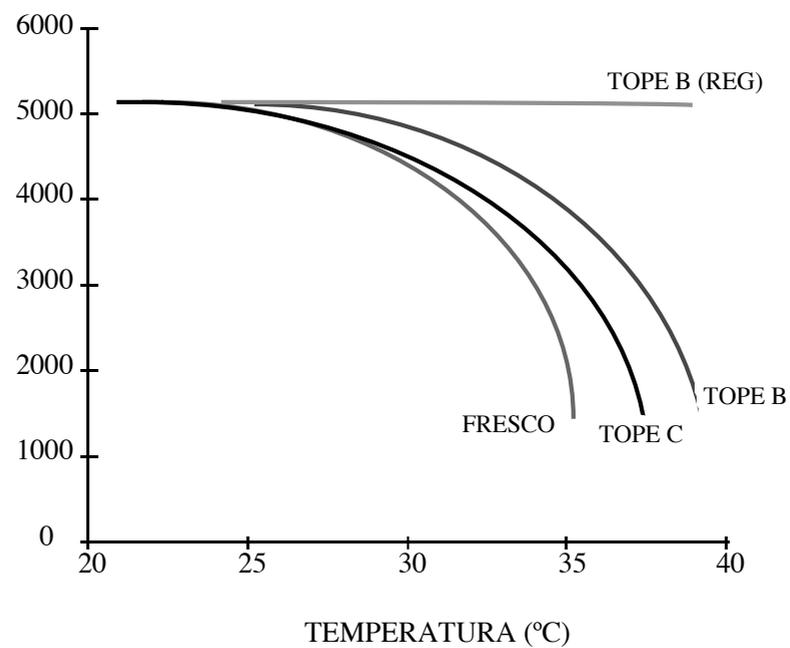


#### Observaciones

1. Pruebas con muestras de 10 cc de catalizador
2. Mezcla: 23,5% hidrógeno, 33,5% etileno, 0,54% acetileno, 0,03% CO, 43,5% metano.

*Influencia del contenido de hierro en la actividad del catalizador G-83C ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 250\text{ lpc vs. } 2500\text{ h}^{-1}$ ).*

4



#### Observaciones

1. Pruebas con muestras de 2 cc de catalizador
2. Regeneración (tope B) con aire y vapor a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. Mezcla: 17,6%  $\text{H}_2$ ; 33,49% etileno; 0,513% acetileno; 0,055% CO; 48,25%  $\text{N}_2$ .

*Evaluación catalítica catalizador G-83C ( $P=355\text{ lpc}$ , vs.  $7000\text{ h}^{-1}$ ).*

- catalizador desde el tope (mayor concentración) hasta el fondo (menor concentración), y se explica por la disposición de los convertidores en serie con flujo descendente.
2. Contaminación con azufre (solamente en tope y medio del reactor A) por inyección excesiva de n-butil-mercaptano a los hornos de pirólisis.
  3. Alta formación de carbón (coque) en el tope y medio del reactor A, áreas en las cuales ocurre el mayor porcentaje de la conversión de acetileno y que estuvieron sujetas a desactivación por la presencia combinada de hierro y azufre.

Tal como se indicó previamente, el reemplazo parcial del catalizador realizado en febrero de 1993 no fue suficiente para garantizar una operación confiable de los convertidores, con riesgos frecuentes de conversión incompleta de acetileno e hidrogenación excesiva de etileno. Estos resultados operacionales y las pruebas experimentales realizadas por Intevep [4, 5] permitieron establecer que no era conveniente regenerar el catalizador.

Con base en lo anterior, se realizó un reemplazo total del catalizador durante la parada programada de la planta en el mes de marzo de 1994. La operación de los convertidores, con la nueva carga de catalizador, se ha mantenido dentro de los parámetros normales hasta la fecha. Esto incluye una óptima operación de los convertidores durante las pruebas de garantía de la planta, completadas exitosamente en el mes de mayo de 1994, con un impacto en la economía de la misma.

### Conclusiones

El análisis de las condiciones de proceso de la planta, la caracterización fisicoquímica de las muestras del catalizador y las pruebas experimentales de actividad catalítica permitieron obtener las siguientes conclusiones:

- El carbón, azufre y hierro producen una disminución de la actividad hidrogenante del catalizador G-83C.
- El carbón y el azufre son venenos temporales, es decir, que pueden ser eliminados mediante la regeneración del catalizador.
- El hierro constituye un veneno permanente para el catalizador a partir de 130 ppm y no es posible eliminarlo mediante los diferentes procesos de regeneración recomendados por los proveedores del catalizador.
- La regeneración del catalizador contaminado con hierro ocasiona un arrastre del óxido de hierro hacia la fase activa del catalizador, con lo cual se disminuye su capacidad de hidrogenación. Este efecto es crítico (pérdida total de actividad) cuando la regeneración se realiza con vapor y aire, y menos severo cuando la regeneración se realiza solamente con aire (calcínación a 540°C).

- El efecto del contenido de hierro en la actividad y selectividad del catalizador G-83C, permite introducir una nueva especificación de este contaminante hasta ahora no considerada por esta tecnología.

### Referencias

1. United Catalysts Inc. *Pequiven Selective Hydrogenation Seminar*, Maracaibo, July 1991.
2. Sud-Chemie AG. *Gas phase selective hydrogenation catalysts in steam cracker units*. Technical bulletin, January 1993.
3. Sughrue, E.; Jonhson, M.; Callejas, R. J. Highly selective catalyst for acetylene hydrogenation. *5th Ethylene Producers Conf.*, Phillips Petroleum Company. March, 1993; Houston, Texas.
4. Tejada, J.; Medina, M.; Do Campo, N.; Caldera, R.; Pimentel, M. *Efecto del hierro sobre el catalizador de hidrogenación selectiva de acetileno G-83C de la planta de olefinas II*. Nota técn., Intevep, S. A., Los Teques, 1994.
5. Tejada, J.; Medina, M.; Guaregua, J.; Pimentel, M. Intevep, S. A., *Evaluación catalítica del catalizador de hidrogenación selectiva de acetileno G-83C de la planta de olefinas II*. Nota técn. Intevep, S. A. Los Teques, 1994.



**Humberto Fossi.** Ingeniero químico, Universidad Simón Bolívar (USB), 1979; especialización en Gerencia de Empresas, Universidad del Zulia (LUZ), 1995. Ingresó a la industria petrolera venezolana en la empresa Petroquímica de Venezuela, S. A. (Pequiven, S. A.), filial de PDVSA, donde ha desarrollado su carrera profesional. Ha cumplido funciones técnicas como ingeniero de procesos, supervisor de operaciones de urea, supervisor de procesos olefinas, líder de automatización de olefinas, superintendente de procesos, gerente técnico y gerente del proyecto de ampliación de las plantas de vinilos I de Pequiven, cargo que desempeña actualmente.



**Jorge Tejada.** Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1978; doctorado en química aplicada, Universidad de Poitiers, Francia, 1983; pasantía postdoctorado, Instituto Francés del Petróleo (IFP), Francia, 1984; doctorado en ciencias físicas (doctorado de estado), Universidad de Poitiers, 1986. En 1986 ingresó a Intevep, S. A., Sección de Catálisis, Departamento de Desarrollo de Procesos. Se ha desempeñado como jefe

*de proyecto de soportes catalíticos, de asistencia técnica al Complejo Petroquímico de El Tablazo de Pequiven, S. A., de apoyo a la Coordinación de manufactura de PDVSA-Refinación. Ha sido coordinador del convenio Intevep-IFP en gas de síntesis a olefinas. Actualmente, cumple una asignación especial en PDVSA en el área de evaluación de tecnologías de alquilación. Además, presta asesoría a Pequiven en catálisis, a través del proyecto de asistencia técnica integral, y en escalamiento de un catalizador para bases lubricantes.*

# TRIBOLOGIA: APOYO A LA TECNOLOGIA

*Héctor J. Franco y Cruz R. Cabrera*

Departamento de Productos Refinados, Intevep, S. A.

Se presenta el concepto de tribología, los coeficientes de fricción y desgaste, y un modelo para la dinámica del sistema tribológico ideal. Se introduce la tribología molecular como una visión de la tribología de la naturaleza atómica de la materia. Los procesos tribológicos más representativos de una situación real son considerados elementos básicos, útiles para interpretar resultados experimentales. Se analizan el concepto de tribología de máquinas, así como los trabajos realizados hasta el presente en Intevep, S. A. en el desarrollo teórico de la tribología molecular con miras a su utilización por parte de la industria petrolera venezolana. La aplicación de la tribología se deriva de un entendimiento profundo de los sistemas tribológicos de interés, como lo son las máquinas industriales que hacen posible las labores de exploración, producción y transporte. En un primer alcance, tal entendimiento deberá orientarse al apoyo del mantenimiento preventivo, correctivo, a la optimización de formulaciones de lubricantes, al desarrollo de criterios para su empleo y la evaluación de diseños de dispositivos mecánicos. Un empleo adecuado de la tribología por parte de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera nacional (IPPCN) se traduciría en ahorros. Como material de apoyo, se ha incluido parte de la revisión bibliográfica realizada durante tres años.

La tribología, por aproximadamente 500 años, ha sido el tratado de la fricción, el desgaste y la lubricación [1-5]. Señala métodos en cuanto al diseño de dispositivos mecánicos, procura el entendimiento de los orígenes de la fricción, el desgaste, sus efectos y la manera de controlarlos con fines prácticos. Estudia los procesos físicos, químicos, mecánicos y de evolución dinámica de materiales, que se establecen cuando dos superficies entran en contacto bajo movimiento relativo, es decir, contacto tribológico. El intervalo señalado de cinco siglos se inicia en la época en que Leonardo da Vinci realizó estudios de fricción y desgaste. Da Vinci, considerado como el primer tribólogo de la humanidad, desafortunadamente nació en una época de poca tecnología.

En 1996 se cumplieron 30 años desde que el término "tribología" fue empleado por vez primera por el Dr. Peter Jost [6], quien definió esta disciplina en un informe solicitado por el gobierno británico, publicado el 9 de marzo de 1966 [7]. Este término posee sus raíces en el griego, de las voces "tribos" (a la que se le ha dado el significado de frotamiento o fricción) y "logos" (tratado o estudio). En realidad, "tribos" significa árbol y la asociación con fricción deriva de la semejanza con un eje. Decir tribología es decir ingeniería y fisicoquímica de la fricción y el desgaste.

The tribology concept, friction and wear coefficients, as well as a model for the ideal tribological system dynamics are presented. Molecular tribology, as the atomic nature view of matter for the tribology, is introduced. The most representative tribological processes for a real situation are considered as basic and useful elements for experimental results interpretation. The machines tribology concept is introduced as well as the foregoing research works done in Intevep, S. A. regarding the development of the molecular tribology theory towards its practical application in the Venezuelan oil industry. The application of the theory is derived from a deep understanding of tribological systems of interest, such as industrial machines that make possible the tasks of exploration, production and transportation. In an initial scope such understanding should be focused on preventive-corrective maintenance support, lubricant formulation optimization, lubricant usage criteria and mechanical device design checking. A right application of tribology by the national oil, petrochemical and carboniferous industry would lead to savings. Part of the literature, reviewed during three years, has been included.

No sólo adopta el punto de vista mecánico y macroscópico, sino que lo complementa con los procesos físicos y químicos a escala microscópica, en las superficies de contacto, y de los lubricantes. Lo observado a escala macroscópica es consecuencia de lo que sucede a escala molecular.

La tribología es una rama de investigación básica e interdisciplinaria con fines prácticos. Esto se debe a que su objetivo primordial se ha orientado a prolongar la vida útil de dispositivos y máquinas con partes móviles, frutos de la tecnología moderna. Es necesaria la contribución de físicos, químicos e ingenieros en el estudio de los llamados sistemas tribológicos. Las principales tareas han sido desarrollar lubricantes y nuevos materiales para dispositivos, diseñados con larga expectativa de vida y alta eficiencia bajo condiciones exigentes de operación. La Fig. 1 muestra de manera gráfica el papel central que desempeña la tribología, al relacionar las disciplinas del conocimiento que hacen posibles los procesos necesarios para el logro de la óptima operación de los dispositivos, que hemos llamado sistemas tribológicos.

En nuestros días, la razón de ser de la tribología no es diferente a la que motivó al Ministerio de Estado para la Educación y la Ciencia del Reino Unido, a la instalación

del Comité Jost en 1964, a fin de definir acciones para reducir costos en el sector industrial por deficiencias de lubricación en máquinas y equipos [7-8].

Los sistemas tribológicos siguen leyes específicas que toda teoría bien formulada deberá explicar y reproducir con razonable simplicidad en lo posible. Es necesario y deseable un conocimiento profundo de las dinámicas que gobiernan la fricción y el desgaste al nivel microscópico de las dimensiones moleculares, a las escalas de  $10^{-8}$  cm.

Las dos leyes básicas de la tribología son enunciadas por Da Vinci (1452-1519) en la compilación de manuscritos realizada por Pompeo Leoni, conocida hoy con el nombre de *Codex Atlanticus* [10], que recoge los escritos realizados entre 1483 y 1518. Estas leyes, desde entonces, han sido adoptadas y apoyadas por bases empíricas. El complemento de Da Vinci en sus trabajos sobre tribología, en las áreas de fricción, materiales para cojinetes, cojinetes y desgaste, se encuentra en los *Codex Madrid I y II* [10, 11] y el *Codex Arundel*.

Las leyes de la fricción enunciadas por Da Vinci en los *Manuscritos II Forster Bequest 133r, 132v, y III 72r*, se pueden expresar de la siguiente manera:

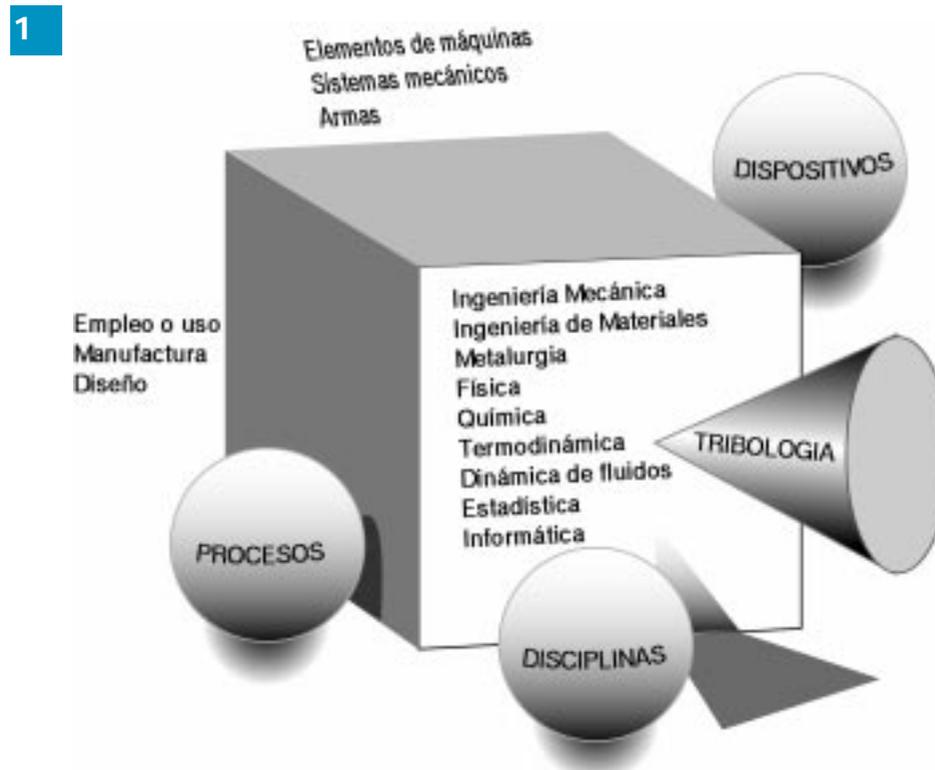
1. La magnitud del vector fuerza de fricción  $\vec{F}_r$  es independiente del área aparente de contacto establecida entre los sólidos. En palabras de Da Vinci "...La fricción hecha por el mismo peso será de la misma resistencia al inicio de su movimiento a pesar de que el contacto puede ser de diferentes anchos y largos."
2. El vector fuerza de fricción  $\vec{F}_r$  es proporcional al vector fuerza normal  $\vec{N}$  aplicado sobre la interfase entre superficies tribológicas. Da Vinci escribió "...La fricción produce el doble de cantidad de esfuerzo si el

peso es doblado." Es necesario señalar que estas palabras son aplicables al caso del contacto seco. En contactos lubricados, es posible observar dependencias no lineales de la fuerza de fricción con la carga.

El ingeniero francés G. Amontons [12] redescubrió las leyes básicas de Leonardo Da Vinci para la fricción y encontró, para las fuerzas normales ensayadas por él, una dependencia lineal de  $\vec{F}_r$  con  $\vec{N}$ . De la Hire concibió la idea de que las rugosidades en las superficies tribológicas eran responsables de las fuerzas de fricción a consecuencia de fijadura y deformaciones. Posteriormente, Charles Augustin Coulomb (1736-1806), físico francés, quien estableció la ley del inverso en el cuadrado de la distancia para las interacciones entre cargas eléctricas, visualizó que la adhesión también juega un papel importante en el origen de la fricción. Coulomb, a los servicios de la armada imperial, [13] formuló un modelo para la fricción bajo el patrocinio de la industria de guerra francesa. En su modelo, desarrollado durante el año de 1785, Coulomb también consideró la contribución de las rugosidades en las superficies tribológicas. Ello permitió explicar por qué el coeficiente de fricción en ausencia de movimiento relativo es mayor que aquél cuando se experimenta dicho movimiento.

Bajo la visión que considera la naturaleza molecular de la materia, Bowden y Tabor [14], en el año 1939, presentaron uno de los primeros trabajos con una teoría para la fricción sin lubricación. Según esta teoría, las fuerzas de roce son consecuencia de la necesidad de vencer las fuerzas de cohesión molecular de las superficies tribológicas en contacto. Medio siglo después, Tsuchida [15] realizó un estudio acerca del mismo tópico apoyado en la estadística

cuántica. Recientemente, junto a un alto interés en investigar los orígenes microscópicos de la fricción, se han dado contribuciones basadas en la aplicación de los principios de la química cuántica con el apoyo de simulación y cálculo, por supercomputadoras, y estaciones de trabajo (química computacional), y evidencia experimental. El estudio de la fricción, la adhesión, el desgaste y la lubricación a la escala atómica (o nanoscópica) es un nuevo campo llamado nanotribología, que ha sido posible gracias a los desarrollos del microscopio de fuerza atómica ("atomic force microscope" (AFM)) o nanoscopio [16-18], y de las ciencias e ingenierías computacionales [19-24]. Las simulaciones por computadora ofrecen un entendimiento profundo de los fenómenos adhesivos en tribología, al ser complementadas con evidencia experimental. Ciertos experimentos y simulaciones [25, 26] demuestran que las fuerzas de



**Carácter multidisciplinario y central de la tribología.**

fricción varían con la periodicidad de las superficies a nivel atómico, y con la dirección del desplazamiento. Uzi Landman [27], uno de los investigadores más conocidos en el campo, señala que elucidar los mecanismos microscópicos de formación de interfases en las uniones establecidas entre superficies tribológicas, sus propiedades y las fuerzas requeridas para deformar o romper dichas uniones, es fundamental para entender los orígenes de toda manifestación asociada a procesos tribológicos.

### MAGNITUDES DE INTERES EN TRIBOLOGIA

Las manifestaciones más comunes de los procesos tribológicos son la fricción y el desgaste. Estas manifestaciones dependen de las condiciones a las cuales se establece el contacto tribológico dadas las propiedades del lubricante, si lo hay, la temperatura, la carga o peso soportado, la geometría o tipo de contacto y la atmósfera. Los procesos tribológicos se pueden agrupar dentro de los tres géneros siguientes:

1. *Procesos a nivel nanoscópico*: tienen lugar a las escalas espaciales de las decenas de angstroms o nanómetros ( $nm$ ). Las reacciones químicas que se producen en superficies bajo movimiento relativo a altas presiones, son ejemplos típicos del género. La triboquímica se ocupa de estudiar dichas reacciones. Los mecanismos de desgaste adhesivo y los inducidos por cambios químicos (desgaste químico) ocurren por vía de procesos nanoscópicos, a presiones que pueden alcanzar las decenas de los  $Gpa$ .
2. *Procesos a nivel microscópico*: se desarrollan a la escala espacial de las micras ( $\mu m$ ). La ruptura de asperezas y la formación de grietas son ejemplos de este género. Los procesos nanoscópicos afectan a los microscópicos, que pueden a su vez influir de manera recíproca. Los mecanismos de desgaste por deformación plástica y fatiga ocurren por vía de procesos microscópicos, los cuales no evolucionan de manera independiente.
3. *Procesos a nivel macroscópico*: ocurren a la escala de los milímetros ( $mm$ ). Variaciones inducidas en la cinemática del sistema mediante cambios en la dirección y magnitud de velocidades, así como cambios en la dinámica con resultados similares para las fuerzas, son las manifestaciones típicas del género. La creación de fuerzas de tracción y la alteración de tensiones superficiales, son otros ejemplos de procesos macroscópicos. La tensión suele resultar de los esfuerzos de compresión en las superficies, combinados con las fuerzas de fricción. Los procesos macroscópicos reciben la influencia de los de escalas nanoscópica y microscópica, y definen la dinámica que se manifiesta bajo las formas de fricción y desgaste.

Las dos magnitudes de especial interés en tribología son los coeficientes de fricción y de desgaste. Ellos son los parámetros tribológicos asociados a las fuerzas de fricción y al desgaste, respectivamente. La evaluación de éstos

permite calificar el desempeño de un sistema tribológico y diagnosticar sus posibles fallas.

El coeficiente de fricción  $\mu$ , en presencia o no de lubricante, es una magnitud escalar definida operacionalmente con la relación o ley de Coulomb para la fricción:

$$\vec{F}_r(t) = \mu(t; \vec{N})\vec{N} \quad (1)$$

donde:

$\vec{F}_r(t)$  es el vector fuerza de fricción o de roce macroscópico, resultante de la suma de las fuerzas de roce a nivel microscópico con una posible dependencia en el tiempo. La fuerza de fricción se opone a todo movimiento relativo.  $\mu(t; \vec{N})$  es el coeficiente de fricción o de roce, medida adimensional de la susceptibilidad macroscópica que presenta el sistema tribológico para manifestar pérdidas energéticas en el desempeño de su función. Es la resultante de promediar coeficientes de fricción a nivel microscópico en un espacio no homogéneo de condiciones. A su vez, cada coeficiente de fricción microscópico se establece en función de un promedio de efectos a causa de los procesos nanoscópicos.

Los procesos microscópicos de adhesión y las fuerzas de cohesión molecular introducidas por Bowden y Tabor [14], contribuyen a la definición de  $\mu(t; \vec{N})$ . Gran parte de las fuerzas de roce o de fricción se origina por la ruptura de micro enlaces, a consecuencia de la adhesión que se establece entre las rugosidades de las superficies en contacto. Las microestructuras de estas asperezas controlan el mecanismo de adhesión que puede ser la formación de soluciones sólidas, compuestos intermetálicos o espineles. Leonardo da Vinci parece ser la primera persona que introdujo el coeficiente de fricción como el cociente de la fuerza de fricción y la fuerza normal definida por la carga mecánica soportada por la interfase del contacto tribológico.

$\vec{N}$  es el vector fuerza normal, definido por el peso de la carga mecánica aplicada, que induce los procesos a nivel microscópico. El vector de la fuerza en la dirección normal es perpendicular a una superficie macroscópica imaginaria definida en la zona de contacto.

El coeficiente de desgaste  $\kappa$ , expresado en unidades del inverso de la presión, suele ser obtenido operacionalmente con base en la definición de Archard [28-30], aplicable al mecanismo de desgaste por adhesión:

$$\kappa(t; \vec{N}) = \frac{V_{desgaste}(t)}{|N| H(t)} \quad (2)$$

donde:

$V_{desgaste}(t)$  es el volumen de pérdidas por desgaste adhesivo.

$k(t; N)$  es el coeficiente que da una medida de la posibilidad de desgaste bajo las condiciones de operación, al tomar en consideración las características de los elementos sólidos en contacto.

$H(t)$  es la magnitud del vector distancia recorrida durante el desempeño de la función que ocasionó el desgaste. Esta distancia puede ser llamada: recorrido tribológico. Al introducir el módulo de Young para el sólido más blan

do  $Y_s$ , se escribirá de la siguiente forma:

$$\kappa(t; \bar{N}) = \frac{V_{desgaste}(t) Y_s}{|\bar{N}| H(t)}$$

donde el coeficiente de desgaste  $k(t; \bar{N})$  se redefine como una magnitud escalar adimensional. En este punto, al modelo empleado se le confiere un carácter estadístico y  $k(t; \bar{N})$  estará relacionado con la probabilidad de que se produzcan partículas de desgaste que generalmente son responsables de la abrasión. Esta probabilidad depende de las magnitudes en las energías de superficie para los cuerpos en contacto y establece la confiabilidad del sistema tribológico en operación.

La evaluación cuantitativa de un sistema tribológico, en cuanto a su eficiencia y vida útil, es posible mediante la determinación de sus coeficientes de fricción y de desgaste. Las fuerzas de fricción miden la eficiencia del sistema tribológico en el desempeño de sus funciones, porque son responsables de la mayor parte de las pérdidas energéticas con la generación de calor. La cota superior de estas pérdidas es el trabajo

$$\int \mu(t; \bar{N}) \bar{N} \cdot d\bar{H}(t)$$

realizado por la fuerza de roce en su oposición al movimiento relativo. El desgaste resulta de las condiciones de operación experimentadas por los elementos del sistema tribológico, definidas en parte por sus diseños, y por factores externos como la atmósfera y contaminantes, que determinarán, en conjunto, la evolución dinámica de  $k(t; \bar{N})$ , así como el tiempo de vida útil y confiabilidad del sistema.

El desgaste normalmente es entendido como la remoción de materia en los elementos sólidos de un sistema tribológico. Aún no existe un criterio unificado acerca de las unidades más idóneas para expresarlo [9]. En la presente discusión, se adopta un concepto más general que será aplicable a todos los elementos del sistema tribológico: desgaste será cualquier cambio definitivo físico o químico acompañado o no por pérdida de materia en los elementos sólidos del sistema tribológico. El desgaste se entenderá entonces como:

- Remoción de materia por transferencia de masa y/o cambios en las redes cristalinas de los elementos sólidos, tanto en sus estructuras como en sus topografías de superficie.
- Cambios de la composición química en los elementos del sistema tribológico.

Las fases sólidas son las principales protagonistas en el desgaste. Por ello, la energía necesaria para la formación de partículas de desgaste es otra magnitud de sumo interés en tribología. Considérese un sólido. Su energía de superficie por unidad de área está relacionada con la energía requerida para la formación de partículas de desgaste, y será la diferencia energética entre el ambiente químico en la misma y el ambiente químico en su interior. Las moléculas en la superficie no experimentan interacción con sus vecinas en las direcciones espaciales fuera del sólido. Esto equivale a haber efectuado rompimientos

efectivos de enlaces intermoleculares. En un sólido ideal monoatómico, todos los átomos de su interior se enlazan con seis de sus vecinos más cercanos, mientras que los de la superficie sólo se enlazan con cinco. Ello les confiere un nivel energético de un sexto por encima de la energía necesaria para vaporizar el sólido. Se suelen tabular las energías de superficie relativas a los sólidos en su punto de fusión y un sólido será más susceptible de desgaste en la medida en que su energía de superficie sea mayor.

El concepto de energía de superficie se aplicará con igual validez a compuestos químicos como a aleaciones: materiales no metálicos y cualquier otro para la manufactura de piezas mecánicas.

La energía de superficie se suele denotar con el símbolo  $\gamma_i$  y se expresa en unidades de energía/área. En los casos de aleaciones, bajo la hipótesis de que se trata de medios homogéneos e isotrópicos, la energía de superficie se calcula de la siguiente manera:

$$\gamma_i = \sum_j X_{ij} \gamma_j \quad (3)$$

donde  $\chi_{ij}$  es la fracción molar del constituyente  $j$  en la aleación  $i$ . Estas ideas se han aplicado a líquidos y, por ello, guardan cierto paralelismo con la teoría de soluciones.

#### UN MODELO DE SISTEMA TRIBOLOGICO

Para el estudio de los sistemas tribológicos, servirá el desarrollo de un modelo entendido como el conjunto de ideas e hipótesis que precisan imágenes idealizadas de los mismos. Son recursos deseables los conceptos y el formalismo, o expresión en lenguaje matemático de las ideas, derivados de una teoría apoyada en principios físicos y químicos que permita entender, predecir y tentativamente gobernar el comportamiento de sistemas tribológicos que presenten utilidad práctica.

Entre los conceptos importantes en la visión donde estructuras a las escalas macroscópica, microscópica y nanoscópica son características de los sistemas tribológicos, es necesario señalar las superficies y áreas de contacto. Los autores se han tomado la libertad de enunciar dichas áreas y superficies básicas de las siguientes maneras:

- *"Superficie" o superficie tribológica:* cada una de las superficies en los elementos sólidos de un sistema tribológico, entre las que se establece un contacto que involucra movimientos relativos de cualquier naturaleza. Es el área de diseño conceptual donde se espera el contacto tribológico bajo condiciones predeterminadas.
- *Area aparente de contacto:* área que, a escala macroscópica, parece definir la extensión del contacto entre los cuerpos, cuyas superficies son consideradas partes del sistema tribológico. Para el diseñador del sistema tribológico, ésta sería el área de diseño ideal o conceptual.
- *Area real superficial:* área total sobre una superficie, la cual generalmente no es fácil de determinar debido

a la topografía que se puede presentar a consecuencia del micro-relieve superficial. Para los sistemas que se estudian, es suficiente considerar topografías a la escala de las micras. Estas topografías resultan de las envolventes que se seleccionan para ser tomadas sobre el micro-relieve superficial, que borran cualquier información del relieve a las escalas espaciales con dimensiones características por debajo de las micras. Generalmente, el área real superficial es mucho mayor que el área aparente de contacto.

- *Área real de contacto:* fracción del área aparente de contacto en la cual las superficies se tocan entre sí y cuya extensión depende, en principio, de la topografía que presenta el área real superficial. Suele ser mucho menor que el área aparente de contacto debido nuevamente a la consideración de las envolventes, sobre el perfil del micro-relieve.

La Fig. 2 presenta un sistema tribológico ideal. Este sistema está definido por la función que desempeña y los elementos que lo conforman. Todo proceso microscópico involucra desgaste por acción mecánica y metalúrgica (adhesión, deformación, arado, fusión), mientras que los procesos nanoscópicos están representados por toda reacción química que tenga lugar. Las escalas de angstroms y micras no se han representado en la proporción correcta. Los elementos del sistema son: dos superficies y un fluido lubricante bajo diferentes regímenes de lubricación (hidrodinámica, elastohidrodinámica, mixta y límite). Entre los elementos del sistema se establecen procesos fisicoquímicos a tiempo que éste realiza sus funciones. A su vez, cada elemento posee constituyentes, los cuales definirán tanto las características y propiedades de aquél

como las posibles vías de evolución para el sistema cuando todas sus partes operen en conjunto. Tanto la función desempeñada (cuando ésta no involucre el transporte de materia) como la evolución dinámica en los elementos del sistema tribológico, pueden ser cuantitativamente evaluados con la determinación de las fuerzas de fricción o de roce y del desgaste, respectivamente.

El lubricante o fluido tribológico no es un ente aislado, sino uno de los elementos del sistema que se encuentra relacionado con los demás. Se le puede idealizar como una solución constituida por un aceite base modificado y un aditivo antidesgaste y/o de acción bajo extrema presión. Como aceite base modificado se entiende un aceite básico aditivado o no con el resto de los aditivos comúnmente añadidos en formulaciones típicas. Ciertos lubricantes para máquinas industriales no contendrán el aditivo anti-desgaste. En lo sucesivo, al aceite base modificado se le llamará base lubricante.

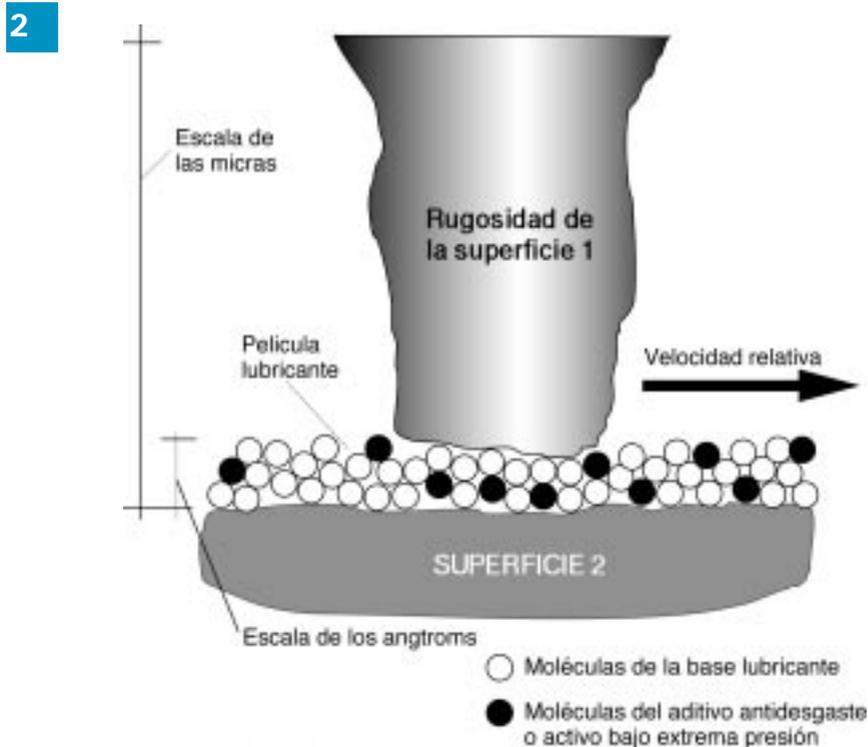
Un ejemplo sencillo de sistema tribológico o tribosistema lo representa un par de bloques, uno encima del otro, cuando el primero es movido respecto al segundo. En este ejemplo, los elementos son: los bloques, la atmósfera que los rodea y la interfase de contacto establecida entre los primeros, la cual puede o no involucrar la presencia de lubricantes. Una posible función sería la transmisión o medida de algún tipo de fuerza. Una máquina industrial o un motor de combustión interna son representativos de sistemas tribológicos típicos.

## TRIBOLOGIA MOLECULAR

¿Qué es la tribología molecular? Es el estudio de la fisicoquímica en sistemas tribológicos con énfasis en la naturaleza molecular de los elementos que los conforman. Este esquema conceptual se apoya en principios básicos de tribología, química, física, mecánica cuántica, mecánica estadística, ingeniería, así como en elementos de química computacional.

En tribología molecular se consideran diferentes escalas tanto espaciales como temporales, dado que toda manifestación a nivel macroscópico es consecuencia de procesos fisicoquímicos que toman lugar a diferentes escalas espaciales, con leyes cinéticas cuyos tiempos característicos se pueden encontrar en diferentes escalas temporales.

Asociado al enfoque que se adopta en tribología molecular se encuentra su formalismo, el cual en el caso de Intevp, S. A., fue inspirado en los trabajos de Kingsbury [31] y Rowe [32]. Dicho formalismo expresa en lenguaje matemático, los conceptos y sus consecuen-



*Idealización de un sistema tribológico.*



*Contribución de la visión molecular en el estudio de los sistemas tribológicos.*

cias prácticas. La Fig. 3 muestra la ubicación de la tribología molecular en la vía hacia aplicaciones prácticas.

Un sistema tribológico es también un sistema fisicoquímico con la complicación de que durante su evolución dinámica ocurre una multitud de procesos fisicoquímicos: los procesos tribológicos. Se producen transferencias de energía y/o de materia entre sus elementos bajo la forma de reacciones químicas, adsorciones físicas y/o químicas sobre superficies, cambios ocasionados por deformaciones plásticas y elásticas que modifican la topografía de las superficies, efectos por la presión aplicada a un fluido y contactos adhesivos de elementos sólidos, emisión de electrones (exoelectrones), responsables de la acumulación de carga que puede promover reacciones químicas. Estos procesos no sólo operan simultáneamente, sino que unos influyen en la eficiencia de otros y determinan tanto el envejecimiento o dinámica del desgaste de los elementos tribológicos sólidos, como el envejecimiento (desgaste químico) del lubricante. Desde el punto de vista químico, el sistema tribológico puede ser considerado como un reactor, en el cual los elementos que lo confinan físicamente, participan en las reacciones que tienen lugar en su interior.

Resulta natural que los procesos fisicoquímicos en el lubricante, reciban la influencia de aquellos que se desarrollan en las superficies en contacto. Se establece una acción recíproca de los procesos en la solución formada por el lubricante, sobre lo que suceda a nivel superficial o de interfase. Así, los diferentes elementos de un sistema tribológico no evolucionan de manera independiente.

Los cambios experimentados por los elementos de un sistema tribológico deberán ser el centro de cualquier estudio detallado y serio en el campo de la tribología. Cualquier esfuerzo dedicado al estudio de las superficies tribológicas junto con uno dedicado al estudio del lubricante (fluido tribológico), podrá conducir a diseños de sistemas mecánicos y formulaciones de lubricantes que permitan elevar la eficiencia y tiempos de vida útil de los primeros, bajo condiciones prácticas de operación. Es imposible realizar estudios de la dinámica de evolución, sin considerar los procesos en las interfases establecidas entre los elementos sólidos (comúnmente piezas mecánicas) y el lubricante (comúnmente aceites formulados con bases minerales).

Los procesos fisicoquímicos más sencillos (o procesos tribológicos ideales) que se pueden considerar,

como el conjunto mínimo representativo de una dinámica tribológica, son los que se señalan luego de la Tabla 1, la cual describe la nomenclatura empleada en las ecuaciones correspondientes. Estas ecuaciones también describen el caso del sistema tribológico ideal mostrado en la Fig. 2, sin la consideración de interacciones químicas entre la base lubricante y un aditivo antidesgaste opcional. Las funciones  $k_i$  dependen de las condiciones de operación impuestas al sistema tribológico y determinan las escalas de tiempo características de los procesos tribológicos, definen entonces los coeficientes cinéticos de velocidad asociados a los procesos. Dichos coeficientes deberán ser incluidos en el formalismo más idóneo que se pretenda proponer bajo el enfoque de la tribología molecular porque permiten el planteamiento de hipótesis relacionadas con la confiabilidad del sistema tribológico en operación.

Los procesos tribológicos ideales que se pueden considerar son los siguientes:

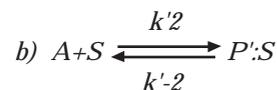
1. Adsorción física del aditivo sobre el sustrato (proceso nanoscópico)

Tabla 1. Algunos elementos relevantes en procesos fisicoquímicos de naturaleza tribológica.

<b>A</b>	Aditivo antidesgaste
<b>B</b>	Base lubricante
<b>L</b>	Lacas y/o lodos producto de la degradación del lubricante
<b>P</b>	Película protectora como consecuencia de la acción química del aditivo A
<b>P'</b>	Productos secundarios de la acción química del aditivo A
<b>S</b>	Sustrato representado por las superficies expuestas sin ningún tipo de recubrimiento



2. Reacciones químicas de superficie o superficiales (procesos nanoscópicos). Estas reacciones podrían tener lugar en la película formada sobre la superficie del sustrato y, a la vez, mantener la adsorción física sobre el mismo.



El proceso *b*) bien puede no tener lugar. Los productos *P'* pueden ser solubles en el aceite y el sustrato puede ser regenerado reversiblemente. Las reacciones *a*) y *b*) favorecen la degradación química del aditivo y contribuyen al mecanismo de desgaste químico.

3. Reacción química sin deposición previa del aditivo sobre la superficie (proceso nanoscópico). Nuevamente, es posible que ocurra un proceso químico en la película formada y que haya adsorción física sobre el sustrato. Este proceso también contribuirá con el mecanismo de desgaste químico.



4. Desgaste mecánico de la película protectora (proceso microscópico). Los procesos asociados al mecanismo de desgaste abrasivo ofrecen su mayor contribución.



5. Adsorción física de la base lubricante (proceso nanoscópico).



6. Formación de lacas y lodos (procesos nanoscópicos).



7. Oxidación de la base lubricante (procesos nanoscópicos). Estos procesos, junto con los de formación de lacas y lodos, favorecen la degradación química de la base lubricante y, por tanto, el mecanismo de desgaste químico.



Los productos de oxidación incluyen ácidos orgánicos y especies químicas con el grupo funcional carbonilo.

8. Desgaste mecánico de las superficies tribológicas (procesos nanoscópicos y microscópicos).



Estos últimos procesos son consecuencia de la combinación de los mecanismos de desgaste por adhesión, abrasión y fatiga. El aditivo *A* sigue su mecanismo de acción para prevenir o minimizar el desgaste.

Las ecuaciones dinámicas asociadas a los ocho triboprocesos mencionados se agrupan en dos clases:

1. Sistema de ecuaciones cinéticas que gobiernan la fisicoquímica del aditivo antidesgaste *A*:

$$\frac{d\{A:S\}}{dt} = k_1 \{A\}^a - k_{-1} \{A:S\} - k_2 \{A:S\}^a \quad (12)$$

$$\frac{d\{P:S\}}{dt} = k_2 \{A:S\}^a + k'_{-2} \{P'\}^a + k_3 \{A\}^a - (k'_{-2} - k'_{-4}) \{P:S\} \quad (13)$$

$$\frac{d\{P'\}}{dt} = k'_{-2} \{P:S\} - k'_{-4} \{P'\}^a \quad (14)$$

$$\frac{d\{P\}}{dt} = k_4 \{P:S\} \quad (15)$$

$$\frac{d\{A\}}{dt} + \frac{d\{A:S\}}{dt} + \frac{d\{P:S\}}{dt} + \frac{d\{P'\}}{dt} + \frac{d\{P\}}{dt} = 0 \quad (16)$$

Las llaves indican densidades moleculares expresadas en moléculas por unidad de área real de contacto, para el caso de las especies químicas adsorbidas sobre las superficies del sustrato, y moléculas por unidad de volumen para el caso de concentraciones de especies químicas en el

seno del aceite. El carácter no lineal de las ecuaciones reside en la posibilidad de una cinética de orden  $a$  no entero diferente de dos, para la formación de película antidesgaste. Esto es posible dada la consideración de la naturaleza fractal o multifractal para las superficies tribológicas [33-36] y la independencia entre los eventos que se siguen para dos moléculas del aditivo  $A$ , una vez adsorbidas sobre la superficie del sustrato, que imposibilita órdenes mayores o iguales a dos. Según Pfeifer [37] y Avnir [38], existe una distribución fractal (de la forma número  $\propto$  volumen $^{-D+1}$ ) entre el número de moléculas agrupadas en una monocapa y sus volúmenes sobre superficies irregulares de dimensión fractal  $D$ . Esto puede favorecer órdenes de reacción no enteros, cuando diferentes intermedios son responsables de la deposición de la película antidesgaste formada. Es conocida también la relación área  $\propto$  volumen $^{D/3}$  entre el área cubierta por una molécula sobre la superficie irregular y su volumen [39].

Dentro del esquema conceptual resumido con las Ecs. (12)-(16), no se visualizan detalles en los procesos físicos y químicos en las crestas en las rugosidades; sólo se adopta el punto de vista clásico de la cinética química, nutrido con un estudio de los procesos tribológicos en superficies y lubricante. En los últimos años, los autores han realizado trabajos en este campo [40-43].

El modelo presentado permite establecer criterios para evaluar, a partir de datos experimentales, las implicaciones del principio cinético de acción [44] a través del estudio del estado cinético óptimo. Tal estado se alcanza cuando las variaciones temporales experimentadas por la densidad de la película que protege una superficie, se vuelven prácticamente nulas: es decir, cuando

$$\frac{d\{P:S\}}{dt} \approx 0$$

Como consecuencia de ello, se espera que el sistema tribológico se encuentre en un entorno de estados que satisfagan la relación:

$$K_2 \{A:S\}^a + K'_2 \{P\}^a + K_3 \{A\}^a \approx (k'_2 + k_4) \{P:S\} \quad (17)$$

Alcanzar una situación que favorezca el estado cinético óptimo depende de: *i*) la química y concentración del aditivo  $A$ , *ii*) las condiciones de operación a la temperatura de modificación química [45, 46] y las características de las superficies tribológicas. Estos factores determinan los valores para las constantes  $k_i$  y el orden  $a$  para los procesos cinéticos elementales y, finalmente, *iii*) la complejidad del mecanismo de reacción asociado al mecanismo de acción del aditivo antidesgaste.

2. Sistema de ecuaciones cinéticas que gobiernan la fisicoquímica de la base lubricante  $B$ , tenemos:

$$\frac{d\{B:S\}}{dt} = k_5 \{B\}^a - (k_6 + K_5) \{B:S\} \quad (18)$$

$$\frac{d\{L:S\}}{dt} = k_6 \{B:S\} \quad (19)$$

$$\frac{d\{B\}}{dt} = -\{k_5 \{B\}^a + k_7\} \{B\} \quad (20)$$

$$\frac{d\{B\}}{dt} + \frac{d\{B:S\}}{dt} + \frac{d\{L:S\}}{dt} = 0 \quad (21)$$

Los procesos de adsorción y desorción son considerados de naturaleza física y sus escalas de tiempo (establecidas por las constantes cinéticas  $k_5, k_6$ ) son diferentes de las escalas mayores de tiempo a las que toman lugar los procesos químicos de formación de lacas, lodos y productos de oxidación (establecidas por las constantes cinéticas  $k_6, k_7$ ). Un tercer intervalo de escalas de tiempo queda definido por el valor de la constante cinética  $k_8$  para los procesos inducidos por la acción combinada de los mecanismos de desgaste. En principio, luego de expresar las constantes cinéticas en unidades equivalentes, se puede considerar que las escalas de tiempo para los procesos responsables del desgaste de las superficies tribológicas, de la adsorción-desorción de la base lubricante y de la degradación química de la misma, se segregan en tres estratos de acuerdo con la relación  $k_8 > k_5, k_6 > k_6, k_7$ .

