

## COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DE LAS INTERACCIONES FLUIDO-FLUIDO EN YACIMIENTOS DE CRUDOS EXTRAPESADOS

Jhaisson A. VÁSQUEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PDVSA, Gerencia de Estudios Integrados de Occidente, Maracaibo. Correo-e.: vasquezjaz@pdvsa.com.

### RESUMEN

Con el objetivo de evaluar los mecanismos de transferencia de masas en medios porosos saturados con fluidos del yacimiento (agua o crudo) a distintas relaciones H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> (0,0025; 0,0063; 0,0100), fue empleada una celda de difusión y equipos autoclaves. Los resultados obtenidos indican que los coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S en agua y crudo, disminuyen conforme incrementa la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Factores como: la fuerza iónica, mecanismos de hidrólisis, desorción, disolución incongruente de arcillas, interacciones moleculares y dispersión mecánica, retrasan el coeficiente de difusión de estos gases. El estudio de las interacciones fluido-fluido permitirá tomar decisiones futuras relacionadas al uso de esta mezcla de gases como método de recuperación secundaria de crudos pesados y extrapesados lo que generará un impacto económico favorable en estas operaciones.

*Palabras claves:* difusión de gases, relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, interacción fluido-fluido, crudos extrapesados

### ABSTRACT

This research aims to evaluate, with a diffusion cell and autoclaves equipment, reactive transport mechanisms. The experiments were performed in saturated porous media with reservoir fluids to different relations H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> (0,0025; 0,0063; 0,0100). According to the results, the diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in water and oil, decreases as the relation H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> increase. On the other hand, factors as: ionic strength, mechanisms of hydrolysis, desorption, incongruity dissolution of clay minerals, molecular interactions and mechanical dispersion, delay the diffusion coefficient of these gases. The study of the fluid-fluid interactions will allow us to take decisions when these gases are applied in the methods of oil recovery by gas injection.

*Keywords:* gases diffusion, H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> ratio, fluid-fluid interaction, extra heavy oils.

### INTRODUCCIÓN

La dinámica de los sistemas naturales implica relaciones de variables químicas y físicas que condicionan el comportamiento de las especies químicas en medios complejos como los yacimientos de petróleo, combinando mecanismos de transporte con la reactividad entre fluido-fluido y fluido-roca. La comprensión de las propiedades de los fluidos de interés

económico (petróleo y gas) es necesaria para establecer el tipo de relación que ocurre entre los mismos y simultáneamente sus reactividades con la fase sólida. En tal sentido, el transporte reactivo comprende el movimiento en masa de especies químicas disueltas en la fase líquida a través del medio poroso, las cuales reaccionan con otros solutos en la misma o en diferentes fases. En el campo de la geoquímica, las formulaciones de transporte reactivo han sido extendidas a condiciones no isotérmicas y a medios porosos no saturados, incorporando en las ecuaciones de transporte de las especies, los principales mecanismos de transferencia de masas (advección, dispersión y difusión) y procesos geoquímicos relevantes que ocurren en el subsuelo (reacciones del tipo ácido/base, oxidación/reducción, hidrólisis, disolución, precipitación de minerales, adsorción e intercambio de cationes) (DO NASCIMENTO 2002). La difusión consiste en el movimiento de solutos como consecuencia de un gradiente de concentración, descrito según la Ley de Fick, la cual señala que el flujo difusivo que atraviesa una superficie ( $J$  en mol/cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) es proporcional al diferencial de concentraciones. Para un sistema discontinuo (membrana que separa dos cámaras) esta ley viene expresada por la siguiente ecuación:

$$J = -D \frac{\Delta C}{\delta}$$

Donde  $J$  representa el flujo difusivo (mol cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>),  $D$  el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>),  $\Delta C$  la diferencia de concentraciones molares y  $\delta$  el espesor de la membrana (KRASUK 2002).

Por otro lado, es importante tener en cuenta la composición hidrogeoquímica, así como también la termodinámica y la cinética, donde conceptos como: la Ley de Acción de Masas, energía libre de Gibbs, Ley de Henry, fuerza iónica, actividad iónica e índices de saturación de minerales, son fundamentales para comprender los mecanismos de interacción fluido-fluido. Esta investigación tiene como objetivo evaluar las interacciones fluido-fluido, así como también, los mecanismos de transferencia de masas en medios porosos saturados con fluidos del yacimiento (agua y crudo) a distintas relaciones H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> (0,0025; 0,0063; 0,0100).

## METODOLOGÍA

El estudio de las interacciones fluido-fluido fue efectuado en condiciones dinámicas y estáticas empleando una celda de difusión de acero inoxidable y equipos autoclaves de 2 L. En ambas experiencias fueron utilizados medios porosos saturados con el fluido de interés (agua o crudo). Inicialmente las muestras de berea (medio poroso), crudo y agua de formación fueron caracterizadas, a fin de comparar las muestras a condiciones iniciales de yacimiento y después de la inyección de fluidos ( $H_2S/CO_2$ ). Para ello, se determinó en las muestras de berea la porosidad (por diferencia en peso), la permeabilidad mediante un permeámetro de perfil PDPK-400 y la composición mineralógica tanto por difracción de rayos X, en un equipo modelo X'PERT PRO marca PANalytical, como por microscopía electrónica de barrido en un equipo modelo JSM-6490OLV marca Jeol. En el caso del crudo, fue seleccionada una muestra proveniente de un pozo piloto del Distrito Cabrutica, Faja Petrolífera del Orinoco, siendo la composición SARA analizada por cromatografía de capa fina con un detector de ionización a la llama; la gravedad ° API, a través del método del hidrómetro; la concentración de azufre, por fluorescencia de rayos X y los biomarcadores por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM). En lo que respecta al agua de formación, debido al bajo corte de agua de la muestra de crudo extrapesado, fueron escogidos los resultados del análisis de cationes y aniones del agua de formación de un pozo vecino, preparándose a partir de estos datos, un agua de formación sintética en el laboratorio. Los cationes se analizaron por la técnica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) bajo la norma ISO 11885 en un equipo modelo Activa M marca Horiba Jobin Yvon y los aniones por Cromatografía de Intercambio Iónico (CII) siguiendo la norma ASTM D4327-11 en un equipo modelo ICS-3000 marca Dionex.

Por su parte, los experimentos bajo condiciones dinámicas (difusión de gases) requirieron de la preparación de mezclas de gases a partir de  $H_2S$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  según la relación  $H_2S/CO_2$  de interés (0,0025; 0,0063 y 0,0100) hasta lograr una presión total de 900 psi. En el caso de la celda de difusión, ésta fue presurizada con 700 psi de  $N_2$ , mientras que los cilindros recolectores con 800 psi. Seguidamente se conectaron todos los componentes del sistema de difusión (Fig. 1). La temperatura de trabajo se definió a 120 °C (393 K) y fue medida mediante controladores de temperatura, cuyas termocuplas se colocaron una en la bombona de mezcla y la otra en la celda de difusión. Alcanzado los 120 °C, se abrieron las válvulas de los cilindros recolectores, con el objetivo de equilibrar las presiones entre la celda de difusión y los mismos cilindros. Posteriormente se aplica un diferencial de presión de 200 psi en el sistema, el cual se obtiene garantizando una presión para la bombona de mezcla de 1000 psi y para la celda de difusión y cilindros recolectores de 800 psi, a fin de simular el proceso de inyección de gases en los yacimientos de petróleo. Finalmente, la válvula de paso se abre para dar inicio al proceso de transporte reactivo, descrito en un principio por la Ley de Darcy. Cabe considerar que este diferencial de presión es controlado a través de una válvula micrométrica, con el propósito de regular el flujo de gases (Fig. 1).

