

# COMPATIBILIDADES E INTERACCIONES

## Sección B3

### Difusión de gases en salmueras de formiato

|             |                                                   |   |
|-------------|---------------------------------------------------|---|
| B3.1        | Introducción .....                                | 2 |
| B3.2        | Modelo de difusión .....                          | 2 |
| B3.3        | Difusión de $CH_4$ en salmueras de formiato ..... | 2 |
| B3.3.1      | Coeficientes de difusión previstos .....          | 3 |
| B3.3.2      | Ejemplos de utilización .....                     | 3 |
| B3.4        | Difusión de $CO_2$ en salmueras de formiato ..... | 4 |
| B3.4.1      | Coeficientes de difusión .....                    | 4 |
| B3.4.2      | Ejemplos de utilización .....                     | 5 |
| B3.4.3      | Efecto del tampón de pH .....                     | 5 |
| Referencias | .....                                             | 7 |

El Manual técnico de formiatos se actualiza de manera continua.

Para verificar si existe una versión más reciente de esta sección, visite el sitio

[www.salmuerasdeformiato.com/manual](http://www.salmuerasdeformiato.com/manual)



Specialty Fluids

**AVISO Y DESCARGO DE RESPONSABILIDAD.** Los datos y las conclusiones que figuran en este documento se basan en trabajos que se consideran confiables; sin embargo, CABOT no puede garantizar y no garantiza que otros obtengan resultados y/o conclusiones similares. Esta información se proporciona para su conveniencia y para fines meramente informativos. No se otorga garantía alguna, ya sea expresa o tácita, en lo relativo a esta información, o cualquier producto al que se refiera. CABOT NO SE HACE RESPONSABLE DE GARANTÍA ALGUNA, EXPRESA O TÁCITA, YA SEA DE COMERCIALIZACIÓN O IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO PARTICULAR EN CUANTO A (i) LA INFORMACIÓN, (ii) CUALQUIER PRODUCTO O (iii) VIOLACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL. Por el presente documento, CABOT no se hace responsable ni acepta responsabilidad alguna, en ningún caso, en caso de daños de cualquier tipo en relación con el uso o la fiabilidad de esta información o de cualquier producto con el que se encuentre relacionada.

© 2007 Cabot Corporation, M. A. – EE. UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

### B3.1 Introducción

La difusión de los fluidos del reservorio en la perforación es conocida por ser un grave problema de control en pozos con fluidos de perforación de base oleosa. En los fluidos de base acuosa, la difusión de gases de reservorio se sabe que es mucho menor.

Un estudio realizado por Technip Offshore Engineering investiga cómo se difunden los gases de reservorio a través de las salmueras de formiato. El estudio consta de los siguientes proyectos:

- 1) El desarrollo de un modelo analítico simple para el coeficiente de difusión del gas en fluidos acuosos y con hidrocarburos.
- 2) La utilización de este modelo para predecir los coeficientes de difusión, los flujos de difusión y el influjo acumulado de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) desde la capa de gas en un fluido empaquetador de formiato y el flujo de difusión y el influjo acumulado de metano ( $\text{CH}_4$ ) a través de una formación invadida con filtrados dentro de una perforación con una salmuera de formiato de  $\approx 2.0$  g.e. de densidad.

Ya que el trabajo ha sido ampliamente informado en tres boletines [1][2][3] y un artículo [4] (todos disponibles en Cabot Specialty Fluids), la información detallada acerca del trabajo de modelado no se explica aquí. Sin embargo, se informan algunos ejemplos de coeficientes de difusión previstos, flujos de difusión y de acumulación de gases. El modelado no incluye la reacción del  $\text{CO}_2$  difundido con el  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### B3.2 Modelo de difusión

Se ha desarrollado un modelo analítico simple y eficaz para la obtención del coeficiente de difusión y es válido para la difusión de gases de reservorio en salmueras de formiato. Este modelo se basa en un modelo anterior desarrollado por Shukla [4], basado en la teoría cinética de los gases y se extendió a una variedad de casos de sistemas de gas y líquido compuestos por fluidos acuosos e hidrocarburos. El nuevo trabajo incluye una mejora en el modelo del coeficiente de difusión, lo que significa que se puede aplicar tanto a sistemas de gases como de líquidos compuestos por clases más generales de fluidos, incluidos los fluidos acuosos y con hidrocarburos sometidos a condiciones de alta presión y alta temperatura.