#### TRIBOLOGIA MOLECULAR EN LA IPPCN

La tribología molecular puede servir de apoyo para resolver problemas derivados de las necesidades propias de la IPPCN. Soluciones tales como desarrollar metodologías para la correcta formulación de lubricantes al menor costo posible, incrementar la eficiencia y vida útil de ciertos dispositivos mecánicos al aprovecharse los productos del petróleo disponibles, e implantar metodologías óptimas de mantenimiento para máquinas industriales, al cubrir aspectos de prevención, predicción y corrección, son posibles con el enfoque de la tribología molecular. Una vía de llegar a estas soluciones es entender y controlar los factores que permiten el establecimiento del estado cinético óptimo (Ec. 17), a fin de disminuir costos al aumentar la confiabilidad en la operación de equipos. Ello, de acuerdo con el análisis presentado por Cabrera y Franco [8], se traduciría en beneficios económicos accesibles a la IPPCN y al sector industrial privado.

Centrando la atención en máquinas industriales, un conocimiento de los mecanismos responsables de la fricción y el desgaste puede ofrecer vías para minimizar sus efectos negativos. Esto se traduce en la optimización del mantenimiento, mayor productividad y ahorros en costos de producción. Se hacen entonces evidentes los posibles beneficios económicos que se obtienen de un entendimiento y estudio profundo de los procesos tribológicos, a fin de disminuir pérdidas energéticas e incrementar los intervalos de operación satisfactoria.

Dadas las implicaciones económicas en el área industrial, se ha desarrollado la tribología de máquinas en un esfuerzo por reducir los efectos negativos de la fricción y el desgaste en maquinarias industriales. En estos equipos es común encontrar ciertos componentes tribológicos críticos para la ejecución de sus funciones, a saber: cojinetes, engranajes, acoplamientos y sellos. Los componentes mecánicos fijos o piezas inmóviles no pertenecen a esta

categoría. El desempeño de los equipos industriales estará prácticamente determinado por el desempeño de sus componentes tribológicos críticos. A su vez, el desempeño de un cierto componente tribológico puede estar influenciado por el desempeño de otros. Comúnmente, estas máquinas son sistemas en los que no se generan fuerzas motrices por combustión interna (no se niega la posibilidad de que estos sistemas sean movidos por dispositivos que consuman combustibles). Esta característica singular de las máquinas en cuestión determina la naturaleza particular de los lubricantes que serán los más adecuados por emplear.

En la actualidad, se ha vuelto necesaria la aplicación sistemática y coherente de los principios de la tribología molecular y la tribología de máquinas, unidos a consideraciones de gerencia, finanzas e ingeniería, en la tarea de evaluar costos y vida útil en dispositivos mecánicos de uso industrial. Tal aplicación orquestada de disciplinas recibe el nombre de terotecnología. La tribología de máquinas toca aspectos relacionados con el diseño de los mencionados dispositivos. En este menester, se han desarrollado metodologías para el logro de diseños óptimos, las cuales se han plasmado en guías prácticas. La Tabla 2 señala las más representativas.

#### EL COMPONENTE TEORICO

La filosofía o metodología de investigación, puesta en práctica en el Programa de Desarrollo de Lubricantes, dentro del marco del proyecto titulado Tecnología de aditivos para lubricantes y mecanismos de acción de Intevep, se encuentra centrada en un modelo molecular orientado al estudio de los mecanismos microscópicos de desgaste para predicción de fricción y desgaste. Las ideas de las que se deriva el formalismo matemático, consideran los aspectos microscópicos (y nanoscópicos) de los sistemas tribológicos estudiados sobre los cuales dependerán, tanto su comportamiento como las observaciones experi-

mentales realizadas.

El modelo, en su primera etapa, es aplicable a sistemas para los cuales no se considera la reactividad química de manera explícita. Las propiedades claves del lubricante son determinadas por su composición química. La naturaleza de la base lubricante (modificada), el volumen molecular de los aditivos antidesgaste, sus reactividades químicas (determinadas por sus estructuras moleculares) y las posibles interacciones entre éstos y los constituyentes de la base lubricante, figuran como factores de mayor importancia. Las propiedades de mayor interés asociadas a las superficies tribológicas son la composición química y la topografía (relacionada con la rugosidad). Dichas propiedades determinan las condiciones iniciales de operación y ofrecen, una vez finalizados los procesos tribológicos, evidencia de cómo han operado los aditivos y cómo éstos han reducido la eficiencia de los mecanismos de desgaste.

En cuanto a las interfases formadas entre las superficies tribológicas y la película lubricante, es de importancia considerar la atmósfera, la temperatura, la geometría macroscópica de contacto, la afinidad del aditivo por las superficies, la velocidad del desplazamiento relativo entre éstas y la carga mecánica aplicada. El formalismo es aplicable a situaciones en las que no se verifican reacciones químicas, cuando sus evoluciones en el tiempo son prácticamente despreciables o no deseables, como es el caso de máquinas sin combustión interna. Bajo estas consideraciones, los procesos tribológicos no tomados en cuenta *a priori* son los idealizados con las Ecs. (5) y (7), así como los de las Ecs. (9) y (10). En una segunda etapa, se considerarán explícitamente las cinéticas químicas. Se incorporarán los antagonismos y sinergismos originados por las interacciones entre aditivos y aquellas interacciones entre los aditivos y las bases lubricantes.

Las contribuciones de la tribología molecular se centran en la manera cómo se visualizan:

- la estructura de los sistemas tribológicos
- las evoluciones temporales.

Tomar en cuenta la naturaleza atómica y molecular de la materia en la estructura de los sistemas tribológicos, lleva a proponer el empleo de los recursos prácticos de la química cuántica (es decir, la química computacional) en el estudio de las interacciones tribológicas que definen los mecanismos de desgaste, mecanismos de acción de aditivos y procesos fisicoquímicos asociados al sinergismo y antagonismo. La química computacional ha sido empleada en los campos de la tribología [27] y tecnología de lubricantes [47]. Para la presente fecha, nuestro grupo de investigación no ha realizado estudios prácticos en química computacional, pero se han

**Tabla 2. Manuales disponibles para el diseño de dispositivos en tribología de máquinas (\*)**

Guía práctica	Tópico que se desarrolla en el diseño de máquinas industriales
ESDU 65007	General guide to the choide of journal bearing type
ESDU 67033	General guide to the choice of thrust bearing type
ESDU 87007	Design and material selection for dry rubbing bearings
ESDU 83004	Calculation methods for steadily loaded, off-set pivot, tilting-pad thrust bearings
ESDU 84031	Calculation methods for steadily loaded axial groove hydrodynamic journal bearings
ESDU 66023	Calculation methods for steadily loaded pressure fed hydrodynamic journal bearings
ESDU 81005	Designing with rolling bearings, Part 1
ESDU 81037	Designing with rolling bearings, Part 2
ESDU 82014	Designing with rolling bearings, Part 3
ESDU 76029	A guide to the selecion of dry rubbing bearings
ESDU 78032	Grease life estimation in rolling bearings
ESDU 80012	Dynamic sealing of lfuids 1: GUide to seecitn of rotary seals

(\*) Engineering Science Data Units, IMechE, Londres.

planificado los primeros pasos en química cuántica. Si bien la consideración de la geometría fractal en tribología no ha sido una contribución original de nuestro grupo de investigación, se consideran convenientes: un estudio de los efectos de la geometría fractal en los fenómenos de superficie con relación al área real total disponible [48, 49], un análisis de la relación existente entre la evolución de la dimensión fractal de la superficie con los mecanismos de desgaste y de acción de aditivos en superficies [33, 37, 38, 50], así como un estudio de las morfologías [51] y distribuciones en tamaños para las partículas de desgaste [52] en relación con sus mecanismos de formación. La geometría fractal añade, al formalismo de la tribología molecular, la geometría natural a la escala microscópica de las rugosidades en las superficies tribológicas y en las partículas de desgaste. Las distribuciones fractales de tamaños para estas últimas ayudan a elucidar mecanismos de desgaste [53].

Parte de la dificultad del investigador en tribología radica en la complejidad frecuentemente exhibida por los sistemas tribológicos reales, responsables de datos experimentales difíciles de interpretar y procesar. El estudio de la evolución temporal en sistemas tribológicos admite la aplicación del caos determinista [54-57], ya que estos sistemas son aleatorios por naturaleza, pueden ocupar estados con las mismas características de la turbulencia, y obedecen a ecuaciones dinámicas no lineales (véase las ecuaciones dinámicas del aditivo *A* y base modificada *B*). La óptica del caos (del orden dentro del desorden), para la evolución temporal de los sistemas disipativos en estudio, podría ser útil en el procesamiento de datos que resulten difíciles de manejar por no presentar tendencias predecibles con patrones fáciles de interpretar según un criterio estadístico convencional. Datos que actualmente se descartan por ser no reproducibles bajo situaciones bien controladas, ofrecerían nueva información acerca de la evolución dinámica en un sistema tribológico dado. Si bien, un sistema en régimen caótico no suele ser de interés, los principios del caos establecerían criterios para fijar condiciones experimentales a fin de incrementar la probabilidad de estados fuera de regímenes caóticos. Parker y Chua [58] ofrecen una introducción a los métodos para procesar datos caóticos, en los que los fractales son herramienta fundamental para encontrar patrones de orden (conocidos como atractores extraños) dentro del aparente desorden. Los estudios sobre el caos determinista se iniciaron en 1963, luego de los trabajos del meteorólogo Edward Lorenz sobre el desarrollo de un modelo para estudiar fenómenos atmosféricos [59]. Los estudios en tribología molecular, centrados en la estructura y dinámica de los sistemas tribológicos, se complementarían con la dinámica del caos, la cual es aplicable a sistemas físicos que involucran procesos que disipan energía en el régimen no lineal de respuesta.

Como resultado de nuestros esfuerzos en el desarrollo y primeras aplicaciones del formalismo en tribología molecular, se citan los cálculos de temperaturas de contacto en superficies tribológicas [60-62] por medio de un método inspirado en los trabajos de Holm [63] y Archard [64], la presentación y aplicación de principios en tribología molecular [42], así como los primeros análisis de mecanismos

de desgaste [44, 65] con aceites terminados. En relación con las temperaturas de contacto, se han encontrado soluciones analíticas cerradas, a nivel matemático, para determinar el ascenso en temperatura debido a la fricción establecida entre superficies tribológicas con la consideración de la metalurgia, temperatura inicial, velocidad relativa, carga mecánica y geometría macroscópica de contacto, sin aún tomar en cuenta la rugosidad. Recientemente, se presentó un método experimental para estimar temperaturas de rompimiento de película lubricante [66]. Dentro del desarrollo, se aspira llegar a una teoría general y unificada que toca la cinética química y se ha diseñado un método para el seguimiento de cinéticas triboquímicas. Con él, es posible la determinación de concentraciones de aditivos antidesgaste del género de los dialquilditiofosfato de cinc (*ZnDDP*) en muestras de aceite [67].

Las ecuaciones que se han deducido explican cualitativamente observaciones experimentales al relacionar volumen molecular, tiempos de residencia sobre la superficie, geometría macroscópica de contacto, carga mecánica aplicada, concentraciones de aditivos, velocidad relativa, temperatura de contacto y energías de absorción, con las magnitudes tribológicas de interés como lo son el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. Como resultados de gran significación se señalan: una expresión analítica de la curva de Stribeck para los regímenes de lubricación mixta y límite [41], y la superficie de actividad de lubricantes [40, 68, 69]. Esta última es la representación de la energía de adsorción efectiva de un lubricante en función de la temperatura y de la presión estimadas en los puntos del contacto tribológico, variables de operación calculadas según el método desarrollado por Cabrera [61] y la teoría de Hertz [70], respectivamente. Superficies de actividad para lubricantes como las descritas han sido útiles en la evaluación del desempeño de lubricantes terminados [69] y de mezclas binarias base-aditivo *ZnDDP* [43].

## EL COMPONENTE EXPERIMENTAL

Las actividades realizadas han comprendido inducción de fricción y desgaste en ensayos de laboratorio, análisis de superficies practicados sobre las huellas de desgaste y análisis de aceites usados. Se persigue el estudio de la película protectora sobre las superficies tribológicas, las topografías de éstas, el seguimiento de las cinéticas triboquímicas de los aditivos, y estudiar sinergismos y antagonismos. Uno de los fines del esfuerzo es lograr correlacionar ensayos de laboratorio con pruebas de banco motor y de campo, a fin de minimizar los costos en el desarrollo de formulaciones lubricantes.

Para la fecha, se han realizado cientos de ensayos de laboratorio con los equipos SRV Optimol, 4 Bolas Roxanna y Timken Falex, los cuales ofrecen diferentes condiciones de operación para los contactos: esfera sobre plano, esfera sobre esfera, cilindro sobre plano y plano sobre plano. Se inducen así los procesos fisicoquímicos responsables de la fricción y el desgaste en presencia de lubricantes aditivados o no. El objetivo ha sido, hasta el presente, aplicar los conceptos de la tribología a los fines prácticos de desarrollar criterios para formular mejores lubricantes terminados, y predecir de ser posible su desempeño en pruebas

de banco motor y campo, luego que dichas formulaciones han sido probadas extensamente en laboratorio mediante ensayos de comportamiento. De no lograrse tal predicción, sería deseable obtener buenos indicios acerca del desempeño probable. Si bien para la industria petrolera nacional no es prioritaria la síntesis de aditivos, la tribología puede contribuir en el desarrollo de criterios para su elección y dosificación.

#### TRIBOLOGIA MOLECULAR: FACTIBILIDAD DE SU APLICACION

4

La factibilidad de aplicar la tribología molecular en favor de los intereses de la IPPCN reside en necesidades que sean satisfechas por ella y la posibilidad de llevar a cabo las actividades del componente experimental junto a los estudios y cálculos numéricos que el componente teórico demanda. Cubrir ambos componentes involucra manejar un conocimiento profundo de la dinámica tribológica, disponer de técnicas de análisis químico y físico aplicables a los fluidos tribológicos (lubricantes) y, en lo que

a las interfases se refiere, disponer de técnicas analíticas idóneas para determinar la composición química y observar la topografía de las superficies tribológicas. A lo anterior se debe añadir la infraestructura para realizar pruebas de campo y de banco motor.

Cualquier necesidad planteada demandará la reducción de fricción y desgaste. Su estudio se deberá centrar primeramente en los mecanismos de acción de ciertos aditivos con características o bondades antidesgaste y/o de acción bajo condiciones de extrema presión. Será de sumo interés la consideración de los regímenes de lubricación mixta o límite. En estos regímenes, los mecanismos de desgaste y de acción de aditivos se vuelven más eficientes como parte de la dinámica en un sistema tribológico. La generalidad de la representación del sistema tribológico ideal permite que un aditivo de interés no pertenezca a los géneros antidesgaste o de extrema presión ya estudiados. La tribología molecular puede ofrecer aportes significativos a la IPPCN en el área del mantenimiento de equipos, al relacionar sus comportamientos macroscópicos con sus propiedades microscópicas y nanoscópicas. Se precisa la identificación de necesidades que requieran conocimientos en tribología para su correcta atención, a fin de resolver problemas con causas no aparentes en las operaciones de producción, refinación y transporte. La tribología molecular tendría un lugar de importancia en los mantenimientos preventivo y correctivo, en el desarrollo de cri-



Un escenario donde la tribología ocupa un lugar de importancia dentro del contexto de PDVSA.

terios para la correcta puesta en operación de equipos y en la evaluación de diseños mediante cálculos de parámetros como el espesor de película y la temperatura de contacto, a fin de enfrentar posibles contingencias que involucren cambios en los mismos. A lo anterior cabe añadir los criterios para la selección y empleo idóneo de lubricantes.

El aspecto más ambicioso de un proyecto que incluya la tribología molecular, puede ser en un primer nivel, predecir el comportamiento de lubricantes sin hacer uso excesivo de ensayos de bancos de motor, y reservar éstos a aquellas formulaciones que resulten más prometedoras.

En un segundo nivel, es emplear la química computacional, apoyada en las estructuras moleculares del fluido y superficies tribológicas, para reducir el uso extensivo de ensayos de comportamiento.

La puesta en práctica de la tribología molecular queda posibilitada al contar Intevep con la adecuada fuente de información bibliográfica, las instalaciones y equipos necesarios para realizar las pruebas

y aplicar las técnicas de análisis comúnmente empleadas en investigación en el campo de la tribología, la posibilidad de integrar universidades por medio de convenios, tesis, pasantes, y, finalmente, la disponibilidad de los recursos de informática necesarios, a fin de efectuar cálculos y despliegue gráfico de datos.

#### • Técnicas para análisis de superficies:

1. *Espectroscopía Auger AES* (Auger electron spectroscopy) y *espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X, XPS* (X-ray photoelectron spectroscopy), también conocida como ESCA: espectroscopía electrónica para análisis químico (electron spectroscopy for chemical analysis) [71]. Estas técnicas dan información acerca de la composición química a nivel de superficie hasta profundidades de 100 angstroms.
2. *Microscopía electrónica SEM* (scanning electron microscopy) [71] también empleada para el análisis por emisión de radiación X (X-ray microanalysis).
3. *Microscopía de barrido por efecto túnel STM* (scanning tunneling microscopy) también conocida como nanoscopía. Esta técnica junto al procesamiento digital de imágenes, al igual que la técnica SEM, ofrece información de la topografía, la forma de las partículas

de desgaste y de los estados finales en las superficies productos del desgaste.

• **Técnicas para análisis de lubricantes:**

1. *Espectroscopía infrarroja por dispersión IR* (infrared spectroscopy) y *espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR* (Fourier transform infrared spectroscopy), las cuales dan información acerca de las concentraciones de especies químicas presentes en el lubricante y una vía para el seguimiento de sus evoluciones cinéticas. Con ellas es posible la aplicación de métodos de análisis para el estudio de aceites usados [72].
2. *Resonancia magnética nuclear del fósforo  $^{31}\text{P}$  NMR* ( $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance) para la determinación cuantitativa de las cantidades de aditivos del género de los dialquilditiofosfatos organo-metálicos. Dada sus características de extrema sensibilidad y selectividad, esta técnica se puede emplear exclusivamente para la determinación cuantitativa de los aditivos antidesgaste a base de fósforo. Al igual que las técnicas IR y FTIR, la de  $^{31}\text{P}$  NMR es útil en el estudio de la dinámica que tiene lugar en el seno del lubricante.
3. *Ensayos estándares ASTM* para evaluar la composición y desempeño de aceites y grasas lubricantes.

Hemos notado interés por parte de filiales operadoras en el apoyo técnico y la disponibilidad de los equipos y personal instalados en Intevep, S. A., para la realización de ensayos ASTM en la certificación de grasas y lubricantes tanto industriales como vehiculares. Específicamente, ingenieros de mantenimiento de las filiales operadoras Lagoven S. A. y Maraven S. A. han manifestado que desearían contar con el apoyo de un personal especializado en el manejo de los principios tribológicos aplicados a las labores de mantenimiento, con la capacidad de ofrecerles asesoría y orientación para establecer criterios que faciliten la toma de decisiones. Esta inquietud se ha manifestado en tres mesas de trabajo sobre tribología, que han abierto acuerdos para proyectos con Intevep en el área de mantenimiento preventivo. Este hecho apoya la factibilidad de la aplicación de la tribología molecular por parte de la IPPCN. La Fig. 4 muestra un posible escenario en el que la tribología se emplea profusamente en PDVSA, a fin de que contribuya con la optimización de las operaciones de exploración, producción, refinación y transporte de crudo y sus productos.

### Conclusión

Es factible la aplicación de la tribología molecular por la IPPCN, al visualizar necesidades que pueden ser atendidas con su puesta en práctica. La aplicación de la tribología y de su visión molecular por la IPPCN supone el desarrollo de una teoría y de su formalismo, que integren aspectos de cinética química, física de superficies, interacciones en las interfases, características estructurales y geometrías de sólidos a las escalas nanoscópica, microscópica y macroscópica, junto a aspectos referentes a inte-

racciones entre aditivos y de éstos con las bases lubricantes. También, supone, el entendimiento claro y profundo de los procesos fisicoquímicos o tribológicos que se establecen en la interfase de contacto y en el seno del aceite lubricante bajo condiciones de lubricación hidrodinámica, mixta y límite. El componente teórico de la tribología (molecular) deberá ser acompañado de un componente experimental a fin de verificar las hipótesis y consecuencias para su aplicación definitiva.

### Los beneficios más significativos a nivel económico para la IPPCN derivarían en:

1. Disminución de costos por la ejecución de menos ensayos en bancos de motor y/o campo durante el desarrollo y prueba de formulaciones lubricantes con un incremento en el número de ensayos de laboratorio o pruebas de comportamiento, los cuales son más económicos.
2. Optimización del proceso para la formulación de lubricantes, al emplear bases y aditivos en las proporciones adecuadas según su aplicación al considerar propiedades fisicoquímicas.
3. Incremento en la eficiencia de la IPPCN, al emplear sólo la cantidad necesaria de aditivos, a la vez que se aprovecharían al máximo los productos del petróleo destinados a la formulación de lubricantes. Los lubricantes formulados bajo esta tecnología darían el conocimiento y la pericia que abrirían la posibilidad de buscar nuevas fronteras en la formulación de nuevos productos de acuerdo con las actuales tendencias a nivel mundial. Esto representaría una contribución con impacto técnico, científico y económico por su implicación en costos de producción.
4. Reducción de costos de producción, exploración y transporte resultante de una juiciosa aplicación de prácticas tribológicas en la elección de lubricantes y desarrollo o adaptación de metodologías para el mantenimiento preventivo, predictivo y correctivo de maquinarias y equipos. Esto último permitiría desarrollar lógicas en el diagnóstico de fallas y criterios para su solución.
5. Beneficios para los clientes, por la reducción en los costos de producción de lubricantes más idóneos y de calidad que sean competitivos.

Al definirse proyectos que involucren la tribología como una de sus piedras angulares, resulta acertado conformar un grupo integrado por personal especializado en prácticas tribológicas, que tenga a Intevep como su sede permanente. Este grupo de especialistas dedicaría parte de sus esfuerzos en apoyar y servir a las empresas filiales para lograr el eficiente uso de los principios tribológicos, a fin de resolver problemas en las áreas de exploración, producción, refinación y transporte.

### Referencias

1. Czichos, H. *Tribology*. Third edition, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1986.
2. Kragelsky, I. V.; Alisin, V. V. *Friction wear lubrica-*

- tion tribology handbook*, Vols. 1 y 2. First edition, Mir Publishers Moscow, 1981.
3. Furey, M. J. Friction, wear and lubrication. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61(3):12-29, 1969.
  4. Wedeven, L. D. Tribology - Creating the visions for the 1990's. *Lubrication Engineering*, enero 1990.
  5. Suh Nam, P. *Tribophysics*. Prentice-Hall, Inc. 1986.
  6. Jost, P. Modern tribology, past and future. *Lubrication Engineering*, 50(2):159-166, 1994.
  7. Jost, P. Lubrication (tribology) education and research. *Jost Report*. Department of Education and Science, HMSO. London. Page 4, 1966.
  8. Cabrera, C. R.; Franco, H. J. Tribología: Una ciencia de nuestro tiempo. *Visión Tecnológica*, 2(1):43-50, 1994.
  9. Blau, P. J. The units of wear - Revisited. *Lubrication Engineering*, 24(10):609, 1989.
  10. Reti, L. The Leonardo da Vinci codices in the Biblioteca Nacional of Madrid. *Technology and Culture*, 8(4):437-445, 1967.
  11. MacCurdy, E. *The notebooks of Leonardo Da Vinci*. Nueva edición, (dos vols.). Londres 1956.
  12. Amontons, G. *Histoire de l'Academie Royale des Sciences avec les memoires de mathematique et de physique*. 1699.
  13. Tabor, D. Friction - the present state of our understanding. *Journal of Lubrication Tribology*, 103:169, 1981.
  14. Bowden, F. P.; Tabor, D. *The friction and lubrication of solids: Part II*. Oxford Univ. Press. London, 1964.
  15. Tsuchida, Y. Theory of frictional force. *Proc. of the Japan International Tribology Conf.*, Nagoya.1219-1224, 1990.
  16. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* 56(930), 1986.
  17. Radmacher, M.; Tillmann, R. W.; Fritz, M.; Gaub, H. E. *Science*, 257.
  18. Sarid, D. *Scanning force microscopy*. New York. Oxford University Press, 1991.
  19. Smarr, L. L. How supercomputers are transforming science. *Encyclopaedia Britannica: Yearbook of Science and the Future*, 154-173, 1992.
  20. Landman, U.; Luedtke, W. D.; Burnham, N. A.; Colton, R. J. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, 248.
  21. Landman, U.; Luedtke, W. D.; Ringer, E. M. Atomistic mechanisms of adhesive contact formation and interfacial processes. *Wear*, 153.
  22. Thompson, P. A.; Robbins, M. D. To slip or not to slip? *Physics World* 3.
  23. Raloff, J. Friction flicks. *Science News*, 141.
  24. Luedtke, W. D.; Landman, U. Solid and liquid junctions. *Computational Materials Science*, 1.
  25. Thompson, P. A.; Robbins, M. D. Origin of stick-slip motion in boundary lubrication. *Science*, 250.
  26. Motohisa, H.; Kazumasa, S. Atomistic origin of friction. *Proc. of the Japan International Tribology Conf.*, Nagoya,1207-1212, 1990.
  27. Landman, U. Simulations of atomic-scale friction. *APS News*, 2(3):87-90,1993.
  28. Beerbower, A. A critical survey of mathematical models for boundary lubrication. *ASLE Transactions*, 14:90-104, 1971.
  29. Rowe, C. N. Some aspects of the heat of adsorption in the function of a boundary lubricant. *ASLE Transactions*, 9(100):100-111, 1966.
  30. Rowe, C. N. A relation between adhesive wear and heat of adsorption for the vapor lubrication of graphite. *ASLE Transactions*, 10(10):10-18, 1967.
  31. Kingsbury, E. P. Some aspects of thermal desorption of a boundary lubricant. *Journal of Applied Physics*, 29:888-891, 1958.
  32. Rowe, C. N. Role of additive adsorption in the mitigation of wear. *ASLE Transactions*, 13.
  33. Albano, E. V. Study of recombination reactions of particles adsorbed on fractal and multifractal substrata. *Applied Physics A*, 47(4):399-407. 1988.
  34. Kopelman, R. *J. Stat. Phys.*, 42:185, 1986.
  35. Rammal, R.; Toulouse, G. *J. Physique Lett.*, 44:L13, 1986.
  36. Anacker, L. W.; Kopelman, R. *J. Chem. Phys.*, 81:6402, 1984.
  37. Pfeifer, P.; Avnir, D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I.- Fractal theory of heterogeneous surfaces. *J. Chem. Phys.*, 79(7):3558-3565, 1983.
  38. Avnir, D.; Farin, D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. II.- Fractal surfaces of adsorbents. *J. Chem. Phys.*, 79(7):3566-3571, 1983.
  39. Feder, J. *Fractals*. Plenum Press. Second edition. New York, 1988.
  40. Franco, H. J.; Cabrera, C. R. *Superficies de actividad de lubricantes*. Inf. Técn. N° INT-M-02885,94. Intevp, S. A., Los Teques, 1994.
  41. Franco, H. J.; Cabrera, C. R.; Torres, N. Study of pressure effects on the Stribeck curve in laboratory wear and friction tests using the four-ball bench: Pressure-viscosity coefficients and oil activity surfaces. *Eurotrib'93, 6th International Congress on Tribology*, Budapest Hungría, Vol. 2, 440-445, sept. 1993.
  42. Franco, H. J.; Cabrera, C. R. A molecular model for boundary lubrication: On the basics of molecular tribology. *Tribology 2000, 8th International Colloquium*. Enero 1992. Esslingen, Alemania.
  43. Franco, H. J.; Cabrera, C. R.; Torres, N. Oil activity concept on the study of ZDDP-basestock type binary systems. *Encuentro Internacional SAE sobre combustibles y lubricantes*. Paper No. 941979. 1994.
  44. Cabrera, C. R.; Franco, H. J.; Torres, N. Study of wear mechanisms and characteristics of coating films on the Falex block-on-ring tester using SEM and EDAX. *Encuentro Internacional SAE sobre combustibles y lubricantes*, Paper No. 922349. 1992.
  45. Matveevsky, R. M. Chemical modification of friction surfaces in boundary lubrication. *ASLE Transactions*. 25(4):483-488, 1981.
  46. Matveevsky, R. M.; Bujanovsky, I. A. Temperature-kinetic aspect of friction and wear under boundary lubrication. *Proc. of The JSLE International Tribology Conf.* 8-10 julio, 1981. Tokio Japón.

47. Coffin, J. M. Molecular modeling in the lubricant additive industries. *Comunicado confidencial de la Biosym Technologies*.
48. Bhushan, B. Analysis of the real área of contact between a polymeric magnetic medium and a rigid surface. *Journal of Tribology*, 106: 26-34, 1984
49. Vandenberg, V.; Osborne, C. F. Digital image processing techniques, fractal dimensionality and scale-space applied to surface roughness. *Wear*, 159:17-30,1992.
50. Tricot, C.; Ferland, P.; Baran, G. Fractal analysis of worn surfaces. *Wear*, 172.
51. Roylance, B. J.; Raadnu, S. The morfological stributes of wear particles - Their role in identifying wear mechanisms. *Wear*, 175(1): 115-121, 1994.
52. Avnir, D.; Farin, D.; Pfeifer, P. Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 103(1): 112-123, 1985.
53. Turcotte, D. L. Fractals in geology and geophysics. *Pure and Applied geophysics*, 131(2): 171-196, 1989.
54. Gleick, J. *Caos - La creación de una nueva ciencia*. Barcelona, España. Seix Barral, S. A., 1988.
55. Bai-lin, H. *Chaos*. Primera edición, Singapore World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Farrer, 1984.
56. Schuster, H. G. *Deterministic chaos*. Primera edición, Physik-Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1984.
57. Holden, A. V. *Chaos*. Primera edición, Princeton University Press, New Jersey, 1986.
58. Parker, T. S.; Chua L. O. Chaos: A Tutorial for Engineers. *Proceedings of The IEEE*. 75(8):982-1008, 1987.
59. Lorenz, E. N. Deterministic Nonperiodic Flow. *Journal of The Atmospheric Science*. 20(2):130-141, 1963.
60. Cabrera, C. R.; Franco, H. J. Determinación de la temperatura de contacto en geometría circular y/o puntual. *III Congreso Franco-Venezolano de cerámica y nuevos materiales*, ULA. Fac. Ciencias, Mérida Venezuela. Diciembre 1991.
61. Cabrera, C. R. Determinación de la temperatura de contacto en superficies tribológicas. *Revista Técnica Intevep*, 11(2):117-123, 1991.
62. Cabrera, C. R.; Franco, H. J. Determinación de la temperatura de contacto de geometría circular y/o puntual. *Latin American Journal of Metallurgy and Materials*, 13(1):38-46, 1993.
63. Holm, R. *Journal of Applied Physics*. 19.
64. Archard, J. F. The temperature of rubbing surfaces. *Wear*, 2(6).
65. Cabrera, C. R.; Torres, N. *Estudio de los mecanismos de desgaste y características de las películas formadas utilizando el equipo Falex-Timken*. Inf. técn. No. INT-02471,92. Intevep, S.A., Los Teques, 1992
66. Franco, H. J.; Cabrera, C. R. Determination of critical temperatures for lubricants by molecular tribology. *Tribology - Solving Wear and Friction Problems, International Colloquium*, Esslingen, Alemania. 1769-1789. enero 1996.
67. Franco, H. J.; Torres, N. *Método para el seguimiento de la cinética triboquímica en la acción de aditivos del género dialquilditiofosfato (ZnDDP)*. Inf. técn. No. INT-M-02668,93. Intevep, S.A. Los Teques. 1-8. 1993.
68. Cabrera, C. R.; Franco, H. J.; Torres, N. Study of boundary lubrication oil performance using the oil activity surface, EDAX and SEM. Data. *Friction and Wear, SAE Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*, paper No. 932788. 1-1. 1993.
69. Cabrera, C. R.; Franco, H. J.; Torres, N. *Estudio del comportamiento de lubricantes en el régimen de lubricación límite usando las superficies de actividad del lubricante, microscopía electrónica de barrido y el analizador de energía dispersiva de rayos X*. Inf. Técn. No. INT-M-02863,94. Intevep S. A., Los Teques, 1993.
70. Hertz, H. Uber die Berührung fester elastischer Körper. *J. Fur Die Reine U. Angew. Mathem.* 92.
71. Cabrera, C. R.; Franco, H. J. *Técnicas para análisis químico y topográfico de superficies: XPS, AUGER y SEM*. Nota técn. No. RPPP-NT0002,91. Intevep S. A., Los Teques. 1991.
72. Barceño, J. R.; Otero, C. A Spectrophotometric method for studying the oxidation of lubricant oils. *Journal of The Institute of Petroleum*, 50(481):15. 1964.



**Héctor Julio Franco.** Licenciado en química, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1983; doctorado en ciencias mención química, en el área de fisicoquímica, UCV, 1988. Ese mismo año ingresó a Intevep, S. A. en la hoy Gerencia de Productos Refinados (RPPR), e inició su carrera como investigador en la sección de lubricantes y productos especiales, dentro del campo de la tribología con el estudio de los mecanismos de acción de aditivos antidesgastes para lubricantes y desarrollo de modelos en el estudio de sistemas tribológicos.



**Cruz Rafael Cabrera.** Licenciado en física, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1983; maestría en metalurgia y ciencia de los materiales, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), 1987; investigador asignado por el CONICIT para participar en el desarrollo de celdas de reducción de aluminio de alto voltaje. En 1989 ingresó a Intevep, S. A. y actualmente se desempeña como profesional asociado en la Gerencia de Productos Refinados (RPPR), participando en investigaciones relacionadas con tribología en el área de los mecanismos de acción de aditivos para lubricantes.

# EMISIONES DE BTEX EN DESHIDRATACION DE GAS CON GLICOL

José Luis González, Maylén González y Enrique F. Rondón

Gerencia de Ingeniería de Procesos, Intevep, S. A.

**S**e presenta la problemática de la absorción de BTEX en glicoles, las normas ambientales vigentes a nivel internacional y nacional que rigen esta materia, el muestreo y análisis de BTEX en corrientes de gas y glicol, y las herramientas de cálculo para predecir el nivel de emisión de estos contaminantes. Asimismo, se describen las tecnologías disponibles actualmente para el control de emisiones de BTEX en las unidades deshidratadoras, y la estrategia que se debe seguir para evaluar y determinar estas emisiones en los sistemas de deshidratación de gas con glicol.

**E**n la industria de procesamiento de gas natural, la deshidratación de gas con glicoles cumple un rol importante, demostrado por la gran cantidad de unidades instaladas a nivel mundial. Sin embargo, debido a que los glicoles, tales como trietilénglicol (TEG), dietilénglicol (DEG), etilénglicol (EG), etc., tienen gran preferencia por los hidrocarburos aromáticos (conocidos como BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés "volatile organic compounds"), es factible que estas unidades puedan emitir cantidades significativas de estos compuestos a la atmósfera. Actualmente, en muchos países estos compuestos están siendo considerados como contaminantes atmosféricos, por lo que se han establecido o propuesto cambios en las leyes y regulaciones ambientales que limitan la cantidad de BTEX y VOC que puede ser emitida al aire desde el venteo de un sistema de regeneración de glicol.

Ahora bien, en vista de que en Venezuela y, particularmente, en la industria petrolera existen diversas unidades de deshidratación de gas con glicol, se considera importante cuantificar los niveles de emisión de BTEX que estas unidades generan, e identificar, en caso de ser necesario, las tecnologías de control que permitan a esas unidades adelantarse a futuras medidas ambientalistas.

En ese sentido, Intevep, S. A. ha iniciado un esfuerzo para aplicar los procedimientos más adecuados y evaluar las emisiones de BTEX en unidades de deshidratación de gas con glicol y transferir esa experiencia a las filiales de Petróleos de Venezuela, S. A. (PDVSA) para su mejor aprovechamiento.

Parte de ese esfuerzo, se refleja en el presente trabajo, el

**A** review on BTEX absorption in glycols, national and international environmental laws in force, sampling and analysis methods of BTEX in gas and glycol streams, and calculation tools for forecasting the exhaust emission levels of these pollutants is presented. Also, current technologies for BTEX exhaust emission control in dehydration units, and the strategy to evaluate and determine such emissions in glycol gas dehydration systems are reported.

cual es una revisión del estado del arte del área en cuestión. Dentro de este contexto, el mismo trabajo se orienta hacia el análisis de la problemática de los BTEX a nivel mundial y del estado de las tecnologías para su medición, predicción y control, con el propósito de apoyar de manera efectiva cualquier problema de identificación, determinación y manejo de estos contaminantes en la industria petrolera nacional.

## FUENTES DE EMISION Y CONTAMINANTES DE LA INDUSTRIA DEL GAS NATURAL

En comparación con otras industrias, la del gas natural tiene un número relativamente bajo de fuentes de emisión y de contaminantes. Sin embargo, el impacto para cumplir con las futuras regulaciones ambientales sobre la industria debe ser cuidadosamente evaluado. Los sistemas de deshidratación de gas con glicol emiten contaminantes (Tabla 1), tales como:

- Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX)
- Hidrocarburos orgánicos volátiles (VOC), tales como los parafínicos.
- Productos de degradación del glicol (aldehidos, éteres, acetatos, etc.)
- Sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

## REGULACIONES AMBIENTALES NORMATIVAS DE CALIDAD DEL AIRE DE EE.UU.

Actualmente, en la mayoría de los países se revisan las normativas de calidad del aire. En EE.UU. desde 1967



25 toneladas por año para alguna combinación de *HAP* [1]. Estos niveles pueden ser menores, dependiendo de los criterios de aplicación de la normativa en cada estado de EE.UU. Cabe destacar, que el CAA está siendo revisado en la actualidad (Clean Air Act Amendments de 1990) y se espera que las emisiones de *HAP*, entre los cuales se encuentran los *BTEX*, estén sujetas a regulaciones más estrictas en el futuro.

Por ejemplo, en el estado de Oklahoma ya existen regulaciones más exigentes referentes a las máximas tasas de emisión y la mayor concentración permisible en el aire de estos contaminantes. Para el benceno se permite una tasa de emisión máxima de 1200 *lb/año* y una concentración máxima en el aire de 10 *ppbp* (partes por billón en peso), mientras que para los otros componentes del *BTEX* son 6.0 *toneladas/año* y 10 *ppmp*, respectivamente [2].

### NORMATIVAS DE CALIDAD DEL AIRE EN VENEZUELA

Igualmente, en Venezuela se han adoptado desde 1992 las Normas sobre Control de la Contaminación Atmosférica, en las cuales se han establecido los niveles máximos de concentración en el aire de diez contaminantes (dióxido de azufre, partículas totales suspendidas, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, hidrocarburos excluyendo el metano, ozono, sulfuro de hidrógeno, plomo, fluoruros y cloruros).

Cabe destacar, que en las normas venezolanas sobre el control de la contaminación atmosférica, los niveles de emisiones de *BTEX* de unidades de deshidratación de gas con glicol, no están expresamente indicados.

Ahora bien, en Venezuela, al igual que en EE.UU., se están revisando las normativas de calidad del aire [3]. El Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales Renovables debe ser informado de los niveles de emisión de estos contaminantes en una planta para que autorice o no el funcionamiento de la misma.

### ABSORCION DE *BTEX* DEL GAS NATURAL POR GLICOL

En la Fig. 1, se presenta un diagrama de flujo esquemático de una unidad de deshidratación de gas con glicol con torre contactora. La mayoría de las unidades de este tipo utilizan el *TEG* como elemento absorbente.

En el proceso, el gas natural húmedo pasa a través de un separador de entrada y es introducido en el fondo del absorbedor, donde se pone en contacto en contracorriente con el glicol pobre que entra por el tope del mismo. El glicol pobre absorbe el agua y una fracción de algunos compuestos hidrocarburos presentes en el gas. Luego, el glicol rico que sale por el fondo del absorbedor, se precalienta con un serpentín en el tope de la torre regeneradora y pasa a un tanque de expansión (sólo las unidades grandes disponen de este equipo). Allí, se separan parcialmente los hidrocarburos más livianos que fueron absorbidos. Después, el glicol rico pasa a través de una serie de filtros e intercambiadores de calor, y de ahí a la torre regeneradora, donde el agua es despojada del glicol (en algunas

unidades se inyecta gas de despojamiento para obtener una mayor pureza del glicol a temperaturas normales de regeneración). Por último, se envía el glicol pobre al tanque de compensación y se bombea nuevamente al absorbedor para continuar con el ciclo.

Las emisiones de *BTEX* y otros compuestos orgánicos volátiles desde estas unidades de deshidratación resultan de la absorción física de esos compuestos por el glicol. A medida que el agua es removida desde el gas en el contactor, el glicol también absorbe hidrocarburos del gas natural y muestra una especial afinidad por los compuestos *BTEX*. La solubilidad de los *BTEX* en glicoles es de 8 a 10 veces superior que la de los hidrocarburos parafínicos [4]. Asimismo, esta absorción del *BTEX* en los diferentes tipos de glicoles es mayor a medida que aumenta en su serie homóloga (*EG*, *DEG*, *TEG*, *tetra EG*) [5]. Así, se tiene que:

- El tetraetilglicol absorbe de 20% a 30% más *BTEX* que el *TEG*.
- El *TEG* absorbe entre 30% a 40% más *BTEX* que el *DEG*.
- El *EG* absorbe entre 25% a 60% menos *BTEX* que el *TEG*.

En general, la absorción de los *BTEX* en glicoles depende básicamente de los siguientes parámetros de la torre absorbidora:

- Aumenta conforme el flujo de glicol pobre se incrementa.
- Aumenta a medida que se incrementa la presión.
- Aumenta a medida que disminuye la temperatura.
- Disminuye conforme se reducen las etapas teóricas (platos).

De acuerdo con esto, la absorción de *BTEX* en sistemas de deshidratación con glicol puede ser reducida manteniendo un mínimo de flujo de circulación de glicol (lo cual implica usar una alta concentración de glicol en la solución), o disminuyendo el número de etapas teóricas de la torre absorbidora. Normalmente, la presión y temperatura del gas húmedo no puede ser modificada.

En procesos de deshidratación con glicol que dispongan de tanque de expansión ("flash tank"), más del 50% del total de hidrocarburos parafínicos y una cantidad despreciable de los *BTEX*, previamente absorbidos por el glicol, son separados en forma gaseosa en este tanque. Por lo tanto, la mayor proporción de los *BTEX* absorbidos por el glicol se separan en la torre regeneradora y se emite directamente a la atmósfera en conjunto con el resto de los hidrocarburos no aromáticos y productos de degradación del glicol (aldehidos), así como el gas de despojamiento cuando se utilice éste. La mayoría de estos productos son considerados como contaminantes atmosféricos y, en especial, el benceno está clasificado como elemento cancerígeno.

### MUESTREO Y ANALISIS DE *BTEX* EN GLICOLES Y GAS

A fin de determinar los niveles de emisiones de *BTEX* y *VOC* de sistemas de deshidratación de gas con glicol, se

deben realizar mediciones confiables que permitan determinar los contenidos de estos contaminantes en las corrientes de gas o glicol. Una medición errada puede resultar en la selección e instalación de una tecnología de control de emisiones inadecuada.

En este sentido, el Gas Research Institute (GRI) de EE.UU. inició un programa de investigación para desarrollar y validar métodos de muestreo y análisis de *BTEX* y *VOC* en corrientes gaseosas o líquidas de sistemas de deshidratación de gas con glicol. Otro de los objetivos del programa es desarrollar métodos de determinación preliminar de las emisiones de *BTEX* y otros *VOC* desde el tope de la torre de regeneración. Se espera que estos métodos se espera que sean simples y efectivos en la determinación de las emisiones.

Los resultados preliminares del estudio del GRI indican que la precisión en la determinación de *BTEX* y *VOC* depende mayormente de la confiabilidad de las técnicas de muestreo del gas y glicol, y no tanto de los métodos de análisis de laboratorio.

Por tanto, no existe actualmente una metodología estándar para estos propósitos. Se dispone de varias formas para estimar las emisiones de *BTEX* y *VOC*, a partir de mediciones basadas en técnicas de muestreo y análisis en laboratorio. Entre ellas se pueden mencionar las siguientes:

- Balance de masa de glicol rico y glicol pobre
- Balance de masa de gas húmedo y gas seco
- Condensación total o parcial de los gases de salida de la torre regeneradora
- Medición convencional de los gases de salida de la torre regeneradora.

Se estima que aplicando un factor de corrección a los muestreos de glicol rico/glicol pobre se pueda estimar con una buena aproximación las emisiones de *BTEX*. Un segundo método de aproximación sería el uso combinado de un muestreo de gas natural y el uso de programas de simulación para predecir las emisiones [6].

## PREDICCIÓN Y MODELAJE DE EMISIONES DE *BTEX*

Para la predicción y modelaje de emisiones de *BTEX* en sistemas de deshidratación con torre contactora, que utilicen solamente trietilenglicol como elemento absorbente, los simuladores comerciales de proceso *HYSIM*, *PROII* y *PROSIM* han incorporado recientemente correlaciones o modelos matemáticos que permiten estimar el nivel de estas emisiones, basados en datos experimentales recientes de equilibrio líquido-vapor para soluciones de *TEG* con hidrocarburos. Sin embargo, ninguna de las empresas licenciantes de estos simuladores ha señalado que pueden determinar el nivel de emisiones de *BTEX* de un sistema de inyección que utilice etilenglicol (*EG*).

Por otro lado, el GRI desarrolló recientemente un programa de computación deno-

minado GRI-GLYCalc para estimar las emisiones de *BTEX* y *VOC* en sistemas de glicol, tanto con torre contactora con *TEG* o inyección de *EG*. La ventaja principal del programa es que es de fácil utilización y bajo costo, y está respaldado por investigaciones de laboratorio y campo.

En general, los datos básicos para evaluar las emisiones de *BTEX* en sistemas de deshidratación con glicol son:

- Un análisis cromatográfico extendido de la composición del gas natural que incluya hidrocarburos aromáticos.
- Concentración de la solución de glicol pobre
- Flujos de gas y glicol
- Condiciones de operación del proceso (presiones y temperaturas).