Una vez que las presiones llegan rápidamente al equilibrio, el mecanismo que gobierna la transferencia de masas es la difusión, basada en la Ley de Fick. Si bien es cierto que el diferencial de presión ejercido genera un flujo de gas, no implica necesariamente un movimiento total de masa, sino que por el contrario el sistema alcanza el equilibrio en términos de presiones. Durante la difusión, los gases ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) son transportados de una zona de mayor concentración (bombona de mezcla) a una de menor

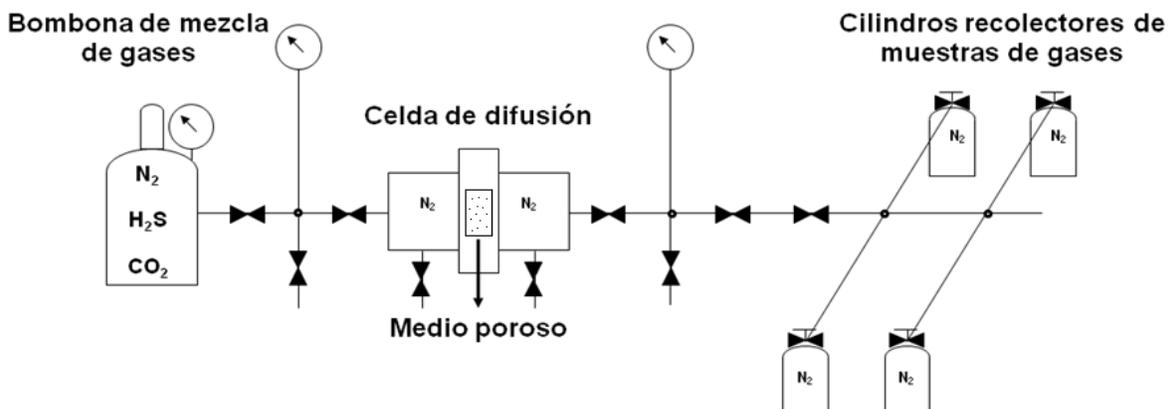


Fig. 1. Celda de difusión.

concentración (cilindros recolectores de muestras de gases), como lo expresa la figura 1. Con la toma de muestras de gases (a partir del cierre de cada cilindro recolector) el volumen del sistema disminuye, pero la concentración de los gases incrementa con el tiempo. Los cilindros recolectores fueron cerrados cada 3 días con un tiempo de ensayo de 15 días, tanto para aquellos con agua de formación como para crudo. Estas muestras se analizaron por la técnica de cromatografía de gases, empleándose para el CO<sub>2</sub> un equipo modelo A.T 6890N marca Agilent Technologies y para el H<sub>2</sub>S un equipo Sievers modelo 355SCD Sulfur Chemiluminescence Detector. Para el cálculo de los coeficientes de difusión (*Di*) del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub>, fue aplicado el modelo matemático propuesto por SERCOMBE *et al.* (2007) caracterizado por la siguiente ecuación:

$$y = \frac{m.L}{S.Ci}$$

Siendo “*y*” la variable propuesta por SERCOMBE *et al.* (2007), *m* la masa del gas que difunde, *L* el espesor de la muestra de berea, *S* el área superficial del medio poroso y *Ci* la concentración inicial del gas presente en la bombona de mezcla. En este caso las muestras de berea presentaron un espesor de 0,0100 m y una superficie de 0,0314 m<sup>2</sup>. Al correlacionar “*y*” vs. tiempo se obtiene el coeficiente de difusión del gas dado por la pendiente de la recta en unidades de m<sup>2</sup>/s.

Con referencia a los ensayos en condiciones estáticas, éstos consistieron en el empleo de equipos autoclaves de 2 L, donde se agregan tanto el fluido de interés (agua de formación o crudo) como la mezcla H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> según la relación (0,0025; 0,0063 y 0,0100) y completados con N<sub>2</sub> hasta 1000 psi de presión total. Posteriormente el reactor es colocado en una manta de calentamiento a 120 °C. Para los ensayos estáticos con agua de

formación se recolectaron muestras de agua y gases a los 15, 75 y 195 min, mientras que en los ensayos con crudo, las muestras de gases se tomaron en intervalos de una 1 hora con un tiempo de duración del ensayo de 4 h. Finalizada la experiencia fue determinada la gravedad °API, la densidad y la concentración de azufre en el crudo presente en el reactor.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización inicial del sistema (crudo-agua de formación-roca)

#### Crudo

El crudo fue caracterizado en función de la composición SARA, gravedad °API, densidad, acidez, azufre total, viscosidad dinámica, isótopos estables ( $\delta C^{13}/\delta C^{12}$  y  $\delta S^{34}/\delta S^{32}$ ) y biomarcadores (tabla 1).

Tabla 1. Parámetros composicionales del crudo.

Parámetro	Unidad de medida	Valor
Saturados	% p/p	9
Aromáticos	% p/p	50
Resinas	% p/p	30
Asfaltenos	% p/p	11
Gravedad °API	° API	8,9
Densidad	g/ml	1,0037
Acidez	mg KOH/g crduo	3,51
Viscosidad dinámica	Pa.s	72,42
Isótopos estables	‰ $\delta C^{13}/\delta C^{12}$	-27,7
	‰ $\delta S^{34}/\delta S^{32}$	6,1
Azufre total	%	3,99

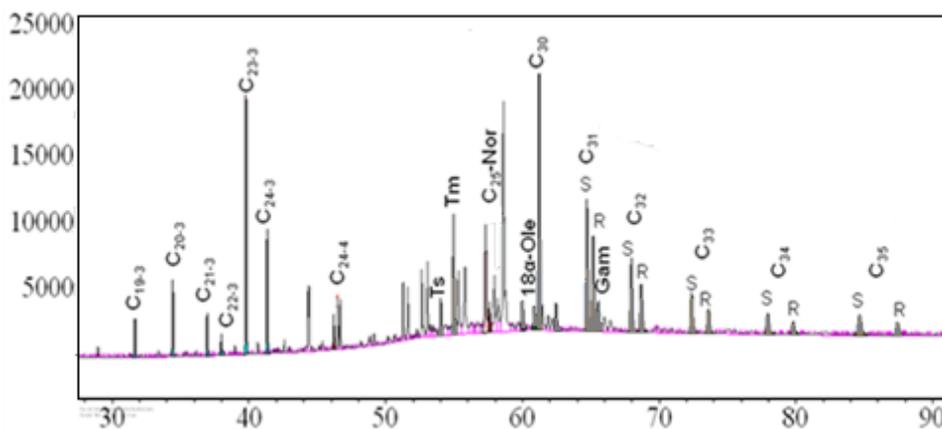


Fig. 2. Fragmentograma m/z 191. Distribución de los hopanos.

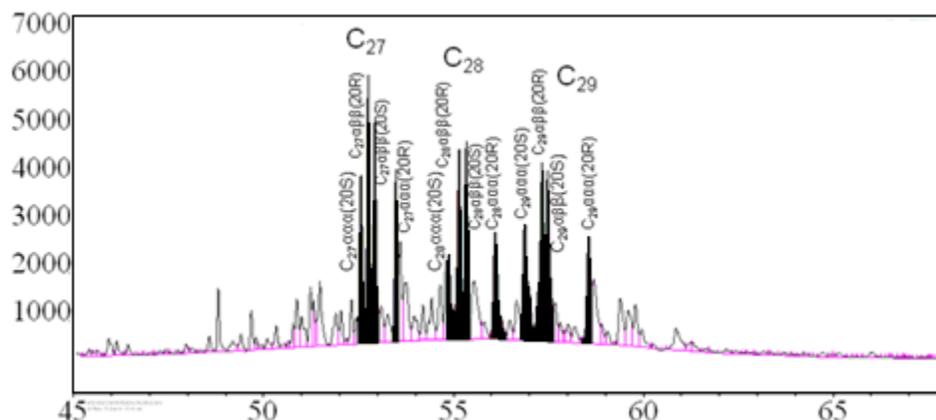


Fig. 3. Fragmentograma m/z 217. Distribución de los esteranos.