Siguiendo el trabajo de Shukla, el coeficiente de difusión de un soluto  $i$  en un solvente  $j$  puede expresarse analíticamente de la siguiente manera:

$$D_{ij} = F(\psi M_{w_j})^{0.5} T / (\eta_m V_i^\xi) \quad (1)$$

donde  $D_{ij}$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] es el coeficiente de difusión del soluto  $i$  en un solvente  $j$ ,  $\psi$  es el parámetro de asociación,  $M_{w_j}$  es el peso molecular del solvente  $j$ ,  $T$  es la temperatura [K],  $\eta_m$  es la viscosidad [cP] de la mezcla,  $V_i$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) es el volumen molar del soluto en su punto de ebullición,  $F$  es un factor constante,  $F = 7.4 \times 10^{-8}$ , y  $\xi$  es un parámetro de volumen. En el trabajo anterior  $\psi = 1$ ,  $\xi = 0.6$ , y  $\eta_m$  se encontraban representadas por la viscosidad del solvente puro. En el modelo mejorado,  $\eta_m$  es la viscosidad de la mezcla a la temperatura especificada, la presión y la composición de los componentes de la mezcla, mientras que  $\psi$  y  $\xi$  dependen del tipo de sistema fluido. En este trabajo, los parámetros  $\psi$  y  $\xi$  fueron optimizados mediante la comparación de los resultados de los modelos con los datos experimentales para una variedad de fluidos en condiciones ambientales y altas de temperatura, presión y dilución en composiciones finitas de líquidos y gases. El modelo se encuentra disponible actualmente para ser utilizado en forma de hoja de cálculo de Excel.

El modelo se ha probado en comparación con sistemas para los cuales había datos experimentales disponibles en la literatura. Los resultados obtenidos se comparan favorablemente con los datos experimentales disponibles para varios sistemas binarios y de componentes múltiples, que van desde condiciones ambiente a condiciones de alta presión y alta temperatura (HPHT).

Con los coeficientes de difusión previstos por el modelo anterior, se aplican las ecuaciones de difusión estándar con el fin de predecir los flujos de difusión a través de sistemas lineales (por ejemplo, la difusión de  $\text{CO}_2$  desde la capa de gas y hacia dentro del fluido empaquetador) y la difusión radial del gas a través de la zona de filtrados invadida y de la torta de filtración hacia dentro de la perforación. Con el objetivo de determinar los flujos de difusión, son necesarios los datos de solubilidad de los gases de acuerdo con lo informado en las otras partes de este manual.

### B3.3 Difusión de $\text{CH}_4$ en salmueras de formiato

La difusión y el influjo de masa de gas a través de la formación y hacia dentro del pozo de sondeo es un grave problema conocido para el control del pozo durante la perforación con lodos de base oleosa. Incluso en los pozos desequilibrados, se pueden experimentar grandes cantidades de flujo de gas, especialmente en pozos horizontales y con grandes ángulos.

Se ha demostrado que la difusión de  $CH_4$  en el pozo de sondeo se reduce drásticamente con los formiatos en comparación con fluidos de base acuosa u oleosa.

### B3.3.1 Coeficientes de difusión previstos

El modelo anterior de coeficiente de difusión (1) se ha utilizado para predecir el coeficiente de difusión del metano en una salmuera de formiato de cesio de 2.09 g.e. Los coeficientes de difusión previstos en función de la presión y de la temperatura se muestran en la tabla 1. La viscosidad del fluido constituye un dato importante para este modelo. Es importante tener en cuenta que estos coeficientes de difusión son válidos para la salmuera base solamente. Para un fluido de perforación formulado que contiene viscosificantes, las tasas de difusión son significativamente más bajas.