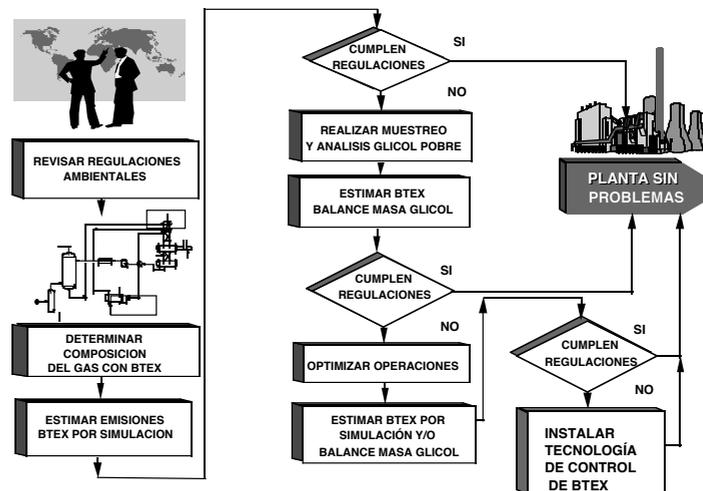
Basado en ello, los programas de simulación determinan el flujo y la composición del gas que sale por el tope de la columna de regeneración.

## METODOLOGIA PARA CUANTIFICAR EMISIONES

A continuación, se presenta un flujograma donde se indican los pasos a seguir para evaluar el nivel de emisiones de *BTEX* en sistemas de deshidratación de gas con glicol (Fig. 2):

- i) Revisar las regulaciones ambientales
- ii) Estimar cuantos *BTEX* están siendo emitidos. Esto puede ser realizado de la siguiente manera:
  - Determinar la composición del gas de alimentación mediante un análisis que incluya los *BTEX*.
  - Estimar emisiones de *BTEX* por simulación del proceso.
- iii) Comparar las predicciones realizadas con las regulaciones ambientales y determinar si se cumplen o no las mismas.
  - Si no se cumplen las regulaciones ambientales entonces,
    - realizar una medición y análisis de las corrientes de glicol rico y glicol pobre (balance de masa).

2



Metodología recomendada para evaluar emisiones de *BTEX* en sistemas de deshidratación de gas con glicol

- estimar los *BTEX* por medio del balance de masa de glicol rico-glicol pobre.
- iv) Comparar las mediciones realizadas con las regulaciones ambientales y determinar si se cumplen o no las mismas.

Si no se cumplen las regulaciones, entonces,

- revisar las condiciones de operación. Las mediciones se pueden reducir optimizando y/o controlando algunas variables del proceso. Para ello, se puede optimizar la tasa de circulación de glicol y aumentar al máximo la concentración del glicol a través de un control de temperatura de regeneración del glicol.

Si aún las emisiones de *BTEX* no cumplen con las regulaciones ambientales,

- seleccionar la tecnología de control de emisiones más adecuada para el servicio particular.

### TECNOLOGIAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE *BTEX*

Todas las tecnologías existentes para el control o reducción de las emisiones de contaminantes (*BTEX* y *VOC*) desde los sistemas de deshidratación de gas con glicol están basados en la incineración o la condensación de los vapores de salida de la torre regeneradora. Mediante la incineración se puede destruir esencialmente todos los *BTEX* e hidrocarburos parafinicos, formando dióxido de carbono y agua; mientras que con la condensación se puede recuperar, en forma líquida, alrededor del 80% del *BTEX* e hidrocarburos parafinicos.

#### INCINERACION DE LAS EMISIONES

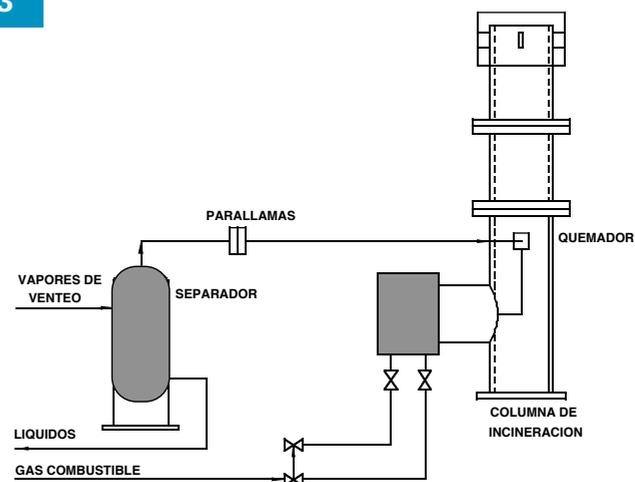
El medio más simple para el control de estas emisiones es la utilización de un mechurrio, para quemar todo el vapor del tope de la torre regeneradora. Algunos puntos en contra de esta forma de control son los siguientes: presencia visible de llama o humo, que puede ser o no aceptada por las regulaciones locales y residentes cercanos a la planta. Tampoco hay manera de asegurar que todo el vapor de tope es completamente oxidado, debido a que la combustión usualmente ocurre fuera del mechurrio.

Otro medio de control es mediante una combustión controlada que oxida todos los *BTEX* y las emisiones las arroja a la atmósfera como productos normales de combustión. Con este método se pueden alcanzar altos niveles de control en las emisiones de *BTEX*. En la Fig. 3. se muestra una unidad típica de incineración.

#### CONDENSACION DE LAS EMISIONES

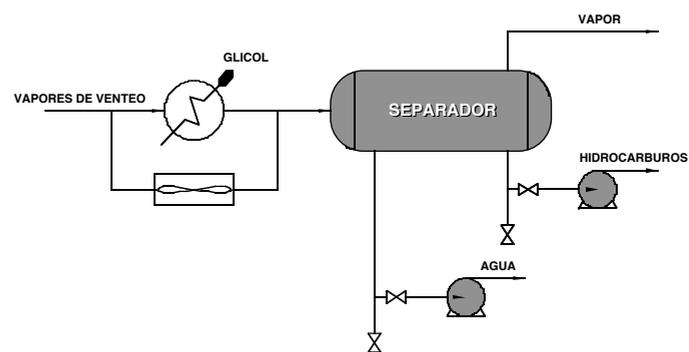
En vista de los altos costos que representa la incineración en EE.UU., la mayoría de las tecnologías comerciales desarrolladas para el control de emisiones (*BTEX* y *VOC*) de sistemas de deshidratación de gas con glicol, están basadas en la condensación de los vapores de salida de la torre regeneradora. En la Fig. 4 se presenta el método convencional para el control de emisiones basado en la condensación de los vapores tope de la torre regeneradora, el cual consiste de un condensador de vapores y un

3



Unidad de incineración de los vapores de tope de la regeneradora de una planta de deshidratación

4



Unidad condensadora que utiliza glicol o aire como medio de enfriamiento de los vapores de la torre

separador. En el separador existen tres fases (agua-hidrocarburos-gas), cada una de las cuales contiene una fracción del *BTEX* absorbido.

La fase acuosa puede tener un contenido relativamente bajo de *BTEX*, alrededor de 1000 ppmv, lo cual depende de la temperatura del condensador. Sin embargo, este contenido puede exceder las normativas ambientales sobre la concentración de contaminantes en las aguas residuales. Por lo tanto, esta fase acuosa requiere muchas veces ser tratada para su uso o disposición. La fase de hidrocarburos contiene mayormente los *BTEX* absorbidos, alrededor de 60% a 80%. Para este producto se debe disponer de facilidades de almacenamiento y puede tener un valor comercial, dependiendo de sus características. La fase de vapor está compuesta principalmente por el gas de despojamiento (siempre y cuando la unidad utilice este tipo de sistema) y alrededor del 20% de los *BTEX* totales que han sido absorbido por el glicol. Si no se cumple con las regulaciones ambientales, esta corriente no puede ser descargada directamente a la atmósfera. Para

evitar este problema se puede incinerar este gas. Motivado a estos problemas de disposición de los efluentes del método convencional del control de emisiones de *BTEX* por condensación, se han desarrollado diversas tecnologías, tales como R-BTEX, ARU, TEXACO/COASTAL, ECOTEG, DRIZO, MTR-PERVAP, NATCO'S SHV, ARMELLINI, etc. [7-12].

### Conclusiones

- La industria del gas natural debe evaluar el impacto de futuras regulaciones ambientales sobre la operación de sus unidades de deshidratación.
- Optimizar las condiciones de operación de la planta es una forma de controlar las emisiones de *BTEX*.
- Las tecnologías de control de emisiones de *BTEX* basadas en la condensación de los vapores de salida de la torre regeneradora son las más adecuadas, pero se deben tomar en consideración la disposición del agua condensada e hidrocarburos líquidos producidos.
- Las tecnologías de control deben ser evaluadas para cada caso en particular. Sin embargo, en Venezuela la tecnología de incineración puede resultar factible debido al precio actual del gas combustible.

### Recomendaciones

Debido a la importancia que tendrá el cumplimiento de las futuras regulaciones ambientales sobre las emisiones de contaminantes atmosféricos, muchas empresas en el mundo han reconocido la necesidad de revisar todas sus instalaciones existentes, especialmente aquellas que involucran emisiones de *BTEX*.

En este sentido, se requiere establecer estrategias para identificar y cuantificar las fuentes de emisión de contaminantes especialmente *BTEX* de las instalaciones de gas existentes en la industria petrolera nacional basadas en la metodología recomendada en el presente trabajo.

### Referencias

1. Coerr, S. Enhanced monitoring and operating permit requirements for natural gas facilities subject to existing MACT standards. *Glycol Dehydrator/Gas Processing Air Toxics Conf.* 11-13 abril, 1994, San Antonio, Texas.
2. Coleman, N. P.; Cook B. Applicability of Oklahoma's air toxics rule to natural gas dehydrator units. *Glycol Dehydrator Air Emissions Conf.* 20-22 julio, 1992, New Orleans, Louisiana.
3. Gaceta Oficial de la República de Venezuela. *Normas sobre control de la contaminación atmosférica*, Decreto N° 2225, 23 de abril, 1992.
4. Thompson, P. A.; Berry, C. A.; Espensheid, A. P.; Cunningham, J. A.; Evans, J. M. Estimating hydrocarbon emissions from triethylene glycol dehydration of natural gas. *Exploration and Production Environmental Conf.* 7-10 marzo, 1993. San Antonio,

Texas. SPE paper 25952.

5. Smith, R. S.; Dorsi, E. N. Glycol dehydration applications expanded. *The Seventy-second GPA Annual Convention.* Marzo, 1993. Norman, Oklahoma.
6. Rueter, C.; Reif, D. L. Development of sampling and analytical methods for measuring BTEX and VOC from glycol dehydration units. *Exploration and Production Environmental Conf.* 7-10 marzo 1993. San Antonio, Texas. SPE paper 25944.
7. Al Ubaidi, B.H; Mckee, R. L. Evaluation of BTEX mitigation systems for glycol dehydration units. *Gas Research Institute (GRI) Contract N° 5088-221-1753*, 39-48. Junio, 1993.
8. Chol, M. S.; Spisak, C. D. Aromatic recovery unit (ARU): A process enhancement for glycol dehydration. *Exploration and Production Environmental Conf.* 7-10 marzo, 1993. San Antonio, Texas. SPE paper 25953, 199-205.
9. Smith, R. S. Glycol glycol dehydration vent emissions concerns reduced with DRIZO process. *Proc. of the Gas Research Institute, Glycol Dehydration Air Emissions Conf.* 20-22 de julio, 1992. New Orleans, Louisiana. 239-262.
10. McGrew, R.; Broussard, J. Patente norteamericana N° US 5,234,552, 1993.
11. Sams, G. Glycol reconcentrator vapor flare system. *Proc. of the Gas Research Institute, Glycol Dehydrator Air Emissions Conf.* 20-22 de julio, 1992. New Orleans, Louisiana. 227-233.
12. Armellini, T. Glycol vent gas purification plant. *Proc. of the Gas Research Institute, Glycol Dehydrator Air Emissions Conf.* 20-22 de julio, 1992. New Orleans, Louisiana. 235-238.

**José Luis González.** Ingeniero mecánico, Universidad del Zulia, 1985. Ese mismo año ingresó a Lagoven, S. A. y luego en 1990 fue transferido a Intevep y desde entonces ha participado en proyectos de ingeniería y asistencia técnica en las áreas de gas y crudo. Actualmente, realiza una maestría en ingeniería de gas en la Universidad de Texas A&M.



**Enrique F. Rondón.** Ingeniero químico, Universidad de Oriente (UDO), 1980; maestría en ingeniería química, Universidad de Oklahoma, Norman, EE.UU., 1991. Ingresó a Intevep en 1981 en la Sección de Ingeniería de Gas, Departamento de Ingeniería de Petróleo. Actualmente, se desempeña dentro del Departamento de Ingeniería de Procesos como líder del proyecto Custodia y Alerta Tecnológico en Gas, y tutor de la pericia Procesamiento y Transporte de Gas.

# CATALISIS HOMOGENEA EN AGUA: PERSPECTIVA INDUSTRIAL

Daniel E. Páez

Departamento de Procesos, Intevep, S. A.

La catálisis homogénea, conocida por su versatilidad y selectividad, posee un talón de Aquiles, la recuperación y el reciclaje del centro metálico, lo que no ha permitido su madurez a nivel industrial. Este letargo parece despertar, con viento a favor, gracias a los desarrollos de ligandos hidrosolubles que permiten la solubilización y, en muchos casos, la estabilización del centro metálico en el agua, lo que facilita la catálisis en un medio bifásico (agua/hidrocarburo). Prueba de ello es la revolución en el campo de la hidroformilación de propeno y olefinas pesadas. En este artículo se describen los últimos avances en el área de la química organometálica en agua y sus proyecciones, incluyendo perspectivas en las industrias petrolera y petroquímica.

Aun cuando la catálisis homogénea (constituida por un proceso realizado en una sola fase, donde el sustrato y el catalizador, usualmente un complejo organometálico, están en la misma fase), se puede reconocer como un campo científicamente avanzado, su aplicación industrial es escasa [1]. Esta situación obedece a la dificultad de separar el catalizador del medio de reacción; esta separación es generalmente costosa e involucra pérdidas parciales del metal de transición durante el proceso de recuperación del precursor catalítico en el proceso de reciclaje [2]. Estas desventajas juegan un papel preponderante, a pesar de las ventajas que presenta un sistema catalíticamente homogéneo en comparación con uno heterogéneo. Entre estas ventajas destacan: incremento de la selectividad hacia un producto determinado, alta actividad catalítica, fácil modificación de la esfera de coordinación del centro metálico, condiciones de reacción (presión y temperatura) de menor severidad que las observadas en los procesos heterogéneos, fácil difusión de gases, seguimiento directo de la reacción vía espectroscopía molecular y altos rendimientos [2,3]. En un sistema homogéneo, además del problema asociado a la recuperación y reciclaje del precursor catalítico, está la creencia de que todo compuesto organometálico es sensible a la humedad y al aire, por lo que industrialmente, la manipulación de estos catalizadores se ha considerado difícil [4]. Se han diseñado varias opciones para recuperar y reci-

Homogeneous catalysis, well known for its versatility and selectivity, possesses an Achilles's heel, recuperation and recycling of the metallic moiety. This disadvantage has hampered the industrial development of this field. This lethargy has been woken up by the development of water-soluble ligands. The ligands permit the solubility and stabilization of the transition metal atom in water, allowing the transformation of substrates in a biphasic (water/organic) system. One major breakthrough is the current revolution in propane and higher olefins hydroformylation. Present article describes the recent advances in the field of organometallic chemistry in water, including future industrial possibilities. Perspectives of the application of this area in the petroleum and petrochemical industry will be mentioned.

clar los sistemas catalíticos homogéneos, entre las que destacan: soporte de los precursores catalíticos homogéneos en matrices inorgánicas y polímeros, destilación de los productos del medio de reacción y separaciones empleando membranas. Sin embargo, tales procesos presentan serias dificultades para ser ejecutados a escala industrial (altos costos, baja productividad, pérdida del metal de transición activo en la catálisis, descomposición de la especie catalíticamente activa, etc.).

Existen procesos homogéneos comercialmente exitosos (carbonilación del metanol, hidroformilación, etc.) que dependen mucho de la ingeniería de recuperación y reciclaje del catalizador [1]. Una alternativa, novedosa y promisoría, para recuperar y reciclar el metal de transición, la constituye la solubilización del complejo organometálico en un medio acuoso, no miscible con la fase donde se encuentran reactantes y productos. Para lograr este objetivo se requiere de ligandos con grupos funcionales hidrofílicos, tales como:  $-SO_3M$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-COOM$ ,  $-OH$ ,  $-NR_4X$ ,  $PR_3X$ ,  $R[(CH_2O(CH_2)_2O)]_n$ , etc., donde  $M$  es un metal alcalino del grupo I ( $Li$ ,  $Na$ , etc.),  $n = 1, 2, 3, 6$ , etc., y  $X$  un anión [5].

## Complejos organometálicos hidrosolubles

La solubilidad de un metal de transición en agua, no sólo está dada por la presencia de un ligando hidrofílico que lo solubilice; también, es importante que dicho

ligando estabilice el centro metálico para evitar su hidrólisis.

El uso del agua como medio de solubilización de los complejos organometálicos no es un área nueva [6]; inclusive, se conoce que en algunos casos, ésta permite mayor actividad y selectividad que la observada en un proceso homogéneo en fase orgánica [7]. Sin embargo, la solubilización y estabilización del centro metálico en un medio acuoso vía ligandos hidrosolubles y su aplicación a nivel industrial se consideran épocas recientes de la catálisis homogénea que abarcan los últimos 20 años, cuando Rhône-Poulenc patentó la síntesis del ligando hidrosoluble tri-fenilfosfina-trisulfonada [8].

La síntesis del ligando hidrosoluble, tri-fenilfosfina-trisulfonada en su forma de sal sódica,  $[P(m-C_6H_4SO_3Na)_3]$  o *TFFTS*, obtenida por sulfonación de la tri-fenilfosfina en oleum (1975) [8]; y el desarrollo del proceso SHOP (Shell High Olefin process) [9] (proceso que utiliza el concepto de catálisis bifásica, mediante la solubilización en un diol, de un complejo organometálico con base en níquel y una fosfina (*PPh<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COOH*) soluble en el medio polar, para oligomerizar olefinas livianas y producir  $\alpha$ -olefinas), constituyen las bases fundamentales del desarrollo de la química organometálica en agua y su aplicación industrial vía catálisis bifásica. En la Tabla 1 se presentan algunas diferencias de la catálisis bifásica en relación con la catálisis homogénea.

Después de este primer desarrollo en catálisis bifásica, se ha iniciado una etapa acelerada de síntesis y caracterización de nuevos ligandos que permitan la solubilización del centro metálico en agua, en los que se emplean principalmente ligandos tipo fosfinas, debido a su diversificada química de coordinación [5]. En el Anexo se presenta un listado de los ligandos hidrosolubles existentes hasta principios de 1996.

La primera patente sobre el uso de un complejo organometálico hidrosoluble en un proceso industrial le fue otorgada a la Rhône-Poulenc, en el área de hidroformilación de olefinas (1982) [8] y luego, la Ruhrchemie (hoy conocida como Hoechst AG) construye (1984) la primera planta comercial de hidroformilación (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Process), en la que el agua es una de las fases de reacción [8, 10], lo cual permitió el desarrollo industrial de la catálisis bifásica (hidrocarburo/agua).

### Catálisis bifásica

El empleo de la catálisis homogénea en dos líquidos inmiscibles (uno de ellas el agua) posee grandes ventajas: Fácil recuperación y reciclaje del sistema catalítico, la posibilidad del uso de complejos de 18 electrones, como precursores

catalíticos, que se disocian en el agua para formar especies tipo "acu" generadores de las especies catalíticamente activas; separación, vía decantación, de los reactantes y productos y la simplificación en la ingeniería de reactores y plantas industriales, debido al uso de condiciones de reacción de baja severidad [7, 11, 12]. En un sistema bifásico la catálisis puede ocurrir en la interfase, si el ligando hidrosoluble tiene propiedades tensoactivas (ej. trifenilfosfina-monosulfonada, *TFFMS* [12]); en la fase acuosa, si el ligando es altamente soluble en ese medio (ej. *TFFTS* [8]) y el sustrato también; o en la fase orgánica, si el ligando es anfifílico (condición de solubilidad en fase acuosa depende del *pH*) [13].

Tres revisiones técnicas de la literatura [5, 14, 15], y dos simposios internacionales (OTAN, Debrecen, Hungría, 1994 [16] y reunión anual N° 209 de la Sociedad de Química Americana, Anaheim, EE.UU., 1995 [17]), son el resultado del desarrollo explosivo de esta área en los últimos cinco años.

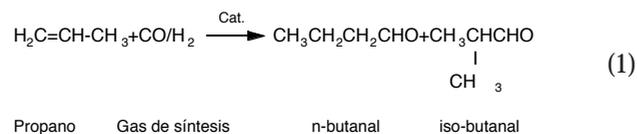
Este artículo tiene como objetivo dar a conocer los procesos industriales que se han desarrollado o están en proceso de desarrollo mediante el uso de complejos organometálicos hidrosolubles y su aplicación en catálisis bifásica, con la finalidad de visualizar futuras oportunidades en la industria de los hidrocarburos y petroquímica, donde cada día las exigencias y regulaciones ambientales son mayores.

### EL PROCESO OXO (HIDROFORMILACION DE OLEFINAS)

La reacción de hidroformilación consiste en añadir un grupo formil ( $-CH=O$ ), a una olefina, vía gas de síntesis ( $CO/H_2$ ), para producir un compuesto orgánico oxigenado con un carbono adicional. Esta transformación sólo ocurre en presencia de un complejo organometálico en medio homogéneo (Ec. 1). La hidroformilación se conoce a nivel industrial como el proceso *OXO*, descubierta en 1938 por Otto Roelen [18] en los laboratorios de Ruhrchemie. El primer proceso *OXO* se instaló en 1953 mediante el uso de un catalizador de cobalto. Actualmente, rodio y cobalto se usan industrialmente.

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis bifásica y la catálisis homogénea.

Catálisis homogénea	Catálisis bifásica
Sistema monofásico	Sistema multifásico
Alta relación sustrato:catalizador	Variable relación sustrato:catalizador
Reacción independiente del <i>pH</i>	Reacción dependiente del <i>pH</i>
Fácil difusión de gases	Problemas de difusión de gases
Difícil recuperación del catalizador	Fácil recuperación del catalizador
Toxicidades variables	Sistemas no tóxicos
Problemas ambientales	Amigable al ambiente



Con el proceso *OXO* se producen a nivel mundial unas 5,6 millones de toneladas anuales de oxigenados [5]; de los cuales aproximadamente 4 millones corresponden a la producción de butiraldehído (propeno +  $\text{CO}/\text{H}_2$ ), que luego se condensa para producir 2-etilhexanol, materia prima para la producción de plastificantes y polímeros de cadenas lineales con propiedades especiales. El resto de la producción *OXO* se emplea para la fabricación industrial de detergentes biodegradables [1, 19, 20].

La primera planta *OXO* fue puesta en operación por Ruhrchemie (1953) y en ella se empleó como precursor catalítico cobalto en su forma de metal disperso o de sal de cobalto(II). Para este primer proceso de hidroformilación se utilizaba alta presión y temperatura. La alta presión, 200 a 300 *atms*, es necesaria para estabilizar el intermediario catalítico  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ . La relación de oxigenado lineal a oxigenado *iso* (*n:iso*, Ec.1) obtenida está en el orden de 60:40 a 70:30.

Shell en 1967 adicionó trialquilfosfina al cobalto, lo cual resultó en un proceso más eficiente en cuanto a la rela-

ción *n:iso* obtenida (80:20) y, a las condiciones de trabajo (180°C, 100 *atms* [21]). Union Carbide (1976) introdujo comercialmente la hidroformilación vía un sistema catalítico de rodio y triarilfosfina, y logró bajar las condiciones de reacción a 100°C y presión entre 10 y 20 *atms*, mejorar además la relación *n:iso* (90:10) y el rendimiento (85%) [21, 22]. Aun con las ventajas que presenta el proceso *OXO* de la Union Carbide (alta selectividad, bajas condiciones de reacción), el alto costo del metal y las dificultades en el reciclo del sistema catalítico (típicas de un proceso homogéneo), conducen a un esquema de flujo de planta costoso, como se representa en la Fig. 1 [10].

### Hidroformilación en un medio bifásico

El avance más importante en hidroformilación de propeno, a nivel comercial, se obtuvo con la introducción del proceso *OXO* en medio bifásico (1984). Este proceso lo logró Ruhrchemie/Rhône-Poulenc; el sistema catalítico está constituido por una sal de rodio y exceso de una fosfina (*TFPTS*) soluble en agua [1, 5, 10, 22, 23]. Este sistema que opera a condiciones moderadas (120°C, 50 *atms*, relación *n:iso* de 97:3, selectividad de 97%) tiene la ventaja de fácil separación de productos y catalizador, vía decantación, que favorece el reciclo del sistema catalítico.

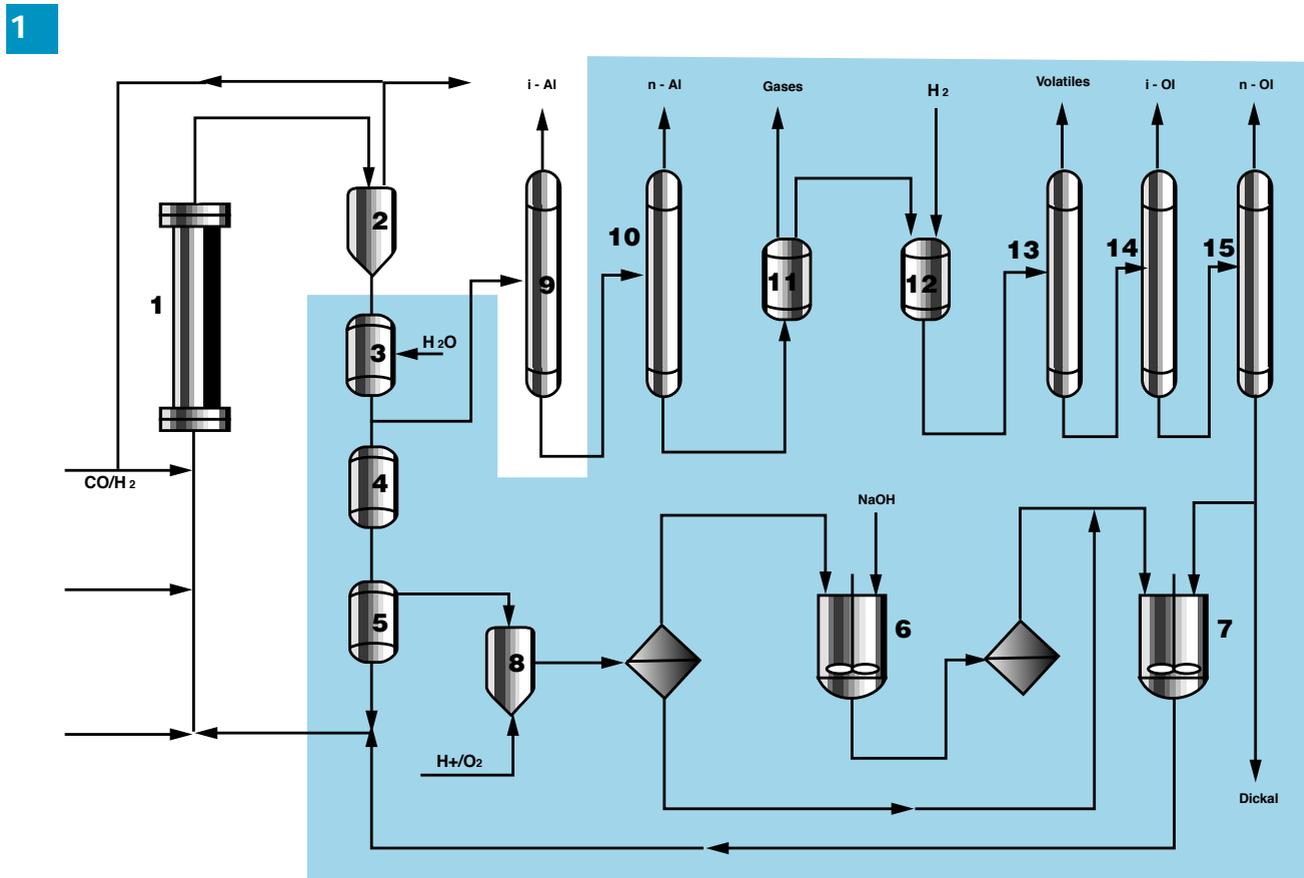


Diagrama de flujo del proceso *OXO-UC I* [10].

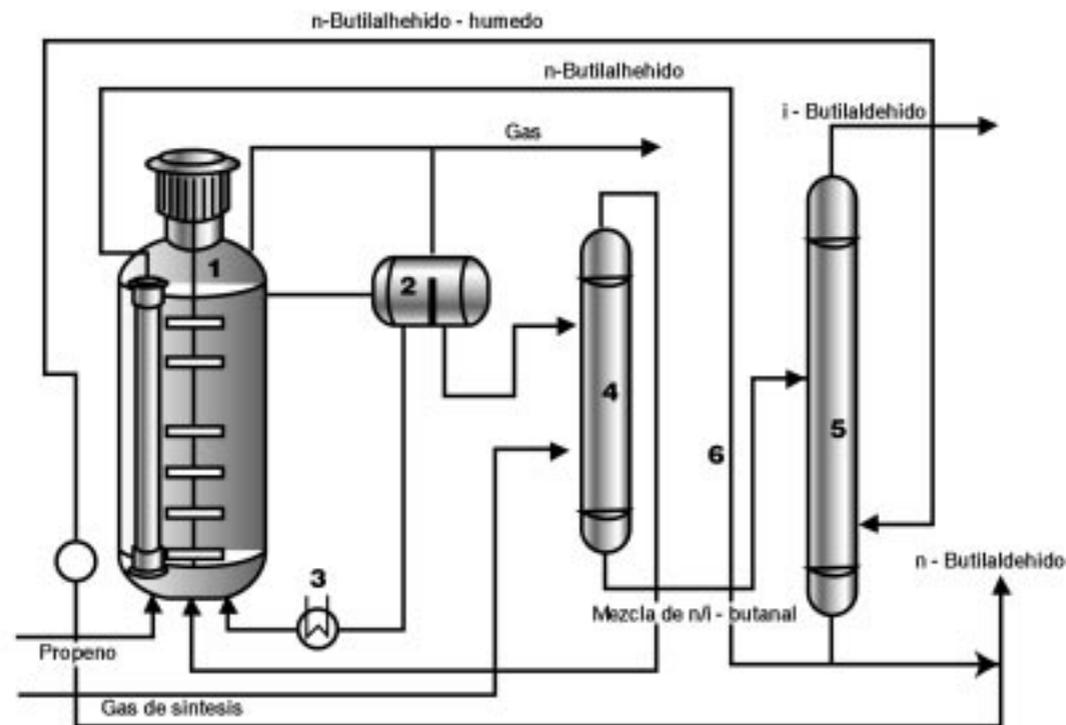


Diagrama de flujo para el proceso OXO- Ruhrchemie/Rhône-Poulenc para la producción de butilaldehído.

El avance tecnológico impuesto por el proceso *OXO* en medio bifásico, permitió simplificar dramáticamente la ingeniería del proceso; en el que sólo la parte no sombreada de la Fig. 1, corresponde al proceso bifásico (Fig. 2), y se logra, además, el escalamiento de la planta por un factor de 10.000:1. Con este proceso se producen 300 *MT/año* de butilaldehído, con una eficiencia energética del 100% y con sólo dos operadores por turno [3, 10].

La planta Ruhrchemie/Rhône-Poulenc está constituida esencialmente por un reactor tipo tanque agitado (1), un separador de fases (2), un intercambiador de calor (3), una columna de despojamiento (4) y una torre de destilación (5) [3, 10]. Al reactor, que contiene el catalizador en la solución acuosa, son alimentados propano y gas de síntesis. La mezcla de reacción se envía al separador de fases, donde se separan las dos capas inmiscibles; la solución acuosa se envía hacia el intercambiador de calor, el vapor producido se utiliza dentro del proceso. Si hay pérdida de agua se reemplaza en (3) y luego se realimenta al reactor. El aldehído crudo se envía a la columna de despojamiento donde se pone en contacto en contracorriente con gas de síntesis, que sirve para remover la olefina no transformada, hacia el reactor. Como la columna de despojamiento no posee trazas de catalizador se evitan reacciones secundarias que puedan afectar el rendimiento. El aldehído pasa luego a la columna de destilación fraccionada para separar los isómeros *n* e *iso*. El calor desprendido del sistema de fraccionamiento se lleva al reactor ("falling film"), lo que evita pérdidas de energía (Fig. 2) [3].

El sistema catalítico de hidroformilación bifásico tiene como precursor catalítico al complejo  $[HRh(CO)(TFFTS)_3]$  formado *in situ* cuando se añade al rodio un exceso de fosfina trisulfonada [3, 24, 25]. El exceso de *TFFTS* permite reducir al rodio de *Rh(III)* a *Rh(I)* y transformar el ligando en óxido de *TFFTS*.

Este sistema catalítico bifásico no es sensible al azufre como es el caso de los procesos *OXO* tradicionales. Esto representa una ventaja, ya que permitiría el aprovechamiento de corrientes/gases de refinería para la producción de oxigenados sin el pretratamiento previo de eliminación de ácido sulfídrico. Inclusive ha permitido que el gas de síntesis proveniente del carbón sea utilizado en la planta Hoechst en Overhausen, Alemania [3].

Una desventaja del proceso Ruhrchemie/Rhône-Poulenc es la imposibilidad de hidroformilar olefinas mayores de *C5*, ya que la relación *n:iso* es muy baja, además de la alta producción de productos secundarios. Esto obedece a la dificultad de solubilización que presentan dichas olefinas en agua.

En la búsqueda de la especie precursora del sistema catalítico *OXO*, a nivel bifásico, y la purificación del ligando *TFFTS* [26, 27], se encuentra el origen de nuevos complejos hidrosolubles y su uso como catalizadores [11, 28-33], inclusive empleando metales de transición de la primera mitad de la tabla periódica [17].

El proceso *OXO* ha generado numerosas investigaciones en cuanto a la síntesis y estudios de nuevas generaciones de ligandos, lo que ha obligado a mejorar catalíticamente el proceso (mayor eficiencia y mejor selec-

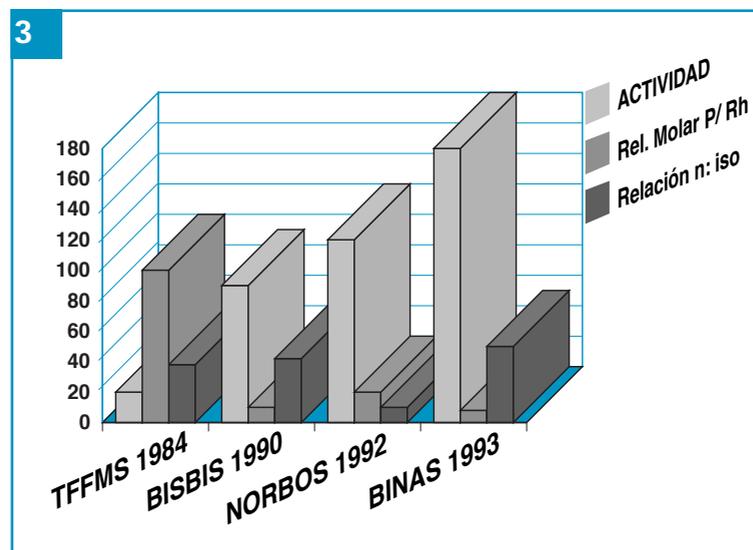
tividad) como se observa en la Fig. 3 [3, 5, 34].

Además del descubrimiento de nuevas generaciones de ligandos para hidroformilación, un avance tecnológico importante lo constituye el desarrollo de Union Carbide (1994), que emplea la *TFFMS* en presencia de rodio y un agente solubilizador/emulsificador, Fig. 4 [17, 35], y que permite la hidroformilación de olefinas mayores de *C5* a condiciones de 100°C, 0,3 a 2 *atms* de gas de síntesis, con 90% selectividad.

El proceso se basa en la solubilización del ligando *TFFMS* en un medio orgánico. Esta solubilización se realiza vía agentes solubilizantes (*A.S.*) como *N*-metilpirrolidona, glicoles polialquilados y ésteres. Cuando el sistema catalítico se encuentra en el reactor (sal de rodio + *TFFMS* + agente solubilizante) se obtiene una sola fase microemulsionada (microemulsión) que permite un mayor contacto entre la olefina, el gas de síntesis y el sistema catalítico, muy parecida a la catálisis en fase homogénea. Del reactor la microemulsión se envía al decantador donde se produce la separación de las fases, añadiendo cierta cantidad de agua a la fase microemulsionada; esto permite la recuperación del sistema catalítico (fase acuosa) que se envía luego a una columna de separación, donde se extrae el agua del agente solubilizante, para luego secar completamente el catalizador (sal de rodio + *TFFMS* + *A.S.*) y enviarlo de nuevo hacia el reactor. Repetidas extracciones con agua permiten recuperar todo el metal de transición. Del decan-

tador, el aldehído se envía a una columna de destilación para obtener el producto en forma pura, y eliminar exceso de agua. No se conoce si este proceso está en desarrollo comercial.

El proceso *OXO* de la Union Carbide se define como una innovación tecnológica a nivel catalítico, considerada como catálisis en microemulsión [36]. Este tipo de catálisis es importante, debido a la combinación producida por el anclaje y estabilización del metal de transición hecho por el ligando hidrosoluble, las propiedades tensoactivas del ligando y la capacidad de formación de microgotas y/o micelas, producidas cuando se añade un agente solubilizante, lo que permite un mejor contacto entre las interfases y mayor eficiencia durante la



Comparación entre diferentes ligandos de hidroformilación para el proceso *OXO* [3, 5].

4

El proceso se basa en la solubilización del ligando *TFFMS* en un medio orgánico. Esta solubilización se realiza vía agentes solubilizantes (*A.S.*) como *N*-metilpirrolidona, glicoles polialquilados y ésteres. Cuando el sistema catalítico se encuentra en el reactor (sal de rodio + *TFFMS* + agente solubilizante) se obtiene una sola fase microemulsionada (microemulsión) que permite un mayor contacto entre la olefina, el gas de síntesis y el sistema catalítico, muy parecida a la catálisis en fase homogénea. Del reactor la microemulsión se envía al decantador donde se produce la separación de las fases, añadiendo cierta cantidad de agua a la fase microemulsionada; esto permite la recuperación del sistema catalítico (fase acuosa) que se envía luego a una columna de separación, donde se extrae el agua del agente solubilizante, para luego secar completamente el catalizador (sal de rodio + *TFFMS* + *A.S.*) y enviarlo de nuevo hacia el reactor. Repetidas extracciones con agua permiten recuperar todo el metal de transición. Del decan-

catálisis.

La ventaja de emulsificación del ligando *TFFMS* es importante en esta área. Estudios de concentración micelar crítica (*CMC*) para la *TFFMS* y *TFFTS*, Fig. 5 [37], además de estudios de tensiones interfaciales en sistemas agua/aceite, demuestran que la *TFFMS* se comporta como un verdadero agente tensoactivo, con propiedades bien definidas que incluyen la formación de micelas; adicionalmente, el ligando *TFFTS* es muy soluble en agua, por lo que se comporta como un electrolito [37]. La adición de un co-surfactante permite la catálisis micelar, y lograr la separación y recuperación del catalizador mediante la adición de un agente desestabilizador de la emulsión.

El proceso *OXO* ha contribuido significativamente a la innovación tecnológica en catálisis homogé-

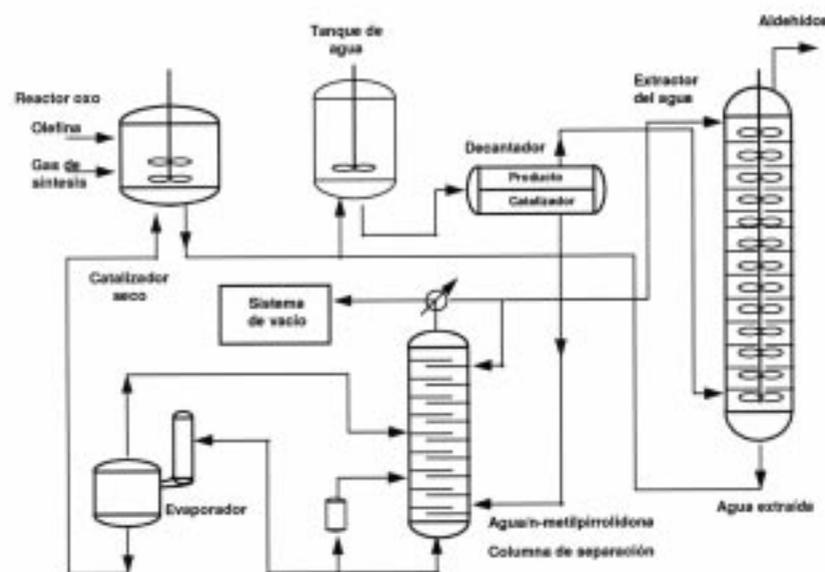
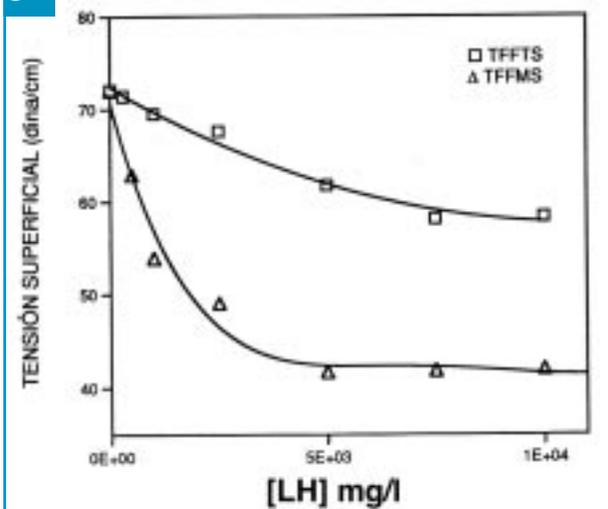


Diagrama de flujo para el proceso *OXO*-Union Carbide [17].



Determinación de la CMC de las fosfinas hidrosolubles TFFMS y TFFTS [37].

nea. Existen otros dos procesos de hidroformilación para olefinas pesadas que pueden ser desarrollados a nivel industrial, ambos con ventajas en el área de separación y reciclaje del sistema catalítico; a saber la innovación que se conoce como catálisis bifásica soportada [38, 39], y la otra, se define como catálisis bifásica fluorinada [40].

#### PROCESO KURARAY, HIDRODIMERIZACIÓN DE DIOLEFINAS

Los dioles de cadenas lineales con 6 a 12 átomos de carbono, especialmente 1,9-nonanediol, son materia prima para la producción industrial de resinas poliméricas, poliuretano para plásticos, aceites y lubricantes, acrílicos, pinturas, cuero sintético, bases de cosméticos, textiles tipo licra, fibras fotosensitivas, termoplásticos, cristales líquidos, etc. [41, 42, 43].

La Corporación Japonesa Kuraray ha introducido un novedoso proceso para la fabricación de estos dioles utilizando una combinación de catálisis bifásica y heterogénea, que se encuentra a nivel de planta piloto (Fig. 6).

En el proceso Kuraray, mostrado en la Fig. 6, el primer paso consiste en dimerizar al 1,3-butadieno, vía catálisis bifásica (sulfolano/agua), en presencia de un catalizador con base en un complejo de paladio, una fosfina hidrosoluble (TFFMS) y una sal cuaternaria de amonio [44, 45]. En este primer paso, el paladio actúa como dimerizador del butadieno y activador del agua para producir un dieno de ocho carbonos y un grupo OH (1). Este producto se extrae del medio de reacción empleando ciclohexano. El 1,7-octadieno-1-ol puede utilizarse para la producción del n-octanol vía hidrogenación bifásica (2). Este último producto se emplea en la producción de poliésteres [45]; el producto de la hidrodi-

merización del butadieno se isomeriza pasando al aldehído, usando un catalizador a base de cobre y óxido de cromo (3). Este producto se envía al reactor de hidroformilación, en el que, en una mezcla bifásica (agua/sulfolano) a 75°C, 10 atm CO/H<sub>2</sub> y en presencia de un catalizador de rodio y fosfina monosulfonada (TFFMS), se lleva a cabo la reacción (4).

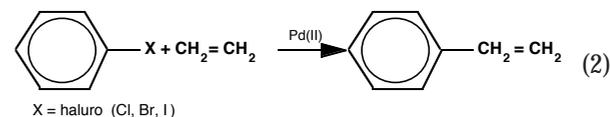
El producto de la reacción, que contiene un carbono adicional, se extrae con un alcohol, mientras que el sistema catalítico se envía de nuevo al reactor [19, 45]; el dialdehído obtenido, luego de ser extraído y purificado, se hidrogena (5), vía un catalizador de molibdeno dopado con níquel (Raney), y se produce el 1,9-nonanediol como producto final.

Llama la atención el primer paso de la reacción, donde se logra dimerizar una diolefina e introducir un grupo hidroxilo del agua. Esta reacción puede ser de gran utilidad para la producción de oxigenados a partir de corrientes de coquificación, cuyos contenidos de diolefinas son elevados. Este es uno de los muchos casos donde el agua, además de actuar como solvente, puede también ser un dador de hidrógeno o hidróxido, vía infra [23, 46, 47].

La producción de oxigenados, producto de uso en la reformulación de gasolinas; a partir de gases de refinera (C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>), o corrientes de destilados con altos componentes diolefinicos, puede ser un área importante de aplicación de la catálisis bifásica.