Este último fue realizado en la fracción saturada del crudo (fragmentogramas m/z 191, 217 y 218) (Figs. 2 y 3), permitiendo establecer características generales entre las que destacan: un crudo de origen marino con bajo aporte de materia orgánica terrestre, dado por la presencia de los terpanos tricíclico ( $C_{23-3}$  y  $C_{23-4}$ ) y tetracíclico  $C_{24-4}$ ; así como también, por el  $18\alpha(H)$ -Oleanano, cuyo índice es del 8 % (Fig. 2).

Igualmente la distribución de los esteranos confirma una materia orgánica marina, relacionado al mayor contenido del esteroide  $C_{27}$  a diferencia de los esteroides  $C_{28}$  y  $C_{29}$  (Fig. 3). En la figura 2, la distribución de los homopanos ( $C_{35}/C_{31}-C_{34}$ ) parece indicar un ambiente de sedimentación reductor; no obstante, debe compararse con otras muestras de crudo e inclusive con la relación Pristano ( $C_{19}$ )/Fitano ( $C_{20}$ ) de los fragmentogramas m/z 99 y 113. De igual modo, el índice de gammacerano (alrededor del 11 %) señala condiciones de estratificación de las aguas. De acuerdo a la relación de los isómeros S y R de los homopanos y los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  de los esteranos, puede establecerse una roca fuente madura, con una edad perteneciente al Cretácico Tardío, según el  $18\alpha(H)$ -Oleanano derivado de las plantas angiospermas. Adicionalmente, el  $C_{29}$  25-Nor-17 $\alpha$  (H)-Hopano, evidencia procesos de biodegradación, como resultado de la remoción por actividad bacteriana del grupo metilo en posición C-10 de los hopanos (Fig. 2) (PETERS *et al.* 2005).

#### Agua de formación

Debido al bajo corte de agua (entre 1 y 2 %) del pozo muestreado proveniente del Distrito Cabrutica, fueron seleccionados los resultados del análisis de cationes y aniones del agua de formación de un pozo vecino. Producto de la susceptibilidad de precipitación de las especies disueltas en el agua de formación, fue necesario preparar un agua sintética de composición similar, tomando en cuenta los iones de mayor interés. En la tabla 2 se muestran las composiciones del agua de

formación del pozo vecino y del agua de formación sintética, donde se aprecia la ausencia de  $Ca^{2+}$  en el agua de formación preparada en el laboratorio, como consecuencia de la precipitación de sales de carbonatos. Esto fue corroborado teóricamente a partir del cálculo de los índices de saturación, tomando en cuenta las actividades de los iones. En este sentido, el índice de saturación (IS) para la calcita correspondió a 1,76 y el de la dolomita a 4,63. En ambos casos el IS es mayor que 0,05, indicando teóricamente la precipitación de dichas especies (ANDERSON 1996).

Tabla 2. Composiciones del agua de formación del pozo escogido y del agua de formación sintética.

Ión	Agua de formación del pozo vecino mg/L	Agua de formación sintética mg/L
$Si^{4+}$	22	<1
$Al^{3+}$	<1	<1
$Fe^{2+}$	<1	<1
$Ca^{2+}$	9,31	<1
$Mg^{2+}$	10,7	7,9
$Na^+$	1510	1997
$K^+$	67	59,1
$Cl^-$	1079	1096
$HCO_3^-$	2324	2084
$CO_3^{2-}$	458	57,1
$S_{total}$	<1	<1

#### Núcleo de berea

Los parámetros del yacimiento determinados inicialmente en el núcleo de berea correspondieron a la permeabilidad y la porosidad. En lo que respecta a la permeabilidad, ésta se estimó mediante un permeámetro

de perfil, donde 21 muestras de berea de la misma composición fueron analizadas por triplicado. Los resultados obtenidos indican desviaciones estándar menores de 10 mD con respecto a la media de los valores. Las permeabilidades calculadas por la técnica fueron absoluta (Ka) y de Klinkenberg (Ki), siendo la permeabilidad absoluta, el flujo homogéneo de un fluido constante a través del espacio poroso y la permeabilidad de Klinkenberg, el flujo de fluido gaseoso cuyo valor de permeabilidad es función de la presión media del poro (MANRIQUE & GEORGI 1996). El valor promedio de la permeabilidad del núcleo de berea fue de 66,6 (± 5,1) mD.

En cuanto a la porosidad, ésta se calculó (solo en los ensayos con agua destilada y agua de formación) por la diferencia en peso de la muestra de berea en seco y la muestra de berea saturada con agua, a partir de la siguiente ecuación:

$$\emptyset = \frac{m_{sw} - m_{seco}}{m_{seco}} \times 100$$

Donde  $m_{sw}$  es la masa en gramos de la berea saturada con agua y  $m_{seco}$  es la masa en gramos de la berea sin agua. Desde el punto de vista composicional, el núcleo de berea también fue caracterizado, empleando técnicas ampliamente conocidas como: difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La tabla 3 incluye los resultados derivados de la difracción de rayos X, siendo el cuarzo el mineral mayoritario, seguido de la dolomita y la fracción arcillosa (compuesta por illita, caolinita y clorita) y finalmente el feldespato potásico.

Tabla 3. Difracción de rayos X inicial determinado en el núcleo de berea.

Mineral	Porcentaje (%)	Fracción Arcillosa	Porcentaje (%)
Cuarzo	89		
Feldespato - K	3	Caolinita	23
Dolomita	4	Clorita	19
Arcillas	4	Illita	58

Tabla 4. Coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>S en agua de formación. Ensayo dinámico.

Gas	Coefficiente de difusión Di (m <sup>2</sup> /s)
CO <sub>2</sub>	1x10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> S	2x10 <sup>-11</sup>

### Ensayos en condiciones dinámicas

#### Con crudo

ROMERO (2010) estudió la difusión del CO<sub>2</sub> en medios porosos no saturados, indicando la predominancia de la difusión tipo Knudsen sobre la ordinaria, cuyo valor del coeficiente de difusión correspondió a 3,00x10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s (Fig 4).

Además, estableció la ausencia de precipitación de minerales por interacción del CO<sub>2</sub> con el medio poroso. Por otra parte, CAPOTE (2010) definió el coeficiente de difusión del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> en medios porosos saturados con agua desionizada, afirmando que el incremento de la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, disminuye el coeficiente de difusión de estos gases. En esta investigación fueron determinados los coeficientes de difusión del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> en medios porosos saturados con crudo extrapesado y comparados con los resultados obtenidos por Capote (2010). Al cotejar

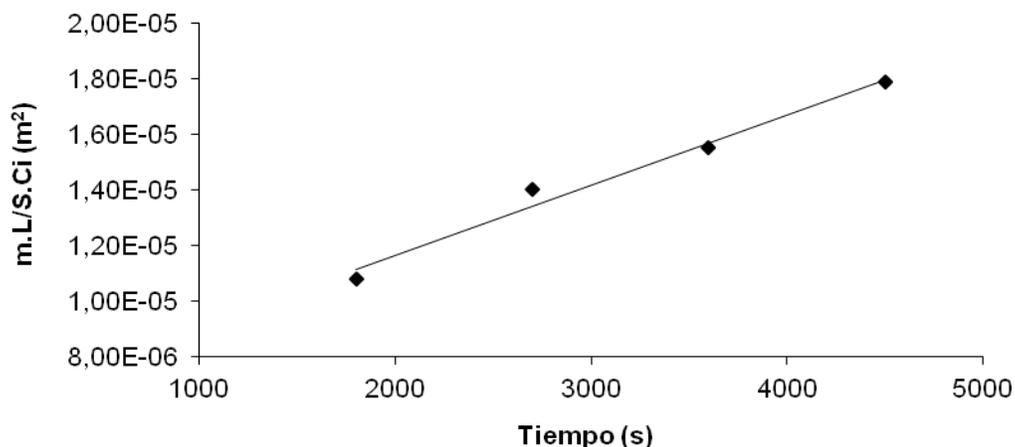


Fig. 4. Coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> en medio poroso no saturado (modificado de ROMERO 2010).