### B3.3.2 Ejemplos de utilización

#### Flujo de difusión de $CH_4$ a través de una torta de lodo

Mediante la utilización de los coeficientes de difusión y los datos de solubilidad disponibles (informados en otras partes del manual), los flujos de difusión para la difusión del metano en una

salmuera de formiato de 2.09 g.e. se pueden determinar y comparar con datos similares para filtrados de base acuosa y oleosa. La comparación de la solubilidad, de los coeficientes de difusión y del flujo de difusión para estos tres sistemas en una torta de lodo de 0.5 cm de espesor en condiciones de HPHT (149°C/300°F y 69 MPa/10,000 psia) se muestran en la tabla 2. Como puede verse, el coeficiente de difusión para el  $CH_4$  en la salmuera de formiato se prevé que sea una y media veces menor que en un filtrado de base oleosa y cuatro veces menor que en un filtrado de base acuosa. El flujo de difusión del  $CH_4$  a través de la salmuera de formiato se reduce por un factor de 16 si se compara con el del agua y por un factor de 210 en comparación con el del petróleo. La razón de estas grandes diferencias entre los flujos de difusión y los coeficientes de difusión se debe a que los flujos dependen de la solubilidad del  $CH_4$ , la cual es mucho menor en formiatos que en fluidos de base acuosa y oleosa.

#### Influjo de masa de $CH_4$ en el pozo de sondeo

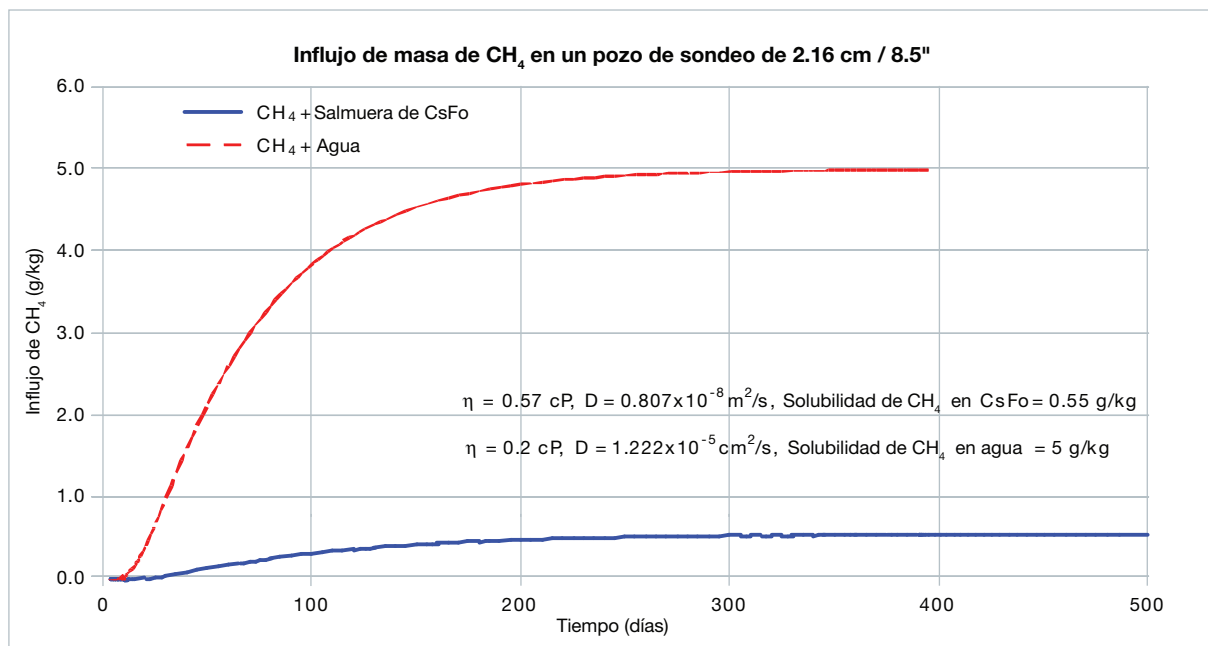
Utilizando los mismos datos, se ha determinado y comparado con el del agua el influjo acumulado de masa de gas  $CH_4$  en un pozo de sondeo de 21.6 cm/8.5 pulgadas de diámetro de un reservorio

**Tabla 1** Coeficientes de difusión previstos para una salmuera de formiato de cesio de 2.09 g.e. en diferentes condiciones de presión y temperatura.