#### ALQUILACION: LA REACCION DE HECK

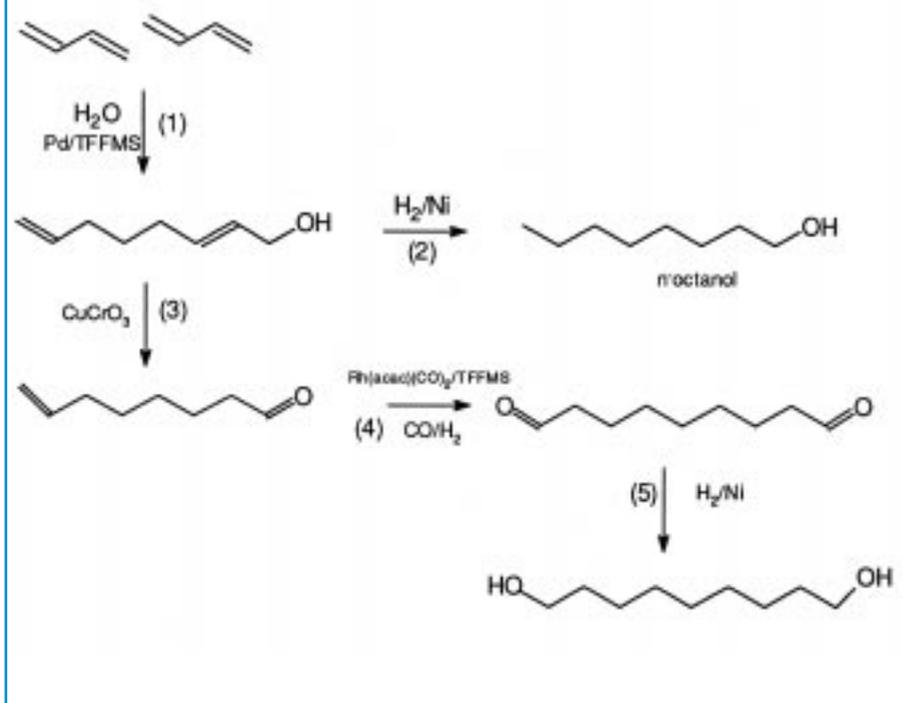
La reacción de Heck es la vía más eficiente para incorporar una olefina en un anillo aromático (alquilación). Generalmente, se realiza entre un haluro de arilo y una olefina, utilizando un catalizador a base de paladio en medio acuoso y, en presencia de una base (Ec. 2) [48, 49]. La función de la base es la remoción del haluro e hidruro de la esfera de coordinación del paladio.



Una observación sin precedentes en este tipo de reacción, es que el sistema catalítico de paladio funciona, no sólo como tal, sino también como un agente de transferencia que transporta al sustrato desde la fase orgánica a la acuosa, donde reacciona en presencia de la base. Este tipo de transferencia de fases se conoce como transferencia de fase invertida ("inverse phase transfer catalysis") [50, 51].

La reacción Heck ha permitido la producción de productos petroquímicos, difíciles de obtener por otras vías, tal es el caso del o-vinilo de tolueno (un monómero de importancia para la fabricación de poliestireno, que conduce a la formación de polímeros con mayor

6



Esquema de reacción para la producción de 1,9-nonanediol a partir de la hidrodimerización de 1,3-butadieno (Kuraray) [44, 45].

resistencia térmica y mecánica) [52]. Históricamente, este monómero se producía vía alquilación del tolueno con etileno, seguida de un craqueo térmico similar al utilizado para producir estireno vía etilbenzeno. Este proceso térmico no es selectivo; además, genera una gran cantidad de subproductos como indeno e indano, de difícil separación. Estas contaminaciones conducían a la producción de polímeros con pesos moleculares cortos y de colores diferentes, no aptos para su comercialización [52].

Los procesos de alquilación han sido investigados con la finalidad de obtener alternativas viables para la producción directa de alquilatos [53, 54]. Las investigaciones están orientadas al uso de medios bifásicos donde se puede emplear mezclas de dos o más solventes, siendo uno de los solventes el agua y sin el uso de haluros. Estas investigaciones, aún en etapa de desarrollo, representan una alternativa futura para la producción de alquilatos a partir de corrientes aromáticas del intervalo de gasolinas de conversión (naftas FCC), con gases del mismo proceso. Estos alquilatos pueden utilizarse para la producción de combustibles de alto octanaje o de productos de usos petroquímicos.

#### COMPLEJOS HIDROSOLUBLES PARA EXTRACCION Y SEPARACION DE OLEFINAS

La purificación de olefinas, contaminadas con otros gases, se ha realizado tradicionalmente utilizando aductos de plata(I) y cobre como agentes de extrac-

ción. Sin embargo, cuando la corriente olefinica contiene porcentajes significativos de acetilenos, el sistema de separación vía plata puede ser altamente explosivo, mientras que el de cobre, es sensible a trazas de oxígeno. Otro problema asociado a este método de purificación lo constituye el envenenamiento del aducto de plata en la presencia de  $H_2S$ , por lo que se hace difícil el uso de dicha técnica para aprovechar mejor los alquenos en corrientes de refinerías. La purificación de alquenos es necesaria para los procesos de polimerizaciones. Una alternativa para obtener alquenos de alta pureza para procesos de polimerización (95%) consiste en destilar corrientes olefinicas de FCC (65 a 70% pureza); sin embargo, este proceso es costoso y energéticamente intensivo. Por otro lado, las corrientes líquidas de FCC y coquificación pueden poseer altos contenidos de olefinas que puedan aprovecharse si se extraen.

Un nuevo desarrollo para la separación de olefinas, lo constituye la utilización de dímeros de molibdeno solubles en agua. Estos complejos hidrosolubles están constituidos por especies de fórmula general:  $[(C_5R_5)_2Mo_2(m-S)_2-x(m-SR)_x]/n$ , donde  $x = 0 - 3$  y  $n = 0, -1$  y  $+1$  [55, 56].

El ligando  $C_5R_5$  puede ser modificado vía grupos hidrofílicos para rendir al dímero soluble en agua. Dichos complejos pueden ser utilizados en forma de sólido, en solución acuosa o dentro de una matriz tipo membrana o polímero; resistente al envenenamiento por ácido sulfídrico.

Los dímeros de molibdeno son tan específicos que se pueden separar alquenos de alcanos (etileno de etano), mezclas de alquenos (etileno de propeno), isómeros (cis-2-buteno de trans-2-buteno o cis- y trans-2-butenos de 1,3-butadieno) y, acetileno de una corriente de gases de FCC [56].

Esta tecnología en desarrollo abre una alternativa para el aprovechamiento de gases de refinerías, con la finalidad de producir insumos de alto valor petroquímico: Además, se puede pensar en el uso de estos sistemas para extraer de corrientes de craqueo catalítico y coquificación un porcentaje alto de olefinas evitándose su reducción vía hidrogenación.

#### FUNCIONALIZACION DEL $CO_2/CO$

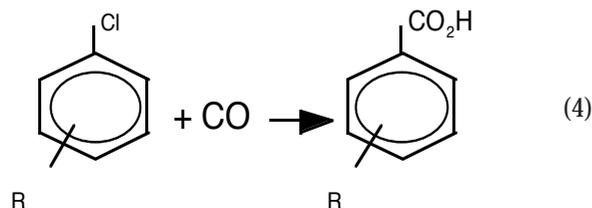
La funcionalización del dióxido de carbono se observa como una fuente económica de producir insumos para

la industria química; sin embargo, son muy pocos los complejos organometálicos capaces de funcionalizar al  $CO_2$ . Investigaciones recientes [57] muestran la funcionalización de dicho gas, en la presencia de hidrógeno para producir ácido fórmico, en agua. Los sistemas catalíticos utilizados están constituidos por metales de transición del grupo 8 de la tabla periódica, especialmente rodio, en presencia de *TFFTS* (ej.:  $[(COD)RhCl]_2$  o  $[(COD)RhCl]_2 + 3 TFFTS$ ,  $[(TFFTS)_3RhCl]$ ); la funcionalización se realiza a temperatura ambiente y 40 *lpc* de hidrógeno (Ec. 3). La reacción ocurre con altos rendimientos.



La producción directa de ácido fórmico a partir del  $CO_2$  es de interés para la hidrocarboxilación de moléculas orgánicas, de particular uso en la industria de perfumes [58].

De comprobarse la funcionalización del dióxido de carbono del tipo técnico por la vía de la catálisis bifásica, existe la posibilidad e interés de muchas empresas, para instalar una proceso industrial, a corto plazo [21]. Además de la funcionalización del  $CO_2$ , el monóxido de carbono ( $CO$ ) también tiene importancia tanto en la industria química [1, 21] como en la farmacéutica [21]. La importancia industrial del proceso Monsanto para la producción del metanol vía catálisis homogénea es un campo con innumerables revisiones técnicas en años recientes, y es éste uno de los procesos comerciales más importantes de la catálisis homogénea [1, 21]. Otros procesos de carbonilación son de interés industrial, cuando el agua también esta presente. En este particular, el proceso de transformación del cloruro bencilico a ácido bencil acético (Ec. 4), empleando un sistema catalítico conformado por cloruro de paladio y *TFFTS*, ha despertado gran interés [21]. Este tipo de reacción es de importancia farmacéutica (Montedison), pero su transformación vía catálisis homogénea requiere, además del carbonilo de cobalto, una solución de soda cáustica (40%) y un agente de transferencia de fases (trialquilamonio de bencilo); que conduce a reacciones secundarias y uso excesivo de catalizador.



El nuevo sistema catalítico ( $PdCl_2 + TFFTS$ ) es mucho más eficiente (frecuencia de "turnover" = 1500) y ofrece una mejor separación del producto [21]. Además de estos progresos técnicos documentados en la literatura, existe una área de gran interés científico,

la reacción de desplazamiento del gas de agua (Ec. 5) como vía alterna para la producción futura de hidrógeno. Los complejos organometálicos tienen la habilidad de funcionalizar el agua para producir hidrógeno, inclusive a temperatura ambiente. El hidrógeno es considerado el combustible del futuro y, los mares la fuente más importante para la producción de dicho gas. La idea de buscar alternativas al proceso de reformación del vapor ha ocupado papel importante en el ámbito tecnológico.



La catálisis bifásica ha permitido el uso del agua, no sólo como solvente, sino también como fuente de hidrógeno e hidróxido [57]. Esta capacidad de los complejos organometálicos de modificar selectivamente reactivos a productos de mayor valor agregado, tiene implicaciones económicas para la manufactura de oxigenados, insumos de química fina y producción de hidrógeno como combustible. La producción de oxigenados, a partir del agua, se observa con gran interés, ya que se evita el proceso de oxidación directa con  $O_2$ , cuya sobre oxidación es difícil de controlar bajo cualquier proceso catalítico. Mucho queda por hacer en esta área.

#### APLICACIONES DE LA CATALISIS BIFASICA EN INTEVEP

Siendo Intevep el Centro de Investigación y Apoyo Tecnológico de la industria petrolera nacional, los esfuerzos en catálisis bifásica se centran, fundamentalmente, en búsqueda de soluciones, vía nuevas alternativas, a problemas asociados con la calidad de los combustibles. También, se pretende explorar futuras aplicaciones de esta área, a mediano y largo plazo, en la obtención de productos de mayor valor agregado a partir de gases y corrientes de refinerías.

Las regulaciones internacionales, cada vez más estrictas en materia de polución y calidad de ambiente, exigen productos con el menor grado de especies contaminantes posibles. En este sentido, las especificaciones en combustibles, especialmente gasolinas y Diesel, persiguen la reducción de los contenidos de azufre y nitrógeno a niveles cercanos a 100 *ppm*. La disminución de azufre y nitrógeno aromático en estos refinados se puede lograr a través de hidrotratamientos (*HDS/HDN*) de profunda severidad; sin embargo, la calidad de estos productos se deteriora debido a la reducción indiscriminada de otras moléculas que aportan beneficios (octanos/cetanos) a estos combustibles, haciendo anti-económico el proceso mencionado.

La catálisis bifásica aporta sistemas catalíticos capaces de hidrogenar selectivamente moléculas aromáticas con átomos azufre y nitrógeno, lo cual hidrogena solamente el anillo heteroaromático y constituye un pri-

mer paso para la desincorporación de azufre y nitrógeno, que se elimina a través de un hidrotreatmento de baja severidad (200°C, 500 lpc, H<sub>2</sub>), luego de la hidrogenación selectiva. Con este desarrollo en dos etapas se logra mejorar la calidad de las naftas de conversión (naftas de procesos de craqueo y coquificación con volúmenes altos de azufre y nitrógeno aromáticos), a su vez que se mantiene calidad, ya que se evita reducir otras especies como olefinas y aromáticos. La capacidad de los catalizadores bifásicos de permanecer en un medio acuoso hace posible la separación rápida de la carga vía decantación y el reciclado del catalizador, con lo cual se logra un proceso en continuo.

Entre las aplicaciones futuras de esta área se encuentran: la transformación de olefinas livianas, contenidas en corrientes de coquificación y craqueo catalítico, en oxigenados (alcoholes y aldehidos) de posible uso en la reformulación directa de combustibles. Este tipo de combustible puede ser colocado en los mercados emergentes de América Latina. Para la producción de estos oxigenados, además de las corrientes de FCC, se debe utilizar gases de refinería ricos en hidrógeno y monóxido de carbono. Este desarrollo puede contribuir significativamente a la sustitución del plomo como antidetonante, lo que permite la reducción de este metal en la atmósfera. La dimerización y oligomerización de corrientes gaseosas de FCC (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) para producir olefinas de pesos intermedio (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) puede ser útil a futuro, especialmente si se utilizan directamente en los "pools" de combustibles, o se aprovechan para uso petroquímico con lo cual se obtienen productos de mayor valor agregado (surfactantes, detergentes, polímeros, dioles, etc.). La reducción de olefinas livianas en corrientes de FCC, disminuyendo RVP, es otra aplicación de esta área con miras a mejorar calidad de naftas.

La producción de alquilatos aromáticos (reacción Heck) puede abrir la oportunidad de reducir benceno, transformándolo en aromáticos ramificados como tolueno, estireno, xilenos, etc., de interés en la industria química. Cortes de naftas FCC ricos en benceno, pueden ser transformados en moléculas de uso petroquímico para la industria química nacional.

Otras futuras alternativas son la metátesis de olefinas livianas presentes en gases de refinería para la producción de alquilatos olefínicos, de interés en la industria petrolera para la producción de oxigenados y la reducción de nitrilos a alcoholes en corrientes gaseosas.

### Conclusiones

Con la introducción de la catálisis homogénea en dos líquidos inmiscibles (catálisis bifásica, agua/compuesto orgánico) se logra equilibrar la desventaja que presenta esta catálisis en relación con la heterogénea: recuperación y reciclado del catalizador. Las dificultades para recuperar y reciclar el complejo organometálico, pre-

cursor de la catálisis homogénea, se consigue gracias a la confinación del complejo en la fase acuosa, mediante la incorporación de ligandos solubles en el agua. Luego de la catálisis, una simple separación de fases es suficiente para obtener los productos y separar el sistema catalítico, que luego, puede ser reutilizado.

Este avance técnico ha generado una revolución a nivel industrial con la introducción del proceso de hidroformilación bifásico de la Rhône-Poulenc/Ruhrchemie, cuya puesta a punto en 1984, constituye el avance tecnológico más importante de la última década en hidroformilación. Hoy la hidroformilación vía catálisis bifásica, se proyecta como el proceso más eficiente y selectivo a nivel industrial, listo para asumir la producción mundial de oxigenados para la industria de plastificantes, detergentes y especialidades químicas; desplazando rápidamente a los procesos homogéneos tradicionales [21] y con gran perspectiva para la producción de oxigenados para combustibles reformulados.

La creciente proliferación de ligandos solubles en agua permite presagiar un auge significativo en la búsqueda de nuevas aplicaciones, una prueba de ello es el incremento en el número de patentes [5] sobre la aplicación de la catálisis bifásica en diferentes áreas, que van desde la hidroformilación hasta la producción de cristales líquidos; siendo la química fina una de las más beneficiadas por este desarrollo [21, 58]. Empresas petroleras como EXXON y el Institut Francaise du Petrole (IFP) se mantienen como líderes selectivos dentro de esta novedosa área.

La catálisis sigue siendo la tecnología más efectiva para la manufactura de productos e insumos químicos, cuya base se fundamenta en la competitividad económica de los productos y su aceptabilidad ambiental. Cuatro aspectos jugarán papel importante dentro del proceso de innovación tecnológica, a nivel catalítico:

1. Mejoramiento en la utilización racional de insumos, particularmente aquellos provenientes del petróleo.
2. Uso racionalizado de recursos no renovables y sustitución por aquellos más abundantes o renovables.
3. Reducción en las condiciones de severidad de las reacciones, para mejorar el consumo de energía y reducir la producción de dióxido de carbono.
4. Orientar la búsqueda hacia tecnologías ambientalmente menos contaminantes [59].

Dentro de este marco, la catálisis bifásica tiene un papel importante que jugar, especialmente en la producción de insumos con mayor valor agregado, diseño de tecnología más ambientalmente orientadas y en la búsqueda de nuevos procesos para mejorar la calidad de los productos existentes, tanto a nivel químico, petroquímico y petrolero. No en vano, se observa un creciente número de empresas internacionales explorando esta nueva área.

En el área petrolera, la catálisis bifásica puede aportar

soluciones inmediatas, en campos como: valorización de corrientes de refinерías proveniente de los procesos de craqueo y coquificación, hidrogenación controlada de componentes olefinicos y diolefinicos en gasolinas reformuladas, valorización de corrientes olefinicas del craqueo catalítico mediante su separación para uso petroquímico; a largo plazo, se puede investigar: la oligomerización de corrientes gaseosas del craqueo catalítico, alquilación de gases de refinерía con componentes aromáticos del FCC, remoción de contaminantes tipo azufre y nitrógeno de combustibles sin pérdida de octanaje y producción de iso-olefinas para reformulación y oxigenados.

### Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento a los Drs. Daysi Rojas (Intevep, S. A.) y Guiseppe Agrifolio (Universidad Central de Venezuela, UCV) por las correcciones hecha al manuscrito original y a Mary Di Marco (Intevep, S. A.) por las sugerencias expuestas. Asimismo desea agradecer a la Srta. Zulay Duque la reproducción de la tabla de los ligandos hidrosolubles.

### Referencias

1. Parshall, G. W. and Ittel, S. D. *Homogeneous catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*. 2do. Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992. 342 p.
2. Keim, W. Multiphase catalysis in recycle of homogeneous catalysts. *Europe Cat-II Symp.*, Book of Abstracts, p. 6. 3-8 sept., 1995; MECC Maastricht, Netherlands.
3. Cornils, B.; Wiebus, E. Aqueous catalysts for organic reactions. *Chemtech*, 25 (1):33-38, 1995.
4. Cintas, P. Organometallic catalysis. *Chem. & Eng. News, Letters*, 73(11):4, 1995.
5. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. Water-soluble ligands, metal complexes, and catalysts: Synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32(11):1524-1544, 1993.
6. James, B. R. Aqueous organometallic catalysis. *Chem. & Eng. News, Letters*, 73(26):5, 1995.
7. Haggling, J. Aqueous media offer promises and problems in organometallic catalysis. *Chem. and Eng. News*, 72:28-36, 1994.
8. Kuntz, E. G. Homogeneous catalysis in water, *Chemtech*, 17: 570-575, 1987.
9. Keim, W. Vor- und Nachteile der Homogenen Übergangsmetallkatalyse, Dargestellt am Shop-Prozeß. *Chem.-Ing. Techn.* 56(11):850-855, 1984.
10. Wiebus, E.; Cornils, B. Die Großtechnische Oxosynthese mit Immobilisiertem Katalysator. *Chem. Ing. Techn.* 66 (7):916-923, 1994.
11. Fache, E.; Santini, C.; Senoqc, F.; Basset, J. M. Homogeneous catalysis in water. Part II. Synthesis and characterization of ruthenium water-soluble complexes. *J. Molec. Catal.*, 72:331-336, 1992.
12. Andriollo, A.; Bolívar, A.; López, F. A. y Páez, D. E., Homogeneous catalysis in water. On the synthesis and characterization of a ruthenium water soluble complex: preliminary hydrogenation of olefins in a biphasic system. *Inorg. Chim. Acta*, 238(1-2):187-192, 1995.
13. Buhling, A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Rhodium catalysed hydroformylation of higher alkenes using amphiphilic ligands. *J. Molec. Catal.*, A, 98:69-80, 1995.
14. Kalck, P.; Monteil, F. Use of water-soluble ligands in homogeneous catalysis. *Adv. Organometal. Chem.*, 34:219-285, 1992.
15. Barton, M.; Atwood, J. D. Aqueous soluble organometallic complexes. *J. Coord. Chem.*, 24:43-67, 1991.
16. Hanson, B. E.; Ding, H.; Bartik, T.; Bartik B. New water soluble phosphines for organometallic chemistry and catalysis in the aqueous phase. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29 -Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
17. Abatjoglou, A.; Peterson, R. R.; Bryant, D. R. Homogeneous single-phase hydroformylation of olefins using ionic phosphines and novel catalyst/product separation. Conferencia Nacional de la Sociedad de Química Americana, *209th Am. Chem. Soc. Meeting Books of Abstracts: I&EC N° 073*, Anaheim, Calif., 1995.
18. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M. Otto Roelen, pioneer in industrial homogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33(21):2144-2163, 1994.
19. Tokitoh, Y.; Yoshimura, N. Method for production of a,w-dialdehydes. Patente *US 4.808.756* (Kuraray Co.), febrero 1989.
20. Andriollo, A.; Ovalles, C. Aplicación de la química organometálica en la industria de refinación de petróleo y petroquímica. *Visión Tecnológica*, 2(1):71-83, 1994.
21. Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. Progress in hydroformylation and carbonylation (R). *J. Molec. Catal.*, 104:17-85, 1995.
22. Bach, H.; Bahrmann, H.; Gick, W.; Konkol, W.; Wiebus, E. Technische Anwendung Wasserlöslicher Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren. *Chem. Ind. Tech.*, 59(11):882-883, 1987.
23. Herrmann, W. A.; Kulpe, J. A.; Kellner, J.; Riepl, H.; Bahrmann, H.; Konkol, W. Water-soluble metal complexes of the sulfonated triphenylphosphane TPPTS: Preparation of the pure compounds and their use in catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29(4):391-393, 1990.
24. Horváth, I. T.; Kastrup, R. V.; Oswald, A. A.; Mozeleski, E. J. High-pressure NMR studies of the water soluble rhodium hydroformylation system. *Catalysis Letters*, 2:85-90, 1989.
25. Herrmann, W. A.; Kulpe, J. A.; Konkol, W.; Bahrmann, H. Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren

- II. Verfahren zur Reindarstellung von Tris (Natrium-sulfonatophenyl) Phosphan (TPPTS) und Katalyserelevanter Rhodium-Komplexe. *J. Organomet. Chem.*, 389: 85-101, 1990.
26. Herrmann, W. A.; Kulpe, J.; Konkol, H.; Back, H.; Gick, W.; Wiebus, E.; Müller, T.; Bahrmann, H. Patente *US 5.041.228* (Hoechst) Aug., 1995.
  27. Herrmann, W. A.; Kellner, J.; Riepl, H. Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren. III Neue Wasserlösliche Metallkomplexe des Sulfonyl Triphenylphosphans (TPPTS): Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Ag, Au. *J. Organomet. Chem.*, 289:103-128, 1990.
  28. Herrmann, W. A.; Kulpe, J.; Kellner, J.; Riepl, H. Patente *US 5.155.274* (Hoechst) Oct., 1992.
  29. Darensbourg, D. J.; Bischoff, C. J. Water-soluble organometallic compounds. 3. Kinetic investigations of dissociative phosphine substitution processes involving water-soluble group 6 metal derivatives in miscible aqueous/organic media. *Inorg. Chem.*, 32(1): 47-53, 1993.
  30. Taqui Khan, M. M.; Halligudi, S. B.; Abdi, S. H. R. An efficient water-soluble ruthenium hydroformylation catalyst for the exclusive formation of 1-heptaldehyde from 1-Hexene. *J. of Molec. Catal.*, 48: 313-317, 1988.
  31. Hablot, I.; Jenk, J.; Casamatta, G.; Delmas, H. Gas-liquid reaction using water soluble catalyst. *Chem. & Eng. Sci.*, 74(9-11):2689-4694, 1992.
  32. Escaffre, P.; Thorez, A.; Kalck, Ph. Water as solvent and hydrogen source for the low pressure hydroformylation reaction using rhodium complexes. *New J. Chem.*, 11(8-9):601-605, 1987.
  33. Darensbourg, D. J.; Bischoff, C. J.; Reibenspies, J. H. Water-soluble organometallic compounds. 1. Synthesis. Characterization, and X-ray structure of [Na-kryptofix-221]<sub>3</sub>[W(CO)<sub>5</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-SO<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.*, 30(5):144-1147, 1991.
  34. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Manetsberger, R. B.; Bahrmann, H.; Kottmann, H. Water-soluble metal complexes and catalysts. Part 7. New efficient water-soluble catalysts for two phase olefin hydroformylation: BINAS-Na, a Superlative in Propene Hydroformylation. *J. Molec. Catal. A.*, 97: 65-72, 1995.
  35. Haggling, J. New hydroformylation process developed. *Chem. & Eng. News*, 73(16):25-26, 1995.
  36. Rosen, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. Cap. 4, 2da. Ed., John Wiley and Sons, New York, 1989.
  37. Andriollo, A.; Carrasquel, J.; López, F. A.; Mariño, J.; Páez, D. E.; Valencia, N. On the synthesis and characterization of two ruthenium water-soluble complexes: preliminary results on the hydrogenation of cinnamaldehyde in a biphasic system. Surface activity of the ligands TPPMS and TPPTS. *J. Molec. Catal.*, A (Edición especial sobre catálisis en agua) .En proceso de publicación (1996).
  38. Davis, M. E. Supported aqueous-phase catalysis. *Chemtech*, 22:498-502, 1992.
  39. Fache, E.; Mercier, C.; Pagnier, N.; Despeyroux, B.; Panster, P. Selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by supported aqueous-phase catalysts and supported homogeneous catalysts. *J. Molec. Catal.*, 79:117-131, 1993.
  40. Horváth, I. T.; Rábai, J. Facile catalyst separation without water: fluorinated biphasic hydroformylation of olefins. *Science*, 266:72-75, 1994.
  41. Hirai, K.; Taniguchi, S.; Ishiguro, M.; Murata, Y.; Yokota, S.; Ishii, M.; Yoshimura, N.; Okamura, T. Hydrolysis resistant polyesters polyurethane - is prepared from a polyester polyol obtained from a mixture of nonanediol and another polyol. Used for sealants, paints, adhesives, etc. Patente *US 4.639.471-A*, (Kuraray), 1987.
  42. Lestanger, R. J. Photographic silver halide elements - Containing 1-naphthol-4-sulfonic acid as a sensitizer and polyol to improve speed to fog ratio. Patente *US 5.102.782*, (Du Pont), 1992.
  43. Tokitoh, Y.; Yoshimura, N. Octa-2,7-dien-1-ol continuous production from butadiene and water in presence of polar aprotic solvent and palladium catalyst. Patente *US 5.057.631* (Kuraray), 1991.
  44. Tokitoh, Y.; Higashi, T.; Hino, K.; Murasawa, M.; Yoshimura, N. Process for continuous production of octa-2,7-dien-1-ol. Patente *US 5.118.885* (Kuraray) 1992.
  45. Matsumoto, M.; Yoshimura, N.; Tamura, M. 1,9-nona-2,7-dien-1-ol production by hydroformylation of 7-octen-1-ol and purification. Patente *US 4.510.332* (Kuraray), 1985.
  46. Joó, F.; Csiba, P.; Bényei, A. Effect of water on the mechanism of hydrogenations catalyzed by rhodium phosphine complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1602-1604, 1993.
  47. Escaffre, P.; Thorez, A.; Kalk, P. Water as solvent and hydrogen source for the pressure hydroformylation reaction using rhodium complexes. *New J. Chem.*, 11(8-9):601-604, 1987.
  48. Heck, R. F. *Palladium reagents in organic synthesis*. Academic Press, London, 1985.
  49. Tsuji, J. Carbon-carbon bond formation via palladium complexes. En: Basolo, F.; Bunnett, J. F. and Halpern, J. (Eds.). *Collected Accounts of Transition Metal Chemistry*, Vol. I. American Chemical Society, Washington, 1973. 193 p.
  50. Mathias, L. J.; Vaidya, R. A. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 1093-1094, 1986.
  51. Okano, T.; Moriyama, Y.; Konishi, H.; Kiji, J. Counter phase transfer catalysis by water soluble phosphine complexes. Catalytic reduction of allyl chlorides and acetates with sodium formate in a two-phase system. *Chem. Lett.* (Chem. Soc. Japan), 1463-1466, 1986.
  52. DeVries R. A.; Mendoza, A. Synthesis of high purity *o*- and *p*-vinyltoluenes by the Heck palladium-catalyzed arylation reaction, *Organometallics*, 13:2405-2411, 1994.
  53. Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C. Palladium cataly-

zed alkylation in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:4324-4330, 1990.

54. Kiji, J.; Okano, T.; Hasegawa, T. Palladium catalyzed arylation of ethylene (The Heck reaction) under aqueous conditions. *J. Molec. Catal. A*, 97:74-77, 1995.
55. Dubois, M. R.; Noble, R. D.; Koval, C. A. Patente US 5.430.2254 (Universidad de Colorado) julio de 1995.
56. Dubois, M. R.; Noble, R. D.; Koval, C. A. Patente US 5.414.194 (Universidad de Colorado) mayo 1995.
57. Gassner, F.; Leitner, W. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using water-soluble rhodium catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (19):1465-1466, 1993.
58. Cornils, B. Exciting results from the field of homogeneous two-phase catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34(15):1575-1577, 1995.
59. Lukehart, C. M. *Fundamental transition metal organometallic chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, California, 1985. 410 p.



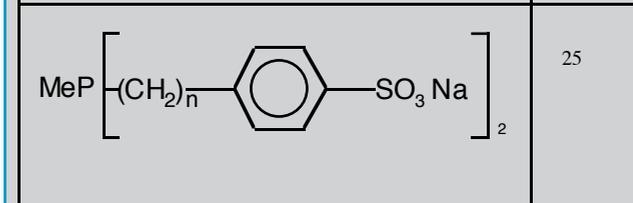
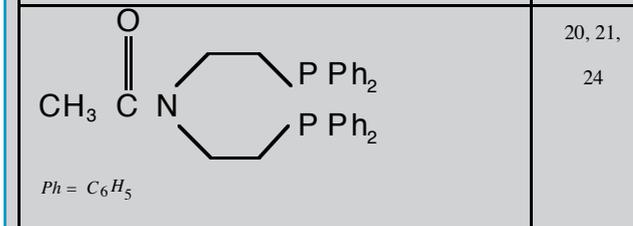
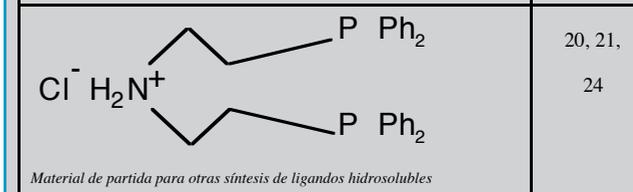
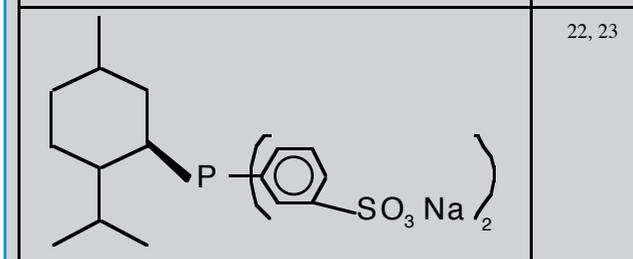
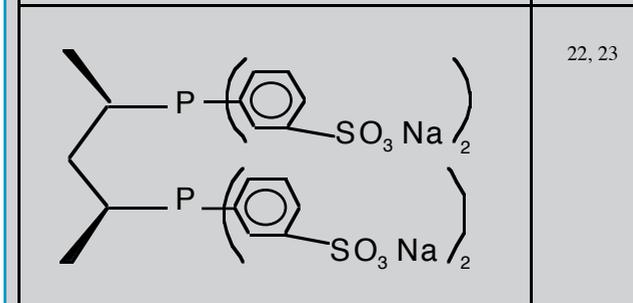
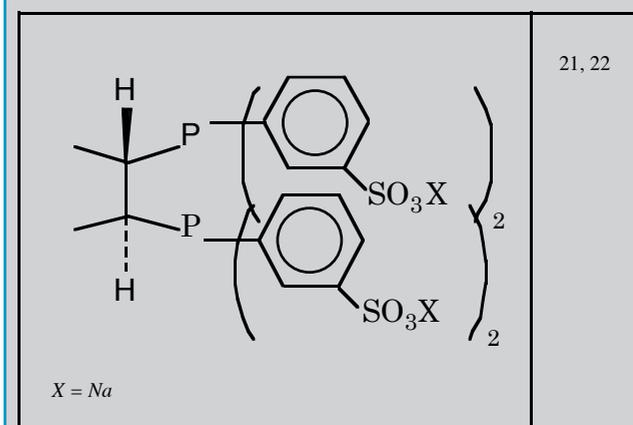
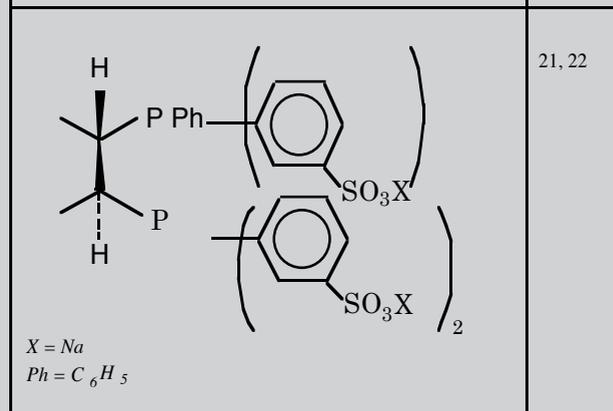
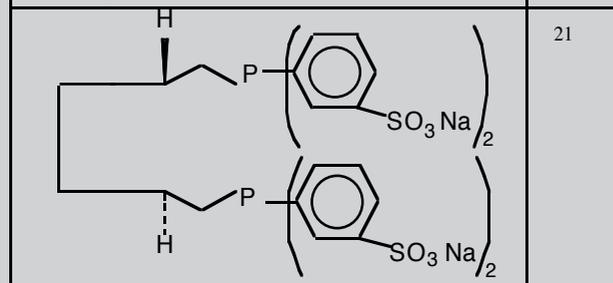
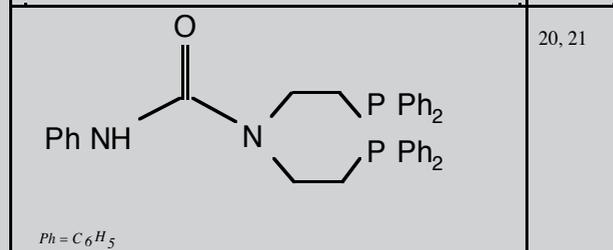
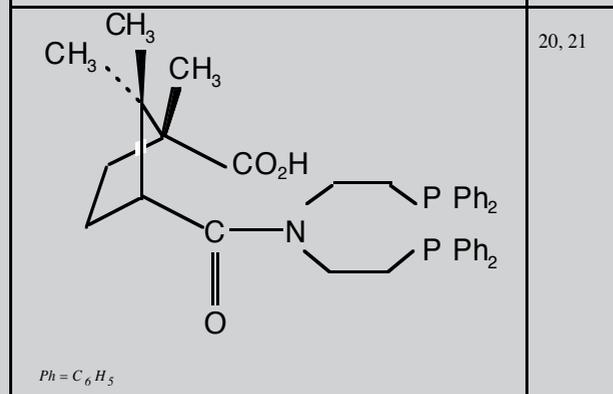
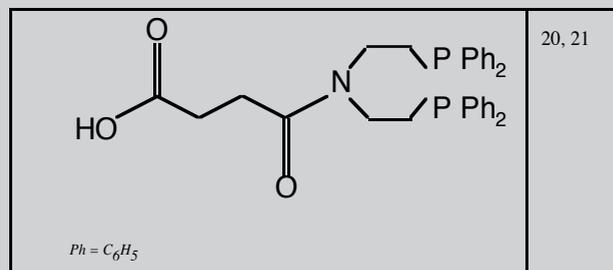
**Daniel E. Páez L.** *Químico, licenciatura (Honores) y doctorado en la Universidad de New Brunswick, Canadá en 1981 y 1986, respectivamente; post-doctorado, Universidad de Illinois, EE.UU., 1987-88. Se especializó en el área de química organometálica. Obtuvo becas de la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho (Venezuela) y del Instituto Alexander von Humboldt (Alemania). Ingresó a Intevep, S. A. en 1988 en el área de catálisis. Participó en el grupo SINTOR para el establecimiento del Departamento de Química del Petróleo de Intevep. Ha sido jefe de proyectos en el área de calidad de naftas de conversión y uso de la química organometálica como alternativa novedosa en refinación.*

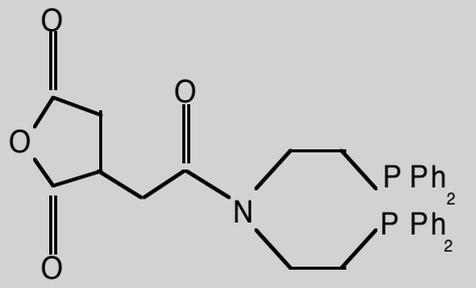
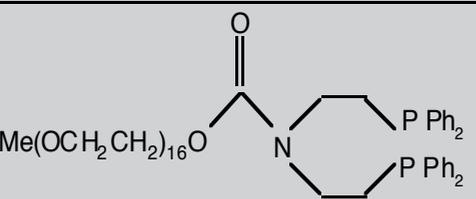
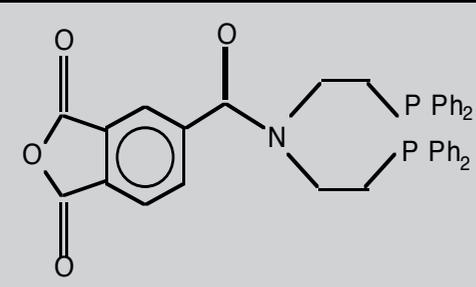
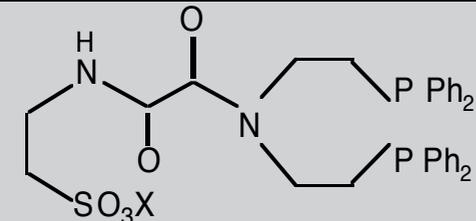
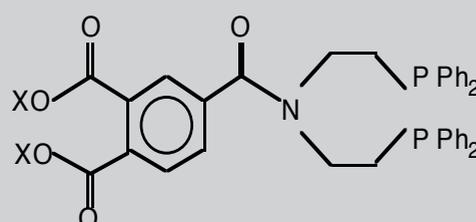
**Anexo**  
**Listado de los**  
**ligandos hidrosolubles en catálisis bifásica existentes hasta principios de 1996**

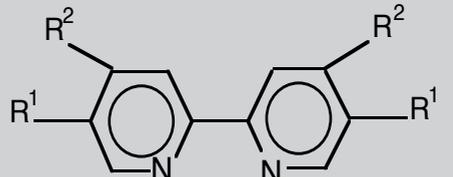
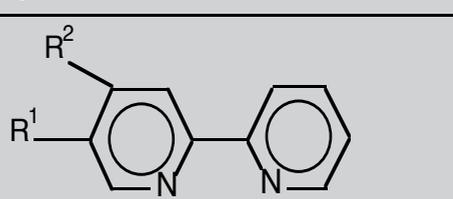
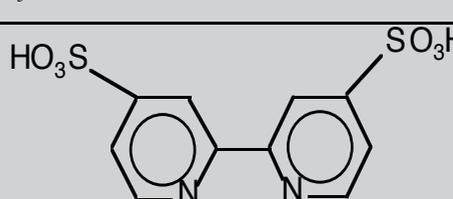
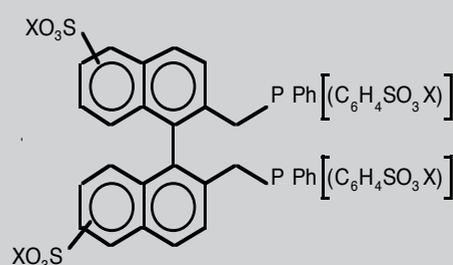
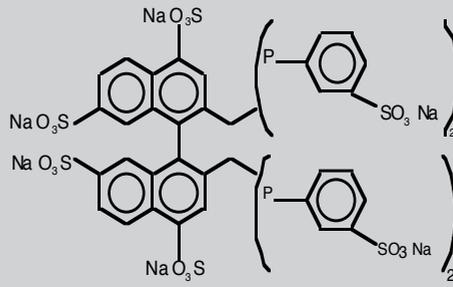
LIGANDO	Ref.
	1, 2, 3
	4
	5, 6
	5
	7, 8
X = Li, Na, K	
	7, 8
TFFMS	
	9

	10
	10
<i>R = OEt, OH, OS, Me, ONa</i>	
	11
<i>n = 1, 2, 3, 6</i>	
	12
<i>(OHCH2)3P+(CH2)nN4+ formaldehido</i>	
	13
<i>n = 0, 3, 5, 7, 9, 11</i>	
	14
<i>X = NO2</i>	
	15
<i>R = H, Ph, Et</i>	
	16
<i>X = OH, COOH</i>	

	16
<i>x = NEt2      x = NEtH</i> <i>x = Nph2      x = NMePh</i>	
	17
<i>n = 1, 2, 3, 6      x = Na</i>	
	18
<i>X = Na</i>	
	18
	19
<i>m = 2, n = 2, m = 1, n = 2, m = 1,</i> <i>n = 1, m = 0, n = 1, m = 0, n = 0</i>	
	20, 21
<i>X = H, Na      Ph = C6H5</i>	
	20, 21
<i>n = 12, 16, 110      Ph = C6H5</i>	

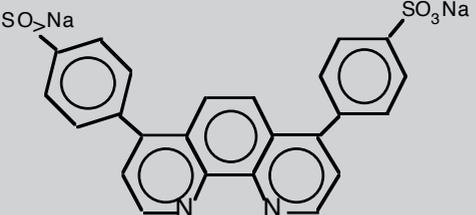
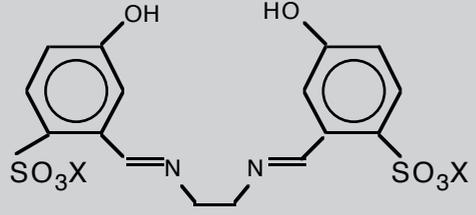
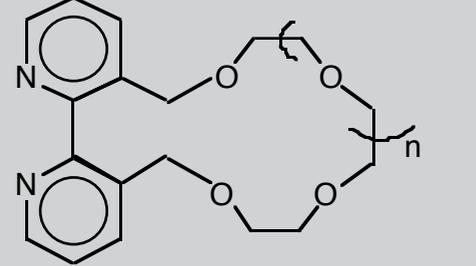
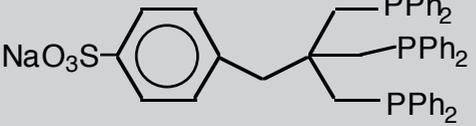
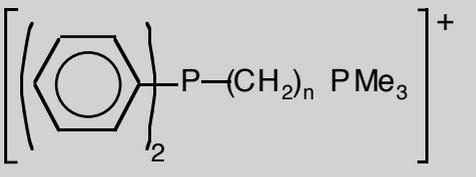


 <p><math>Ph = C_6H_5</math></p>	20, 21
 <p><math>Me(OCH_2CH_2)_{16}O</math></p>	20, 21
 <p><math>Ph = C_6H_5</math></p>	20, 21
 <p><math>X = Na \quad Ph = C_6H_5</math></p>	20, 21
 <p><math>X = H, Na \quad Ph = C_6H_5</math></p>	20, 21

 <p><math>R^1 \quad R_3</math> <math>H \quad SO_3H</math> <math>SO_3H \quad H</math></p>	26
 <p><math>R^1 \quad R_3</math> <math>H \quad SO_3H</math> <math>SO_3H \quad H</math></p>	26
	26
 <p><math>X = H, Na</math> <i>Mezcla de varios productos</i></p>	27
 <p><i>Binas 8</i></p>	27, 28

<p><math>X = H, Na</math> Norbos</p>	27, 28
<p><i>(R) o (S) -MeOPBHEP-TS-Na</i></p>	29
<p>6-DIOP, <math>n = 5</math>    17-DIOP, <math>n = 16</math>    DIOP, <math>n = 42</math></p>	30, 31
<p>Biquinolina + oleum + ácido bórico</p>	32
<p>Altamente soluble en agua    <math>Ph = C_6H_5</math></p>	31

<p><math>n = 18</math>    <math>n = 5</math>    <math>Ph = C_6H_5</math></p>	22, 31
<p>Agente tensoactivo <math>Ph = C_6H_5</math></p>	21, 33
<p><math>X = 2</math></p>	34
<p><math>X = Na, H</math></p>	35
<p><math>X = H, Na</math></p>	35
<p><math>R = H, Me</math></p>	26

 <p><math>n = 2H_2O</math></p>	36
 <p><math>X = Na, H</math></p>	37
 <p><math>n = 1, 2, 3</math></p>	38
 <p>Sulphos</p>	39
 <p><math>n = 2, 3, 6, 10</math></p>	40

### Referencias del anexo

- Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A. The relative affinities of coordinating atoms for silver ions. Part II. Nitrogen, phosphorus and arsenic. *J. Chem. Soc.*, 276-288, 1958.
- Toth, Z.; Joo, F.; Beck, M. T. Homogeneous hydrogenation in aqueous solutions catalyzed by ruthenium phosphine complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 42:153-161, 1980.
- Borowski, A. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Wilkinson, G. Water-soluble transition metal phosphine complexes and their use in two phase catalytic reactions of olefins. *Nouv. J. Chim.*, 2(2):137-144, 1978.
- Succio, E. N.; Livingston, J. R.; Mozeleski, E. J. Patente US 5.300.617 (Exxon), abril 1994.
- Tokitoh, Y.; Yoshimura, N. Method for production of  $\alpha, \omega$ -dialdehydes. Patente US 4.808.756 (Kuraray Co.), febrero 1989.
- Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C. Palladium-catalyzed alkylation in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(11):4324-4330, 1990.
- Wiebus, E.; Cornils, B. Die Grobtechnische Oxosynthese mit immobilisiertem Katalysator. *Chem. Ing. Techn.* 66 (7):916-923, 1994.
- Kuntz, E. G., Patente Fr. 2.314.910 (Rhône-Poulenc), junio 1975.
- Hoye, P. A. T.; Pringle, P. G.; Smith, M. B.; Worboys, K., Hydrophosphination of Formaldehyde Catalysed by Tris(hydroxymethyl) Phosphine Complexes of Platinum, Palladium or Nickel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 269-274, 1993.
- Ganguly, S.; Mague, J. T.; Roundhill, D. M. Synthesis and characterization of new water soluble tertiary phosphines having terminally substituted alkylene sulfonate or alkylene phosphonate chains. *Inorg. Chem.* 31(17):3500-3501, 1992.
- Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Guo, I.; Tóth, I. Water-soluble electron-donating phosphines: Sulfonation of tris (*w*-phenylalkyl) phosphines. *Organometallics*, 2(1):164-170, 1993.
- a) Darensbourg, D. J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, A.; Reibenspies, J. H.; Daigle, D. J. Water-soluble organometallic compounds. 4. Catalytic hydrogenation of aldehydes in an aqueous two phase solvent system using a 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complex of ruthenium. *Inorg. Chem.*, 33:200-208, 1994.  
b) Darensbourg, D. J.; White-Stafford, N.; Joó, F.; Reibenspies, J. H., Water-soluble organometallic compounds. 5. The regio-selective catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes to saturated aldehydes in an aqueous two-phase solvent system using 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane of rhodium. *J. Organomet. Chem.*, 488:99-108, 1995.
- Fell, B. y Papadogianakis, G., Rhodiumkatalysierte Mizellare Zweiphasenhydroformylierung von *n*-Tetradecen-1 mit Grenzflächenaktiven Sulfobetainderivaten des Tris (2-pyridyl) Phosphans als Wasserlösliche Komplexligenanden. *J. Molec. Catal.* 66:140-154, 1991.
- Smith, R. T.; Ungar, R. K.; Baird, M. C. Rhodium complexes of the water-soluble phosphine (2-diphenylphosphinoethyl) trimethylammonium nitrate: their chemistry in polar solvents, and their use as catalysts in aqueous solution, in aqueous/organic two phase systems and adsorbed on a cation exchange resin. *Trans. Met. Chem.* 7:288-289, 1982.