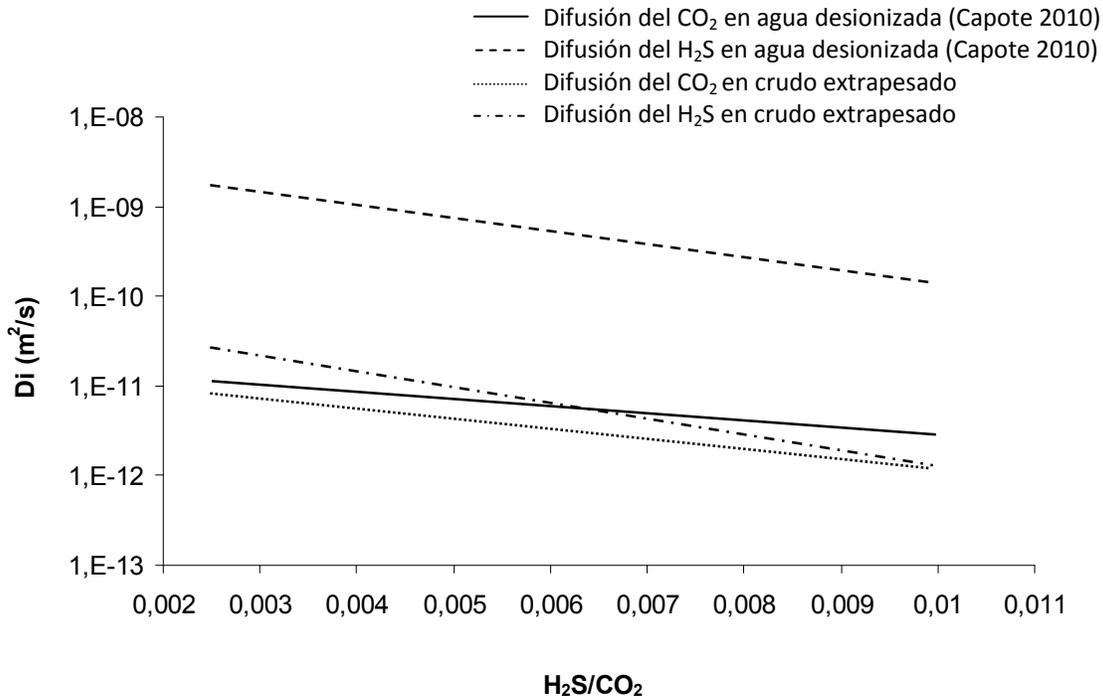


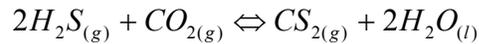
Fig.5. Variación del coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S en medios porosos saturados con agua desionizada y crudo extrapesado.

los coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S en agua y crudo con la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, se aprecia una disminución de la velocidad de difusión de ambos gases (Fig. 5). Este comportamiento es debido al aumento paulatino de moléculas en un sistema con volumen constante, generando mayor cantidad de choques intermoleculares, retrasando así la difusión de los gases (KRASUK 2002). Asimismo, parámetros como la solubilidad de los gases en el fluido, también inciden en el coeficiente de difusión, ya que una vez solubilizados (sistema en equilibrio) comienza el proceso difusivo. Para el caso del H<sub>2</sub>S, la difusión es más rápida respecto a la del CO<sub>2</sub> ( $D_i$  H<sub>2</sub>S del orden de 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s en agua de formación y en crudo extrapesado;  $D_i$  CO<sub>2</sub> en el orden de 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s en agua de formación y crudo extrapesado), gracias a su mayor solubilidad tanto en el agua como en el crudo, mientras que el CO<sub>2</sub> requiere mayor tiempo para disolverse y por ende para difundirse. Otros parámetros influyentes en la difusión, son el tamaño y el peso molecular, puesto que el H<sub>2</sub>S es una molécula de menor tamaño y peso que el CO<sub>2</sub>, su difusión es más efectiva.

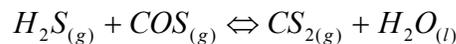
Un hecho particular en los ensayos con crudo, es la generación de gases secundarios como sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono (COS y CS<sub>2</sub>) presentes en las muestras de gases recolectadas, esto producto de las interacciones del H<sub>2</sub>S y del CO<sub>2</sub> con el crudo. Las reacciones se describen a continuación:



$$K_{120^\circ C} = 4,47 \times 10^{-5}$$



$$K_{120^\circ C} = 9,10 \times 10^{-7}$$



$$K_{120^\circ C} = 4,08 \times 10^{-11}$$

Estas constantes de equilibrio fueron calculadas empleando la siguiente ecuación termodinámica:

$$\log K = \frac{-\Delta Hr_{298}}{2,30259RT} + \frac{\Delta Sr_{298}}{2,30259R}$$

Siendo  $\Delta Hr_{298}$  y  $\Delta Sr_{298}$  la entalpía y entropía de la reacción,  $R$  la constante de los gases (0,00831451 KJ/mol-K) y  $T$  la temperatura del sistema (K). Dichas reacciones son espontáneas a 50 y a 120 °C, coincidiendo con lo reportado por TU *et al.* (2010), cuya espontaneidad se calculó utilizando la ecuación de la energía libre de Gibbs de la reacción:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + R.T.Ln(K)$$

#### Con agua de formación

El ensayo en condiciones dinámicas con agua de formación solo fue realizado para la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 0,0025. La tabla 4 muestra los coeficientes de difusión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S, en la cual se observan mayores

valores para el H<sub>2</sub>S ( $2 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s) respecto al CO<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s), dado por su mayor solubilidad en medio acuoso; así como también, por su menor tamaño y peso molecular. Por su parte, cuando es comparado el coeficiente de difusión del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> determinado por CAPOTE (2010) en agua desionizada, con los valores del coeficiente de difusión en agua de formación de ésta investigación, se observa una difusión más rápida de estos gases en ausencia de cationes y aniones en el medio acuoso; en otras palabras, la presencia de iones disueltos influye en la fuerza iónica, la cual inhibe la disolución de los gases, lo que explica la menor difusión del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> en agua de formación con relación a la difusión en agua desionizada (Fig. 5 y tabla 4).

**Ensayos en condiciones estáticas**

**Con crudo**

Los ensayos en condiciones estáticas con crudo, consistieron en la inyección de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en una muestra de crudo extrapesado, empleando equipos autoclaves de 2L, con la finalidad de evaluar los cambios sobre propiedades como: la gravedad °API, la densidad y concentración de azufre.