| Fluido            | Temperatura |      | Presión |        | $D_f \times 10^8$<br>[m <sup>2</sup> /s] |
|-------------------|-------------|------|---------|--------|------------------------------------------|
|                   | [°C]        | [°F] | [MPa]   | [psia] |                                          |
| Formiato de cesio | 37.8        | 100  | 13.8    | 2,000  | 0.116                                    |
|                   |             |      | 34.5    | 5,000  | 0.112                                    |
|                   |             |      | 68.9    | 10,000 | 0.108                                    |
|                   |             |      | 110.3   | 16,000 | 0.103                                    |
|                   | 93.3        | 200  | 13.8    | 2,000  | 0.431                                    |
|                   |             |      | 34.5    | 5,000  | 0.398                                    |
|                   |             |      | 68.9    | 10,000 | 0.352                                    |
|                   |             |      | 110.3   | 16,000 | 0.310                                    |
|                   | 148.9       | 300  | 13.8    | 2,000  | 1.267                                    |
|                   |             |      | 34.5    | 5,000  | 1.044                                    |
|                   |             |      | 68.9    | 10,000 | 0.807                                    |
|                   |             |      | 110.3   | 16,000 | 0.634                                    |
|                   | 176.7       | 350  | 13.8    | 2,000  | 1.988                                    |
|                   |             |      | 34.5    | 5,000  | 1.512                                    |
|                   |             |      | 68.9    | 10,000 | 1.081                                    |
|                   |             |      | 110.3   | 16,000 | 0.806                                    |

**Tabla 2** Comparación de solubilidades, coeficientes de difusión y flujos de difusión para el  $CH_4$  en agua, filtrado oleoso y salmuera de formiato de cesio de 2.09 g.e. a 149°C/300°F y 68.9 MPa/10,000 psi.

| Fluido            | Solubilidad [kg/m <sup>3</sup> ] | Coeficiente de difusión [m <sup>2</sup> /s] | Flujo x 106 [kg/m <sup>2</sup> s] |
|-------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|
| Agua              | 4.8                              | 2.93                                        | 3.98                              |
| Aceite            | 164                              | 1.15                                        | 53.3                              |
| Formiato de cesio | 1.09                             | 0.81                                        | 0.25                              |



**Figura 1** Influjo acumulado de masa de  $CH_4$  en un pozo de sondeo de 21.6 cm/8.5 pulgadas de diámetro. Basado en la difusión a través de una zona invadida de 30 cm/11.8 pulgadas en condiciones de HPHT (149°C/300°F y 68.9 MPa/10,000 psi).

típico de HPHT (149°C/300°F y 68.9 MPa/ 10,000 psi), con una zona invadida con un filtrado de lodo de 30 cm/11.8 pulgadas de espesor. El medio poroso se encuentra representado por la porosidad = 20% y la tortuosidad = 2. La figura 1 muestra el influjo acumulado de masa en el pozo de sondeo en función del tiempo para una salmuera de formiato de cesio de 2.09 g.e. en comparación con el del agua. La gran diferencia en el influjo acumulado final de masa es causada por la diferencia de diez veces en la solubilidad de  $CO_2$  en los dos. La tasa mucho más baja de acumulación en la salmuera de formiato es causada por un coeficiente de difusión mucho menor.

### B3.4 Difusión de $CO_2$ en salmueras de formiato

Un requisito fundamental para la utilización efectiva de fluidos de perforación, terminación y reparación con base de formiatos es el mantenimiento del pH en presencia de gases ácidos, tales como el  $CO_2$  y el  $H_2S$ . El alto pH impide la formación de ácido fórmico térmicamente menos estable y permite la reducción de las tasas de corrosión.

El modelo de difusión puede ser utilizado para predecir los coeficientes de difusión del  $CO_2$  en salmueras de formiato. Estos coeficientes de difusión junto con los datos de solubilidad se pueden utilizar para predecir los flujos de difusión y el influjo acumulado de masas. Ejemplos útiles de esto son:

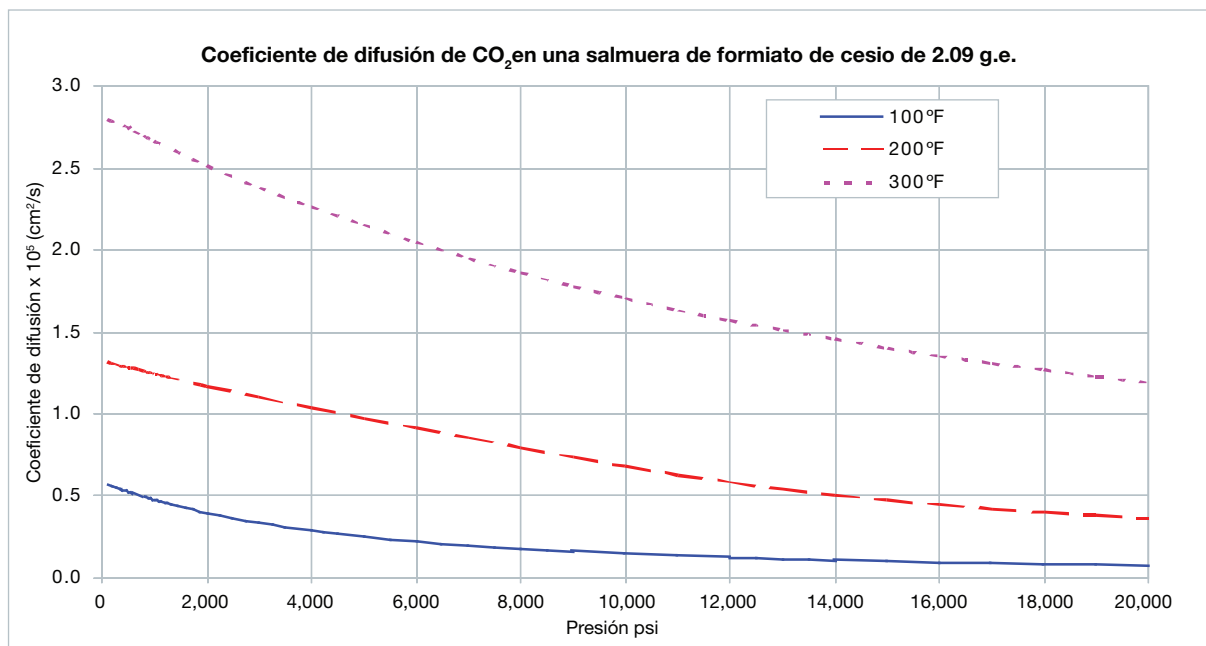
- la difusión de  $CO_2$  en un pozo de sondeo (o en un anillo)
- la difusión del  $CO_2$  a través de la roca del reservorio y de la torta de filtración dentro de un fluido de completación

Sin embargo, lo que el modelo sigue sin poder dominar es la capacidad de manejar la reacción química que se produce entre el  $CO_2$  que se difunde en la salmuera de formiato y el tampón de carbonatos y bicarbonatos que se agrega a la salmuera de formiato.

#### B3.4.1 Coeficientes de Difusión

Utilizando el modelo de coeficientes de difusión (1), se previó el coeficiente de difusión del  $CO_2$  en salmuera de formiato de cesio para una salmuera de 80% en peso, para un amplio rango de presiones y temperaturas. Los resultados se muestran gráficamente en la figura 2. En comparación con la difusión del  $CO_2$  en agua, el coeficiente de difusión en formiato de cesio ha demostrado ser de cuatro a cinco veces menor a presión atmosférica y 38°C/100°F (0.6 X 10<sup>5</sup> versus 2.6 X 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/s).

Es importante tener en cuenta que la viscosidad es un dato importante en este modelo y la tasa de difusión prevista depende en gran medida de la viscosidad. La viscosidad disminuye al aumentar la temperatura y al disminuir la presión.



**Figura 2** Coeficiente de difusión de  $\text{CO}_2$  en una salmuera de formiato de cesio de 2.09 g.e.

### B3.4.2 Ejemplos de utilización

#### Caso 1:

##### Difusión del $\text{CO}_2$ desde la capa de gas hacia un fluido empaquetador

A modo de ejemplo, se utilizó el modelo para predecir la concentración de dióxido de carbono en un fluido empacador de formiato sin tampón en función de la temperatura y de la presión. La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en una salmuera de formiato de cesio en función de la temperatura y la presión se encuentra disponible (informada en otras partes de este manual) y se ha incluido. Para este ejemplo, se asume que la concentración del  $\text{CO}_2$  en la interfaz de la capa de gas,  $C_o$ , es constante (= al valor de la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en una salmuera de formiato de cesio al 80% a la temperatura y la presión reales).

La figura 3 muestra el perfil de concentración de ( $C/C_o$ ) dentro de una salmuera de formiato de cesio en función de la distancia desde la capa de gas. El ejemplo que se muestra es para las condiciones de 38°C/100°F y 68.9 MPa/10,000 psi. Como puede verse, la difusión de  $\text{CO}_2$  en el fluido empaquetador es un proceso lento.