15. Müller, G.; Sainz, D. Synthesis of monohydroxy -methyl- and -ethyl-phosphines PPh<sub>2</sub> CHROH. *J. Organomet. Chem.*, 495:103-111, 1995.
16. Buhling, A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Rhodium catalysed hydroformylation of higher alkenes using anphiphilic ligands. *J. Molec. Catal. A*, 98:69-80, 1995.
17. Hanson, B. E.; Ding, H.; Bartik, T.; Bartik B. New water soluble phosphines for organometallic chemistry and catalysis in the aqueous phase. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29-Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
18. Pringle, P. G. Metal-catalysed hydrophosphination as a route to water-soluble phosphines. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29-Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
19. Bakos, J. Chiral phosphines in enantioselective catalysis. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis. *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29 -Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
20. Wilson, M. E.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Bis(2-diphenylphosphinoethyl) Amine. A flexible synthesis of functionalized chelating diphosphines. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(7):2269-2270, 1978.
21. Nuzzo, R. G.; Feitler, D.; Whitesides, G. M. Water-soluble complexes of tertiary phosphines and rhodium(I) as homogeneous catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 101(13):3683-3685, 1979.
22. Sinou, D. Phosphines hydrosolubles. Synthèses et Applications en Catalyse. *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 3:480-486, 1987.
23. Alario, F.; Amrani, Y.; Colleuille, Y.; Dang, T. P.; Jenck, J.; Morel, D.; Sinou, D. Asymmetric hydrogenation in aqueous-organic two-phase solvent system using rhodium complexes of sulphonated phosphines. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 202-203, 1986.
24. Nuzzo, R. G.; Haynie, S. L.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M. Synthesis of functional chelating diphosphines containing the Bis[2-(diphenylphosphino) ethyl] amino moiety and the use of these materials in the preparation of water-soluble diphosphine complexes of transition metals. *J. Org. Chem.*, 46(14):2861-2867, 1981.
25. Bartik, T.; Dinh, H.; Bartik, B.; Hanson, B. E. Surface active phosphines for the catalysis under two-phase reaction conditions. [P(methyl)[(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-SO<sub>3</sub>Na]<sub>2</sub> and the hydroformylation of styrene, *J. Molec. Catal. A*. 98:117-122, 1995.
26. Anderson, S.; Constable, E. C.; Seddon, K. R.; Turp, J. E.; Baggott, J. E.; Pilling, M. J. Preparation and characterization of 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic and -5-sulphonic acids and their ruthenium(II) complexes. Excited state properties and excited-state electron-transfer reactions of ruthenium (II) complexes containing 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic acid or 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2247-2261, 1985.
27. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Manetsberger, R. B.; Bahrmann, H.; Kottmann, H. Water-soluble metal complexes and catalysts. Part 7. New efficient water-soluble catalysts for two phase olefin hydroformylation: BINAS-Na, a Superlative in Propene Hydroformylation. *J. Molec. Catal. A.*, 97:65-72, 1995.
28. Manetsberger, R.; Herrmann, W. A.; Albanese G. New efficient water-soluble catalysts for two phase olefins hydroformylation. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis. *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29 -Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
29. Broger, E. A.; Schmid, R.; Cramer, Y.; Lalonde, M.; Meili, A.; Schottel, G. Synthesis of a water-soluble atropisomeric diphosphine ligand and its evaluation in asymmetric hydrogenation. Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis. *NATO Advanced Research Workshop*, Lajos Kossuth University. Aug. 29-Sept. 1, 1994; Debrecen, Hungary.
30. Amrani, Y.; Sinou, D. Synthesis and application in enantioselective hydrogenation of a rhodium complex of an asymmetric water-soluble diphosphine PGE-17-DIOP. *J. Molec. Catal.*, 24:231-233, 1984.
31. Sinou, D.; Amrani, Y. Asymmetric water-soluble diphosphines: synthesis and use in hydrogenation as their rhodium complexes of polyoxadiphosphines. *J. Molec. Catal.*, 36:319-327, 1986.
32. Andriollo, A.; Carrasquel, J.; López, F. A.; Mariño, J.; Páez, D. E.; Valencia, N. On the synthesis and characterization of two ruthenium water-soluble complexes: preliminary results on the hydrogenation of cinnamaldehyde in a biphasic system. Surface activity of the ligands TPPMS and TPPTS. *J. Molec. Catal.*, A (Edición especial sobre catálisis en agua) .En proceso de publicación, 1996.
33. Benhamza, R.; Amrani, Y.; Sinou, D. Synthesis and application of rhodium complexes of asymmetric water-soluble diphosphine derived from 2-[(Diphenylphosphino) Methyl]-4-(Diphenylphosphino)-Pyrrolidine. *J. Organomet. Chem.*, 288:C37-C39, 1985.
34. Siemeling, U. Cyclopentadienyl-Liganden mit Hydrophilen Tentakeln. *J. Organomet. Chem.*, 429:C14-C18, 1992.
35. Evans, D. F.; Jakubovic, D. A. Water soluble hexadentate schiff base ligands as sequestering agents for iron (III) and gallium (III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2927-2933, 1988.
36. Schmid, G.; Morum, B.; Malm, J. O. Pt<sub>309</sub>Phen<sub>36</sub>\*, a four-shell platinum cluster. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(6):778-780, 1989.
37. Evans, D. F.; Missen, P. H. Water-soluble Schiff-base complexes of vanadyl(IV) and Vanadium(III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1279-1281, 1987. Berry, K. J.; Moya, F.; Murray, K. S.; van den Bergen, A. M. and West, B. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 109-116, 1982.
38. Gung, A.; Keppler, B. K., Structure of an antineoplastic platinum complex with a Bipyridyl-crown ether. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33(2):186-188, 1994.
39. Bianchini, C.; Frediani, P.; Sernau, V. Zwitterionic metal complexes of the new triphosphine NaO<sub>3</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in liquid biphasic catalysis: An alternative to teflon "ponytails" for facile catalysts separation without water. *Organometallics*, 14(12):5458-5459, 1995.
40. Renaud, E.; Brown, S. J.; Baird, M. C., Syntheses and characterization of novel biphasic catalyst. *XIVth International Conf. on Organometallic Chemistry*, Abstracts Book, p. 241, Aug. 19-24, Detroit, Michigan, USA, 1990.

# ESTADO DEL ARTE SOBRE LOS METODOS DE RECUPERACION MEJORADA DE PETROLEO: CRITERIOS DE SELECCION Y ASPECTOS TECNICOS

*José F. Lamus*

Centro de Información Técnica, Intevep, S. A.

Los problemas económicos actuales y los altos costos asociados a la exploración y explotación de campos han llevado a las compañías petroleras a realizar grandes y constantes esfuerzos para incrementar las reservas recuperables existentes. Uno de estos esfuerzos lo constituye la recuperación mejorada de petróleo (EOR del inglés "enhanced oil recovery"), que no sólo aumenta las reservas, sino que también extiende la vida útil de los campos. En este artículo se hace una revisión resumida de los métodos EOR, los criterios de selección, las nuevas tecnologías, aplicaciones para el futuro y algunos ejemplos de experiencias con las tecnologías EOR en yacimientos de la ex Unión Soviética, los países de Europa Oriental y Mar del Norte.

Las distintas experiencias realizadas con los sistemas de recuperación convencional de petróleo, han permitido identificar y puntualizar los problemas relacionados con la recuperación de petróleo [1], a saber: barridos incompletos del yacimiento (por bloques, trampas, canalización macroscópica) y bloqueo de residuos de petróleo por fuerzas capilares en las zonas barridas (bloqueo microscópico). Se comenzó a implementar, entonces, procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR, del inglés "enhanced oil recovery"), que fueran más efectivos en el barrido espacial por la reducción de la relación de movilidad entre los dos fluidos, especialmente por aumento de la viscosidad del fluido inyectado (o por disminución de la del desplazado por aquél), y disminución o eliminación de las fuerzas capilares, a fin de alcanzar la miscibilidad de ambos fluidos. Es bien sabido que existen, básicamente, 3 factores físicos que dejan altas saturaciones de petróleo remanente después de efectuar la recuperación primaria y secundaria. Estos son:

- alta viscosidad de petróleo
- fuerzas interfaciales y
- heterogeneidad del yacimiento.

La matriz porosa de una roca muestra diferentes grados de permeabilidad para el petróleo, agua y gas. Esto es

Current economic problems and higher costs associated to exploring and exploiting reservoirs have led oil companies to exert strong and continuous efforts to increase existing recoverable reserves. One of these efforts is the enhanced oil recovery (EOR), which not only increases oil reserves, but also extend useful lifetime of reservoirs. This article presents a brief review on EOR methods, selection criteria, new technologies, future applications, and examples of some experiences with EOR technologies in the former Soviet Union, East European countries, and North Sea reservoirs.

una cualidad inherente o propia de un sistema de yacimiento dado, que no es afectado, mayormente, por los procesos normales de la recuperación. Las características de la permeabilidad relativa de un campo de petróleo son consideradas a escala micro (poro-a-poro).

En yacimientos heterogéneos, el problema es la variación de la permeabilidad sobre una sección vertical dada del yacimiento, lo que implica que el desplazamiento a escala macro del petróleo será bastante ineficiente. Los fluidos se desplazarán preferencialmente a las secciones de más alta permeabilidad de un yacimiento, dejando, a menudo, la mayor parte del petróleo no afectado en las de más baja permeabilidad. La continua inyección de agua afecta las de alta permeabilidad, en las que ya se han agotado los mecanismos de recuperación a escala micro.

Los procesos EOR se han diseñado con la finalidad de solventar estos problemas a escala micro y macro, y consisten, *a grosso modo*, en utilizar aditivos (usualmente hidrocarburos o gases  $CO_2$ , químicos o térmicos) para alcanzar el volumen máximo de petróleo posible en el sitio (a escala macro), e impactar tanto la eficiencia de la unidad desplazante como el petróleo, de manera tal de darle movilidad (a escala micro).

## Clasificación de los métodos EOR

Los métodos EOR comprenden todas aquellas técnicas

que emplean fuentes externas de energía y/o materiales para recuperar el petróleo que no puede ser producido económicamente por medios convencionales. Estos métodos se pueden dividir en:

- i) *Métodos químicos*: inyección de polímeros, surfactantes, álcalis, surfactantes-polímeros, álcalis/polímeros y álcalis-surfactantes-polímeros (*ASP*).
- ii) *Métodos de inyección de gas miscible/inmiscible*: gas de hidrocarburos, dióxido de carbono, nitrógeno, gas

#### Fases de un proyecto EOR [1]

- *Primera fase*:
  - i) Seleccionar los yacimientos candidatos considerando la técnica EOR que se va a aplicar
  - ii) Efectuar un estudio convencional detallado de los yacimientos seleccionados.
- *Segunda fase*:
  - i) Realizar una proyección preliminar del comportamiento EOR de los yacimientos candidatos seleccionados
  - ii) Llevar a cabo un estudio económicamente viable de los procesos de selección.
- *Tercera fase*:

Efectuar prueba piloto para determinar la viabilidad del proyecto (evaluación en laboratorio y simulación).

#### Referencia:

1. Jerbi, K. K.; Zekri, A. Y. Planning enhanced oil recovery projects in Waha Oil Company. *6th Abu Dhabi Nat Oil Co. (Adnoc)/SPE Abu Dhabi Int Petrol Conf* 16-19 oct, 1994; Abu Dhabi, UAE, pp 137-147.

de combustión, e inyección parcial de gas miscible/inmiscible).

- iii) *Métodos térmicos*: inyección de vapor, agua caliente, combustión en sitio y calentamiento electromagnético (Fig. 1).

En cuanto a los criterios de selección que se aplican en los métodos EOR, se deben indicar las características óptimas de los yacimientos y del petróleo que garanticen el éxito (Tablas 1-3), tales como los intervalos de la gravedad API, viscosidad y saturación del petróleo, las profundidades, temperaturas y permeabilidades de los yacimientos, tipo de formación, entre otras. Estos criterios están basados en los resultados de los proyectos de campo llevados a cabo y en los mecanismos de desplazamiento del petróleo. Por otra parte, resultan de gran utilidad al momento de examinar los yacimientos candidatos para aplicar las técnicas EOR, antes de hacer la descripción y evaluación económica del yacimiento [3].

En las tablas mencionadas, se indica que la tendencia general de los proyectos EOR es que la inyección de vapor se use para recuperar crudos pesados de yacimientos de pocas profundidades; los de desplazamiento miscible (gas seco o nitrógeno a alta presión), para producir crudos livianos en yacimientos a grandes profundidades; y los métodos basados en agua (inyección de químicos) para recuperar petróleo a niveles medios de gravedad API. Los proyectos con  $CO_2$  abarcan un margen mayor

de gravedad de petróleo, entre 30 y 45°API. Se observa que los proyectos de producción EOR más grandes son los de inyección de vapor [3].

#### Métodos químicos

En estos métodos generalmente se inyectan por separado polímeros (*P*), surfactantes (*S*) y álcalis (*A*), aunque frecuentemente se combinan surfactante/polímeros, álcalis/polímeros, o *ASP*, de la siguiente manera: los tapones de polímeros usualmente siguen a los tapones de surfactantes o álcalis, de forma tal de mejorar la eficiencia de barrido [4].

El diseño de los proyectos de inyección de químicos puede ser más complicado que el de los de inyección de agua. Las condiciones del fondo del pozo para la inyección de polímeros, surfactantes, álcalis y combinaciones de ellos (*ASP*) son más severas que las de producción por recobro primario y secundario [4].

Los métodos químicos pueden mejorar con la inyección de agua. Cada técnica es única, y depende de la estructura y roca del yacimiento, fluidos, calidad del agua de inyección. En cuanto a los químicos, los polímeros alteran las relaciones de movilidad y pueden mejorar el rendimiento de la inyección de agua, incrementar la viscosidad de los fluidos inyectados y disminuir la movilidad de los fluidos inyectados y obtener eficiencias de barrido areal y vertical. Los surfactantes reducen la tensión interfacial (*TIF*) y permiten mover el petróleo no desplazado por el agua. Por último, los álcalis, que involucran químicos que aumentan el *pH*, interactúan con los compuestos ácidos orgánicos del petróleo y generan surfactantes in situ (que permiten disminuir la *TIF*), promueven cambios en la mojabilidad (mojado por petróleo a mojado por agua, y *viceversa*), y crean emulsiones in situ (para ayudar al control de la movilidad) [4-7].

En cuanto a la inyección combinada de químicos se tienen las siguientes modalidades:

- *Inyección de surfactantes-polímeros* (llamada también inyección de microemulsiones). Consiste en la inyección de tapones que contienen agua, surfactantes, electrolitos (sal), usualmente un co-solvente (alcohol), y posiblemente un hidrocarburo (petróleo). Esta solución de surfactante-polímero mejora la recuperación de petróleo [5], ya que disminuye la *TIF* entre el petróleo y el agua, solubiliza y emulsifica el petróleo y el agua, y mejora la movilidad [6, 7].
- *Inyección combinada de ASP*. Es una tecnología utilizada para movilizar y desplazar el petróleo más eficientemente que con la inyección de agua solamente. Mejora la eficiencia del factor de recobro del petróleo residual, después de la inyección de agua, debido a que minimiza las fuerzas que atrapan el crudo (reduce las fuerzas capilares) y permite controlar la movilidad de los fluidos inyectados [8, 9]. El objetivo de esta técnica es obtener a un costo razonable una inyección exitosa a partir de una selección de mezclas de álcalis económica-

mente atractiva con los que se pueda alcanzar [10]: i) *pH* deseado (entre 8,5 y 12) para formar emulsificantes espontáneos y una *TIF* ultrabaja, ii) eficiencia del recobro del petróleo de la roca porosa por desplazamiento con agua o soluciones químicas (esta eficiencia depende de la naturaleza de la roca y de los constituyentes químicos), y iii) mojabilidad de un medio poroso que controle la distribución de los fluidos en los poros y, por lo tanto, tenga considerable influencia sobre las condiciones bajo las cuales se recupera el petróleo [6].

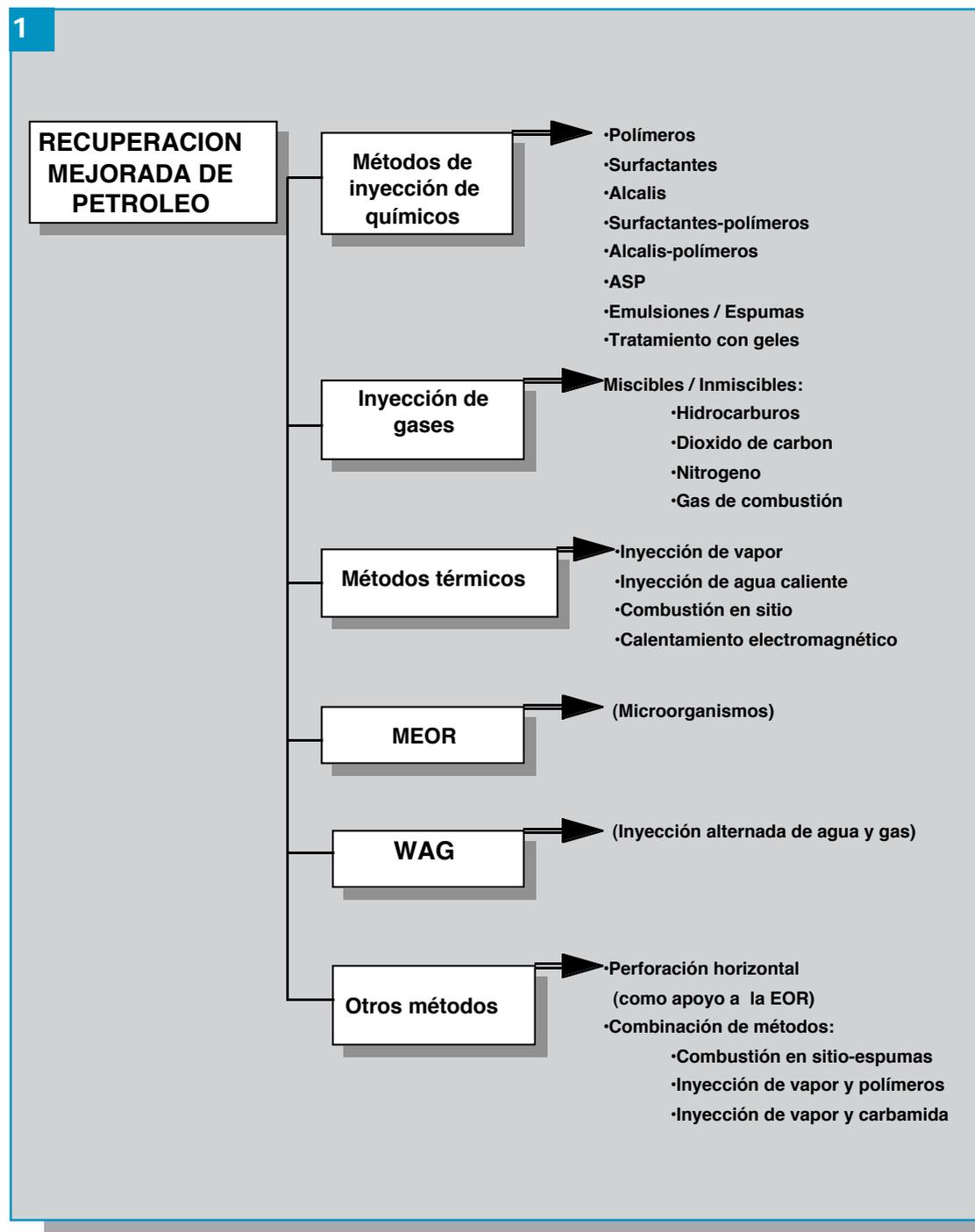
Se ha comprobado en pruebas de laboratorio y de campo que la inyección de *ASP* resulta, desde el punto de vista económico, más prometedora que la de surfactante-polímero, debido a que la concentración del surfactante sintético es significativamente más baja. Sin embargo, es más compleja y técnicamente menos desarrollada que la de surfactante-polímero [7].

La inyección de químicos se aplica a petróleos más viscosos, en los que no es factible la aplicación de la inyección de gas, pero también se pueden aplicar a petróleos menos viscosos que los utilizados en el método de recuperación térmica [5].

La inyección de químicos no es recomendable en formaciones con alto contenido de arcillas, debido a que éstas incrementan la absorción de los químicos inyectados [5]. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los criterios de selección de los diferentes métodos químicos aplicados en la

recuperación mejorada de petróleo.

Con respecto a la inyección de emulsiones, ésta permite la distribución vertical y areal del agua inyectada. En esta tecnología se utiliza un agente selectivo de taponamiento que mejora el comportamiento de la inyección de agua. Se han realizado estudios de laboratorio y de campo, en los que se ha encontrado que la inyección de emulsiones puede reducir los efectos de la heterogeneidad del yacimiento en el flujo de los fluidos y lograr una mejor eficiencia de desplazamiento y de barrido en los procesos de inyección de agua. Esto se debe a que cuando la emulsión es inyectada, ésta penetra las zonas más permeables, lo



Métodos de recuperación mejorada de petróleo.

**Tabla 1. Resumen de los criterios de selección de los métodos químicos para la recuperación mejorada de petróleo [3, 5, 13, 14].**

Criterios de selección	Métodos de inyección				
	Inyección de polímeros	Inyección de álcalis	Inyección de álcalis/polímeros	Inyección de surfactantes/polímeros	Inyección de ASP
Gravedad API	>20 y <40	13-35		>25	20--30
Viscosidad del petróleo (cP)	<150(<100 preferiblemente)	<200	<100	<30 (<100 preferiblemente)	<100
Saturación del petróleo	>10, %VP (del petróleo móvil)	por encima de la inyección de agua residual	>40%	>30% VP	>35% VP
Profundidad (pie)	<9000	<9000		<8000	<10000
Temperatura (°F)	<200	<200	<180	<175	>100 y <200
Tipo de formación	arenisca preferiblemente, calizas posiblemente	arenisca preferiblemente	arenisca preferiblemente	arenisca preferiblemente	arenisca preferiblemente
Permeabilidad (mD)	>10 (>50 preferiblemente)	>20	>50	>20(>50 preferiblemente)	>20(>50 preferiblemente)
Composición	NC	algunos ácidos orgánicos		intermedio liviano deseado	algunos ácidos orgánicos
Espesor zona productora (pie)	NC	NC		>10	NC
Presencia de capa de gas	No		No	No	No
Presencia de agua en el fondo del pozo	No		No	No	No
Presencia de empuje activo de agua	No		No	No	No
Arcilla	<5000 ppm			bajo contenido	
Dureza del agua	<100.000 ppm (poliacrilamida) <150.000 ppm (biopolímero)		<3000 ppm	<3000 ppm	<3000 ppm
Salinidad del agua			<100.000 ppm	<100.000 ppm	<100.000 ppm
Número ácido			>0,1 mgKOH/g (correlacionado a la densidad del petróleo >850 kg/m <sup>3</sup> )		>0,1 mgKOH/g (correlacionado a la densidad del petróleo >850 kg/m <sup>3</sup> )

ASP: álcalis-surfactantes-polímeros  
 NC: No crítica  
 VP: Volumen poroso

que genera ciertas restricciones del flujo. El agua es forzada a fluir a las zonas menos permeables, con lo cual se obtiene un barrido más óptimo [11, 12].

Con respecto al tratamiento con geles, éste ha sido aplicado bajo condiciones diferentes a las utilizadas en la inyección de polímeros, y el objetivo es prevenir la canalización del fluido o gas (usualmente el agua o el gas inyectado), o la producción de agua o gas en exceso, sin dañar la productividad de los hidrocarburos. A continuación, se señala los criterios de selección para los pozos de inyección y producción candidatos para tratamiento con gel [3]:

*- Pozos de inyección:*

- Datos del yacimiento y de producción que indican una eficiencia baja de barrido durante la inyección de agua, debido a producción de mucha agua antes de lo esperado, valores de la relación agua-petróleo en el pozo productor mucho más altos que los previstos, cálculos de recuperación que señalan una cantidad considerable de petróleo móvil remanente que podría ser recuperable a un costo más razonable, si se colocara un agente de bloqueo en el sitio.
- Ausencia de barreras de flujo cruzado (probablemente

las fracturas o formación son las causantes de los problemas de canalización).

- Existencia de pozos no fracturados (perfiles de inyección pobre, pueden existir barreras efectivas para flujos cruzados, el gel puede ser colocado en el canal que no cumple las condiciones, sin dañar las zonas de petróleo).
- Tolerancia de la inyectividad reducida (causada por el gel).
- Condición mecánica óptima del pozo.

*- Pozos de producción:*

- Cálculos de recuperación que indican una cantidad considerable de petróleo móvil remanente podría ser recuperada a un costo más efectivo, si se coloca un agente de bloqueo en el sitio.
- Valores altos de la relación agua-petróleo
- Identificación del origen de la producción del agua en exceso (ejemplo: mediante registros, perfiles o trazados).
- Alta productividad de los pozos candidatos.
- Colocación de gelificante sin daño a las zonas de petróleo (ejemplo aislando la zona).

## Métodos de inyección de gas

Ha sido una práctica exitosa desde 1930, y uno de los gases más utilizados en estas operaciones ha sido el dióxido de carbono ( $CO_2$ ). La producción de  $CO_2$  natural obtenida de los campos de Nuevo México, Wyoming, Mississippi y Colorado ha satisfecho los requerimientos de los Estados Unidos. Sin embargo, su aplicación en otros países ha estado limitada por la no disponibilidad de este producto en estos sitios [15].

Las condiciones del yacimiento deben ser tales que el gas inyectado pueda ser miscible o immiscible con el petróleo remanente. La técnica con gas miscible involucra la inyección de un solvente que es miscible con el petróleo en sitio y es capaz de movilizar la fase de petróleo residual. La ventaja de este proceso es que cualquier petróleo contactado por el gas-solvente es desplazado completamente. Se puede seleccionar uno de los tres gases ( $CO_2$ , hidrocarburos o nitrógeno) como solvente. El solvente hidrocarburo actualmente consiste de una mezcla de tres gases: metano, etano y propano.

Durante un desplazamiento immiscible, se alcanza la recuperación a través de la separación de gas dentro de la fase de petróleo. Esta división ocasiona hinchamiento al petróleo y mejora el desplazamiento.

Los procesos miscible e immiscible se pueden llevar a cabo por inyección de gas directamente o alternada de agua y gas (*WAG*, del inglés "water alternate gas"). La eficiencia volumétrica de barrido es mejorada por este proceso, debido a que el agua tiene usualmente una mayor viscosidad que el gas co-inyectado [16, 17].

Para que un proceso de inyección de gas miscible sea factible es necesario determinar si se puede alcanzar la miscibilidad, tomando en cuenta la temperatura y la presión inicial del yacimiento, y la composición del petróleo.

En inyección de solventes miscibles solamente, si el yacimiento tiene un alto contenido de arcilla, y nunca ha habido una inyección de agua, puede significar que no es recomendable una inyección de *WAG*. Los yacimientos seleccionados para proyectos miscibles deben tener una presión suficiente como para permitir que el solvente inyectado sea miscible con el petróleo en sitio. En las operaciones de campo actuales, esto puede ser necesario para medir la presión común del yacimiento y, de requerirse, inyectar agua hasta que la presión del yacimiento exceda la mínima de miscibilidad, de forma tal de poder inyectar el solvente.

Si la inyección de agua no presenta proble-

mas para el yacimiento de interés, entonces se debería efectuar la inyección de miscible mediante un proceso *WAG*.

En los procesos *WAG*-immiscible, la inyección de gas pocas veces resulta en un rendimiento pobre, debido a que su viscosidad es generalmente mucho menor que la del petróleo. Para obtener una mejor eficiencia de barrido, se inyecta el agua en forma alternada con el gas. La relación *WAG* se ajusta de tal manera que el frente de gas se mueva a la misma velocidad que el agua co-inyectada. Más adelante se detalla este método *WAG*.

La unidad de predicción de inyección de gas immiscible está basada en un análisis de inyección de  $CO_2$ . La recuperación de petróleo se determina por la evaluación de la

**Tabla 2. Resumen de los criterios de selección de los métodos de inyección de gas para la recuperación mejorada de petróleo [3, 5, 13, 14].**

Criterios de selección	Métodos de inyección			
	Dióxido de carbono (miscible)	Hidrocarburos (immiscibles)	Nitrógeno y combustión de gases (miscibles)	Gas immiscible (nitrógeno, $CO_2$ gas de combustión)
Gravedad API	>25° (preferible - mente >30) o <904 kg/m <sup>3</sup>	>25° (preferiblemente >35) o <904 kg/m <sup>3</sup>	>35° o <850 kg/m <sup>3</sup>	>15° o <965 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad del petróleo (cP)	<15 (<10 preferiblemente)	<3	<0,4	<30
Saturación del petróleo	>30, %VP	>30, %VP	>30, %VP	>30% VP
Profundidad del yacimiento (pie)	>2000	>4000 (por lo general) (>2000 pie (1pg) hasta >5000 pie (gas de presión))	>6000 (o para intervalos entre 10000 y 18500)	>4500
Temperatura (°F)	NC	NC	NC	NC
Tipo de formación (roca)	arenisca y caliza (con un mínimo de fracturas)	arenisca y caliza (con un mínimo de fracturas)	arenisca y caliza (con pocas fracturas y alta permeabilidad)	arenisca y caliza
Permeabilidad (mD)	NC, si se puede mantener la tasa de inyección)	NC, si es uniforme	NC	NC
Composición	alto % de hidrocarburos intermedios (C5-C20), específicamente C5-C12	alto % de hidrocarburos livianos (C2-C7)	alto % de hidrocarburos livianos (C1-C7)	alto % de hidrocarburos livianos (C1 - C7)
	No	No	No	No
Presencia de agua en el fondo del pozo				No
Presencia de empuje activo de agua				No
Condiciones de presión	PMM < presión original del yacimiento		PMM < presión original del yacimiento	
Otros		El % mínimo de metano en la mezcla de hidrocarburos a ser inyectado debería ser mayor a cero		

**Tabla 3. Resumen de los criterios de selección de algunos de los métodos térmicos para la recuperación mejorada de petróleo [3, 5, 13, 14].**

Criterios de selección	Métodos de inyección		
	Inyección de vapor	Drenaje de vapor asistido por gravedad	Combustión en sitio
Gravedad API	>25° (normalmente entre 10-25)		<40° (normalmente entre 10-25)
Densidad del petróleo	<825 kg/m <sup>3</sup>	<825 kg/m <sup>3</sup>	<800 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad del petróleo (cP)	>20 (normalmente entre 100 y 5000)		<1000
Saturación del petróleo	>500 bbl/acre - pie (σ>40-50, %VP)		>500 bbl/acre - pie (σ>40-50, %VP)
Profundidad del yacimiento (pie)	<5000 (preferiblemente entre 300 y 5000)	>3720	>610-14170
Temperatura (°F)	NC	NC	>100
Presión del yacimiento (kPa)	<10350	<10350	
Tipo de formación (roca)	arena y arenisca con alta porosidad y permeabilidad		arena y arenisca con alta porosidad
Porosidad ( φ )	>20%	>20%	>15%
Fracturamiento	Que no exista fracturamiento efectivo		No
Espesor de la zona productora (pie)	>20	>37	>10
Composición	NC		Algunos componentes asfálticos para ayudar a la disposición del coque
Presencia de capa de gas	No	No	No
Presencia de agua en el fondo del pozo			No
Contenido de petróleo ( φSo)	>0,065		>0,065
Hinchamiento de arcillas	que no exista	que no exista	
Transmisibilidad del petróleo		El % mínimo de metano en la mezcla de hidrocarburos a ser inyectado debería ser mayor a cero	

eficiencia de desplazamiento y la volumétrica de barrido por separado.

Los tres gases considerados en los procesos inmiscibles de desplazamiento son nitrógeno, gas de combustión y CO<sub>2</sub>. Las propiedades del gas, viscosidad, densidad y comprensibilidad, se calculan a condiciones de yacimiento. Los procesos de desplazamientos inmiscibles, a pesar de ser menos efectivos que los miscibles, permiten barrer

hasta crudos con saturaciones residuales menores a las obtenidas por inyección de agua. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los criterios de selección de los diferentes métodos de inyección de gas para la recuperación mejorada de petróleo.

### Métodos térmicos

En la Tabla 3 se presenta un resumen de los criterios de selección de los diferentes métodos térmicos de recuperación mejorada de petróleo.

En cuanto a la inyección de vapor, ésta generalmente se aplica a crudos pesados y bitúmenes, pero también es apropiada para producir crudos de gravedad mediana de yacimientos de baja temperatura. El vapor reduce la viscosidad del petróleo en la formación y proporciona energía de empuje para enviarlo hacia los pozos productores. La inyección cíclica de vapor involucra tres pasos: *a)* inyección de un volumen predeterminado de vapor, *b)* remojo, durante el cual se deja condensar el vapor y transferir el calor a los fluidos y a la roca del yacimiento, y *c)* producción, cuando el vapor condensado y los fluidos calientes del yacimiento son producidos a través del mismo pozo.

La combustión en sitio consiste en la inyección de aire u oxígeno al yacimiento para iniciar la reacción.

Por su parte, el drenaje de vapor por gravedad se refiere a la variación de empuje con vapor por un pozo horizontal de inyección localizado sobre un pozo horizontal productor [18].

Con respecto al método de calentamiento electromagnético, no incluido en la Tabla 3, éste se utiliza para mejorar la producción de crudos pesados de yacimientos con acuífero o agua de fondo. Este proceso ha sido probado en campos en Canadá, con bastante éxito. Experiencias recientes indican que el calentamiento electromagnético puede desviar el frente de vapor a través de una recuperación térmica por vapor.

Algunos autores han señalado que la producción mejora enormemente calentando el pozo productor con vapor. Investigaciones recientes

de laboratorio señalan que la combinación de gas y calentamiento electromagnético puede recuperar cantidades substanciales de petróleo pesado, aun cuando se cuestiona el aspecto económico [11].

Los datos de las Tablas 1-3 se han utilizado en simuladores para determinar el mejor método *EOR* que se pueda aplicar en el campo.

Los márgenes allí indicados para las características de los

yacimientos y el petróleo, no son estrictos; sólo son datos obtenidos de una serie de proyectos de campo exitosos. Estos datos permiten tener una mayor precisión al momento de seleccionar un método *EOR*, considerando los costos que cada uno de ellos involucra.

#### **Procesos de recuperación mejorada de petróleo por microorganismos (*MEOR*)**

Los procesos *MEOR* no son métodos sencillos, ya que emplean microorganismos para diferentes aplicaciones, entre las que destacan: estimulación, limpieza del pozo relacionado para remover parafinas y prevenir deposición de escamas, inyección de agua, modificación de permeabilidades, limpieza del agua producida y biorremediación, y control de movilidad [19].

La eficiencia de estos procesos se incrementó significativamente por la utilización de la inyección adicional de hidrocarburos nutrientes, combinando los microorganismos y los procesos de inyección cíclica de agua [20]. En cuanto a los nutrientes de *MEOR*, éstos se inyectan al pozo para bloquear los estratos de alta permeabilidad mediante el crecimiento natural de los microorganismos y desviar los fluidos de inyección a los estratos de baja permeabilidad (zonas de más alta saturación de petróleo), con lo cual se obtienen resultados satisfactorios [21].

Se ha recomendado aplicar los métodos biotecnológicos en campos que ya han sido inyectados con agua, ya que permiten incrementar la eficiencia de desplazamiento del petróleo residual de los yacimientos inyectados, utilizando como agentes de desplazamiento los productos de las funciones vitales de microorganismos formados directamente en el espacio poroso del yacimiento por estimulación de la microflora para poblar los fluidos de la formación de los campos de petróleo inyectados. Si no hay microflora en los yacimientos, se inyectan los microorganismos apropiados [22]. En este sentido, se desarrolló un simulador numérico de componentes múltiples de tres dimensiones y tres fases para investigar el transporte y crecimiento de los microorganismos en medios porosos, y el impacto de las actividades microbiales sobre la recuperación mejorada de petróleo [23].

#### **Perforación horizontal (*PH*)**

Desde finales de la década de los años 70, Canadá ha sido la pionera en la aplicación de los métodos *EOR* con perforación horizontal (*PH*). Normalmente, el 5% de más de 7.500 pozos horizontales perforados a nivel mundial se ha hecho con métodos *EOR*. Muchos de ellos han sido exitosos, en términos de productividad del petróleo y en términos económicos. En muchos casos, los costos de estos proyectos se han recuperado dentro del lapso de producción. En 1993 en una encuesta realizada en Estados Unidos sobre los costos de perforación de más de 845 pozos horizontales, se reveló que el costo era de 80,76 \$/pie, y sólo un pozo horizontal fue 8% más costoso que uno vertical. Esto demuestra claramente la versatilidad

y viabilidad de la *PH* [24].

La tecnología de *PH* ha sido ampliamente aplicada con éxito en la recuperación de crudos pesados y livianos. Muchos proyectos de crudos pesados bajo producción primaria y *EOR* son económicamente viables solamente con *PH* [25].

Existen beneficios potenciales de utilizar combinaciones de pozos de inyección y producción horizontal con los procesos *EOR*. En muchos yacimientos, los pozos horizontales pueden ayudar a resolver problemas de producción de petróleo.

Debido a los mejores rendimientos de barridos, las tasas de inyección rápidas y/o las más bajas presiones que son posibles con pozos horizontales, todos los métodos *EOR* deberían ser beneficiosos. Por ejemplo, la inyección de polímeros puede ser mejorada por la más alta inyectividad y las más bajas tasas de desviación en la inyección en la cara de la arena. Con respecto a las ventajas de la *PH* para inyección de  $CO_2$  se tiene: diferimiento de la producción o irrupción del  $CO_2$  debido a la mejor eficiencia de barrido, el potencial para mantener la presión mínima de miscibilidad (*PMM*) no mayor a la del yacimiento, sin incrementar la presión de inyección, y la mejor inyectividad a la misma presión.

Para el caso de los métodos térmicos, la *PH* ha proporcionado resultados satisfactorios en varias aplicaciones de campo. Para los métodos de recuperación térmicos se necesitan modelos de pozos de producción e inyección horizontal opuestos a las fracturas verticales a fin de incrementar la tasa de inyección en los procesos *EOR*. Adicionalmente, se evalúa para algunos de estos procesos, el potencial para aumentar la eficiencia de desplazamiento microscópico a las tasas más altas (sin incrementar la presión en el cabezal del pozo).

En la inyección de vapor en pozos horizontales, es posible aplicar una tasa mayor de vapor, debido a que el pozo hace contacto con una área más grande del yacimiento y genera caídas de presión más bajas que en uno vertical. Una norma aceptada para estimar la tasa de inyección de vapor a través del pozo horizontal es tomar en cuenta la relación de los índices de productividad del pozo y compararlo con uno vertical. Normalmente, la tasa de inyección en un pozo horizontal es igual a la relación de productividad en el tiempo respecto a la tasa de inyección en uno vertical. La perforación horizontal y la combustión en sitio se están utilizando en forma conjunta para la recuperación mejorada de petróleo, como es el caso del campo Southern Williston Basin [26].

#### **Otros métodos *EOR***

Existen otros métodos *EOR* avanzados, probados en laboratorio y en campo, que proporcionan altos rendimientos. Han sido aplicados en campos de la ex Unión Soviética y entre ellos están [27]:

- *Técnicas vibrosísmicas avanzadas para yacimientos agotados con inyección de agua*. Consiste en la introducción de vibraciones elásticas de las fuentes de ener-

gía de poder de la superficie hacia la formación petrolífera.

- *Sistemas micronúcleos*. Basados en el fenómeno de la aparición de nuevas propiedades en el agua, saturada por cantidades pequeñas de gases diferentes a una presión cercana a la de saturación. Esta tecnología puede ser aplicada en zonas de baja permeabilidad, áreas de múltiples capas, en formaciones de inyección de agua. También, se pueden combinar con los procesos *EOOR* convencionales.
- *Campos físicos*. El estudio demostró que muchos fluidos desplazantes, tales como soluciones de polímeros, micelares, surfactantes, mezclas de gas-líquido, etc. están considerados como fuera de equilibrio y sus propiedades pueden ser monitoreadas por introducción de diferentes campos físicos, a saber magnéticos, eléctricos, ondas, etc.

Otro método *EOOR* es el denominado hidrodinámico o *HIOR* (del inglés "hydrodynamic improved oil recovery"), el cual consiste en el mejoramiento de la inyección de agua mediante técnicas de recuperación mejorada de petróleo (también aplicados en la ex Unión Soviética). Los más usados son: inyección de agua cíclica con cambios de direcciones de flujo, conformidad de zonas no barridas, retención o regreso forzado de fluidos, barrera de inyección de agua en formaciones de petróleo con capas de gas, inyección térmica modificada [27].

Existen otros métodos térmicos no convencionales que

#### Características que deben cumplir los pozos horizontales para efectuar recuperación mejorada de petróleo [1]

- Espesor de la zona productora > 9 pies, si no existe agua en el fondo del pozo o presencia de capa de gas.
- Espesor de la zona productora > 14 pies, si existe agua en el fondo del pozo o presencia de capa de gas.
- Permeabilidad vertical > 0,5 md.

#### Referencia:

1. Wassmuth, F.; Turta, A.; Sarma, H.; Howes, B. *Prize methods for evaluating the EOR potential of petroleum reservoirs*. Technical Report 1993/1994-8, 1994.

resultan de la combinación de dos técnicas, tales como: *i)* combustión en sitio y sistemas de espumas, *ii)* inyección de vapor y polímeros y *iii)* inyección de vapor y carbamida. Esta última tecnología se basa en la destrucción térmica de la carbamida a una temperatura alta, cuando se genera en sitio el  $CO_2$  y el amoníaco. Debido a la reacción química entre el amonio y los componentes del petróleo, así como a la disolución del  $CO_2$  en el petróleo, se forman los surfactantes y se genera un incremento de la producción del petróleo [27].

#### Tecnologías

- La inyección de espumas tiene un sinnúmero de apli-

caciones posibles en la recuperación mejorada. Estudios de laboratorio con este material en medios porosos han dado como resultado que la movilidad relativa de la espuma es aproximadamente inversamente proporcional a la permeabilidad. Esto significa que la espuma puede ser utilizada como un agente de flujo de desviación, en principio barriendo las regiones de baja permeabilidad tan efectivamente como las regiones de alta permeabilidad.

Esta aplicación ha sido analizada para contraste de permeabilidades en pozos inyectoros y productores de un modelo genérico en el Mar del Norte [28].

Se han hecho simulaciones de esta técnica con el simulador Scorpio de inyección de químicos, el cual utiliza un modelo semi-empírico de estado estático de la movilidad de la espuma. Se han evaluado distintas estrategias de inyección de espumas, incluyendo pre-inyección de soluciones de surfactantes [28].

La espuma puede mejorar la eficiencia de barrido en procesos *EOOR* de inyección de gas. Por ejemplo, como los gases tienen una alta movilidad comparada con el petróleo, éstos tienden a canalizarse a las zonas de alta permeabilidad, debido a que son menos densos que el petróleo y, por lo tanto, a migrar al tope del yacimiento pasando por encima de las zonas de petróleo. De allí que su rendimiento de barrido sea pobre. No obstante, para resolver estos problemas de alta movilidad de gas, se utilizan espumas que permiten obtener un mejor barrido [29].

También existen simulaciones numéricas, pruebas de laboratorio y experiencia de campo, en la que se ha aplicado la técnica *WAG* con espumas (tratamiento en el inyector) [30].