*Tabla 5. Ensayos en condiciones estáticas con crudo.*

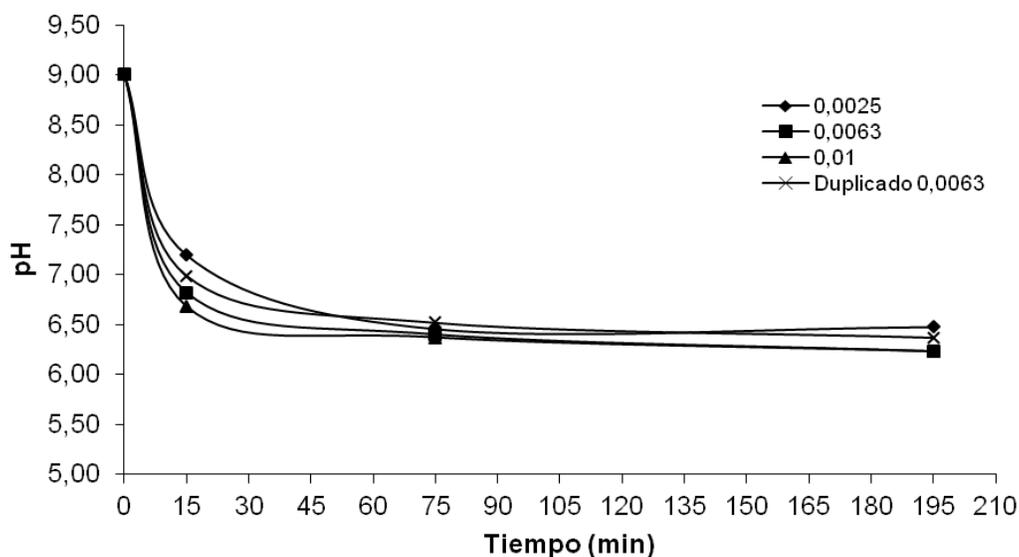
Propiedad	Valor inicial	Muestra EC1.CF	Muestra EC2.CF	Muestra EC3.CF
°API (±0,4)	8,8	8,4	9,0	9,1
Densidad (g/mL)	1,0070	1,0103	1,0061	1,0056
%S (±0,16)	3,99	3,92	3,99	3,90
H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	0	0,0025	0,0063	0,0100

La tabla 5 presenta los resultados de dichos ensayos, apreciándose una ligera disminución de la densidad en las muestras de crudos analizadas, mientras que la gravedad °API y la concentración de azufre parecen no presentar variaciones significativas con respecto al valor inicial. La disminución de la densidad, puede probablemente favorecer la movilidad del crudo con el incremento de la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, aunque es necesario efectuar otros ensayos que permitan definir con certeza si existen cambios en las propiedades del crudo.

*Tabla 6. Variación de las concentraciones de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en muestras de gases para la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 0,0100 en condiciones estáticas con crudo.*

Muestra	Tiempo (horas)	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	[H <sub>2</sub> S] (ppm)
Inicial	0	95720	846,31
E3.G1	1	75370	438,28
E3.G2	2	88770	425,12
E3.G3	3	86890	384,24
E3.G4	4	86450	333,43

La tabla 6 señala la disminución de las concentraciones en un 48 % para el H<sub>2</sub>S y un 21 % para el CO<sub>2</sub> en la primera hora de recolección de muestras de gases después de la inyección de fluidos, lo cual corrobora lo que KLEBER (2011) estableció en su estudio de inyección de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en crudos pesados, donde afirma que existe una mayor solubilidad del H<sub>2</sub>S en el crudo en relación a la del CO<sub>2</sub>. Asimismo, concluye que la recuperación de crudo pesado es mayor con la mezcla de ambos gases (H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>) en comparación con la inyección de CO<sub>2</sub> puro.



*Figura 6. Variación del pH con el tiempo.*

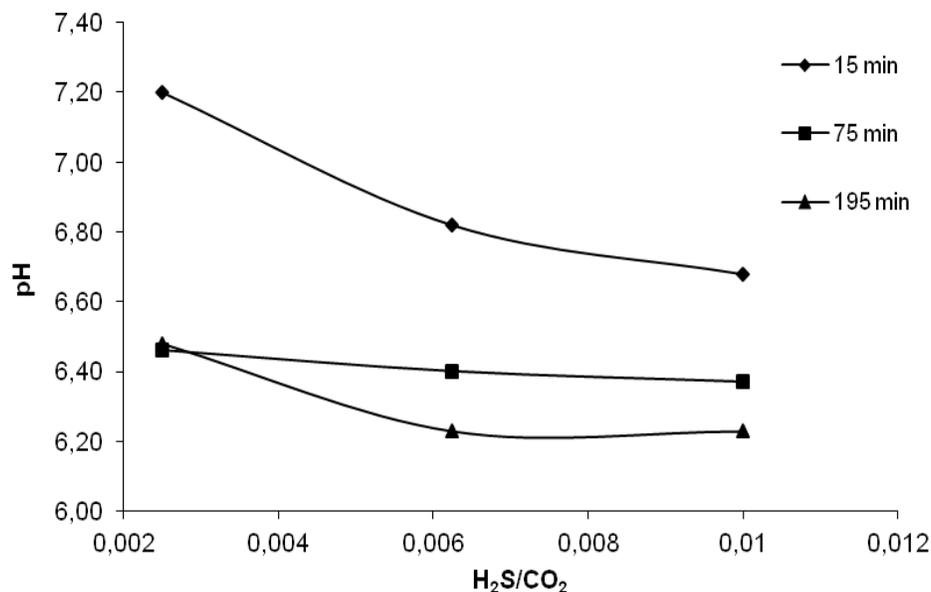


Figura 7. Variación del pH con la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>.

#### Con agua de formación

En los ensayos con agua de formación se estableció la variación del pH con el tiempo. En la figura 6 se observa una disminución del pH con el tiempo para las distintas relaciones H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, debido a la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua. No obstante, al cotejar el pH con la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, se puede apreciar una reducción del pH, producto del aporte de protones derivado de la disociación del H<sub>2</sub>S en el agua (Fig.7). Esto fue comprobado teóricamente al comparar la constante de

disociación del H<sub>2</sub>S a 120 °C con la del CO<sub>2</sub> a la misma temperatura, cuyos valores corresponden a  $1,05 \times 10^{-6}$  y  $4,29 \times 10^{-9}$  respectivamente.

Adicionalmente, se analizaron los cationes y aniones en las distintas muestras de agua (tabla 7), con el propósito de evaluar los cambios producidos en los iones antes y después de los ensayos. De igual forma fue medido el pH y determinada la fuerza iónica, empleando las siguientes ecuaciones propuestas por Debye-Hückel (ANDERSON 1996):

Tabla 7. Concentración de iones en las muestras de agua de formación en condiciones estáticas de acuerdo con las normas ISO 11885 y ASTM D4327-11.

H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	0	0,0025	0,0063	0,0100
Ión	Agua sintética inicial mg/L	Ión mg/L ensayo 0,0025	Ión mg/L ensayo 0,0063	Ión mg/L ensayo 0,0100
Si <sup>4+</sup>	<1	6,9	6,8	4,9
Al <sup>3+</sup>	<1	<1	<1	<1
Fe <sup>2+</sup>	<1	<1	<1	<1
Ca <sup>2+</sup>	<1	6,7	4,3	3,5
Mg <sup>2+</sup>	7,9	9,0	8,5	8,1
Na <sup>+</sup>	1997,0	1814,0	1836,0	1886,0
K <sup>+</sup>	59,1	69,0	72,0	72,0
S <sub>(total)</sub>	<1	22,0	34,0	57,0
Ni <sup>2+</sup>	<1	9,0	6,0	<1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2084,0	3123,0	2435,0	1929,0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	57,1	79,0	339,0	605,0
pH	9,0	7,2	6,8	6,7
Fuerza iónica μ (mol/L)	7,9x10 <sup>-2</sup>	7,4x10 <sup>-2</sup>	7,7x10 <sup>-2</sup>	8,4x10 <sup>-2</sup>

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^n [i\acute{o}n].Z^2$$

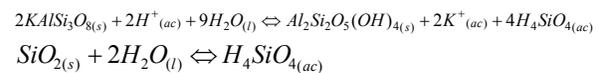
$$\log \gamma = \frac{-A.Z^2.(\mu)^{1/2}}{1 + [B.\alpha_x.(\mu)^{1/2}]}$$
 para  $\mu > 0,01$

$$a = [i\acute{o}n].\gamma$$

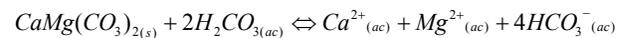
Donde  $\mu$  es la fuerza iónica de la solución en mol/L,  $[i\acute{o}n]$  es la concentración del ión en mol/L,  $Z$  la carga del ión,  $A$  y  $B$  son constantes que dependen de la temperatura,  $\alpha_x$  representa el diámetro efectivo del ion hidratado,  $\gamma$  los coeficientes de actividades y “a” la actividad o concentración verdadera del ión (ANDERSON 1996).