#### Caso 2:

##### Influjo de masa de $\text{CO}_2$ en el pozo de sondeo

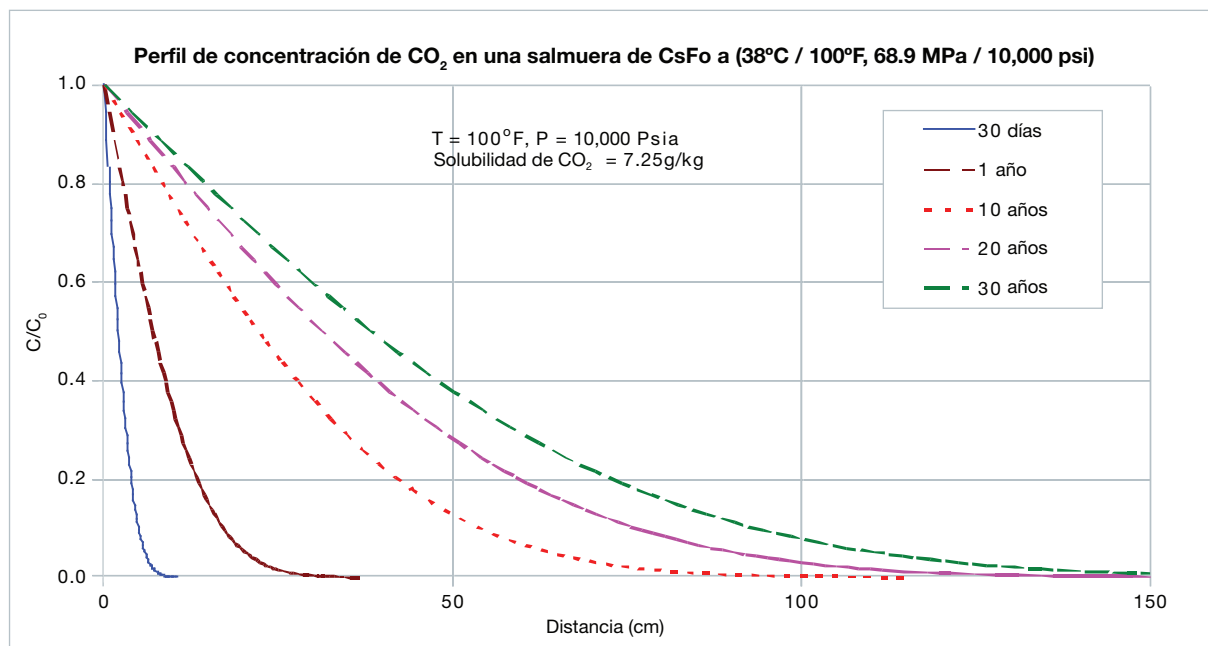
En cuanto al  $\text{CH}_4$ , la presencia de un medio poroso (torta de filtración + zona de filtrado invadida), reduce de forma considerable la difusión del  $\text{CO}_2$  en el pozo de sondeo.

A modo de ejemplo, el influjo previsto de gas en un pozo de sondeo de 21.6 cm/8.5 pulgadas en función del tiempo para diversas longitudes de la zona invadida se muestra en la figura 4, donde las propiedades de la zona invadida se suponen con los siguientes valores:  $\phi = 0.2$ , y  $\tau = 1.41$ .