- Aplicación de sistemas expertos de lógica difusa para análisis de riesgo de proyectos *EOOR*. Incorpora una base de datos de costos de proyectos *EOOR* y precios del petróleo. Este análisis de riesgo incluye tres pasos: *a)* selección preliminar de los métodos *EOOR*, *b)* estimación del comportamiento/rendimiento del campo y *c)* análisis económico. Con este sistema no se requiere gran cantidad de datos de campo ni de laboratorio [31]. Se ha utilizado para obtener resultados muchos más realistas y, por otra parte, la computación ha mejorado la aplicación de los criterios de selección mediante la utilización de técnicas de inteligencia artificial, pero los datos de estos programas dependen de la exactitud o precisión de los datos que se introducen [3].
- La baja eficiencia de barrido y la temprana irrupción (producción de gas) es uno de los principales problemas de la recuperación mejorada por inyección de gas. Estos efectos adversos se pueden eliminar inyectando en forma combinada gas y agua (*CGW*, del inglés "combined gas and water"). La eficiencia de esta técnica está muy relacionada con el tamaño de la zona de flujo gas/agua mezclada en el yacimiento [32].
- Los mayores esfuerzos se orientan hacia la identificación de los mejores medios posibles para explotar las reservas remanentes. Las técnicas *EOOR* claves para

- alcanzar estas metas futuras son la inyección de *WAG*,  $CO_2$  polímeros y combinación de estos últimos con surfactantes y álcalis para disminuir los costos [33, 34].
- Se ha utilizado la inyección de solventes emulsificados como una alternativa para la recuperación mejorada de petróleo pesado en yacimientos de capas delgadas (ejemplo en campos de Alberta y Saskatchewan), donde los métodos térmicos no son apropiados debido a la excesiva pérdida de calor. Se seleccionaron varios emulsificadores disponibles comercialmente para formular emulsiones estables de solventes en agua utilizando gas condensado natural o nafta de petróleo como solvente. Luego de ser probados, se observó que la inyección de solventes emulsificados provee un desplazamiento superior comparado al de la inyección de solventes y de agua convencional [35].
  - Las nuevas técnicas de inyección de aire utilizadas en el Mar del Norte y en otros campos del mundo, consisten en inyectar aire dentro del yacimiento, el cual produce nitrógeno y  $CO_2$  para desplazar el petróleo remanente (por efectos térmicos en el yacimiento se producirá el petróleo adicional). Estas técnicas se proponen específicamente para yacimientos de crudos livianos de alta temperatura y presión, tales como los del Mar del Norte. Los investigadores han utilizado diversos aparatos para determinar la tasa de consumo de oxígeno bajo condiciones de yacimiento y determinar la velocidad relativa del nitrógeno comparado al oxígeno que desplaza el petróleo [36].

### Tecnologías *EOR* con mayor futuro

La inyección de *WAG* es un método *EOR* multipropósito, con gran potencial. Ha sido ampliamente aplicado en el Mar del Norte y consiste en desplazar petróleo inyectando en forma alternada agua y gas por periodos determinados, dependiendo de las particularidades del yacimiento. En procesos de desplazamientos de gravedad estable, la diferencia de densidades hace que el gas inyectado desplace al petróleo principalmente a la parte superior o tope de un yacimiento uniforme, mientras que el agua inyectada desplaza al petróleo preferiblemente a la parte más baja. *WAG* combina los dos procesos de desplazamiento (agua y gas) para mejorar la eficiencia de barrido vertical y, por supuesto, la recuperación de petróleo. Tradicionalmente, *WAG* también ha sido considerado beneficioso para reducir la digitalización viscoso entre el gas desplazante y la fase de petróleo (causado por la baja tensión interfacial). Además, contribuye a la recuperación mejorada por reducción de los efectos ocasionados por la dominación de las fuerzas viscosas sobre las fuerzas gravitacionales en yacimientos altamente permeables no uniformes [33, 34].

Pruebas de campos han mostrado que es más fácil inyectar agua alternadamente con gas que una mezcla de agua-gas. En la aplicación del proceso *WAG* en campo y laboratorio se han obtenido recobros adicionales de petróleo que alcanzan valores entre el 5 y el 15% del petróleo original-

mente en sitio (*POES*), por encima de los obtenidos con inyección separada de gas o agua.

Los mecanismos responsables del mayor recobro que se obtiene con este proceso son [12]:

- Gas atrapado (10 al 15% de gas queda atrapado en zonas invadidas por agua, lo que reduce la saturación residual de petróleo)
- Control de la movilidad del gas (la presencia de agua reduce la permeabilidad efectiva al gas y disminuye su movilidad)
- Control de la movilidad del agua (a su vez, la presencia de gas reduce la permeabilidad efectiva al agua y disminuye su movilidad)
- Disminución de la movilidad gas/petróleo y agua/petróleo (esto genera incrementos de las eficiencias areales y verticales de barrido)
- Barrido uniforme (la inmiscibilidad de los fluidos y la diferencia de densidades y mojabilidad hacen que, inclusive a nivel microscópico, un fluido barra lo que el otro no desplaza)
- Mejoramiento del perfil de inyección (el agua produce dispersión del gas y lo obliga a penetrar en zonas de baja permeabilidad).

La inyección de polímeros, aun cuando su aplicación ha ido disminuyendo en los últimos años, es un método mejorado de inyección de agua en la cual se disminuye el radio de movilidad agua/petróleo para incrementar la viscosidad del agua. En un ambiente de precios de petróleo estables, la oportunidad de reanudar el uso de polímeros en el futuro abre un amplio espectro de situaciones donde la probabilidad de éxito técnico y económico sea alta. Se contemplan dos vías de investigación. La primera es ampliar la aplicación de polímeros para condiciones de más alta salinidad y temperatura. Se han utilizado dos tipos de polímeros: poli(acrilamidas y biopolímeros (goma xantano); las poli(acrilamidas son las que han sido mayormente usadas en campo. La segunda vía es extender la inyección de polímeros a medios porosos de muy baja permeabilidad [37].

Otras de las tecnologías importantes son la inyección del *ASP* y  $CO_2$  (esta última de mucha aplicación combinada con la inyección de gas miscible y en los procesos *WAG*). Gran parte de estos proyectos se ha planteado como proyectos de pronta implementación en los próximos años en distintos países, a saber: China, Alaska, Indonesia, Canadá, Venezuela y Estados Unidos.

### EJEMPLOS DE APLICACION DE LOS METODOS *EOR*

#### En la ex Unión Soviética y algunos países de Europa Oriental [27, 38]

La aplicación de las técnicas *EOR* en la antigua Unión Soviética incrementaron la producción de petróleo en 1991 en aproximadamente 175.000 *b/d* 55% de la producción total, o 96.500 *b/d* fueron producidos por aplicación de los métodos químicos, 64.500 *b/d*, o 37%, por los térmicos

y el resto 8% por la inyección de gas. Los métodos de recuperación mejorada de petróleo hidrodinámicos basados en técnicas de inyección de agua y manejo de yacimientos produjeron otros 600.000 *b/d* de petróleo adicional.

Los métodos se aplicaron en condiciones geológicas distintas y la recuperación promedio de petróleo incremental sobre la base de una amplia implementación varió de 3,5 a 35% (Tabla 4). El uso de las técnicas *EO*R durante los últimos 25 años permitió determinar su prioridad en ese país, de la siguiente manera: *EO*R térmico (vapor y agua caliente), gases de hidrocarburos, polímeros, sistemas de estimulación en zonas del fondo del pozo, pozos horizontales y fracturamiento hidráulico profundo, aplicación de diferentes campos físicos en los métodos *EO*R químicos.

En cuanto al manejo de yacimientos y recuperación mejorada, el principal método de producción aplicado desde 1940 es la inyección de agua. Más del 92% del petróleo que se produce anualmente es debido a esta tecnología, en conjunto con el apoyo del método *HIOR*, cuya utilización generó en una producción adicional de 1,7 MM *bb*ls de petróleo durante los años 1991-1995.

Entre 1989 y 1990 se probó, primero, una combinación de combustión en sitio y sistemas de espumas en el campo Karajanbas localizado en Kazakhstan y, más tarde, se aplicó inyección de vapor y de polímeros en forma conjunta. Los resultados mostraron que el petróleo incremental producido fue de 55.000 *bb*ls durante la prueba de campo, la eficiencia de barrido aumentó 50% y el corte de agua disminuyó entre 20 y 25%, por la combinación de combustión y espumas. Los resultados obtenidos con el segundo método mostraron una producción adicional de petróleo de 1,1 millones de *bb*ls.

En el campo Okha en la Isla Sakhalinon se probó el método de vapor e inyección de carbamida con el cual se obtuvo una recuperación adicional de 170.000 *bb*ls de petróleo. Entre los métodos *EO*R químicos que se han venido utilizando en la ex URSS se tienen: polímeros, surfactantes, álcalis, ácido sulfúrico, sistemas de estimulación de zonas en el fondo del pozo, etc. El ácido sulfúrico es una tecnología solamente aplicada en esta región, donde el mecanismo de desplazamiento está basado en la iteración entre el ácido y el petróleo, cuando los surfactantes son generados por sulfonación en sitio. En 1991 se produjeron 6.000 *b/d* en 10 campos mediante esta técnica.

En lo referente a los métodos de inyección de gas, la escasez de equipos es la principal restricción para esta tecnología. Sin embargo, su potencial es enorme, con el cual se han logrado altos rendimientos en los campos de Siberia. *WAG* se aplica exitosamente en los campos de Samotlor desde 1984.

En cuanto a la recuperación microbiana, ésta ha sido probada en varios campos pilotos y ha dado como resultado el incremento en la tasa de producción de petróleo entre 20 y 100% y disminución

del corte de agua de 20 a 30%.

Los métodos *EO*R no convencionales, por su parte, incluyen la aplicación de técnicas vibrosísmicas avanzadas para yacimientos agotados con inyección de agua. Su uso generó un incremento de la tasa de producción de petróleo de hasta de 50% y una disminución del corte de agua de 30-40%.

Los cálculos señalan que con la aplicación de varios métodos *EO*R, el incremento de la producción de petróleo puede alcanzar 1.100-1.600 M *b/d* para el año 2000, y 1.450-1.900 M *b/d* para el 2010 (esto para la ex Unión Soviética). En Europa Oriental, todas las tecnologías *EO*R conocidas a nivel mundial han sido probadas bajo diferentes condiciones ambientales y geológicas. Del total de petróleo producido con ellas en estos países, 52% se ha recuperado por los métodos químicos, 32% por los térmicos y 16% por las técnicas de inyección de gas.

Para los próximos 20 años se estima que algunas de estas tecnologías tendrán preferencia de aplicación en esta parte de Europa. Por ejemplo, en Hungría se estarían aplicando los métodos térmicos (combustión en sitio), inyección de gas (*CO*<sub>2</sub> miscible/inmiscible e inyección de agua carbonatada), en Rumania, también se aplicarán los métodos térmicos (combustión en sitio), además de la inyección de gas (proceso *WAG*). Los países de la ex URSS utilizarían igualmente los térmicos (vapor), la inyección de gas (hidrocarburos) y la de químicos (polímeros y sistemas complejos de estimulación).

#### En el Mar del Norte [39]

La ejecución de los procesos *EO*R en el Mar del Norte ha sido una tarea ardua, en vista de la compleja geología de sus yacimientos, de la presencia de fallas y la coexistencia de regiones de muy alta y baja permeabilidad (yacimientos heterogéneos).

La inyección convencional de agua y gas, los escenarios de varios pozos horizontales de inyección y producción, así

**Tabla 4. Potencial de los métodos *EO*R en la ex Unión Soviética [27].**

Método <i>EO</i> R	Tecnología base	Recuperación promedio de petróleo incremental (%)
Vapor	Empuje natural	35
Combustión en sitio	Empuje natural	28
Agua caliente	Inyección de agua	8
Gases hidrocarburos	Empuje natural	23
Dióxido de carbono	Inyección de agua	11
Surfactante	Inyección de agua	15
Polímeros	Inyección de agua	3,5
Alcalinos	Inyección de agua	7
Microemulsiones	Inyección de agua	6
Microorganismos	Inyección de agua	6

**Tabla 5. Predicción mediante el programa Sword del rendimiento de la recuperación mejorada después de 10 años de producción [36].**

<b>Método EOR</b>	<b>Corte de agua (%)</b>	<b>Recuperación de petróleo (%)</b>
Inyección de agua	99,32	26,66
Inyección de polímeros	97,01	27,39
Inyección de surfactantes	99,56	36,93
Inyección de surfactantes/polímeros	98,14	42,26
Inyección de gas miscible	-	32,36

como los métodos tradicionales *EOR*, mostraron una eficiencia muy limitada en esta región. Los análisis también indicaron que el innovador proceso de inyección agua/gas y la inyección de *WAG* con espuma, en combinación con pozos horizontales de producción, pueden proporcionar altos rendimientos de barrido del yacimiento. Los modelos de simulación del campo demostraron un alto potencial de recuperación de petróleo con estos nuevos procesos, en especial para los yacimientos heterogéneos y fracturados. Si la implementación es óptima y bien calculada, las técnicas *EOR* pueden expandir el ciclo de vida de los campos y una recuperación económica de petróleo adicional (incremento de reservas recuperables).

De acuerdo con los datos disponibles sobre la aplicación de los diferentes métodos *EOR*, se consideraron como parámetros claves de evaluación del yacimiento y de los fluidos los siguientes: espesor del yacimiento, profundidad, el espesor total, presión y temperatura, permeabilidad, viscosidad de los fluidos, densidades y composiciones, heterogeneidad de la formación, porosidad de la formación, tipo de roca, saturaciones iniciales del petróleo, gas y agua, contenido de arcilla, mineralización del agua de la formación, buzamiento del yacimiento. La importancia de estos parámetros puede variar, dependiendo del método aplicado. Existen casos en el que los contrastes de permeabilidad entre las capas es un factor de restricción para muchas técnicas de inyección.

Se evalúa la aplicabilidad de varios métodos *EOR* mediante una herramienta de múltiples criterios de selección sobre la base de datos de yacimientos disponibles y propiedades geofísicas de la formación estudiada. El análisis general de los datos del yacimiento disponibles obtenidos de diferentes fuentes (pozo, núcleos, registros, datos sísmicos, etc.) indicó que los métodos de recuperación conocidos siguen siendo o pueden ser considerados potencialmente aplicables: inyección de agua, *WAG*, inyección de polímeros y surfactantes, inyección de gases

miscibles y combinaciones de éstos.

Se utilizó un modelo de sección cruzada del yacimiento para modelar analíticamente los métodos *EOR* mediante el programa *Sword*, desarrollado por la empresa Rogaland Research como una herramienta de pre-simulación que permite una rápida comparación de estos métodos. Se modeló: inyección de agua (caso base), de polímeros, de surfactantes, de surfactantes/polímeros, de gas miscible. Los resultados arrojados por este modelo se resumen en la Tabla 5.

#### **Aspecto económico de los métodos *EOR***

Las proyecciones de los proyectos *EOR* están basadas más en el aspecto económico que en los criterios técnicos de selección. En ellas se considera el impacto de los precios del petróleo sobre las actividades *EOR*, aun cuando desde 1986 los bajos precios del petróleo han reducido el número de estos proyectos.

Algunos métodos (por ejemplo, el de surfactantes/polímeros) han sido exitosos técnicamente, pero han tenido pocos logros a nivel económico, debido a los actuales precios del petróleo. No obstante, se seleccionaron estos métodos, en vista de que aún se están estudiando y aplicando en campo, y si los precios del crudo incrementan significativamente, es posible que estos puedan ser más provechosos [33].

#### **Estrategias y métodos *EOR* propuestos por las compañías petroleras para las próximas décadas**

- Buscar nuevas tecnologías *EOR* y hacer uso óptimo de ellas
- Disminuir costos en la aplicación de estas tecnologías
- Incrementar reservas existentes y producción
- Utilizar estas tecnologías a un costo más efectivo, tales como perforación horizontal, combinación de estos métodos, nuevos métodos *EOR*, y mejorar la eficiencia de los ya existentes
- Mantener la investigación y desarrollo de estas tecnologías a través de la cooperación.

Se han realizado estudios extensos en los que se ha utilizado información de laboratorio y campo, para predecir la producción por *EOR* en el futuro en diferentes intervalos de precios de petróleo. Por ejemplo, se han establecido grupos para evaluar cómo los precios de petróleo pueden

**Tabla 6. Rentabilidad de los proyectos EOR en los Estados Unidos [3].**

Método	Porcentaje reportado como rentable			
	1982	1988	1990	1994
Vapor	86	95	96	96
Combustión	65	78	88	80
Agua caliente	-	89	78	100
CO <sub>2</sub>	21	66	81	81
Hidrocarburos	50	100	100	100
Nitrógeno	100	100	100	100
Gas de combustión	100	100	100	-
Polímeros	72	92	86	100
Surfactantes/polímeros	0	0	0	0
Alcalis o álcalis/surfactantes	40	100	(1 suceso)	100

afectar la recuperación de petróleo, aplicando proyectos con CO<sub>2</sub>. En general, se ha comprobado que la producción EOR se incrementa, cuando los precios del petróleo aumentan, y disminuye cuando los precios bajan; aunque esto no se cumple con todos los métodos EOR. Sin embargo, hubo un incremento en el porcentaje de los proyectos en los Estados Unidos que fueron rentables, presumiblemente debido a que se descontinuaron los proyectos menos eficientes [3] (Tabla 6).

Debido a los bajos precios de petróleo, se han desarrollado muchas tecnologías que deberían emplearse para mejorar la eficiencia y los costos efectivos de los métodos EOR en el futuro. Entre ellas están: Utilización de pozos horizontales tanto de inyección como de producción, utilización de pozos horizontales de inyección más económicos como multilaterales y de radio corto, métodos de simulación de yacimientos más eficientes, y espumas para control de movilidad, especialmente en inyecciones de CO<sub>2</sub> [3].

### Conclusiones

- El mejoramiento de la recuperación de petróleo se considera un aspecto relevante en los actuales momentos en la industria petrolera y su mayor rendimiento depende de la implementación de los métodos convencionales y no convencionales avanzados probados en laboratorio y campo, que permitan altos niveles de producción. Para los años 2000 y 2010, la utilización de estas técnicas será un factor decisivo de las diferentes condiciones económicas, disponibilidad de equipos, químicos y otros materiales. Estas constituyen una herramienta significativa para estabilizar la producción de petróleo y evitar que la tasa de producción decline o disminuya.

- Los proyectos de EOR de mayor envergadura que se ejecutarán en los próximos años están proyectados en China, Alaska, Indonesia, Canadá, Venezuela y Estados Unidos.
- La inyección de vapor es el método más aplicado, mientras que la de químicos ha ido en franco descenso (debido a los altos costos de los surfactantes y bajos precios del petróleo), excepto los polímeros y los geles que están siendo utilizados con éxito para mejorar la eficiencia de barrido y disminuir la producción de agua.
- En cuanto a la inyección de gases, la de CO<sub>2</sub> ha ido incrementándose continuamente tanto sola como con agua (WAG).
- Los métodos térmicos son los más utilizados para la recuperación de crudos pesados.
- La perforación horizontal ha sido aplicada con varios métodos EOR y ha proporcionado resultados satisfactorios.

- Las emulsiones y espumas han sido otras de las tecnologías probadas en laboratorio y campo con resultados positivos.
- En la ex Unión Soviética y algunos países de Europa Oriental se han aplicado varios métodos no convencionales en campo, y se ha obtenido altos rendimientos de producción de petróleo
- En el Mar del Norte la tecnología más importante o novedosa ha sido la WAG.

### Referencias

1. Coss, R. *Basic of reservoir engineering. Cap. 8.7 Enhanced Oil Recovery. Basics of Reservoir Engineering-Oil and Gas Development Techniques.* Editions Technip, Institut Francais du Petrole Publications. PP 282:284.
2. Taber, J. J.; Martin, D. F.; Seright, R. S. EOR screening criteria revisited. *SPE/DOE Tenth Symposium on Improved Oil Recovery.* 21-24 abril, 1996; Tulsa, EE.UU. PP 387-415.
3. Duncan, G.; Bulkowski, P. Enhanced recovery engineering. *World Oil*, 216(9):77-84. Septiembre 1995.
4. Satter, A.; Thakur, G. C. Improved recovery process. Cap. 8. *Integrated petroleum reservoir management.* Editorial Pennwell Publishing Company Tulsa, Oklahoma. 1994.
5. Lamus, J. *Estudio sobre los métodos de recuperación mejorada de petróleo: Inyección de polímeros, álcalis, surfactantes/polímeros y combinación de álcalis/surfactantes/polímeros.* Inf. Técn. N° INT-03241,96, Intevp, S. A., Los Teques, 1996.
6. Lamus, J. *Aspectos económicos de los métodos de recuperación mejorada de petróleo: Inyección de*

- polímeros, álcalis, surfactantes/polímeros y combinación de álcalis/surfactantes/polímeros*. Inf. Técn. N° INT-03240,96, Intevep, S. A., Los Teques, 1996.
7. Wyatt, K.; Pitts, M. J.; Surkalo, H.; Griffith, L. Alkalinizing-surfactant-polymer technology potential of the Minnelusa trend. *Powder River Basin Conf. SPE Rocky Mountain Regional*. 20-22 marzo, 1995; Denver, Co, EE.UU.
  8. Gunstis, M. EOR dips in U.S. but remains a significant factor. *Oil & Gas Journal*. 92(39):51-79. Sept. 26, 1994.
  9. Wasan, D. T.; Casteel, J. F. *Surfactant-enhanced alkaline flooding for light oil recovery*. Report US DOE Contract N/DE-AC22-92BC14883. Julio-Septiembre 1994.
  10. Islam, M. R. Oil recovery from bottomwater reservoirs. *JPT*, 45(6):514-516, junio 1993.
  11. Ziritt, J. L.; De Carvajal, G.; Portillo, F.; Paz, F.; Rivera, J.; Lamus, J.; Romero, L.; Izarra, L. *Estado del arte de las tecnologías claves de recuperación no-convencional*. Inf. Técn. SIT-00068,96. Intevep, S. A., Los Teques, 1995.
  12. Crawford, P. M. Special report: enhanced recovery. Strategic planning matches process to reservoir. *The American Oil & Gas Reporter*, marzo 1993.
  13. Wassmuth, F.; Turta, A.; Sarma, H.; Howes, B. *Prize methods for evaluating the EOR potential of petroleum reservoirs*. Tech. report 1993/1994-8, 1994.
  14. Stephen, A. Von Phul. *Problems associated with chemical dehydration of naturally produced CO<sub>2</sub>*. INF-3892,86.
  15. Lamus, J.; Manrique, E. *Estudio estadístico del método de inyección alternada de agua y gas (WAG)*. Inf. Técn. N° INT-00120,95, Intevep, S. A., Los Teques, 1995.
  16. Manrique, E.; Lamus, J. *Evaluación del proceso de recuperación de inyección alternada de agua y gas (WAG) a nivel internacional*. Inf. Técn. N° INT-03125,95, Intevep, S. A., Los Teques, 1995.
  17. Duncan, G.; Khallad, A. Enhanced recovery engineering. *World Oil*, 216(7):63-74. Julio 1995.
  18. NiperI. Microbial improved oil recovery proving economical in the field. *The American Oil & Gas Report*, 38(13):112-115. Diciembre 1995.
  19. Ibatullin, R. R. Modification of microbial-enhanced oil recovery methods for water-flooded stratum conditions. *Mikrobiologiya*, 64(2):287-288, 1995.
  20. Jenneman, G. E.; Moffitt, P. D.; Young, G. R. Application of a microbial selective-plugging process at the North Burbank Unit: Pre-pilot tests. *SPE Production & Facilities*, 11(1): 11-17. Febrero 1996.
  21. Gareishina, A. Z.; Lebedev, N. A.; Muslimov, R. KH.; Bystrykh, N. N.; Fattakhov, R. I.; Khushainov, V. M.; Magrifatullin, N. M. Biotechnological method for enhanced oil recovery by reservoir synthesis of oil-displacing agents for high-watered oil fields. *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. 15-17 mayo, 1995; Viena, Austria. Proc. 2: 406-413.
  22. Zhang, X.; Knapp, R. M.; McInerney, M. J. *Quantitation of microbial products and their effectiveness in enhanced oil recovery*. Final report. US DOE Fossil Energy Rep. N/DOE/BC/14662-15 (DE95000121) Feb 1995.
  23. Sarma, H. K.; Ono, K. Horizontal wells prove versatile for improved oil recovery. *Oil & Gas Journal*, 93(50):47-48,51,56.11/12/1995.
  24. Deskins, W. G.; McDonald, W. J.; Reid, T. B. Horizontal finding niche in heavy oil. *The American Oil & Gas Reporter*, 38(9):44-45,47-48. Septiembre 1995.
  25. Petzet, G. A. Horizontal projects buoy Williston recovery. *Oil & Gas Journal*. 21. Enero1996.
  26. Mamedov, Y. G.; Bokserman, A. A. Application of improved oil recovery in the Soviet Union. *SPE/DOE Eighth Symposium on Enhanced Oil Recovery*. Tulsa, Oklahoma; 22-24, abril, 1992. 53-64.
  27. Goodyear, S. G.; Jones, P. I. R. Assessment of foam for deep flow diversion. *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. 15-17 mayo, 1995; Viena, Austria. Proc. 2:174-182.
  28. Shi, J. X.; Rossen, W. R. Simulation and dimensional analysis of foam processes in porous media. *Permian Basin Oil & Gas Recovery Conf*. 27-29, marzo; 1996, Midland, Texas. PP 211-226.
  29. Svorstoel, I.; Arneson, S.; Surguchev, L. M. Foam pilot evaluations for the snorre field: PT.2: Numerical simulations and economical evaluations. *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. 15-17 mayo, 1995; Viena, Austria. Proc. 1:183-192.
  30. Chung, T. H.; Carroll, H. B.; Lindsey, R. Application of fuzzy expert system for EOR project risk analysis. *Annual SPE Techn. Conf*. 22-25 oct. 1995, Dallas, EE.UU. Proc. Reservoir Engineering, pp 411-418.
  31. Slotte, P. A.; Solheim, A.; Jensen, J. I. Simulation of CGW (Combined Gas and Water) injection in parts of a fluvial deposited reservoir. *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. Viena, Austria, 15-17 mayo, 1995. Proc 1:350-359.
  32. Sveim, T. Offshore WAG's - Multipurpose enhanced oil recovery for the future. *JPT*, 48(3):203-204. Marzo, 1996.
  33. Duquerroix, J. P.; Kalaydjian, F. Impact of large scale permeability heterogeneity in the optimization of a WAG (water alternating gas) process in tertiary conditions. *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. 15-17, mayo 1995; Viena, Austria. Proc 1:341-349.
  34. Sarma, H. K.; Maini, B. B. Emulsified solvent flooding: A non-thermal IOR (improved oil recovery) alternative for thin, heavy oil reservoirs? *8th EAPG Impr Oil Recovery Europe Symp*. 15-16 mayo, 1995; Viena, Austria. Proc. 2:153-162.
  35. BCC, Inc. Improved recovery for North Sea. *Enhanced Energy Recovery News*. 20(4):9, Nov. 1996.
  36. Corlay, P. Y.; DelmaideI, E. Status and outlook of the polymer flooding process. *JPT*, 48(3):198-199. Marzo, 1996.
  37. Mamedov, Y. G.; Filippov, V. P.; Mocuta, S. T. Application of improved oil recovery technologies in a wider Europe. *4th Europe Comm. Oil & Gas Technol. in a Wider Europe Symp*. 3-5 november, 1992; Berlín, Alemania. 439-450, 1993.
  38. Surguchev, L. M.; Hanssen, J. E.; Johannssen, H. M.;

Turd, A. Improved recovery strategies for heterogeneous reservoir with high permeability contrast. *SPE International Petroleum Conference & Exhibition of Mexico*. 10-13 oct, 1994; Veracruz. PP 493-508.



**José F. Lamus.** *Ingeniero de petróleo, Universidad Central de Venezuela (UCV), 1981; especialización en ciencias administrativas, mención informática, en la misma universidad, 1987. Ingresó a Intevep, S. A. en 1988 en el Centro de Información Técnica (CIT), en la Sección Rippet (Red de Información Petroquímica y Petrolera). En 1990 pasó a la Sección de Servicios de Información del mismo centro, donde se desempeña actualmente como analista de información.*

# TENDENCIAS TECNOLOGICAS EN PERFORACION

*Francisco Pradas*

Presidente de Intevep, S.A.

**E**l entorno mundial en el cual se desenvuelve el negocio petrolero está fuertemente ligado a circunstancias que lo modulan y que influyen igualmente en los enfoques tecnológicos que la industria de los hidrocarburos contempla en sus planes de negocio, tanto en el mediano como en el largo plazo.

En primer lugar, se ubica el mercado energético: Se estima que este mercado continuará fragmentado y competido, con estrechos márgenes de ganancias y también con una presión creciente de los sectores ambientalistas para reemplazar los combustibles fósiles por las llamadas fuentes de energía renovables.

Luego, con igual importancia que la del mercado, tenemos la competitividad: Esta se ha convertido en una condición necesaria en la industria de los hidrocarburos para enfrentar el reto de la combinación de precios moderados con costos crecientes.

Y tercero, la disponibilidad de recursos y las nuevas oportunidades de inversión: es un hecho incontrovertible que la disponibilidad, tanto de capital intelectual como del financiero, es una fuerza decisiva en la continuidad del negocio de los hidrocarburos. Algunos países, muchos de ellos considerados en el pasado como inaccesibles, están incursionando en el concierto petrolero en fuerte competencia por atraer capitales, tanto en Suramérica, como en el Golfo Pérsico, Rusia y otras repúblicas ex-comunistas, China, el Lejano Oriente y Africa, entre otras áreas. Algunas situaciones más complejas y con mayor riesgo que otras, tanto desde el punto de vista exploratorio como socio-político.

Todo esto es de vital relevancia porque en la

forma como respondamos a estas circunstancias, será decisivo para nuestra supervivencia como petroleros en el milenio que se avecina. La implantación de la tecnología disponible que permita además adaptarnos al entorno mencionado será determinante para la permanencia de nuestro negocio en ese futuro.

En este sentido, en la industria petrolera universal se están dedicando esfuerzos para optimizar el uso de la infraestructura existente, a fin de reducir costos de operación, para ampliar la base de recursos tecnológicamente viables, e incrementar la productividad del negocio mediante el uso de esquemas no tradicionales, como por ejemplo la concentración de esos esfuerzos en áreas modulares y en la utilización de fuentes externas, el denominado "outsourcing", que se ha convertido en una práctica común. Nos encontramos también, en la industria petrolera, con un mayor número de alianzas estratégicas para realizar proyectos conjuntos en investigación y desarrollos tecnológicos, así como también para obtener un efectivo y rápido proceso de transferencia de tecnología.

## ■ ■ ■ TECNICAS DE PERFORACION

- PERFORACION PROFUNDA
- PERFORACION HORIZONTAL/ REENTRADA / HOYO DELGADO
- PERFORACION DIRECCIONAL Y MULTILATERAL
- PERFORACION BAJO GRANDE
- "COILED TUBING" Y "SNUBBING UNIT"

### ■ ■ ■ FLUIDOS DE PERFORACION

- RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS Y PRESION
- INOCUOS A LA FORMACION
- AIREADOS DE BAJA DENSIDAD
- BAJA TOXICIDAD
- INHIBIDORES DE LUTITAS

Consideramos que, en un negocio maduro como el de los hidrocarburos, existe la convicción de que sólo el 20% de la tecnología disponible otorga ventajas competitivas, por lo que es necesario aprovechar esas ventajas mientras se tengan. El 80% restante sólo permite la permanencia en el negocio.

Si hacemos una revisión de la actividad de perforación universal, encontramos que el número de taladros activos ha venido disminuyendo en los últimos años. De igual manera, se observa que la cantidad de pozos perforados también se ha reducido, aunque en menor proporción, a pesar de las dificultades en la actividad de perforación, sobre todo en áreas complejas como las de Alaska y Mar del Norte. Sin embargo, la producción, por su parte, ha ido en aumento durante este mismo período de declinación de la actividad de perforación. Esto viene a reforzar una vez más el hecho de que el aporte de la tecnología en este caso, no sólo ha servido para compensar el incremento en la complejidad operacional, sino que además ha aumentado la eficiencia de taladros/pozos perforados, al igual que la productividad por pozos.

A título ilustrativo, cabe mencionar algunas de las tecnologías disponibles a nivel mundial que hemos utilizado en ésta y otras latitudes, y que han permitido acometer con éxito, no solamente los retos de complejidad en las operaciones de perforación, sino que ha permitido igualmente incrementar la eficiencia y productividad del negocio petrolero.

En primer lugar, destacan las técnicas de perforación profunda, las de perforación no convencional horizontal/reentrada, hoyo delgado e inclinado/direccional y multilaterales, la perforación convencional bajo balance y el uso de equipos de perforación no convencionales como tuberías continuas, y "snubbing tubing", la

aplicación de metodologías para determinar la mecánica de las rocas y el manejo de computarizado de la información.

En segundo lugar, tenemos el sector de los fluidos de perforación. Aquí destacan aquellos resistentes a altas temperaturas y presión, los no dañinos a la formación, los aireados de baja densidad, los sintéticos y de baja toxicidad para minimizar el impacto ambiental y aquellos inhibidores de lutitas.

En tercer término, tenemos aquellas tecnologías aplicadas en el área de cementación. Aquí figuran una serie de aditivos y lechadas resistentes a altas temperaturas y presión, los diferentes tipos de preflujos, las lechadas de baja densidad para áreas maduras, los lodos cementantes para reutilizar los lodos gastados y así reducir costo y minimizar el impacto ambiental. Contamos también con las lechadas altamente densificantes para zonas de alta presión y antimigratorias para disminuir la canalización del gas, y los equipos como el "liner" rotatorio y los centralizadores rígidos, para mejorar la colocación y distribución del cemento en el espacio anular.

En cuarto lugar, figuran los equipos, las metodologías y los procesos utilizados para la protección ambiental, tales como, circuitos cerrados, estabilización de ripios, pulverización, inyección y lavado de ripios, incineración, clarificación de efluentes y localización seca.

Luego, en quinto término, se tiene los equipos asociados al taladro; es decir, el "top drive" que permite sacar la tubería por rotación, lo cual evita que se atasque; el control automático de las partes del mismo y los equipos de control de sólidos de alto impacto.

Y finalmente, en sexto lugar, contamos con los tubulares y los ensamblajes de fondo con materiales resistentes a altas temperaturas y presión y ambientes agrios, motores flexibles y turbinas de fondo, con equipos de medición *MWD* y *LWD*, sensores de dos vías para controlar vibraciones, "bent-sub" y estabilizadores ajustables, con tuberías de perforación tipo "pin-up" y revestidores con costura, portamechas desbalanceados y con mechas de diferentes tipos (*PDC*, diamante, impregnadas, *AT* e híbridos, entre otros).

Nuestro reto actual en la industria del petróleo internacional, continua siendo contra la escalada de los costos en las operaciones como consecuencia de los procesos inflacionarios, responsabilidad ambiental y la carestía de los insumos para la industria. Un reto

imposible de vencer sin el concurso de la creatividad y el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan ser más competitivos en el negocio a través de un incremento en la productividad.

Mirando en el siglo XXI, se espera entren al negocio universal, nuevos desarrollos que impacten más aun las operaciones de perforación. En este sentido, el proyecto industrial conocido como *EfEx* espera reducir costos de exploración hasta un 50% (el proyecto contempla modificaciones en el sistema de taladro semisumergible de segunda generación para poder así, perforar pozos "slim-line" en aguas profundas). El concepto de mechas múltiples, en el cual se contempla el uso de cuatro mechas en un ensamblaje de fondo. En la medida en que una mecha se desgasta es reemplazada por la siguiente, quedando la mecha usada enterrada en un lado de la formación. Con este sistema, se espera conseguir una reducción de costos de perforación hasta en un 25 por ciento.

De igual manera, se están logrando adelantos en "composite casings" para su utilización en conjunto con tuberías continuas, en "downhole tractors" (accesorio para optimizar las operaciones de perforación en pozos extendidos), en drenaje multilateral, así como también en las actividades de cementación, y muchos otros esfuerzos en esa búsqueda incesante de desarrollos tecnológicos para vencer el reto de abaratar los costos de perforación y, para poder seguir siendo competitivos dentro del concepto de incrementar eficiencia, calidad y seguridad.

Nuestra política dentro de toda iniciativa tecnológica tiene que estar enmarcada dentro del concepto de que si una tecnología es vieja, no por eso vamos a abandonarla, sino más bien "revisitarla" y, por otra parte, estamos conscientes del hecho de que una tecnología por ser nueva no significa que tengamos necesariamente que adoptarla e implantarla. En la medida en que esta tecnología mejore nuestra efec-

#### ■ ■ ■ PROCESOS , METODOLOGIAS Y EQUIPOS

- Circuitos cerrados
- Estabilización/pulverización/inyección/lavado de ripios
- Incineración
- Clarificación de efluentes
- Equipos "top drive"/control de sólidos
- Ensamblajes de fondo
- Equipos MWD LWD
- Sensores de dos vías
- "Bent-sub"/"pin-up"
- Mechas (PVC, diamante, impregnadas, AT e híbridos)

tividad y eficiencia, en esa misma medida será aceptada por la industria en general.

Finalmente, algunas reflexiones sobre el tema.

Muchas de las aplicaciones que en la actualidad tienen los desarrollos tecnológicos en el área de perforación, o en cualquier área del quehacer petrolero, no fueron visualizadas en el momento de su concepción. Esto nos permite señalar que no podemos visualizar hoy por hoy los detalles de las aplicaciones futuras de las nuevas tecnologías o de sus innovaciones, pero sí debemos estar convencidos de que un conocimiento profundo de los principios fundamentales de esas innovaciones será la herramienta que nos facilitará en el futuro una mejor comprensión de los potenciales de aplicación de

esos nuevos desarrollos. Necesitamos saber qué es lo que sirve y por qué, luego aplicarlo.

En un ambiente de interdependencia, como el actual, la habilidad de una empresa, no sólo para hacer uso de sus propios desarrollos, sino para acceder a la mejor tecnología disponible es quizás el recurso más eficaz para fortalecer sus ventajas competitivas.

#### ■ ■ ■ EN EL SIGLO XXI

- Proyecto Ef/Ex (SAGA)
- Mechas múltiples (multiple bit magazine)
- "Composite casing"
- "Downhole tractors"
- Drenaje multilateral



**Seguir siendo competitivos dentro del concepto de incrementar eficiencia, calidad y seguridad**

También, tenemos que estar conscientes de que la innovación tecnológica no sólo se logra a través de los grandes descubrimientos producto de la investigación. La historia de nuevo nos indica que el éxito corporativo en los mercados del negocio se obtiene principalmente en los desarrollos conexos a estos descubrimientos, y en las mejoras continuas a los procesos y productos arraigados a los conocimientos generados por la investigación. Los obreros y los operadores en el campo, con su ingenio, también producen mejoras que dan origen a la verdadera innovación.

Se ha dicho repetidamente que tecnología es la idea sencilla, es crear o mejorar procesos, maquinarias o equipos. Es saber hacer las cosas bien, saber aplicar los conocimientos adquiridos en una forma que nos permita innovar continuamente. Sólo así lograremos contribuir al éxito de nuestra industria y al desarrollo económico de la soberanía de nuestros países.



# NUEVOS RETOS PARA LAS RELACIONES ENTRE LAS UNIVERSIDADES Y EL SECTOR INDUSTRIAL

*Heriberto Echezuría Marval*

Departamento de Ingeniería General, Intevep, S. A.

Las relaciones entre las universidades y el sector industrial deben considerarse como uno de los más relevantes para la formulación de los planes estratégicos de un país, principalmente en lo relativo al desarrollo tecnológico. De acuerdo con el modelo básico conocimiento-tecnología-mercado, las universidades constituyen el soporte del primer eslabón de la cadena de adición de valor; vale decir, son la fuente de los conocimientos y, en muchos casos, las promotoras de nuevas tecnologías. Esto hace posible la materialización de los productos o servicios demandados por la población; en otras palabras, lo que el público desea y está dispuesto a pagar.

En países como Venezuela, el flujo del conocimiento científico a la cadena de adición de valor se ha visto distorsionado por el estilo rentista del esquema de desarrollo económico que hemos utilizado en este siglo. Dicho esquema, que ha fomentado la compra de tecnología en lugar de desarrollarla localmente, se ajustaba a la necesidad de alcanzar un desarrollo acelerado de la economía de la Nación. Consecuentemente, esa adquisición oportuna de tecnologías mejoró el nivel de vida de nuestros ciudadanos en muy corto tiempo. No obstante, otras prácticas conducidas en paralelo con el proceso de compra de tecnologías, tales como el proteccionismo, introdujeron deformaciones en todas las instancias, eliminando la adquisición de ventajas competitivas a través de la innovación y la competencia abierta. Nuestras universidades fueron, por ende, mucho más fuertes en el área instruccional que en la de investigación. Como resultado, nuestras universidades se hicieron mucho más fuertes en el área instruccional que en la investigación, la cual era principalmente realizada por los profesores en sus trabajos de ascenso y contaba muy poco con la participación integral de los estudiantes.

Por otra parte, como los trabajos de investigación de nuestras universidades no han tenido un camino claro hacia la aplicación industrial, se han creado estructuras

como los parques industriales, manejados por las universidades. Con relación a esto, es oportuno señalar que, si bien la participación de las universidades es importante como parte del proceso para el planteamiento o el escalamiento de nuevas tecnologías, eso no significa que sean ellas las responsables de toda la cadena de valor, incluyendo la producción. Esto último le corresponde al sector industrial. Para las universidades resulta más conveniente y estratégico propiciar la participación de este sector y lograr la adecuada protección de la propiedad intelectual, a fin de obtener los beneficios asociados con su licenciamiento para usos industriales. De esta manera, las universidades lograrían una fuente de financiamiento adicio-

***Si bien la participación de las universidades es importante como parte del proceso para el planteamiento o el escalamiento de nuevas tecnologías, eso no significa que sean ellas las responsables de toda la cadena de valor, incluyendo la producción. Esto último le corresponde al sector industrial.***

nal para sus programas de investigación en un panorama cada vez más restringido para la consecución de esos fondos, tal como lo veremos más adelante.

Lo importante, entonces, es crear y mantener una vía expedita de comunicación o puente, que permita la concurrencia de los planteamientos de los tres actores principales del modelo de desarrollo tecnológico: las universidades, el Estado y sector industrial. El establecimiento de dicho puente no es tarea fácil ni inmediata, sino que depende mucho del entorno político, social y económico. En este sentido, es también fundamental que cada uno de los actores mantenga clara su Misión dentro del modelo para no alterarlo. Es decir, las universidades deben propiciar el acercamiento con el sector productivo para trabajar juntos, más que acometer con sus propios recursos

actividades industriales. Esto es importante resaltarlo por cuanto es muy fácil caer en la tentación de comenzar a hacer actividades que escapan a nuestros objetivos básicos, aduciendo que no hay quien las haga y que las mismas son estratégicas para el país. El problema es que al olvidar a quién corresponde actuar en cada sector del modelo, alteramos el equilibrio del desarrollo tecnológico, con el agravante de que en ningún caso nos preguntamos cuánto pierden el Estado, la sociedad y las mismas universidades como consecuencia de esa alteración.

En Venezuela todavía no ha sido posible establecer una política coherente de desarrollo tecnológico por parte del Estado y, por ende, los esfuerzos en esa área no tiene la debida sinergia entre los integrantes del modelo. Tal vez, uno de los aspectos que ha fallado en la concepción de esta política haya sido la falta de coincidencia efectiva de los tres actores ya mencionados, para el adecuado engranaje de sus planteamientos comunes. No obstante, debemos reconocer que sí ha habido comunicación entre los mismos.

Cuando hablamos de la cadena de adición de valor, el adecuado funcionamiento del desarrollo tecnológico está sujeto al balance entre las inversiones del Estado y las del sector industrial en la investigación. El problema está en que los sectores oficiales de muchos países han venido reduciendo sus inversiones en este campo, sin que haya la debida compensación por parte del sector privado. En los Estados Unidos (EE.UU.), por ejemplo, tanto la National Science Foundation como el Departamento de Defensa, artífices de las inversiones en investigación del gobierno federal están recortando drásticamente sus presupuestos en esa área. Así vemos como, entre 1970 y 1992 el gobierno estadounidense redujo sus inversiones en investigación a una tasa aproximada del 0,59% al año, mientras que en el mismo lapso el sector industrial las aumentó en 0,13% anual. Si consideramos, además, que en el mismo período los gobiernos estatales locales prácticamente no incrementaron sus inversiones en investigación, encontramos que se ha creado un déficit de aproximadamente 0,46% al año.

Más recientemente entre 1992 y 1996, también en los EE.UU., se ha evidenciado una reducción de las inversiones en investigación por parte de las empresas privadas, lo cual dificulta aun más el proceso.



Grandes empresas como AT&T, General Electric, IBM, Kodak, Texaco y Xerox, entre otras, las cuales tradicionalmente habían logrado altos niveles de rentabilidad con base en la ventaja competitiva que les daba la investigación, han recortado sus presupuestos para esos fines entre 7 y 53%. En respuesta a esta problemática, las universidades norteamericanas, con el Massachusetts Institute of

Technology a la vanguardia,

están tomando la iniciativa de convocar convenciones nacionales, en las que los invitados de honor son las empresas privadas. El objetivo es sentar las bases de lo que puede ser el mejoramiento de las inversiones del sector industrial en los programas de investigaciones universitarias. El gobierno federal también ha estado presente en esas convenciones, pues, como hemos mencionado, no es posible el establecimiento adecuado del puente tecnológico con la ausencia de unos de esos tres sectores.

La realidad de nuestro país no es muy diferente a la de los ejemplos citados de EE.UU. Es necesario, entonces, que el sector universitario tome la iniciativa de activar el proceso de convergencia entre estos tres actores. Por supuesto que, en este proceso, se presenta una situación que debemos estar dispuestos a asimilar, sin que la misma constituya una razón para establecer posiciones que lo entorpezcan. Nos referimos a la participación de un sector en las actividades del otro.

Es decir, por una parte, el sector universitario debe permitir que el industrial participe en la definición de los planes de investigación y, tal vez, en la revisión de su estructura funcional para reducir aspectos que tiendan a bajar su eficiencia operacional. De la misma manera, el sector industrial debe incrementar la participación de los estudiantes en las empresas y revisar los mecanismos existentes para fortalecerlos y ampliarlos.

Adicionalmente, ambos sectores deben trabajar juntos en la concepción de un canal apropiado de conversión de ciencia en tecnología, del cual se derivarían otros beneficios, como el aprovechamiento de la propiedad intelectual. En

este sentido, los desarrollos conjuntos lucen como un medio eficaz para esos propósitos que ha sido poco explotado.

Existen otros aspectos que inciden negativamente en el establecimiento del citado puente tecnológico en nuestro país. En particular, nos referimos al alto porcentaje (más del 70%) de pequeñas y medianas industrias, que además tienen negocios medulares muy diferentes. Esta situa-

***Cuando hablamos de la cadena de adición de valor, el adecuado aprovechamiento del desarrollo tecnológico está sujeto al balance entre las inversiones del Estado y las del sector industrial para la investigación.***

ción dificulta la concepción de programas de investigación universitaria capaces de atraer a nuestro sector industrial. Además, la estructura de costos de estas empresas limita drásticamente su capacidad de inversión. De allí que los programas de investigación deberán ser lo suficientemente amplios e ir acompañados de canales efectivos para la pronta transformación del conocimiento en mejoras competitivas para esas pequeñas y medianas empresas.