En la tabla 7, la presencia de K<sup>+</sup> está vinculada a los procesos de disolución incongruente de la illita, sin descartar la posible hidrólisis del feldespato-K, mientras que el Si<sup>4+</sup> puede probablemente tener dos fuentes: disolución parcial de cuarzo e hidrólisis de feldespato-K. Ambas son reacciones endotérmicas, cuyas constantes de equilibrio poseen un valor de 1,00x10<sup>-4</sup> y 7,82x10<sup>-5</sup> a 25 °C respectivamente; por lo tanto, la solubilidad de estos minerales, incrementa con el aumento de la temperatura del sistema (DREVER 1988, BROWN *et al.* 1998). Según cálculos termodinámicos, las constantes de equilibrio de la hidrólisis del feldespato-K y la disolución de cuarzo a 120 °C, son

3,75x10<sup>-1</sup> y 2,00x10<sup>-3</sup>, lo que sugiere la ocurrencia de ambos mecanismos, tal y como lo describen las siguientes reacciones químicas:



De igual manera la presencia de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es asociada a la disolución de dolomita, como lo expresa la reacción química a continuación:



A pesar de esta disolución, parámetros como el Kps y las altas temperaturas, promueven la precipitación de carbonatos (ANDERSON 1996). En la figura 8 se observa la correlación de Ca<sup>2+</sup> y la fuerza iónica con respecto a la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, evidenciando la influencia de éste último parámetro sobre la fuerza iónica de la solución, mientras que el Ca<sup>2+</sup> disminuye por precipitación (Fig. 9). Igualmente esto puede ser apreciado en la tabla 7, donde es evidente el aumento de la concentración de azufre total en la medida que incrementa la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>.

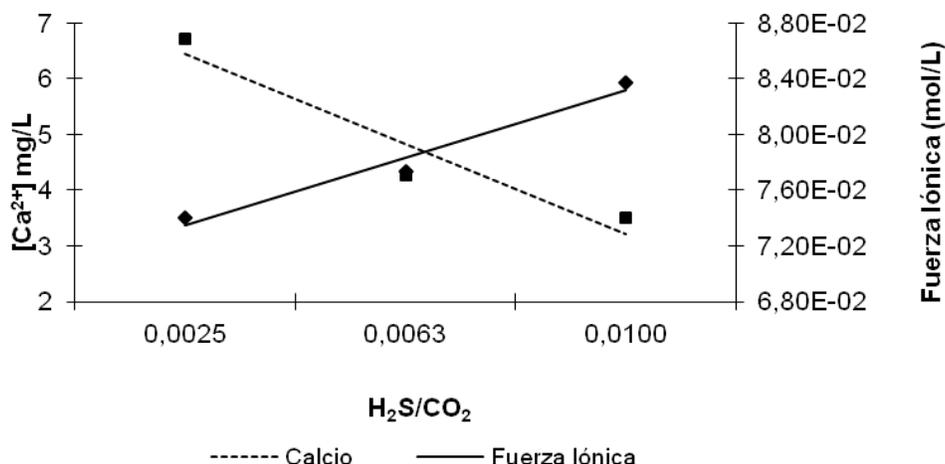


Fig. 8. Correlación de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y la fuerza iónica en función de la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  en los ensayos en condiciones estáticas con agua de formación.

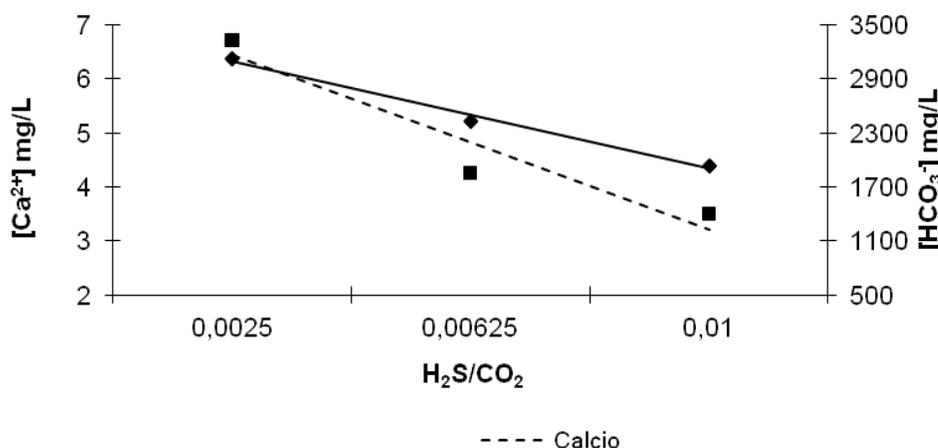


Fig. 9. Comparación de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en las muestras de agua de formación con respecto a la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  en condiciones estáticas.

De igual modo, cuando se compara la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  con la fuerza iónica, ocurre una disminución en la concentración de estos iones (Fig. 10). Esto puede estar asociado a la precipitación de sales de carbonato, ya sea en forma de dolomita o calcita. La tabla 8 expresa los índices de saturación (IS) calculados a partir de las actividades de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  presentes en las muestras de agua de formación, siendo el  $K_{ps}$  teórico para la dolomita  $9,36 \times 10^{-20}$  y el de la calcita  $1,37 \times 10^{-09}$  determinados a  $120^\circ\text{C}$ .

Tabla 8. Índices de saturación (IS) determinados para las distintas relaciones  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ .

H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	Mineral	Producto iónico a 120 °C	IS a 120 °C
0,0025	Dolomita	$1,93 \times 10^{-11}$	8,32
	Calcita	$2,91 \times 10^{-06}$	3,33
0,0063	Dolomita	$6,77 \times 10^{-12}$	7,86
	Calcita	$1,41 \times 10^{-06}$	3,01
0,0100	Dolomita	$3,16 \times 10^{-12}$	7,53
	Calcita	$8,93 \times 10^{-07}$	2,81