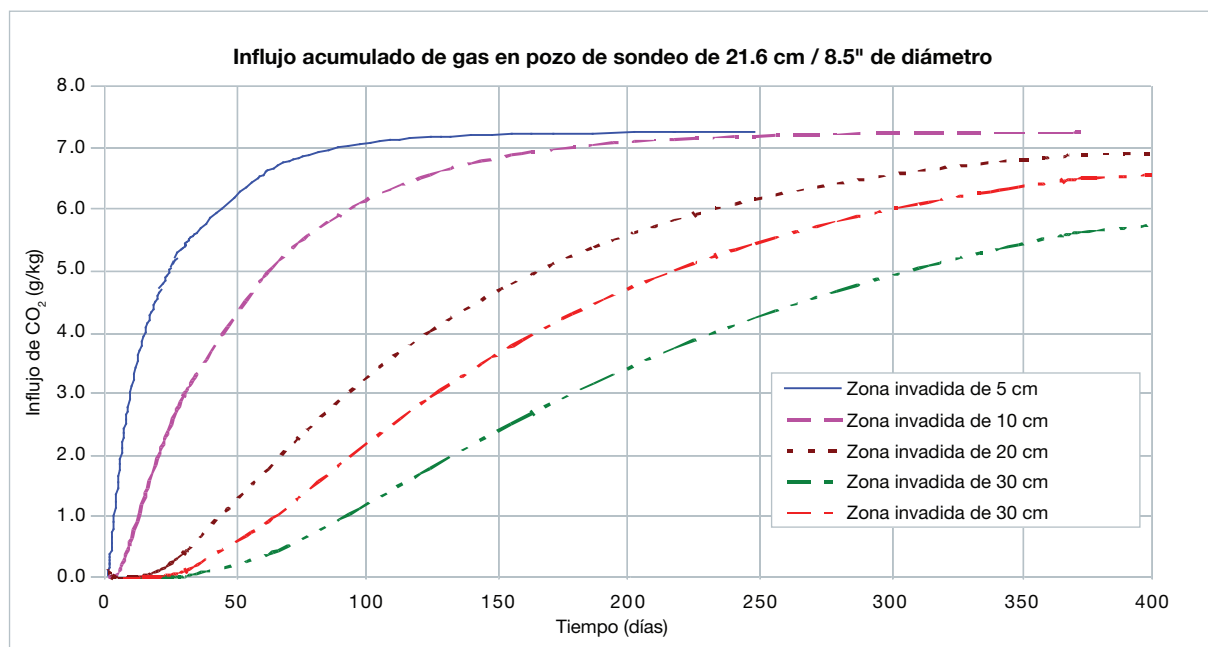
En el caso del metano, el influjo de masa acumulado en el pozo de sondeo es menor en una zona invadida con salmuera de formiato que en una zona invadida por agua.

### B3.4.3 Efecto del tampón de pH

Las salmueras de formiato se utilizan con un tampón de pH de carbonatos y bicarbonatos. La capacidad de 8 ppb del tampón de carbonatos y bicarbonatos es de unos 3.3 g de  $\text{CO}_2$  por kg de salmuera de formiato. Por lo tanto, el agregado de este tampón tiene una gran influencia en las predicciones obtenidas del modelo. Hasta que el tampón se encuentre saturado, el ácido carbónico formado cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua se convierte en bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y el pH se mantiene alto ( $\pm 10.2$ ). El hecho de que el modelo de difusión no tenga en cuenta la absorción del  $\text{CO}_2$  por el tampón a medida que comienza la difusión a través de la salmuera de formiato hace que la velocidad de difusión prevista sea demasiado alta. Por esta razón, no es recomendable utilizar este modelo para la predicción cuantitativa de la difusión de  $\text{CO}_2$  en salmueras de formiato sin considerar el impacto del tampón.



**Figura 3** Perfil de concentración ( $C/C_0$ ) en una salmuera de formiato de cesio sin tampón en función de la distancia. Temperatura = 38°C/100°F y presión = 68.9 MPa/10,000 psi.



**Figura 4** Influjo acumulado de masa de CO<sub>2</sub> en un pozo de sondeo de 21.6 cm/8.5 pulgadas de diámetro. Basado en la difusión a través de una zona invadida de 30 cm/11.8 pulgadas en condiciones de HPHT (149°C/300°F y 68.9 MPa/10,000 psi). Solubilidad de CO<sub>2</sub> = 7.25 h/kg.

## Referencias

- [1] "Modeling of  $CO_2$  Diffusion in an HTHP Reservoir into an Unbuffered Cesium Formate Fluid: Diffusion Coefficient Model Development and Verification – Phase 1", informe de Technip 303718-AVE-RA-0001, mayo de 2003.
- [2] "Modeling of  $CO_2$  Diffusion without Porous Media in an HTHP Reservoir into an Unbuffered Cesium Formate Fluid – Phase 2", informe de Technip 303718-AVE-RA-0002, agosto de 2003.
- [3] "Modeling of  $CO_2$  Diffusion through Porous Media in an HTHP Reservoir into an Unbuffered Cesium Formate Fluid – Phase 3", informe de Technip 303718-AVE-RA-0002, noviembre de 2003.
- [4] Shukla, K.: "Improved Well Control in HPHT Wells using Formate Fluids", artículo no publicado, borrador, versión 1.