Esto lo que quiere decir es que las universidades deberán ser vistas por los industriales como centros de inversión con la potencialidad de entregar productos tecnológicos que se traducirán, en forma suficientemente expedita, en mejoras para sus ingresos y su posición en el mercado. Las universidades también deberán garantizar la continuidad de ese proceso y cumplir con los compromisos contraídos, entregando los productos ofrecidos en el tiempo estipulado. De la misma manera, los programas de postgrado deberán ser revisados para lograr aprovechar al máximo los recursos disponibles, particularmente las capacidades de los estudiantes y la efectiva interacción con las empresas. Todos estos son factores muy importantes, por cuanto si las industrias van a invertir en investigación, será con la expectativa de obtener beneficios en un plazo razonablemente atractivo.

Cuando nos referimos, por ejemplo, a la revisión de los programas de postgrado, incluimos la racionalización del número de los mismos. En Venezuela existen muchos esfuerzos aislados en diferentes universidades con pocos profesores y estudiantes que podrían ser concentrados en una sola para aumentar su eficacia. Este es otro aspecto que las universidades deben tratar seriamente, analizando sus ventajas competitivas en cada área y considerando las opiniones del Estado y de los industriales.

El establecimiento del puente tecnológico, como ya indicamos, no es una tarea fácil. No obstante, tampoco debe ser considerada como imposible. Hay países, como

***...las universidades norteamericanas... están tomando la iniciativa de convocar convenciones nacionales, en las que los invitados de honor son las empresas privadas. El objetivo es sentar las bases de lo que puede ser el mejoramiento de las inversiones del sector industrial en los programas de investigaciones universitarias.***

***...las universidades deben ser vistas por los industriales como los centros de inversión con la potencialidad de entregar productos tecnológicos que se traducirán, en forma suficientemente expedita, en mejoras para sus ingresos y su posición en el mercado.***

***...la Universidad Tecnológica de Queensland en Brisbane,..., los programas de estudio e investigación son orientados a satisfacer las necesidades tecnológicas de las empresas, lo cual se ha convertido para Australia en un activo valiosísimo, comparable al valor que tienen las universidades norteamericanas para los EE.UU.***

***El nuevo reto que se le plantea, entonces, a las universidades venezolanas es el fortalecimiento de su participación proactiva en la consolidación del puente tecnológico en nuestro país, propiciando el acercamiento al sector industrial y manteniendo la presencia del Estado.***

Australia, que lo vienen utilizando con mucho éxito desde principios de este siglo. En particular, la Universidad Tecnológica de Queensland en Brisbane, funciona en esos términos. En esa universidad, los programas de estudio e investigación son orientados a satisfacer las necesidades tecnológicas de las empresas, con la participación de las mismas en el proceso a través de diferentes mecanismos. El resultado ha sido el desarrollo de un sistema que permite la retroalimentación y la concentración de esfuerzos en áreas de interés común y de valor estratégico para esa nación. Adicionalmente, los profesionales que de ella egresan tienen una muy buena aceptación en la industria, lo que ha incrementado la afluencia de estudiantes internacionales a ese país, y se ha convertido para Australia en un activo valiosísimo, comparable al valor que tienen las universidades norteamericanas para los EE.UU.

El nuevo reto que se le plantea, entonces, a las universidades venezolanas es el fortalecimiento de su participación proactiva en la consolidación del puente tecnológico en nuestro país, propiciando el acercamiento al sector industrial y manteniendo la presencia del Estado. De la misma manera, nuestras universidades deben actualizar sus planes de postgrado con énfasis en la formación rápida de profesionales con gran solidez técnica; es decir, maestrías y doctorados más eficientes que interactúen directamente

con el sector industrial durante su ejecución. En este sentido, es importante enfatizar el planteamiento y la protección de nuevos desarrollos tecnológicos, basados en la investigación aplicada u orientada, de forma tal de captar los beneficios derivados del licenciamiento para su uso industrial. Estos desarrollos, a su vez, deberán ser de tales características que permitan su implantación en las líneas de producción en plazos razonablemente cortos, para que

las empresas obtengan un adecuado retorno sobre inversión.

# LA CULTURA DE LA INNOVACION EN LA EMPRESA

*Paulino Andréu*

Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), filial de Petróleos de Venezuela, S. A.

**E**l proceso de innovación lleva implícito el concepto de tecnología. La cultura de la innovación se ha creado en las empresas de mayor tradición innovativa debido a la necesidad de resolver problemas operativos y desarrollar nuevos productos que aumenten su competitividad y/o generen valor. En Iberoamérica, son pocas las compañías que tienen cultura innovativa, porque se manejan dentro de mercados protegidos, o utilizan materias primas locales baratas o subsidiadas, lo que hace que la innovación para crear o mantener competitividad a nivel internacional no se haya considerado esencial para la supervivencia de las empresas. También, la situación incipiente de las fuentes de innovación propias y/o nacionales, la falta de compromiso de éstas y la desconfianza entre el sector científico/tecnológico y el empresarial han generado una fuerte dependencia tecnológica e innovativa de las fuentes foráneas. Para superar esta difícil situación, se propone crear centros de innovación empresariales (cuando sea posible) y nacionales, de categoría internacional, que resuelvan problemas operacionales, de forma competitiva con los foráneos y desarrollen nuevos productos que agreguen valor; es decir, que generen riqueza para las compañías y las naciones. Se recomienda establecer incentivos fiscales que estimulen la innovación tecnológica en las empresas, crear centros de innovación tecnológica de excelencia y eliminar el proteccionismo de empresas y centros de innovación ineficientes.

## IMPORTANCIA DE LA CULTURA PARA LA INNOVACION

La innovación y su gestión están fuertemente relacionadas con la cultura de las empresas y de los países donde éstas se encuentran localizadas.

Muchas de las reformas que se deben realizar en los países iberoamericanos en las áreas relacionadas con la gestión de la innovación, requieren previos cambios culturales profundos que toman tiempo y demandan esfuerzos continuos para lograr su adopción efectiva.

## ENTORNO INTERNACIONAL

El proceso de innovación lleva implícito el concepto de tecnología. Esta, en la mayoría de las empresas exitosas, está arraigada en su cultura. Esta conciencia tecnológica o valoración de la importancia de la tecnología responde a necesidades asociadas con la sobrevivencia de las empresas. Así, frases tales como innovar o perecer son frecuentes en dichas compañías, en las cuales las iniciativas innovativas de su personal son reconocidas y premiadas de

**I**nnovation process and technology are concepts closely related. Long innovative companies have continuously fostered the innovation culture within their organizations, in order to solve operational problems, and to develop new products that guarantee competitiveness and create value. In Iberoamerica, there are not many innovative companies, since they function within protected marketing systems or use economical or subsidized local raw materials, neglecting that innovation to create or maintain international competitiveness is essential for their survival. Also, the incipient condition of their own and/or national sources, lack of compromise, and mistrust between the scientific/technological sector and companies have generated a strong technological and innovation dependence on foreign sources. For overcoming such a difficult situation, the creation of innovation centers in the companies (when possible), and national centers having international category, which competitively solve operational problems, and develop new products that add value; i.e. generate benefits both to the company and to the Nation is proposed. It is recommended to establish fiscal incentives, promoting technological innovation in companies, to create centers for the technological innovation excellence, and to remove proteccionism in companies and inefficient innovation centers.

forma explícita y notoria.

Estas empresas han aprendido a adelantarse y prever los cambios tecnológicos, tan recurrentes en el mundo actual, para evitar tener que reaccionar ante situaciones de crisis, las cuales son causadas frecuentemente por pérdida de competitividad en general asociada a cierto grado de obsolescencia tecnológica.

En principio, se puede afirmar que la cultura de la innovación se crea a través de la necesidad imperiosa de aumentar la productividad en las empresas o desarrollar nuevos productos que generen valor.

Esta necesidad de innovar va normalmente vinculada al nivel de competitividad que deben mantener las compañías y a los ciclos de vida que tienen las tecnologías en sus procesos de manufactura. Esto determina en un buen grado la velocidad de los desarrollos tecnológicos y su forma de gerenciarlos. Así, por ejemplo, en la industria electrónica los ciclos son cortos y la obsolescencia tecnológica muy rápida; en la farmacéutica y la química, son entre cortos y medianos y, por lo tanto, la obsolescencia

tecnológica no es tan rápida; finalmente, en las industrias de generación de energía y petrolera, los ciclos son largos y, por ende, la obsolescencia tecnológica es más lenta, aun cuando no se debe descuidar.

En los últimos años se han venido produciendo en el ámbito mundial grandes cambios políticos, sociales, económicos y tecnológicos, de los cuales los más relevantes son:

- La consolidación de un nuevo paradigma tecnológico, es decir, procesos nuevos cada vez más intensos tecnológicamente, y un crecimiento acelerado de innovaciones tecnológicas.
- La creciente interdependencia mundial, con sistemas globales de producción y comercialización en constante expansión, que reclama de los países iberoamericanos esfuerzos especiales para no ser marginados.
- La limitación del rol de los estados, disminución de costos y privatización de servicios y entes públicos.
- Un renovado interés por promover inversiones foráneas como una fuente de capital, tecnología, mercados y "know-how" técnico y gerencial.
- Una preocupación creciente por la protección del medio ambiente.

Este nuevo contexto tiene un impacto significativo en los países iberoamericanos, por cuanto la implantación de innovaciones tecnológicas se ha acelerado dramáticamente a nivel mundial, en especial en las nuevas tecnologías, denominadas "high-tech", tales como microelectrónica, biotecnología, nuevos materiales, robótica, comunicaciones, etc.

El incremento de la demanda de productos y servicios ha impulsado en gran medida la innovación tecnológica, como un factor esencial para aumentar la competitividad.

Esto imprime un fuerte impulso a las siguientes actividades:

- Investigación y desarrollo
- Diseño e ingeniería
- Educación y adiestramiento especializados.

Nuevos materiales están reemplazando a los tradicionales, lo cual tiene un impacto negativo sobre los productos de algunas materias primas, a saber:

<b>Material tradicional</b>	<b>Sustituto</b>
Caucho natural	Caucho sintético
Algodón, lino, yute	Fibras sintéticas
Cobre	Fibra óptica
Aceros	Compuesto de carbón
Metales	Cerámica/plásticos
Lubricantes naturales	Lubricantes sintéticos
Productos naturales	Fármacos/cosméticos sintéticos

#### **MARCO CULTURAL DE LA INNOVACION**

En el pasado, las empresas tradicionales se caracterizaban por el énfasis en crecer para ganar mercados, los cua-

les existían y estaban ávidos por los productos. Esto creaba una sensación de seguridad y confianza en su competitividad y las tecnologías se consideraban maduras y estables. En general, había abundancia de recursos financieros y el énfasis estaba en mantener costos razonables y precios estables.

Solamente cuando se producían saltos o cambios tecnológicos bruscos, por demás inesperados, se perturbaba el sistema. Esto generó una cultura según la cual los valores eran la estabilidad y la continuidad operacional, sin sorpresas y las inversiones para lograr innovaciones tecnológicas eran modestas y no muy bien apreciadas y/o valoradas por los accionistas.

Ese mundo pasó a la historia. Hoy las empresas exitosas dan gran importancia a las innovaciones tecnológicas y las inversiones en esta área son cuantiosas y prioritarias, ya que se consideran fundamentales para mantener la competitividad en los mercados. Por otra parte, los recursos financieros son escasos y competidos. Esto implica una situación de incertidumbre que obliga a las compañías a buscar nuevas vías para actuar, rompiendo las estructuras gerenciales y administrativas clásicas y buscando nuevas maneras de gerenciar, con estructuras planas, menos jerárquicas, trabajo en equipo, flexibilidad gerencial y dirección basada en un fuerte liderazgo técnico y financiero.

En esta nueva manera de manejar las compañías y competir, los iberoamericanos tenemos varios inconvenientes de tipo cultural, que hay que superar. Citemos algunos ejemplos:

Se nos achaca que en nuestra cultura predomina el carácter de conquistador (aventurero, oportunista) frente al del colonizador o emprendedor característico del anglosajón. Otras diferencias culturales típicas son las que se indican a continuación, sin comentarios.

Cultura latina	Cultura anglosajona
Academicismo	Pragmatismo
Individualismo	Trabajo en equipo
Personalismo	Profesionalismo
Subjetividad	Objetividad

#### **Situación iberoamericana**

Las empresas iberoamericanas han sido, en general, aunque con honrosas excepciones, calificadas de ineficientes y poco o nada competitivas a nivel internacional. Las causas de esta situación son múltiples. Entre ellas cabe mencionar las siguientes:

Las industrias básicas han sido tradicionalmente estatales, lo que ha significado que hayan sido subsidiadas y politizadas. Por fortuna, algunos países de la región han comprendido este error y están procediendo a implementar procesos de privatización.

Las empresas privadas han sido, por su parte, protegidas

por medio de fuertes barreras arancelarias y también subsidiadas a través de los precios de las materias primas y de los servicios industriales. Sin embargo, en la mayoría de los casos, su principal inconveniente ha sido el de ser subdimensionadas; es decir, dirigidas a abastecer los mercados locales, lo que las hacía no competitivas a nivel internacional.

Esta es la causa de la quiebra de muchas empresas al pasar los países a una economía abierta.

Asimismo, ambos tipos de empresas han adolecido tradicionalmente de una escasez pertinaz de recursos humanos calificados, de una burocracia excesiva y de una notable obsolescencia tecnológica producida por las razones culturales mencionadas con anterioridad. Estas razones han generado una actitud negativa frente a la innovación, que se puede resumir en los siguientes puntos:

- Poca sensibilidad acerca del rol y el valor de la tecnología en las empresas.
- Pasividad frente a la innovación: la tecnología existe, alguien la inventa y, por lo tanto, se puede comprar.
- Poco compromiso con decisiones para implantar innovaciones/desarrollar tecnologías: actitud de subdesarrollo.
- Desconfianza en los sistemas regionales de generación de innovación/tecnologías (situación incipiente de fuentes de tecnología regionales que las hacen poco atractivas para el empresario).

#### DIAGNOSTICO

Es obvio que el progreso es necesario e inevitable, a pesar de las mentes retrógradas abundantes en la región. Pero para lograrlo se requiere un cambio cultural a fin de erradicar, entre otros elementos, paradigmas asociados a la resistencia a la innovación y/o, en otras palabras, al progreso y al avance tecnológico.

Entre estos paradigmas cabe mencionar, en primer lugar, el evidente complejo de inferioridad, que se manifiesta de forma patente en la creencia de que lo externo es siempre lo mejor y la tecnología autóctona es inferior por principio. Tras esto, en realidad, lo que se oculta es un sentido de autoprotección, es decir, rechazo al riesgo que significa la innovación y en el fondo una manifiesta timidez, por calificarlo de forma respetuosa, en la toma de decisiones.

El proceso de cambio de esta situación no es fácil. Por esta razón, tiene que ser dirigido desde el más alto nivel político, directivo y gerencial, lo cual implica un gran porcentaje de convencimiento y compromiso de estos niveles. Los principios y lineamientos básicos necesarios para este cambio deben ser simples, entendibles y decretados.

En lo que respecta al desarrollo tecnológico, es necesario disponer con urgencia de sistemas; es decir, infraestructura física y humana, capaces de generar innovaciones tecnológicas a nivel internacional orientadas a los clientes/usuarios, de tal manera que generen confianza en los empresarios.

#### ACCIONES PROPUESTAS

Aun cuando la innovación debe ser una constante en todas las actividades del ser humano, el presente análisis se limita al ámbito de la educación y la tecnología.

A los fines de promover la innovación en los países iberoamericanos, se recomienda:

- i)* Desarrollar una infraestructura competitiva a nivel mundial, tanto de recursos humanos, a través de programas de capacitación formal y especialización, como de infraestructura física a través de la creación de centros tecnológicos de excelencia.
- ii)* Exigir y demostrar competitividad a nivel internacional, resolviendo problemas reales y creando valor para las empresas y los países de la región.
- iii)* Promover y establecer compromisos entre los sistemas innovadores y productivos, y así eliminar barreras psicológicas, de comunicación, desconfianza, etc.
- iv)* Promover la rapidez de respuesta del sistema innovativo/tecnológico al productivo, estableciendo metas, costos y plazos (presión por resultados).
- v)* Establecer incentivos fiscales que estimulen la innovación en las empresas.
- vi)* Financiar selectivamente proyectos de innovación tecnológica con participación bisectorial; es decir, generador de la innovación tecnológica y cliente o usuario de la misma.
- vii)* Y, finalmente, eliminar la protección a empresas y sistemas innovativos no competitivos e ineficientes.

A continuación, se citan algunos ejemplos de prácticas exitosas en la gestión de la innovación que pueden ayudar a desarrollar y fortalecer la cultura innovativa:

- La alta gerencia debe estar concentrada en las decisiones estratégicas relacionadas con la innovación y el ejercicio del liderazgo, mientras que las decisiones técnicas deben tomarse a los niveles donde existe la pericia.
- La innovación debe estar dirigida siempre a aumentar la productividad o la competitividad, y a satisfacer las necesidades o preferencias de los clientes o usuarios finales.
- Se debe hacer énfasis en la adopción de innovaciones propias, siempre que se demuestre su competitividad a nivel internacional.
- En cualquier caso, se debe dar prioridad a la gerencia del recurso humano, la cual debe basarse en el liderazgo, respeto, educación, formación, desarrollo personal y meritocracia.

#### Agradecimiento

El autor desea expresar su profundo agradecimiento a los Dres. Alfredo Morales y Nelson Martínez, así como al Ing. Armando Izquierdo de Intevp, S. A., por las valiosas discusiones y material informativo recibido, sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

# PROCESO EXITOSO DE TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA EN EL CASO DE CATALIZADORES NACIONALES

Alfredo Morales

Gerencia de Captación y Protección de Tecnología, Intevep, S. A.

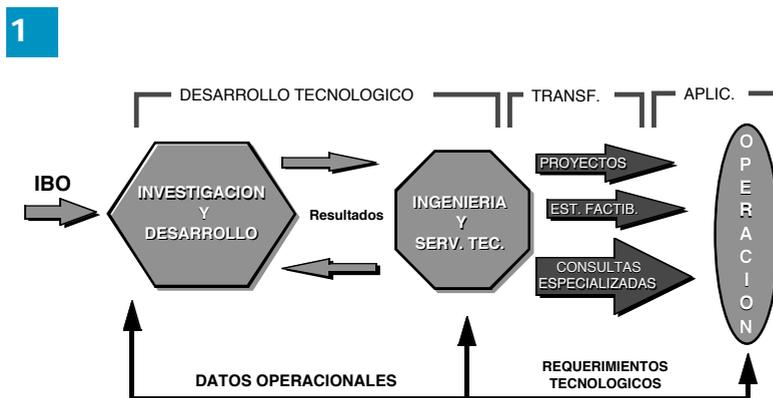
**E**n este trabajo se discuten los factores claves y las fuentes de problemas que intervienen en un proceso exitoso de transferencia de tecnología y se ejemplifica con un caso práctico el desarrollo tecnológico de un catalizador de refinación, partiendo desde su producción en laboratorio, producción piloto e industrial, su licenciamiento y comercialización a nivel internacional.

**K**ey factors and problems source associated to a successful process of technology transfer are discussed. An example of the technological development of a refining catalyst is described, analyzing every stage of th process, i. e. laboratory production, pilot and industrial production, and international commercialization.

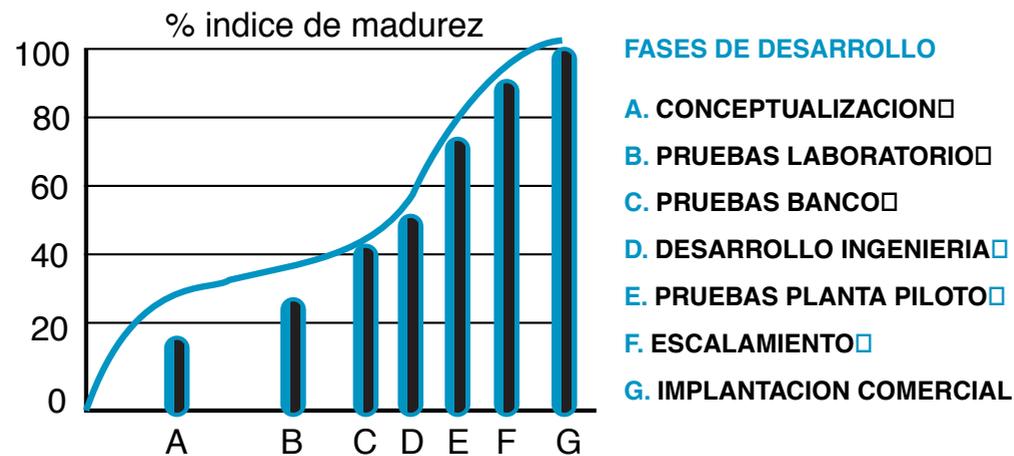
**E**l término tecnología puede ser definido como el conocimiento para transformar algo desde el punto de vista técnico. Así, podemos hablar que existe tecnología en la realización de trabajos industriales de todo tipo, en computación y, por supuesto, en biotecnología. La tecnología se materializa de tres formas esenciales y, en la mayoría de los casos, éstas van juntas: 1) El conocimiento práctico adquirido por el personal técnico a través de sus experiencias en manufactura, manipulación de equipos, preparación de productos químicos, etc., el cual en ocasiones puede ser del dominio público, 2) El "know-how", que resume la manera particular y específica de como hacer las cosas y 3) El "show-how" contenido en dibujos, procedimientos, especificaciones, manuales y libros de proceso, etc. En el proceso de transferencia

estas tres formas pueden ser transferidas individualmente o constituir un paquete en el que se complementen mutuamente. Así, la documentación que contiene la tecnología y el entrenamiento directo de las personas que necesitan adquirir el conocimiento conforman el proceso global de transferencia, en el que participan los siguientes actores/procesos: el emisor, receptor, la tecnología, los resultados, la evaluación y el entrenamiento técnico. Para el desarrollo de una tecnología (Fig. 1) desde la concepción de la idea, pasando por las fases de investigación básica orientada (IBO), investigación y desarrollo e ingeniería, se requiere mucho tiempo de ejecución e inversiones sumamente elevadas. En el trabajo de Fernández Stoll [1] se menciona que las investigaciones en el área automovilística se toman de 10 a 20 años para su realización, en la de farmacia puede ser entre 8 y 12 años, mientras que para crear un producto de consumo, el tiempo de desarrollo puede oscilar entre 2 y 5 años. En el caso de las tecnologías para la industria petrolera, éstas requieren entre 10 y 20 años, dependiendo de la complejidad de la misma, y ejecutarse con inversiones que pueden alcanzar hasta los MMUS\$300 y 500 [2]. En la Fig. 2, se representa el índice de madurez de la tecnología para cada fase de desarrollo.

Esta herramienta permite visualizar el grado de desarrollo de una tecnología y evaluar cuando la misma está lista para ser transferida interna o externamente de la empresa donde se ejecutó el desarrollo [3]. El proceso de transferencia se realiza a través de la transmisión de conocimientos amparados en contratos, acuerdos y



Integración de fases de un proceso de transferencia efectiva.



## HERRAMIENTA DE JERARQUIZACION

*Indice de madurez.*

licencias, en los que la tecnología en cuestión debe estar totalmente protegida mediante patentes, secretos comerciales, signos distintivos, derechos de autor, según sea el caso, de manera tal de hacer el proceso de transferencia legalmente seguro para las partes involucradas, emisor y receptor.

### PROTECCION DE LA TECNOLOGIA

El 10 de febrero de 1992, la empresa Honeywell Inc., fabricante de equipos de control electrónicos, termostatos y sensores, publicó en el New York Times una página de advertencia en la que presentaba los resultados de la decisión de la Corte Federal, mediante la cual la empresa ganaba el juicio de 96 millones de dólares por el infrincimiento de patentes por Minolta, firma japonesa fabricante de cámaras, que reconoció el uso de las patentes de Honeywell en sus equipos de autofocus. Minolta había vendido con esta tecnología 1 billón de dólares al año y no había reconocido ni había pagado regalías ("royalties") a Honeywell. Después de la decisión de la Corte, Honeywell demandó a otras diez compañías japonesas, del mismo ramo que Minolta, que también habían utilizado su tecnología, y logró con ello una indemnización por 175.6 millones de dólares. Minolta, además del pago anterior, tuvo que desembolsar 127.5 millones de dólares en "royalties" para poder seguir usando la tecnología en sus cámaras [4]. Este ejemplo demuestra claramente la importancia económica que, cuando se protege debidamente las tecnologías desarrolladas.

### Formas de protección de la tecnología

Debido a que la tecnología es un activo intangible de alto valor estratégico para las empresas, su correcta protección permite excluir a terceros en los países que se consi-

dere conveniente y se desee comercializar o usar la tecnología. El Sistema de Protección Internacional comprende el ordenamiento jurídico y comercial que rige las actividades de protección de las tecnologías o de las producciones intelectuales en general. En este sentido, se han creado instrumentos fundamentales de protección del activo tecnológico, a saber:

- Patentes de invención, modelos de utilidad o diseños industriales
- Signos distintivos
- Secretos industriales
- Derecho de autor o "copyright".

### Patentes de invención

Las patentes protegen las invenciones susceptibles de ser patentadas, es decir, cualquier proceso, máquina, manufactura o combinación de elementos, nuevo, útil, no obvio, cualquier mejora de los mismos y que tenga aplicación industrial involucrada. Las patentes de diseños o modelos industriales son las que se otorgan a una combinación novedosa de líneas o de colores o de ambas, o cualquier forma externa bidimensional o tridimensional que se incorpore a un producto industrial para darle una apariencia diferente, sin que ello afecte el destino o finalidad de dicho producto y que sirva de patrón para su fabricación. Las patentes de modelos de utilidad se refieren a las otorgadas a toda nueva forma, configuración, o disposición de elementos de algún artefacto, herramienta, instrumento, mecanismo u otro objeto que lo incorpore para proporcionarle una ventaja que antes no tenía.

### Signos distintivos

Todo signo perceptible y capaz de distinguir en el mercado los productos o servicios producidos o comercializados

por una persona o una empresa es una marca comercial. Existen leyes que prohíben el uso de algunas palabras, signos y emblemas. Estas limitaciones dependen del país donde se quiera registrar la marca.

### Secretos industriales

Están relacionados con la información que generalmente se usa en el proceso operacional y/o comercial de la empresa, cuya posesión le permite tener ventajas competitivas sobre sus competidores. Estos secretos deben manejarse vía acuerdos de confidencialidad y no se debe permitir ser revelados a terceros sin previa firma del acuerdo o convenio.

### Derecho de autor

El derecho de autor, contemplado dentro la ley, se refiere a las obras de ingenio de carácter creador ya sean de índole literario, científica o artística cualquier sea su género, forma de expresión mérito o destino. Este derecho concede a los creadores la exclusividad para reproducir copias de su trabajo, venderlas, distribuirlas, así como exhibir trabajos literarios, musicales, y/o dramáticos. Este derecho se origina en el mismo momento de la creación de la obra, y se recomienda que el material creado contenga la noticia de advertencia a terceros del derecho que se posee en las copias del material. Esta advertencia debe ser visible o perceptible directamente, en materiales impresos o incorporada en medios audiovisuales, disquetes, casetes y cintas. Esta advertencia es como sigue:

© 1995 Intevep, S. A.

### MARCO LEGAL DE LA PROTECCION

Cada país tiene su ordenamiento jurídico que rige las actividades de protección de tecnologías. El marco legal depende del país donde se quiere registrar las patentes y marcas comerciales. Tomando en cuenta esto, comentaremos algunos aspectos relevantes de la legislación en Venezuela, Estados Unidos, Europa y Japón, ya que son las más representativas y pueden ser generalizadas a otros países.

#### Legislación venezolana (Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena)

En Venezuela la vigencia de una patente es de 20 años contados a partir de la fecha de la solicitud en el Servicio Autónomo del Registro de Propiedad Industrial del Ministerio de Fomento (*SARPI*). Toda persona natural o jurídica puede solicitar una patente de invención. En nuestro país no son invenciones los modelos matemáticos, teorías, juegos, programas de computación, métodos terapéuticos, quirúrgicos y de diagnósticos. No se consideran patentes materiales que componen el cuerpo humano, y su identidad genética, aquellas contrarias a la preservación del ambiente, fármacos incluidos en la lista de la Organización Mundial de la Salud. En relación con las

marcas comerciales, la Oficina de Registro considera el registro por un tercero para los mismos productos y/o servicios e incluye las marcas ya registradas y las de denominaciones de origen. En Venezuela la publicación de la solicitud se realiza a los 18 meses de haber sido sometida, por lo tanto existe por ley criterios de confidencialidad y de novedad en los resultados que se presentan para protección en el registro.

### Legislación norteamericana

En los Estados Unidos el Gobierno Federal, a través de la Oficina de Patentes y Marcas del Departamento de Comercio en Washington D.C., otorga la patente de invención al inventor por 20 años a partir de la fecha de la solicitud. La invención no se considera novedosa, si se conoce o ha sido usada por otros en ese país, se ha planteado o descrito en una publicación nacional o internacional, y si se patentó en el extranjero antes de ser solicitada la invención en EE.UU., por lo menos con doce meses de anticipación.

En los Estados Unidos existen varias modalidades de patente para una invención, a saber:

- Original ("Parent patent")
- "Divisional patent", que es la misma patente original, pero con reivindicaciones diferentes
- "Continuation in part", es una solicitud que divulga material adicional a la patente original
- "Continuation", solicitud con divulgación y reivindicaciones iguales a la solicitud original que será abandonada
- "Substitute", solicitud con igual divulgación a la solicitud original ya abandonada.

### Legislación europea

Cada país de Europa tiene sus leyes para proteger una invención, bien sea al otorgar una patente o una marca. En general, cualquier persona natural o jurídica puede solicitarlas. Para una patente, la invención se somete a un examen de búsqueda y de fondo realizados por la Oficina Europea de Patentes. Estas invenciones son analizadas por los examinadores y se publican dos veces. La primera sin examen de fondo a los 18 meses y luego al otorgamiento de la misma. La vigencia de una patente en Europa también varía según el país.

### Legislación japonesa

La vigencia de la patente en Japón es de 15 años a partir de la fecha de la segunda publicación, mas no debe exceder los 20 años en total. Al igual que en el Sistema Europeo de Patentes, ésta se publica dos veces y puede ser solicitada por cualquier persona natural o jurídica.

### NEGOCIO - TECNOLOGIA - PROTECCION

No se justifica el esfuerzo y el elevado costo que involucra la protección de una tecnología, si no existe un análisis

costo/beneficio o una razón estratégica de peso que respalde la inversión y la posibilidad de reservar el negocio potencial en forma exclusiva. Dentro de esa visión, así como en general, se establecen los planes de negocios y de tecnología a nivel empresarial o corporativo, los cuales deben estar alineados. Se debe pensar también en diseñar un programa estratégico de protección tecnológica, el cual, sumado a los planes y estrategias mencionadas, permite

a las empresas y/o a las corporaciones el máximo aprovechamiento de sus activos intelectuales y aumentar el potencial de negociación y lograr su posicionamiento y competitividad en el mercado global.

Para definir la estrategia de protección más adecuada, se deben conocer todos los elementos que conforman la innovación, su alcance, su objetivo y haber hecho un análisis del arte previo el cual es totalmente crítico a nivel mundial. Este análisis permite diferenciar claramente la invención de los competidores. La novedad y la aplicación industrial son criterios fundamentales para lograr la protección. Todo esto debe estar alineado con las necesidades de cada negocio y con la estrategia de desarrollo tecnológico de la empresa.

Ya que la estrategia tecnológica debe estar enmarcada dentro de los objetivos específicos de lograr una posición de liderazgo o la construcción de una posición diferenciada en ciertas tecnologías, o de establecer un nicho complementario a las actividades que generalmente se realizan en una empresa, la estrategia de protección, debe por lo tanto estar basada en una serie de criterios que valoren y protejan las tecnologías que conducen a los objetivos corporativos, del negocio y del desarrollo de la tecnología *per se*.

### TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA

El proceso de transferencia de tecnología es el proceso mediante el cual el ente que ha desarrollado la tecnología (activo tecnológico) lo transfiere en una forma fácil para que el cliente domine la tecnología y haga un uso eficaz y autónomo.

En el proceso de adquisición de una tecnología, para alcanzar el dominio de ésta es indispensable lograr una fortaleza técnica mediante la capacitación del personal para el manejo de cada uno de los equipos y plantas involucrados, con el fin de utilizarla y obtener la máxima productividad. Si la transferencia adquirida se realiza eficientemente, se logrará mayor competitividad y se aprovechará nuevas oportunidades de negocio. En muchos casos, la empresa que adquiere la tecnología no recibe totalmente el "know-how" y, en ese sentido, se crean

3

### TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA

#### Formas de contrato

- **Confidencialidad ("secrecy agreement")**
- **Acuerdo de asistencia técnica**
- **Joint venture**
- **Cesión**
- **Licencia y sublicencias**
  - Descripción y uso de la tecnología
  - Compra de la licencia
  - Exclusividad
  - Obligaciones
  - Garantías e indemnizaciones
  - Obligaciones, duración, fuerzas mayores, leyes.

dependencias a largo plazo para la prestación de servicios con el emisor de la tecnología. En todos los casos cuando se adquiere una tecnología, prevalecen, en la decisión de comparar una u otra tecnología, los siguientes criterios:

- Reducir costos en el desarrollo del proceso
- Incrementar la velocidad del desarrollo

- Adquirir la mejor tecnología para mantener o mejorar competitividad
- Desarrollar nuevas oportunidades de negocio
- Incrementar el conocimiento y estrategias de la compañía.

En el proceso de transferencia, ésta puede ser transferida total o parcialmente. En algunos casos, los derechos de usar la tecnología pueden ser sin pago de la misma, cuando existan razones estratégicas para favorecer la comercialización de otras tecnologías o de un producto particular, o se intercambie por otra con el propósito de ganar ventajas competitivas en el negocio e incrementar la ganancia de la empresa vía contratos de licencia.

### FORMAS DE CONTRATOS

Existen diversos tipos de contratos, todos con el fin de proteger la tecnología que se va a transferir. En la Fig. 3, se resume las formas más relevantes de contratos generalmente empleados en los acuerdos de transferencia.

El primer documento que firma el licenciante de la tecnología es el acuerdo de confidencialidad ("secrecy agreement"), el cual es requerido como un paso legal por el emisor para que el receptor pueda tener acceso a la tecnología. En este acuerdo se compromete el comprador a mantener confidencialidad sobre toda la información que él tenga acceso en la primera fase pre-contrato, mientras se examina la tecnología que se va a adquirir. La confidencialidad obliga al comprador a exigir al personal de su empresa que va a trabajar con esa tecnología a que no la divulge a terceras partes. Existen cláusulas legales para que se respete este acuerdo. Si no se compra la tecnología, toda la información suministrada debe ser devuelta al propietario de la misma.

En el acuerdo de asistencia técnica se transfieren ciertos conocimientos para resolver problemas particulares de una tecnología. Los principales aspectos del acuerdo son:

- \* Características de la tecnología (cálculos, diagramas, manuales, etc.)
- \* Descripción de la asistencia técnica

- \* Número de hombre/días por especialidad
- \* Precios, lugar de la asistencia y especificaciones varias
- \* "Know how" general que se utilizara.

En el acuerdo de transferencia de "know-how", el vendedor de la tecnología desea separar éste de los otros contratos que se firmen y se establece un acuerdo, cuyas cláusulas principales son las siguientes:

- Confidencialidad en el "know-how" transferido
- Limitaciones en el uso del "know-how" en empresas o productos
- Garantías sobre calidades
- Precio del "know-how"
- Mejoras en el "know-how".

El contrato de licencia es el más utilizado para garantizar la transferencia de tecnología y los acuerdos que se realicen. Como el conocimiento técnico en general es patentado en el país del licenciante y del licenciatario, en el contrato se especifica el uso de la patente, en qué condiciones se realiza y el propósito de la misma. El contrato debe ser redactado, discutido y analizado por la parte legal de la empresa. Las otras cláusulas adicionales son:

- \* Licencia para usar la tecnología
- \* Propósito de la licencia
- \* Exclusividad o no de la licencia otorgada
- \* Garantías
- \* Lugar donde la tecnología se va aplicar
- \* Especificaciones del producto
- \* Obligaciones
- \* Intercambio de información
- \* Duración de la licencia
- \* Fuerzas mayores
- \* Terminación
- \* Leyes.

#### CLAVES PARA EL EXITO

Los procesos de transferencia presentan una serie de aspectos claves que son fundamentales para que el proceso sea exitoso: *i)* los objetivos de la transferencia deben ser claros y bien definidos, *ii)* debe existir un soporte financiero acoplado a un plan maestro de acciones muy bien planificado, *iii)* el cliente debe estar comprometido para que la transferencia sea exitosa. Si el cliente receptor, se involucra en las fases iniciales de investigación y desarrollo, cuando el proyecto alcance la fase de ingeniería, procura, construcción y arranque, la transferencia es casi completa.

Es importante mantener un comité técnico constituido por la parte técnica y gerencial para la toma de decisiones relevantes del proyecto. Esto permitirá mantener su continuidad, siempre con el soporte de inteligencia tecnológica a fin de conocer la posición de los competidores.

#### FUENTES DE PROBLEMAS

En general, las trabas o problemas más importantes que conducen a que el proceso de transferencia sea infructuoso son:

- Carencia de liderazgo en el gerente o coordinador de los proyectos
- Cambios en el entorno comercial tecnológico
- Conflicto de intereses
- Desarrollos cerrados
- Credibilidad
- Desconocimiento de experiencias previas
- Subestimación de los riesgos.

#### EL CATALIZADOR *INT-R1*<sup>®</sup>, UN EJEMPLO DE TRANSFERENCIA INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA

Un ejemplo exitoso de transferencia de tecnología en el campo de catálisis en Venezuela ha sido el desarrollo, patentamiento, producción comercial, licenciamiento y venta nacional e internacional del catalizador *INT-R1*<sup>®</sup>. Este catalizador tiene las funciones de hidrodesmetalización (*HDM*) e hidrodesulfuración (*HDS*) simultánea de crudos pesados y residuos, el cual permite el mejoramiento de los crudos pesados de la Faja Petrolera del Orinoco [5].

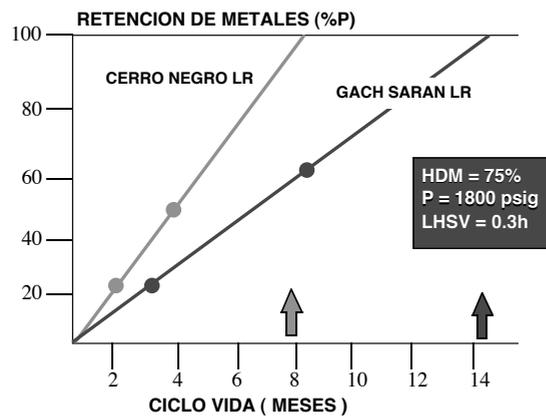
#### Fase I. *IBO* e *I y D*

El catalizador fue desarrollado en Intevep, desde la fase de laboratorio (1-5 g) hasta la fase piloto (25 kg). Fue evaluado en corridas de larga duración para determinar su ciclo de vida mediante cargas pesadas y residuales [5]. El catalizador tiene propiedades físicas y químicas especiales (Tabla 1) que le permiten alcanzar altos niveles de *HDM* (>85%) y *HDS* (>70%) con todas las cargas usadas en su evaluación y lograr ciclos de operación mayores de 12 meses (Fig. 4), dependiendo del tipo de alimentación empleada en el hidrotatamiento.

Cumplidas las fases de investigación básica orientada (*IBO*) e investigación y desarrollo (*I y D*), el catalizador, el método de preparación y su uso en una planta de hidrotatamiento se procedió a patentarlos en EE.UU., Venezuela, Japón, Holanda, México, Francia, Alemania [6,7]. Este proceso de patentamiento tuvo una duración de unos dos años (9 meses para obtener la invención en EE.UU.). La duración de las fases *IBO/I* y *D* fue de 3 años, aproximadamente.

Tabla 1. Propiedades del *INT-R1*<sup>®</sup>.

<i>Formulación</i>	<i>Tipo NiMo</i>
<i>Tamaño, pulg</i>	<i>1/20 Q-1/16 E"</i>
<i>BET área, m<sup>2</sup>/g</i>	<i>140</i>
<i>ERD, g/cm<sup>3</sup></i>	<i>0,43</i>
<i>Densidad lecho, g/cm<sup>3</sup></i>	<i>0,6</i>
<i>BCS, kg/cm<sup>2</sup></i>	<i>7,8</i>
<i>Volumen poro, cc/g</i>	<i>0,7</i>



Ciclo de vida del catalizador para dos residuos atmosféricos.

### Fase II. Cambio de escala e ingeniería

La estimación del costo de producción y precio de venta del catalizador fueron, junto con los parámetros del ciclo de vida (capacidad de aceptación de metales), el mercado y los resultados catalíticos, los limitantes para establecer la selección y los acuerdos con una compañía fabricante de catalizadores. La compañía seleccionada y los acuerdos que se establecieron para escalar el catalizador de la etapa piloto a la industrial fueron los siguientes:

- Firma de acuerdo de confidencialidad entre las partes
- Preparación de prototipos mediante una transferencia tecnológica efectiva
- Evaluación y caracterización de prototipos en Intevep y en la compañía seleccionada
- Reproducibilidad del lote a nivel piloto e industrial
- Análisis de patentes e infracciones (violaciones)
- Costo de producción y precio de venta
- Fase de ingeniería y adaptación de la preparación a la planta industrial.

### Fase III. Licenciamiento y comercialización

Al finalizar la fase II y una vez demostrada la efectividad del catalizador y su nicho de mercado, se procedió a negociar un contrato exclusivo para producir y comercializar el catalizador *INT-RI*<sup>®</sup>. El equipo negociador estuvo constituido por un representante técnico (responsable del desarrollo del catalizador), uno administrativo gerencial y un representante legal de Intevep, S. A. y, por parte de la empresa escogida, un equipo similar, que además incluyó un miembro experto en comercialización. Se realizaron dos negociaciones en la sede de la compañía seleccionada, y dos en Los Teques, sede de Intevep S. A. Un año y dos meses se firmó el contrato global de licencia el 29 de noviembre de 1985 en Caracas. Las negociaciones culminaron en dos contratos: uno para el "know-how" de preparación y otro para la producción del catalizador.

En diez años de vigencia del contrato se han vendido 500 ton del catalizador tanto a nivel mundial como nacional, para Lagoven, Maraven (filiales de PDVSA) y para Exxon en su Refinería de Fawles, Inglaterra, que ha comprado 3 lotes anuales de 90 ton c/u. Otros clientes han

mostrado interés por el catalizador, lo que indica que puede seguir penetrando mercados internacionales y nacionales por su calidad y precio competitivo.

### EXPERIENCIA DE LA TRANSFERENCIA

- 1) Licenciar tecnologías en el caso de productos que tengan un mercado muy pequeño, conduce a recobrar inversiones de *I y D* a muy largo plazo. En estos casos, es más recomendable fabricar el producto mediante la constitución de una empresa con fabricación propia o asociarse conformando empresas en las que los socios compartan beneficios y riesgos.
- 2) Existe un alto riesgo de sustracción de la tecnología, ya que el licenciario puede incluir la tecnología en sus propios desarrollos, lo cual muchas veces es muy difícil de detectar.
- 3) Si el fabricante que adquiere la tecnología posee tecnología similar a la que se desea licenciar, normalmente las negociaciones son muy largas y conducen a pérdidas monetarias.

### Referencias

1. Fernández Stoll, R. Valorización de los derechos de propiedad industrial. *XII Congreso sobre Estudios de Propiedad Industrial*, ASIPI, Lima, Perú, 1994.
2. Intevep, S. A. *Comunicación personal*. Gerencia de Comercialización, Los Teques.
3. Intevep, S. A. *Notas internas*. Departamento de Comercialización, Los Teques, marzo 1991.
4. Warshofsky, F. *The Patent Wars*. Editor John Wiley & Son, Inc, New York, 1994.
5. Morales, A.; Solari, B. *2nd International Conference on Catalysts in Petroleum & Petrochemical Industries*. 22-26 abril, 1995, Kuwait.
6. Morales, A. *et al.*, *US Patent N° 4,642,179*, 1987.
7. Morales, A. *et al.*, *US Patent N° 4,525,472*, 1985.

# LIDERAZGO Y TRANSFORMACION

*Edgar José Guédez*

Subgerencia General de Refinación, Intevep, S. A.

**S**e describe el proceso de liderazgo y su rol para lograr transformar efectivamente una organización. Se presenta la definición de "visión" y se señalan algunas herramientas gerenciales y personales que pueden ayudar a aumentar nuestra efectividad y así contribuir al logro de la visión.

**E**n vista de la magnitud y rapidez con que están ocurriendo los cambios tecnológicos, y los avances de los procesos de transformación (reingeniería) en las grandes empresas occidentales, dos roles fundamentales cambiarán significativamente: *i)* el de supervisor, que será sustituido por el del tutor; es decir, el supervisor se convertirá en fuente de ayuda, que proporciona recursos, remueve obstáculos que dificultan el aprendizaje, proporciona entrenamiento y comparte retroalimentación continua. Este cambio le permitirá repotenciarse, ya que ahora podrá interactuar con 20 hasta 30 personas, en lugar de las tradicionales 5 a 10 con las que interactúa en nuestros días, y *ii)* el rol de gerente, que será sustituido por el del líder, quien deberá guiar a las organizaciones y a sus constituyentes hacia un futuro mejor.

Un líder debe tener ciertas características a fin de lograr una alta credibilidad en sus seguidores. En 1987 James Kouzes y Barry Posner, profesores de la Universidad de California, publicaron los resultados de un estudio efectuado entre 2.600 gerentes norteamericanos [1]. A la pregunta "¿cuáles son las características que más admiran en un líder?", la mayoría señaló, en orden de preferencia, honesto, competente, anticipador e inspirador. Las dos primeras son muy importantes, ya que la honestidad y la competencia profesional forman la "honradez del carácter" o "confiabilidad", requisito fundamental para alcanzar el éxito personal y profesional.