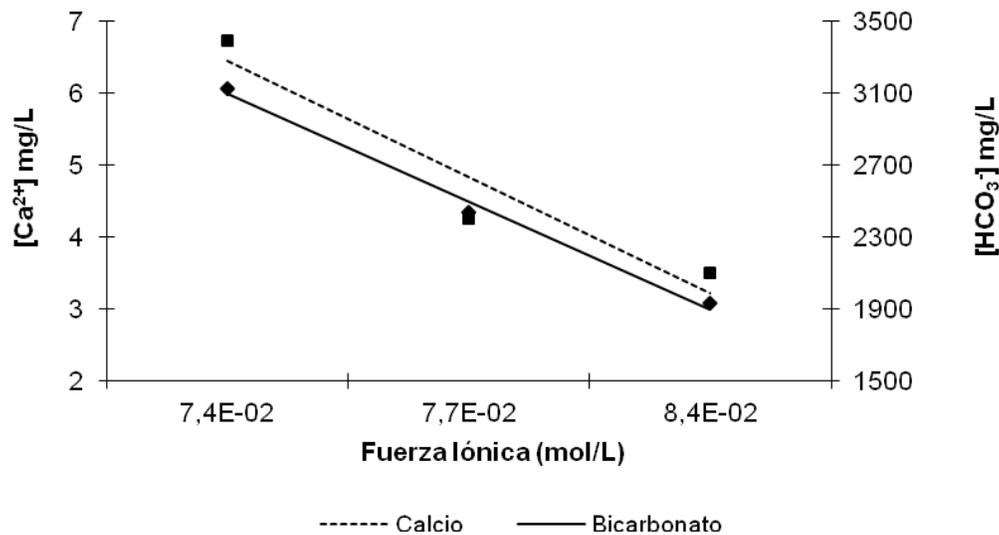


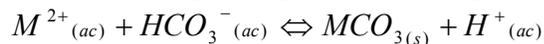
Fig. 10. Disminución de la concentración de  $Ca^{2+}$  y  $HCO_3^-$  con el aumento de la fuerza iónica.

Tabla 9. Parámetros del yacimiento.

Berea	H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	Ø <sub>inicial</sub> <sup>*</sup> (%) (±0,04)	Ø <sub>final</sub> <sup>*</sup> (%) (±0,04)	K <sub>inicial</sub> <sup>**</sup> (mD) (±5)	K <sub>final</sub> <sup>**</sup> (mD) (±5)
05	0,0025	6,73	6,41	62	33
16	0,0063	6,73	6,24	57	37
06	0,0100	7,01	6,20	68	39

\*Porosidad \*\*Permeabilidad

De acuerdo con los índices de saturación, todos los valores superan los 0,05 para las diferentes relaciones H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, lo que indica la precipitación de carbonatos (ANDERSON 1996). STRAZISAR & HEDGES (2006) afirman en su estudio de inyección de CO<sub>2</sub>, la ocurrencia de un proceso de disolución y precipitación de carbonatos durante la solubilización del CO<sub>2</sub> en un acuífero salino; al mismo tiempo, proponen la reacción química general relacionada a la precipitación de estas sales, donde M<sup>2+</sup> puede representar Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup>.



Esta precipitación es a su vez constatada correlacionando la concentración de Mg<sup>2+</sup> con la de Ca<sup>2+</sup> al igual que la concentración de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> con respecto a la concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, tomando en cuenta la relación H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> (Figs. 11 y 12). Por otro lado, en la tabla 9 se observa que los valores de permeabilidad y porosidad de los núcleos disminuyen después de la inyección de los gases H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Esto puede ser explicado probablemente por la formación de arcillas en los medios porosos.

Tabla 10. Composición mineral aproximada antes y después de los ensayos estáticos con agua de formación.

Berea H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	Núcleo de berea inicial	Berea 05 0,0025	Berea 16 0,0063	Berea 06 0,0100
% Cuarzo	89	84	82	82
% Feld-K	3	4	2	2
% Dolomita	4	2	2	2
% Arcillas	4	10	11	14

Tabla 11. Porcentajes aproximados de la distribución de la fracción arcillosa por difracción de rayos X.

Muestra	Relación H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	Caolinita (%)	Illita (%)
Inicial	0	23	58
Berea 16	0,0063	68	32
Berea 06	0,01	66	34

En cuanto a la composición mineralógica aproximada (tabla 10), existe una reducción de dolomita y cuarzo por disolución, mientras que las arcillas incrementan posiblemente por mecanismos de hidrólisis (tabla 10). La figura 13 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido y la tabla 11 representa la distribución de la fracción arcillosa determinada por difracción de rayos X, notándose el incremento de caolinita con la disminución de illita después de los ensayos, como resultado de la disolución incongruente de esta última fase mineral, generando caolinita tal y como lo expresa la ecuación química a continuación:

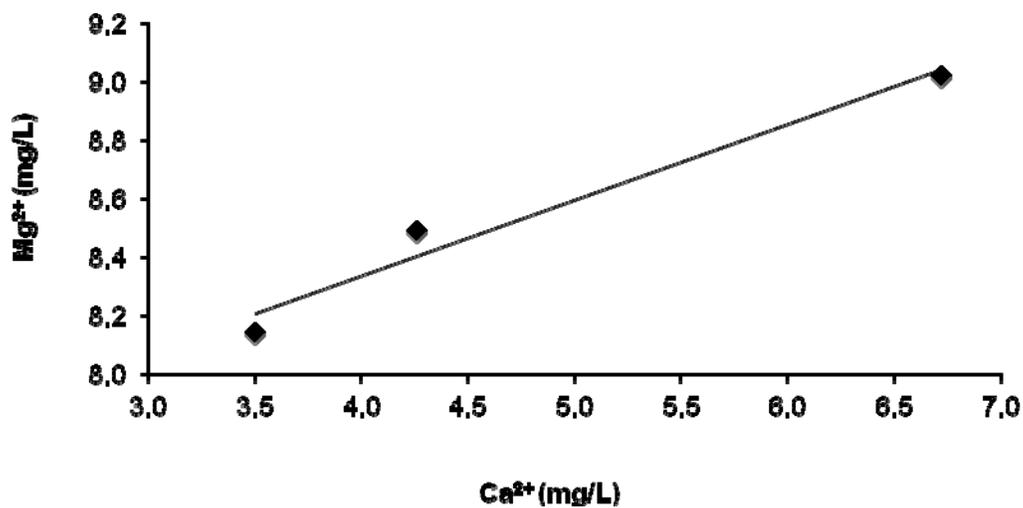


Fig. 11. Correlación de la concentración de  $Mg^{2+}$  con respecto a la concentración de  $Ca^{2+}$ .

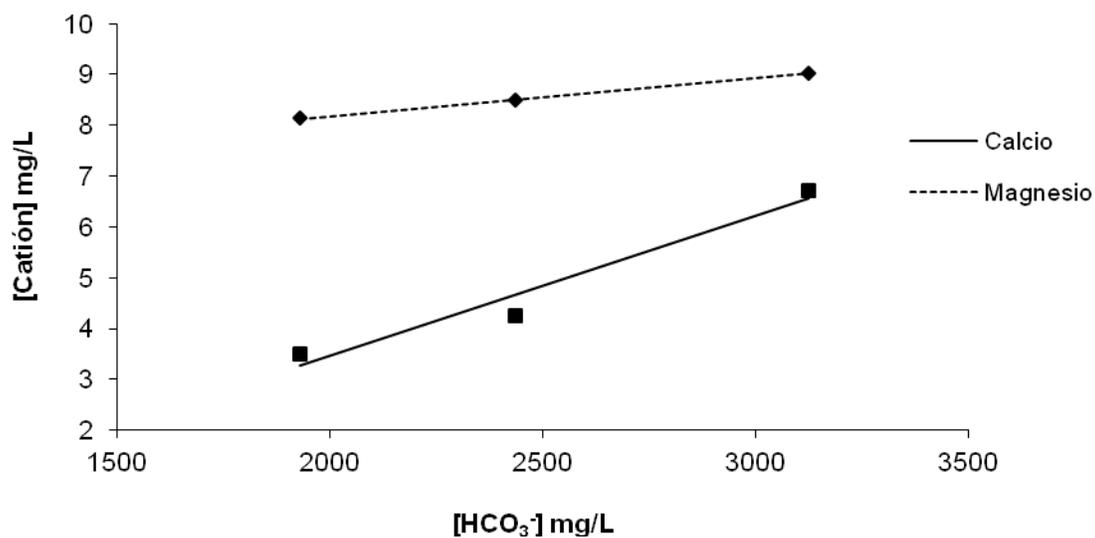


Fig. 12. Correlación de la concentración de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  con respecto a la concentración de  $HCO_3^-$ .

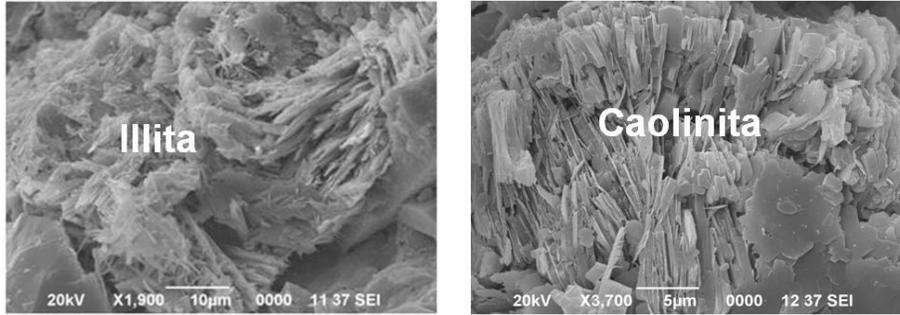


Fig. 13. Imágenes de los minerales de arcillas obtenidas por microscopía electrónica de barrido

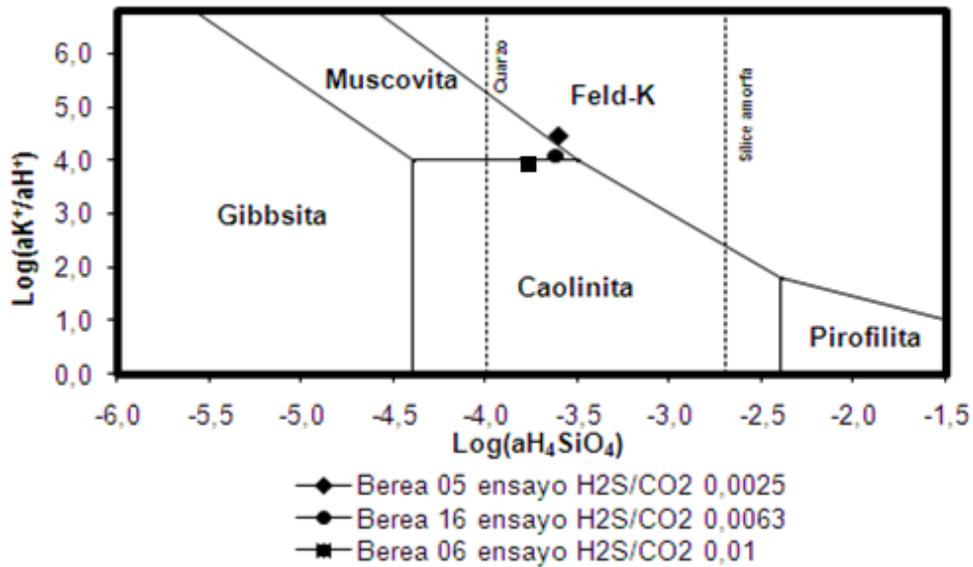
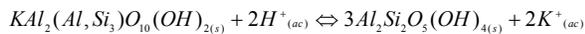


Fig. 14. Estabilidad mineral para sistemas de tipo  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  a 25 °C (modificado de DREVER, 1988).



Illita

Caolinita

Este proceso de formación de caolinita es corroborado mediante el diagrama de DREVER (1988), relacionado a la estabilidad mineral para sistemas de tipo  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . En la figura 14 se observa una tendencia a la formación de caolinita con el aumento de la relación  $H_2S/CO_2$ , posiblemente por hidrólisis o disolución incongruente de illita.

## CONCLUSIONES

La difusión del  $H_2S$  y el  $CO_2$  en medios porosos saturados con agua desionizada es más efectiva que la difusión en agua de formación, dado que la presencia de iones disueltos reducen la solubilidad de estos gases. A su vez, es conveniente señalar la mayor difusión del  $H_2S$  respecto a la del  $CO_2$  en el agua de formación, no solo debido a su menor peso y tamaño molecular, sino también a la solubilidad del  $H_2S$  en el agua, la cual es catalizada por el incremento de la temperatura y al mismo tiempo evidenciada por la constante de disociación ácida (para el  $H_2S$   $1,05 \times 10^{-6}$  y  $4,29 \times 10^{-9}$

para el  $CO_2$  a 120 °C). Por otro lado, los coeficientes de difusión del  $CO_2$  y el  $H_2S$  en el crudo, disminuyen conforme incrementa la relación  $H_2S/CO_2$ , como consecuencia de la solubilidad de los gases en el fluido; así como también, por las interacciones intermoleculares, tamaño molecular, peso molecular y dispersión mecánica en el medio poroso, corroborando lo obtenido por KLEBER (2011). Estos factores aunados a la fuerza iónica, mecanismos de hidrólisis, disolución incongruente de illita, desorción y precipitación, atenúan los coeficientes de difusión del  $H_2S$  y el  $CO_2$ .

En base a lo anteriormente expuesto, es importante evaluar las interacciones fluido-fluido, con el propósito de tomar decisiones en cuanto a la posible inyección de estos gases como método de recuperación de crudos extrapesados, específicamente en yacimientos con bajo corte de agua potenciales para la inyección de gas como mecanismo de recuperación secundaria.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANDERSON G. 1996. *Thermodynamics of Natural Systems*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 382 p.
- BROWN L., E. LEMAY & B. BURSTEN. 1998. *Química La Ciencia Central*. México: Prentice Hall, Séptima edición, 991 p.
- CAPOTE L. 2010. *Estudio de los mecanismos de difusión de gases ácidos H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en el medio poroso saturado con fluidos, a condiciones de yacimiento*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero de Petróleo, 120 p.
- DO NASCIMENTO L. 2002. *Análisis multi-componente no isoterma en medio poroso deformable no saturado*. Universidad Politécnica de Cataluña, Tesis doctoral, 195 p.
- DREVER J. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. New York: Prentice Hall, second edition, 437 p.
- KLEBER P. 2011. *CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Gas Injection in Heavy Oil Field*. *World Heavy Oil Congress*, Edmonton, WHOC11-360.
- KRASUK J. 2002. *Transferencia de Masa por Difusión*. Los Teques: Ediciones MCA. 214 p.
- MANRIQUE J. & D. GEORGI. 1996. Effects of Heterogeneity and Anisotropy on Probe Measured Permeabilities. *Society of Petroleum Engineers*, Louisiana, SPE 27650: 1 – 9.
- PETERS K., C. WALTERS & J.MOLDOWAN . 2005. *The Biomarker Guide. Biomarker and isotopes in the environment and human history*. Cambridge: Cambridge University Press, 471 p.
- ROMERO G. 2010. *Estudio de la transferencia de masa por difusión de los gases ácidos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el medio poroso*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero de Petróleo, 112 p.
- SERCOMBE J., R. VIDAL , G. GALLÉ & F. ADENOT. 2007. Experimental study of gas diffusion in cement paste. *ScienceDirect*, Saint-Paul-Lez-Durance, 37: 579-588.
- STRAZISAR R., C. ZHU & S.HEDGES. 2006. Preliminary modeling of the long-term fate of CO<sub>2</sub> following injection into deep geological formations. *The American Association of Petroleum Geologist*, Pennsylvania, AAPG 13: 1-15.
- TU Y., H.CHANG & J.HE. 2010. Formation of Carbonyl Sulfide During Molecular Sieve Dehydration Process from High Sour Natural Gas in China. *Society of Petroleum Engineers*, Beijing, SPE 131908-MS: 1-4