Para entender cabalmente el rol de líder, examinemos brevemente el modelo de liderazgo propuesto por el profesor John Kotter de la Universidad de Harvard [2]. Según Kotter, el proceso de liderazgo tiene más que ver con los procesos intuitivos que con los lógicos y racionales que caracterizan el proceso de gerencia. El proceso de liderazgo puede resumirse en tres etapas:

**L**eadership process and its role for effectively transforming an organization are described. "Vision" concept is defined, and some management and personal tools helpful to increase our effectiveness and promote vision achievement are presented.

- Establecer dirección; es decir, definir una visión que generalmente es a largo plazo (10 a 20 años).
- Definir el proceso de alineación de la organización, el cual es principalmente un proceso de comunicación a todos los niveles, ya que la visión tiene que ser compartida y debe existir un compromiso mutuo.
- Motivar e inspirar; es decir, energizar al personal para superar las barreras opuestas a los cambios positivos.

## EL CONCEPTO DE VISION

Una visión establece un retrato de un futuro atractivo, creíble y realístico de la organización, una condición que es mejor en muchas formas de la que existe actualmente. Una visión es un punto en el horizonte que sólo será alcanzado algún día en el futuro, una declaración de lo que será creado dentro de varios años o décadas. Esto generalmente requiere tener en claro nuestra misión personal. De ahí la importancia de desarrollarla temprano en la carrera, desempeñando roles y metas en los planos personal, familiar, profesional y comunitario. En resumen, la visión es nuestra ventana al mundo del mañana y se hace realidad cuando se expresan las imágenes en términos concretos a los constituyentes.

## ALINEAR LA ORGANIZACION

Alinear el personal consiste en comunicar la dirección a todos los niveles de la organización. Desde el punto de vista personal, esto implica integrar la visión con nuestra misión y valores globalmente, y transformar la dirección en acciones. Y frecuentemente requiere un cambio profundo, reflejado en el principio de la congruencia personal:

*Si el supervisor quiere cambios en las personas, debe comenzar primero por cambiarse y modelarse así mismo*

Es decir, la mejor manera de cambiar a los demás es cambiar uno mismo, porque así cambiamos las relaciones y los demás deberán cambiar también [3].

### MOTIVAR E INSPIRAR

Por último, motivar e inspirar consiste en enriquecer permanentemente nuestros procesos de trabajo y propiciar la participación del personal en la solución de problemas y toma de decisiones de la organización.

Existen herramientas gerenciales y personales que contribuyen en gran medida a aumentar nuestra efectividad y permiten el logro de la visión.

### DELEGAR EFECTIVAMENTE

Una herramienta que ayuda lograr la efectividad personal es la de "delegar efectivamente". Este proceso requiere paciencia, autocontrol, fé en el potencial de otros y respeto por las diferencias individuales. La delegación efectiva se cumple a través de dos vías: responsabilidad dada y responsabilidad recibida. Esto ocurre en tres fases: primero ocurre el acuerdo inicial donde todos tienen una comprensión clara de lo que se espera y cuáles son los recursos, autoridad y guías. En segundo lugar, el supervisor respalda a los delegados y se convierte en fuente de ayuda (proporciona recursos, remueve obstáculos, respalda acciones y decisiones, adiestra y comparte la retroalimentación). Por último, el proceso de responsabilidad debe ser principalmente de autoevaluación debido a que los delegados son supervisados con base en resultados.

### TRABAJO EN EQUIPO

Este requiere, de parte de los supervisores, tres habilidades:

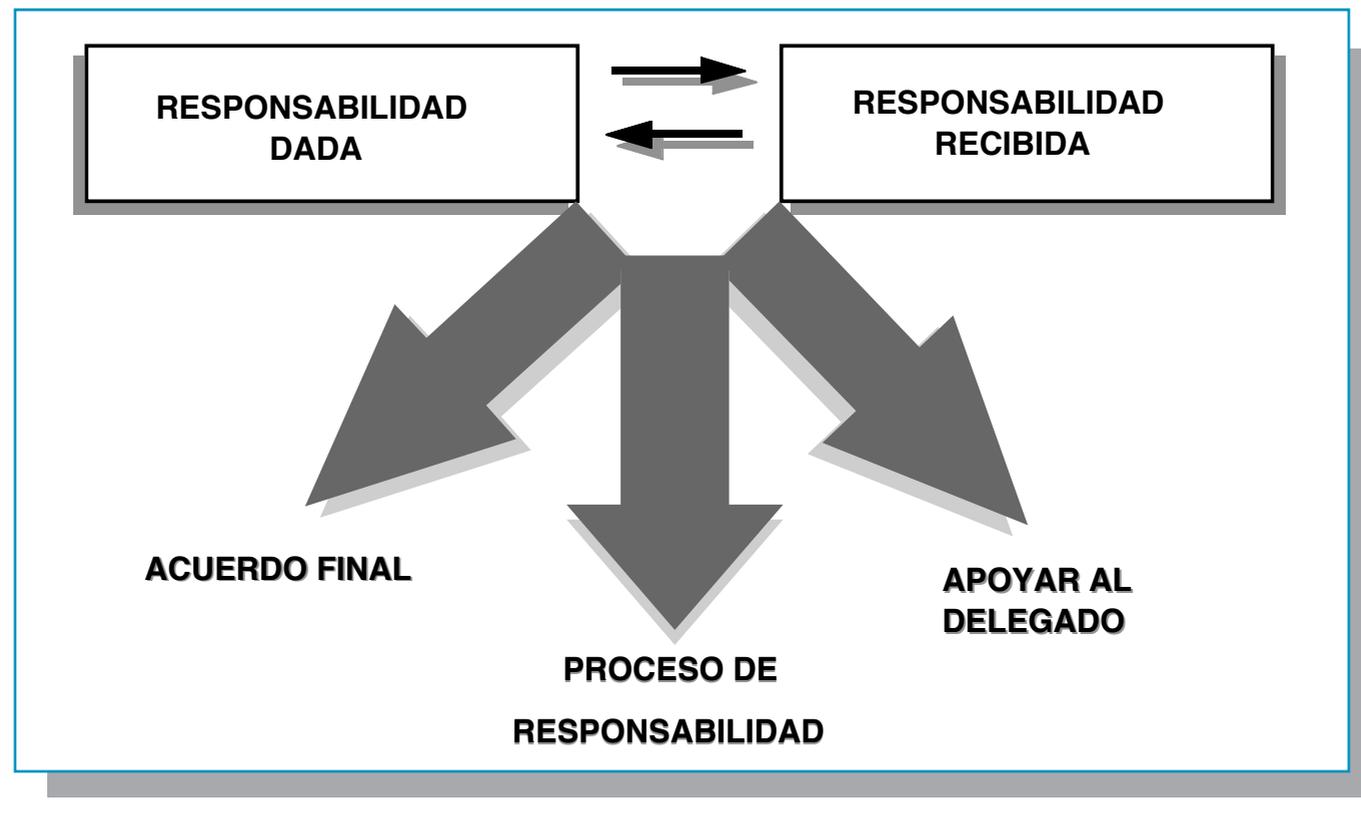
1. Delegar para facultar, esto es, delegar para multiplicar nuestras propias fortalezas. Facultar no quiere decir entregar nuestras fortalezas a otros; por el contrario, el proceso aumenta la confianza del delegado y lo ayuda a obtener más resultados.
2. Potenciar las habilidades de otros al comprometer los delegados y al mismo tiempo alentándolos a tomar la iniciativa, usar su buen juicio y ejecutar decisiones efectivas para hacer su trabajo mejor que antes.
3. Alentar la toma adecuada de riesgos, esto es, identificar oportunidades y desarrollarlas, y permitir, a su vez, autocorregirse, si se presentan problemas serios en el camino.

### AUTODOMINIO

Es un proceso interno de cada persona y consiste en orquestar y desarrollar nuestra capacidades después de descubrirlas. Este proceso requiere un gran conocimiento de nuestras fortalezas mentales y emocionales. Y requiere, además, un crecimiento personal y un desarrollo profesional sostenidos.

Hay tres aspectos del autodomínio que son vitales, a saber:

- *Autoconfianza*: se centra en el sentimiento y la evidencia que los respalda, de que sabemos lo que hacemos y lo hacemos bien. Mas aun, tenemos el conoci-



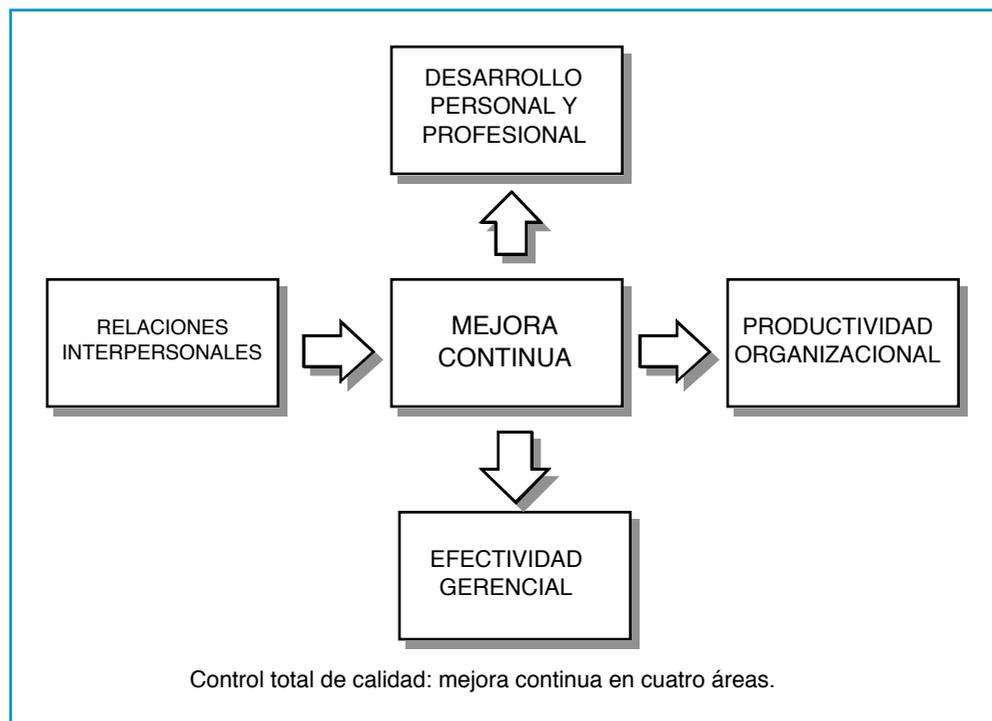
miento y la experiencia de que si algo sale mal, sabremos que hacer.

- *Modos de pensamiento micro/macro*: el modo micro es lógico y analítico y visualiza la causa y el efecto en pasos metódicos. Tiene que ver con el detalle, la precisión y la progresión ordenada. El modo macro es útil para obtener tendencias y patrones de información variada. Es el modo de pensamiento intuitivo y conceptual. Permite cerrar brechas y percibir tendencias, aun cuando falten piezas. Es un modo importante, ya que en la vida real usualmente trabajamos con información incompleta. La solución creativa de problemas integra los modos de pensamiento micro y macro.
- *Proceso de ensayo mental o de visualización creativa*: muy utilizado por los deportistas de alta competencia, que requieren una habilidad altamente desarrollada para imprimir imágenes de acciones exitosas en la mente. Este proceso requiere usar imágenes en lugar de palabras para describir planes y actividades.

#### PARADIGMA DE CALIDAD TOTAL

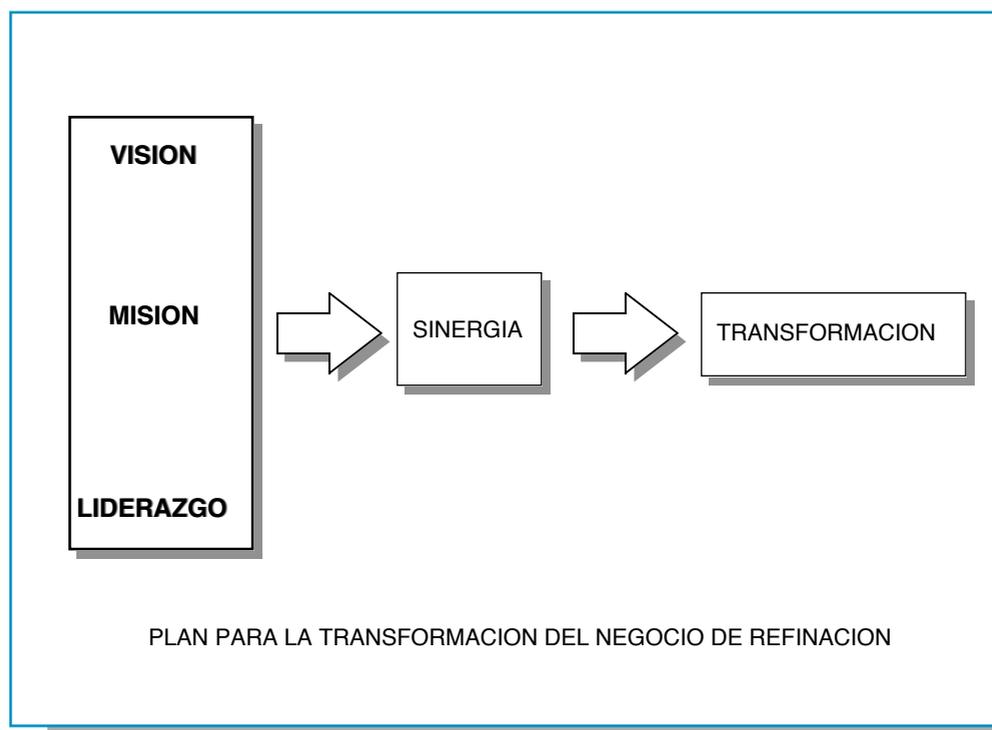
Asegura el éxito de toda transformación. La calidad total es sencillamente una expresión de la necesidad para mejorar continuamente en cuatro (4) áreas:

1. *Desarrollo personal y profesional*, el cual es una aproximación interior a la calidad; es decir, empezar primero con uno mismo, con nuestras creencias y paradigmas, carácter y motivos, lo cual implica a menudo un cambio personal.
2. *Relaciones interpersonales*, lo cual quiere decir construir continuamente relaciones de buena fé y negociar de buena fé, tanto a nivel interpersonal como in-



terorganizacional. Una cultura corporativa es un sistema de relaciones interdependientes, que debe estar basado en la confianza para alcanzar la calidad.

3. *Efectividad gerencial*: Permite fomentar acuerdos tipo socio beneficiosos para todas las partes involucradas. Estos promueven el trabajo en equipo y evitan las rivalidades. Con unidad interna se logra cooperación, lealtad a la misión y constancia de propósito.
4. *Productividad organizacional*, que implica obtener información para resolver los problemas de todos los



involucrados con la empresa, como son los accionistas, clientes, proveedores, empleados y la comunidad. Toda organización debe desarrollar relaciones sinérgicas con clientes y proveedores, fomentar el trabajo en equipo interdependiente y eliminar la competencia interna.

Como reflexión final cabe señalar que la clave para ofrecer servicios y productos de calidad la constituye una persona de calidad, ello implica mejorar continuamente tanto a las personas como a los sistemas y procesos de trabajo.

#### Referencias

1. Kouzes, J. *The leadership challenge*. Jossey-Bass Publishers, 1989.
2. Kotter, J. *A force for change*. The Free Press, 1990.
3. O'Connor, J. *Introducción a la programación neuro-lingüística*. Ediciones Urano, 113, 1995.

# RESULTADOS RELEVANTES DEL IV SEMINARIO DE CEMENTACION DE POZOS (CEMPO)

*Rafael Bolívar*

Gerencia de Exploración y Producción, Intevep, S. A.

Los días 18 y 19 de julio de 1996 se celebró en las instalaciones de Intevep, S. A. el *IV Seminario de Cementación de Pozos (CEMPO)* en el cual participaron 120 profesionales representantes tanto de compañías de servicios de cementación y convenios operativos, como de Petróleos de Venezuela, S. A., filiales operadoras y de Intevep mismo. En el seminario se trazó como objetivos primordiales con respecto a las operaciones de cementación a nivel nacional:

- . Comparar el éxito de estas operaciones en el país con el obtenido actualmente a nivel internacional.
- . Evaluar las capacidades de las empresas de servicio y fabricantes de cements para enfrentar la situación actual y futura de la Industria Petrolera, Petroquímica y Carbonífera Nacional (IPPCN).
- . Conocer el esquema de trabajo de las empresas de convenio y sus logros en cementación de pozos.

A continuación, se recogen en detalle los aspectos más relevantes señalados durante el seminario:

1. En cuanto a las fallas en cementación, se contrastó el margen reportado para Venezuela señalado por el Sr. Jesús Dávila, representante de PDVSA, que fue del 30% con aquel considerado internacional, que se coloca en un 15%, indicado por Fred Sabins de Westport, en su charla magistral. Esto implica que existe un margen considerable de mejoramiento de estas operaciones en el país.
2. Las empresas de servicio de cementación parecen tener suficiente capacidad para cubrir las necesidades de la IPPCN. Sin embargo, existen aspectos que se deben-

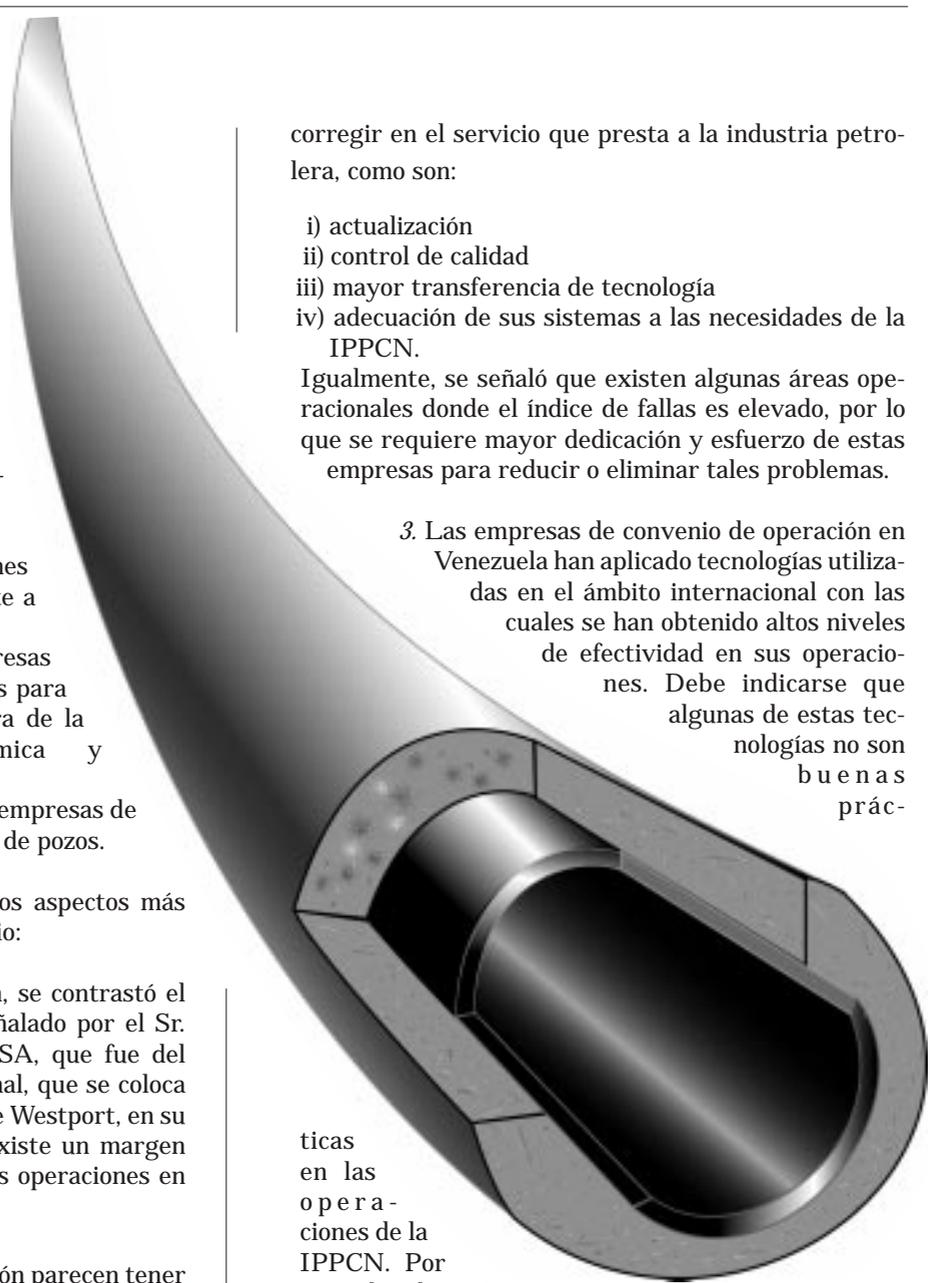
corregir en el servicio que presta a la industria petrolera, como son:

- i) actualización
- ii) control de calidad
- iii) mayor transferencia de tecnología
- iv) adecuación de sus sistemas a las necesidades de la IPPCN.

Igualmente, se señaló que existen algunas áreas operacionales donde el índice de fallas es elevado, por lo que se requiere mayor dedicación y esfuerzo de estas empresas para reducir o eliminar tales problemas.

3. Las empresas de convenio de operación en Venezuela han aplicado tecnologías utilizadas en el ámbito internacional con las cuales se han obtenido altos niveles de efectividad en sus operaciones. Debe indicarse que algunas de estas tecnologías no son buenas prácticas

ticas en las operaciones de la IPPCN. Por ejemplo, el movimiento de tuberías durante la cementación. Asimismo, se indicó que las



empresas que participan en estos convenios exigen a las compañías de servicios de cementación para la realización de su trabajo, lo siguiente:

- . Disponibilidad de un laboratorio y personal en su base
- . Planificación con grupo de especialistas calificados en el manejo de las tecnologías de cementación.
- . Utilización de buenas prácticas de cementación.

4. La empresa venezolana Vencemos-Cemex está haciendo inversiones para mejorar el control de calidad del cemento Mara Petrolero, de forma de asegurar la calidad de cada lote de producto. Asimismo, se destaca que esta compañía tiene planes de expansión para la fabricación de cemento petrolero en Ciudad Guayana, Estado Bolívar, Venezuela. La aplicación de este plan se traducirá en una disminución de los costos de transporte para el cemento utilizado en el oriente del país.

5. Intevep debe seguir haciendo esfuerzos para mejorar su sistema de transferencia de tecnología, de manera tal de asegurar que los productos sean oportunamente utilizados y adaptados a las distintas operaciones de cementación.

6. Existen marcadas diferencias entre las filiales en la forma de contrastar el servicio de cementación. Por lo que se sugiere revisar los criterios en este sentido, de forma que se considere el costo vs. eficiencia de la cementación como aislamiento zonal más que como un simple bombeo de cemento. Esto puede reflejarse en un mejor sistema de control de los costos de cementación según el costo por barril.

#### Conclusiones y recomendaciones de la mesa redonda del IV CEMPO

- Se constituirá en PDVSA un comité interfilial de cementación con el objeto de establecer los criterios en cuanto a:

- . Especificaciones del cemento
- . Características de una buena cementación
- . Control de calidad
- . Inspección de empresas de servicio
- . Transferencia de tecnologías.

Este comité velará porque se establezcan canales de comunicación más estrechos entre el fabricante del cemento petrolero, filiales operadoras e Intevep.

- En general, se deben hacer esfuerzos en la industria para asegurar que la fuerza impulsora en cementación de pozos se traduzca en una mayor eficiencia en los trabajos más que el empuje producido por el énfasis en el control de calidad. Sin embargo, se debe insistir en la necesidad de establecer procedimientos y planes que permitan garantizar que las cementaciones primarias sean exitosas. Los puntos que requieren más atención para mejorar son:

- . Promoción y uso de aditivos nacionales
- . Control de calidad de los servicios de cementación
- . Rol de las empresas de servicio en el trabajo final
- . Criterios comunes de evaluación de la cementación
- . Control estadístico de las cementaciones
- . Adiestramiento del personal.

- Se sugirió que la empresa Vencemos-Cemex hiciera sus mejores esfuerzos para establecer a corto plazo sistemas tales que garanticen la continuidad de la calidad de los lotes de cemento Mara Petrolero. En este sentido, esta compañía solicitó el apoyo de Intevep tanto en lo antes señalado como en la fabricación del cemento petrolero en Ciudad Guayana.

- Se propuso realizar el Seminario Cempo cada dos años en lugar de cada cuatro, a fin de hacerle el debido seguimiento a los aspectos discutidos que afectan significativamente la productividad del pozo. Se planteó la conveniencia de hacerlo en diferentes lugares del país.



Se presenta una breve descripción de las mejoras operacionales desarrolladas en las filiales operadoras de PDVSA durante el segundo semestre de 1996.

Para cualquier información adicional sobre estas mejoras, comunicarse con el Departamento de Captación y Protección de Tecnología, de Intevep, S. A. por los teléfonos 58-02-9086815, 9087878, o vía fax 58-02-9087972.

**N° 96-095**

TITULO: Banco de pruebas para bombas

AUTOR(ES): José Neptalí Castillo H. y Armando Alejos M.

FILIAL RESPONSABLE: Intevep, S. A.

AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Garantiza el mantenimiento preventivo y correctivo de las bombas, así como la operatividad de los equipos nuevos. Permite probar las bombas sin interferir en las operaciones del proceso. Determina con precisión la naturaleza de la falla y permite conocer las limitaciones operacionales del equipo.

DESCRIPCION: Banco para realizar pruebas de bombas mediante la medición de sus parámetros operacionales reales (caudal, presión e intensidad de corriente), los cuales al compararlos con sus parámetros teóricos, permiten detectar la naturaleza de la falla y determinar la operactividad de la bomba para el proceso en el cual ella trabaja.

**N° 96-096**

TITULO: Equipo portátil para homogeneizar mezclas de fluidos

AUTOR : José G. Guevara.

FILIAL RESPONSABLE: Corpoven, S. A.

AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: El equipo permite crear la turbulencia necesaria para mezclar y mantener homogeneizada una mezcla de fluidos que se va a ser aplicado a una superficie y permite disponer mayores cantidades de mezclas de fluidos en condiciones homogéneas, en comparación con algunos equipos manuales empleados tradicionalmente.

DESCRIPCION: Equipo portátil para mezclar y mantener homogeneizada una mezcla de fluidos para su posterior aplicación a una superficie, conformado por una bomba, un tanque cisterna que aloja en su interior dicha mezcla de fluidos

y un serpentín mezclador con una serie de toberas direccionadas.

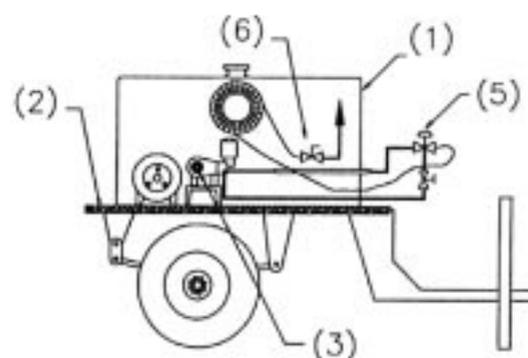


FIG. 1

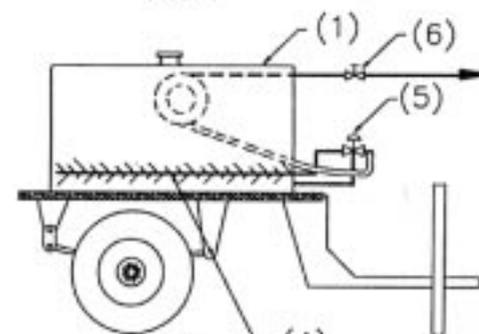


FIG. 2

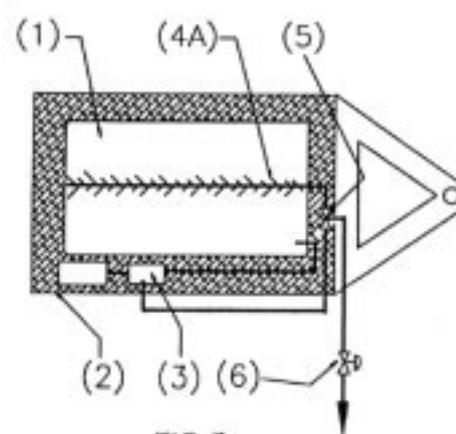


FIG. 3

**N° 96-097**

TITULO: Banco de prueba para equipos de alta presión  
 AUTOR : José Luis Alvarez  
 FILIAL RESPONSABLE: Intevep, S. A.  
 AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Permite probar y/o calibrar, fuera de línea, cualquier equipo (tales como válvulas de seguridad, alivio, cierre rápido, reguladoras, etc.) que opere con gas a alta presión. Simula las condiciones reales de operación del equipo, lo cual brinda mayor confiabilidad en la prueba y/o calibración. Minimiza las paradas de planta por mantenimiento correctivo y sirve como herramienta de adiestramiento para el personal.

DESCRIPCION: Banco que permite realizar la prueba y/o calibración de equipos de alta presión que operen con gas, mediante la presurización controlada del equipo, según las condiciones técnicas del fabricante.

**N° 96-098**

Titulo: Herramienta para extraer e instalar porta-cojinetes  
 Autor(es): Rogel R. Rendón M y Tomas Guarepero  
 Filial Responsable: Corpoven, S.A.  
 AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Reduce las condiciones inseguras y riesgos asociados con la extracción e instalación del porta-cojinetes en compresores centrífugos y disminuye el mantenimiento preventivo de los compresores, ocasionado por remoción e instalación de los porta-cojinetes. Se emplea en compresores en general y, específicamente, en compresores tipo barril.

DESCRIPCION: Herramienta para extraer el porta-cojinetes en compresores centrífugos, conformada por un plato en forma de medialuna, que acoplada al cojinete, permite el desmontaje y/o montaje del mismo, en forma segura durante la operación del mantenimiento.

**N° 96-099**

Titulo: Prensa para ensamblar anillos y bandas de pistones  
 Autor: Rogel R. Rendón M.  
 Filial responsable: Corpoven, S. A.  
 AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Implementar un procedimiento eficiente para cambiar los anillos y bandas de los pistones en los compresores reciprocantes, disminuyendo los riesgos de accidentes del personal. Reducir las horas hombre empleadas en el mantenimiento correctivo. Adaptable a varios tipos de pistones.

DESCRIPCION: Prensa para ensamblar anillos y bandas de pistones en compresores reciprocantes, caracterizada por tener una serie de soportes distribuidos en una base, que sirven para inmovilizar el eje del pistón, durante la operación de mantenimiento.

**N° 96-100**

Titulo: Sistema de revestimiento térmico impermeable  
 Autor: Eladio S. Pérez T.  
 Filial RESPONSABLE: Maraven, S. A.  
 AREA DE APLICACION: Protección Integral

BENEFICIOS: Evita incendios producidos por combustión espontánea, ocasionada por impregnación del aislamiento térmico en hidrocarburos, porque proporciona condiciones externas sellantes e impermeables. Elimina el mantenimiento correctivo por reemplazo del aislamiento térmico, impregnado en hidrocarburos, ya que el sistema es impermeable a cualquier sustancia que provenga del exterior. Impide la corrosión, causada por condiciones ambientales externas, en los elementos protegidos con el sistema. Puede ser instalado en líneas y equipos en operación, en plantas de refinación, sin perder sus cualidades: impermeable y aislante térmico; también, en líneas de servicio en contacto, ocasional, con hidrocarburos.

DESCRIPCION: Sistema de revestimiento, el cual permite aislar hermética y térmicamente tuberías y equipos en operación, en plantas de refinación; alta y externamente impermeable a sustancias combustibles, especialmente hidrocarburos, provenientes de fugas en conexiones removibles de equipos y tuberías cercanos y/o vecinos y proporciona unas condiciones capaces de inhibir el fenómeno de combustión espontánea.

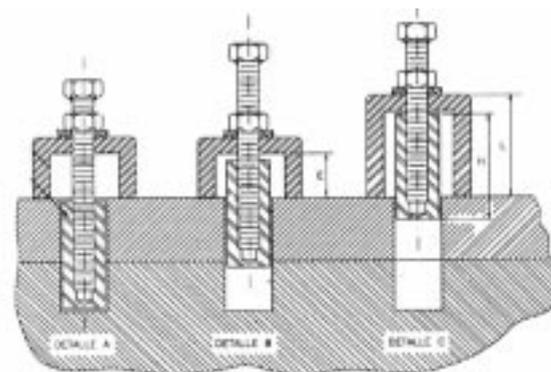
**N° 96-101**

Titulo: Extractor mecánico de guías móviles de las carcazas de las turbinas  
 Autor: Rogel R. Rendón M.  
 Filial Responsable: Corpoven S. A.

AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Garantizar la integridad física de las guías móviles de las carcazas durante la operación de mantenimiento, evitando la deformación y ruptura de las mismas. Se utiliza en cualquier tipo de turbinas. Disminución de las horas-hombre empleadas en la operación de extracción de las guías con la consecuente reducción del tiempo de parada de las turbinas.

DESCRIPCION : Extractor mecánico para sacar las guías móviles de las carcazas de las turbinas, constituido por un perno roscado, una copa concéntrica, una contratuerca y arandela, para permitir extraer las guías en forma rápida y segura durante la operación de mantenimiento.



**N° 96-102**

TITULO: Sistema automático de control de nivel de agua

AUTOR: José E. Ariza.

FILIAL RESPONSABLE: Corpoven, S. A.

AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Evita pérdidas de altos volúmenes de agua y aumenta el límite de la vida útil de las bombas electrosumergibles, generadores eléctricos, motobombas y tuberías. Reduce la supervisión continua de los equipos por parte de los operadores y consume menor cantidad de combustibles aceites y lubricantes. Reduce las paradas de las operaciones del taladro, por fallas en el suministro de agua.

DESCRIPCION: Sistema automático que se emplea para controlar, en forma permanente, el nivel del agua que se suministra, a través de tuberías, a los taladros de perforación, mediante dispositivos eléctricos, que imparten señales para accionar el encendido o apagado de equipos electromecánicos: bombas electrosumergibles y bombas de superficie.

**N° 96-103**

Titulo: Sistema para extraer rotores de generadores eléctricos

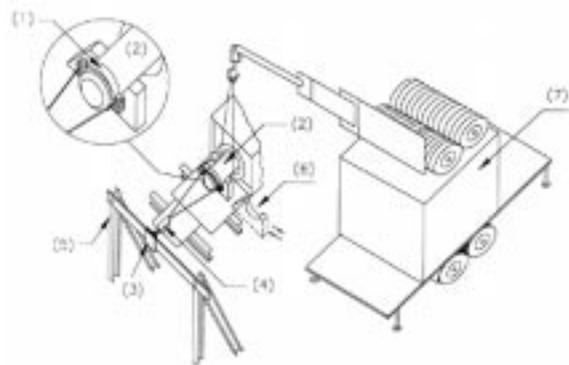
Autor: Rogel R. Rendón M.

Filial responsable: Corpoven , S. A.

AREA DE APLICACION: Mantenimiento

BENEFICIOS: Sistema que permite crear un procedimiento para extraer in situ el rotor de los generadores eléctricos. El mantenimiento, o lavado, del rotor se realiza fuera del generador, lo que evita la acumulación de partículas sólidas en la parte interior del estator. El sistema permite realizar la operación de mantenimiento con personal propio, y elimina la dependencia con las empresas de servicios, con la consecuente reducción de los costos asociados.

DESCRIPCION: Sistema para extraer el rotor de los generadores eléctricos, que permite hacer en forma segura el mantenimiento, tanto al rotor como al estator.



## PATENTES



corpoven



ISLA



mara



IAGROVEN



PEQUIVEN

Se presenta una breve descripción de las patentes desarrolladas en las filiales operadoras de PDVSA durante el segundo semestre de 1996.

Para cualquier información adicional sobre estas mejoras, comunicarse con el Departamento de Captación y Protección de Tecnología, de Intevep, S.A. por los teléfonos 58-02-9086815, 9087878, o vía fax 58-02-9087972.

### Patent Number: 5,576,256

HYDROPROCESSING SCHEME FOR PRODUCTION OF PREMIUM ISOMERIZED LIGHT GASOLINE

Inventors: Reinaldo Monque, Wolfgang García, Roberto Galiasso y José A. Pérez.

Date of Patent: Nov. 19, 1996

Assignee: Intevep, S. A.

### ABSTRACT

A hydroconversion catalyst composition includes a catalytically active matrix having a surface area of between about 50 m<sup>2</sup>/g to about 290 m<sup>2</sup>/g, a silicious molecular sieve support medium distributed through the matrix and having a surface area of between about 250 m<sup>2</sup>/g to about 1200 m<sup>2</sup>/g and a catalytically active phase supported on the support medium and including a first metal selected from group IIIA of the periodic table of elements and a second metal selected from group VIB of the periodic table of elements. The matrix preferably further includes aluminum, gallium, cobalt, molybdenum, and phosphorus

### Patent Number: 5,572,030

METHOD FOR DETERMINING PARAMETER OF HYDROCARBON

Inventors: Aaron Ranson, Fernando Arroyo, Adriano Parisi y Hernán Prieto

Date of Patent: Nov. 5, 1996

Assignee: Intevep, S. A.

### ABSTRACT

A method for evaluating a hydrocarbon so as to determine a desired parameter of the hydrocarbon includes the steps of providing a hydrocarbon to be evaluated, obtaining a near-infrared signal from the hydrocarbon, codifying the near-infrared signal so as to reduce the signal to a number of

points, providing a neural network trained for correlating the number of points to the desired parameter and processing the number of points with the neural network so as to determine the desired parameter.

### Patent Number: 5,558,766

HYDROCRACKING OF FEEDSTOCKS AND CATALYST THEREFOR

Inventors: Ricardo Prada, Robert T. Galiasso, Yilda Romero, Edito Reyes y Edilberto Rodríguez

Date of Patent: Sep. 24, 1996

Assignee: Intevep, S. A.

### ABSTRACT

A tri-elemental catalyst on a support that includes a pentasil crystalline zeolite and is suitable for hydrocracking and hydrogenation of aromatics-containing petroleum hydrocarbon feedstocks such as hydrotreated cracked feedstock, virgin feedstock, vacuum distillate, middle distillate, mixtures thereof, and the like is disclosed. The catalyst is suitable for hydrodesulfurization as well as hydrodenitrogenation, thus the feedstock can contain sulfur and nitrogen in addition to the aromatic components. Hydrocracking and aromatics hydrogenation of the petroleum hydrocarbon feedstocks is accomplished under a relatively wide range of process conditions in plural process zones using the tri-elemental catalyst that contains a catalytically active metal phase constituted by a group VI-B element, a Group VIII first transition series element and a Group VIII second transition series element. In an upstream zone the catalytically active metal phase is supported on a titania-alumina support containing about 5% to about 30% by weight titania in the support. In a downstream zone the catalytically active metal phase is supported on a titania-alumina-pentasil crystalline zeolite support. The preferred pentasil crystalline zeolite is ZSM-5.

### Patent Number: 5,556,574

EMULSION OF VISCOUS HYDROCARBON IN AQUEOUS BUFFER SOLUTION AND METHOD FOR PREPARING SAME

Inventors: Hercilio Rivas, Socrates Acevedo y Xiomara Gutiérrez

Date of Patent: Sep. 17, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A method for forming a stable emulsion of a viscous hydrocarbon in an aqueous buffer solution includes the steps of: providing a viscous hydrocarbon containing an inactive natural surfactant and having a salt content by weight of less than or equal to about 15 ppm and having a water content by weight of less than or equal to about 0.1%; forming a solution of a buffer additive in an aqueous solution to provide a basic aqueous buffer solution, the buffer additive being operative to extract and activate the inactive natural surfactant from the viscous hydrocarbon; and mixing the viscous hydrocarbon with the aqueous buffer solution at a rate sufficient to provide an emulsion of the viscous hydrocarbon in the aqueous buffer solution, whereby the buffer additive extracts the inactive natural surfactant from the viscous hydrocarbon into the aqueous buffer solution and activates the inactive natural surfactant so as to stabilize the emulsion. According to the invention, the buffer additive is a water soluble amine. The inactive natural surfactant contained in the viscous hydrocarbon includes carboxylic acids, phenols, esters, and mixtures thereof. Bimodal emulsions, having two distinct droplet size distributions, are also formed according to the method of the present invention and have improved viscosity characteristics.

#### **Patent Number: 5,526,839**

STABLE EMULSION OF VISCOUS CRUDE HYDROCARBON IN AQUEOUS BUFFER SOLUTION AND METHOD FOR FORMING AND TRANSPORTING SAME

Inventors: Aaron Padrón  
Date of Patent: Jun. 18, 1996  
Assignee: Maraven, S. A.

#### **ABSTRACT**

The method for forming a stable emulsion of a viscous crude hydrocarbon in an aqueous buffer solution, includes the steps of: providing a viscous crude hydrocarbon containing an inactive natural surfactant and having a salt content by weight of less than or equal to about 1.0% and having a total acid number of greater than or equal to about 1, preferably greater than or equal to about 2.5; forming a solution of a buffer additive in an aqueous solution to provide a basic aqueous buffer solution, the buffer additive being operative to extract and activate the inactive natural surfactant from the viscous crude hydrocarbon; and mixing the viscous crude hydrocarbon with the aqueous buffer solution at a rate sufficient to provide an emulsion of the viscous crude hydrocarbon in the aqueous buffer solution, whereby the buffer additive extracts the inactive natural surfactant from the viscous crude hydrocarbon and activates the inactive natural surfactant so as to stabilize the emulsion. The inactive natural surfactants are preferably carboxylic acids. The buffer additive is preferably selected from the group consisting of (a) sodium hydroxide in combination with sodium bicarbonate

and (b) sodium silicate. A method for transporting the emulsion is also disclosed.

#### **Patent Number: 5,523,272**

CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ALKYL TERT ALKYL ETHER FROM HYDROCARBON FEEDSTOCKS WITH HIGH LEVELS OF SULFUR

Inventors: Magdalena de Agudelo, Trino Romero y Emilia Mujica

Date of Patent: Jun. 4, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A catalyst for production of alkyl tert alkyl ether from sulfur contaminated feedstock includes anion exchange resin; a palladium first metal phase supported on the resin; and a sulfur inhibiting second metal phase supported on the resin for inhibiting sulfur deactivation of the first metal phase, wherein the first metal phase is present at an atomic ratio to the second metal phase of between about 1:20 to about 1:01. A process for producing alkyl tert alkyl ethers includes the steps of providing a liquid olefinic hydrocarbon feedstock containing sulfur and having a total sulfur content of up to about 300 ppm; providing a catalyst as described above; mixing the feedstock with alcohol and hydrogen to obtain a reaction feedstock; and contacting the reaction feedstock with the catalyst under etherification conditions so as to produce alkyl tert alkyl ether.

#### **Patent Number: 5,523,271**

CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS SELECTIVE HYDROGENATION OF DIOLEFINS AND NITRILES AND METHOD OF MAKING SAME

Inventors: Magdalena de Agudelo, Julia Guerra, Trino Romero y Mariela Medina.  
Date of Patent: Jun. 4, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A catalyst useful for the simultaneous and selective hydrogenation of diolefins and nitriles present in a hydrocarbon feedstock. The support material is preferably selected from the group consisting of an inorganic oxide-zeolite composite, carbon and zeolite. A catalytically active phase is deposited on the support material. The catalytically active metal phase is selected from the group consisting of partially reduced Group IB metals and completely reduced Group VIII metals. The catalytically active metal phase is present in an amount of > 0.03 wt %.

#### **Patent Number: 5,513,584**

PROCESS FOR THE IN-SITU PRODUCTION OF A SORBENT-OXIDE AEROSOL USED FOR REMOVING EFFLUENTS FROM A GASEOUS COMBUSTION STREAM

Inventors: Domingo Rodríguez y José Carrazza  
Date of Patent: May. 7, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A process for the in-situ production of an effluent sorbent-oxide aerosol during the combustion of a hydrocarbon containing fuel whereby the effluents are removed from the resultant gaseous hydrocarbon stream comprises admixing an aqueous solution of the sorbent with the fuel, atomizing and combusting the mixture under controlled conditions so as to generate the effluent sorbent-oxide aerosol.

#### **Patent Number: 5,505,876**

##### **EMULSION OF VISCOUS HYDROCARBON IN WATER WHICH INHIBITS AGING**

Inventors: Hercilio Rivas, María L. Ventresca y Gerardo Sánchez  
Date of Patent: Apr. 9, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A low viscosity, non-aging hydrocarbon in water emulsion formed from a viscous hydrocarbon comprises from about 70 to 80%/wt. oil, from about 20 to 30%/wt. water, from about 0.1 to 5.0%wt. of an emulsifying agent, and an average oil droplet size of greater than or equal to 15 microns wherein the emulsion is characterized by a viscosity of less or equal to 1500 centipoise at 80°F, and substantial non-aging over time wherein the change in viscosity of the emulsion is less than 100 centipoise per month.

#### **Patent Number: 5,503,772**

##### **BIMODAL EMULSION AND ITS METHOD OF PREPARATION**

Inventors: Hercilio Rivas, Gustavo Núñez y Gerardo Sánchez  
Date of Patent: Apr. 2, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A stable, low viscosity bimodal oil in water emulsion having an emulsifier, a continuous water phase and a discontinuous oil phase having an oil:water ratio of from about 70:30 to about 85:15 by weight, the discontinuous oil phase being characterized by two distinct oil droplet sizes DL and Ds wherein DL is about 10 to 40 microns and Ds is less than or equal to 5 microns, the ratio of DL / Ds is greater than or equal to 4 and about 45 to 85% by weight of the oil is in oil droplet size DL.

#### **Patent Number: 5,499,587**

##### **SULFUR-SORBENT PROMOTER FOR USE IN A PROCESS FOR THE IN-SITU PRODUCTION OF A SORBENT-OXIDE AEROSOL USED FOR REMOVING**

##### **EFFLUENTS FORM A GASEOUS COMBUSTION STREAM**

Inventors: Domingo Rodríguez, Roy Payne, Cebers Gómez, José Carrazza y John Kramlich  
Date of Patent: Mar. 19, 1996  
Assignee: Intevep, S. A.

#### **ABSTRACT**

A process for the in-situ production of an effluent sorbent-oxide aerosol with promoter during the combustion of a hydrocarbon containing fuel whereby the effluents are removed from the resultant gaseous hydrocarbon stream comprises admixing an aqueous solution of the sorbent and promoter with the fuel, atomizing and combusting the mixture under controlled conditions so as to generate the effluent sorbent-oxide aerosol.