

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN Y DOCTORADO



# “Optimización de la movilidad y miscibilidad de CO<sub>2</sub> para EOR y almacenamiento de dióxido de carbono en reservorios heterogéneos”

AUTOR: Gonzalo Augusto Gallo Jiménez

DIRECTOR: Dra. Eleonora Erdmann  
CO-DIRECTOR: Dr. Claudio Cavasotto

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA

Jurado

Dra. Aurora Pérez Gramatges    Dra. Isabel Natalia Vega    Dr. Paulo Couto

Ing. Gonzalo A. Gallo Jiménez: OPTIMIZACIÓN DE LA MOVILIDAD Y MISCIBILIDAD DE CO<sub>2</sub> PARA EOR Y ALMACENAMIENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO EN RESERVORIOS HETEROGÉNEOS. Tesis presentada como requisito para acceder al grado de DOCTOR EN INGENIERÍA del Instituto Tecnológico de Buenos Aires.

Copyright © 2022 by Instituto Tecnológico de Buenos Aires

A quien corresponda

“Si tu mente está vacía, siempre está  
preparada para cualquier cosa; está abierta a todo.

En la mente del principiante hay muchas  
posibilidades”

Shunryu Zuzuki



## Agradecimientos

---

Quiero empezar agradeciendo a mis directores de tesis, Eleonora Erdmann y Claudio Cavasotto. Tuve una enorme suerte de tenerlos como equipo en el desarrollo de este proyecto. Eleonora desde el primer día depositó su confianza en mí, me apoyó para seguir adelante con lo que me apasionaba e hizo lo imposible para que se pudiera concretar éste proyecto, incluso en los momentos más difíciles. Claudio me permitió abrir mis horizontes y sumergirme en nuevos espacios, llegando a lugares que parecían imposibles. Estoy inmensamente agradecido por la ayuda, dedicación y paciencia que me brindaron.

También tuve la gran suerte de contar con Raúl Puliti, mi mentor de reservorios y EOR. Él me compartió su conocimiento con inmensa generosidad y me proveyó los instrumentos para profundizarme en la recuperación terciaria. Marcelo Crotti, además de introducirme a Raúl y Claudio, junto a su equipo de Inlab me brindaron invalorable herramientas para poder llevar adelante esta investigación.

Jorge Stripeikis me ayudó incondicionalmente a lo largo de su etapa como director del departamento. Osvaldo Migliavaca me enseñó a usar el laboratorio y me compartió sus conocimientos de PVT. El equipo del laboratorio de petróleo fue inmejorable, compuesto por grandes amigos.

CMG no solo nos facilitaron sus simuladores, sino que su equipo también me brindó cursos y apoyo técnico. Safer sacif proveyó los materiales para los ensayos de siliconas.

Mirando atrás, es claro que este trabajo únicamente fue posible gracias a la ayuda de personas excepcionales. A todos ellos, les agradezco profundamente.

Por último, quiero agradecer a mi papá, quien me compartió su amor por la física y me cultivó la curiosidad por la ciencia y la ingeniería.



## Resumen

---

El CO<sub>2</sub> EOR es una opción de CCUS con una capacidad de mitigación de CO<sub>2</sub> excepcional y que contribuye a la soberanía energética. Esta tecnología tiene tres limitaciones para su implementación: la captura de CO<sub>2</sub> en las condiciones técnicas y económicas necesarias, la baja viscosidad del gas y las elevadas presiones de miscibilidad. Este trabajo tiene un enfoque integral en el cual se busca ofrecer soluciones a cada una de estas limitaciones.

En primera instancia, se evalúa la viabilidad técnica de estos proyectos a nivel nacional. Dada las condiciones nacionales, se propone la utilización de oxidación como método de captura del gas. Este método de captura es estudiado desde un punto de vista técnico tanto como económico, mostrando resultados promisorios en ambos casos.

En segunda instancia, se diseñaron espesantes de CO<sub>2</sub> para mejorar su viscosidad optimizando la eficiencia volumétrica de barrido. Mediante simulaciones a nivel reservorio se lograron optimizar los esquemas de inyección y la viscosidad del solvente. Se encontró que la inyección alternada de CO<sub>2</sub> espesado permite la optimización de los esquemas de inyección a menor costo. Adicionalmente se observó que la viscosidad óptima del CO<sub>2</sub> está acotada por la capacidad de mantener las condiciones de miscibilidad a lo largo del reservorio. Se prosiguió a diseñar y utilizar un método computacional para estudiar la solubilidad de distintos compuestos en CO<sub>2</sub>. Se encontró que las siliconas con estructuras tridimensionales son más CO<sub>2</sub>-fílicas que los compuestos estudiados hasta ahora. Con ensayos de *Rolling Ball*, se observó que las resinas de siliconas tenían mayor capacidad espesante que las siliconas lineales y su efecto más estable en un amplio rango de temperaturas.

Por último, se estudió mediante dinámica molecular el efecto del octatrimetilsiloxi POSS en

la presión de miscibilidad. Se pudo concluir que estas simulaciones son eficientes en el diseño de reductores de MMP y que el octatrimetilsiloxi POSS es un reductor de MMP más eficiente que el  $C_iPO_j$  (el reductor de MMP más eficiente reportado en la bibliografía hasta ahora). Mediante estos estudios, se logró desarrollar y proponer soluciones para las principales limitaciones de implementación del  $CO_2$  EOR.

# Contenido

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>VII</b>
<b>CONTENIDO</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>XVI</b>
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.</b> CCUS (CARBON CAPTURE UTILIZATION AND STORAGE) COMO MÉTODO DE MITIGACIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO .....	1
<b>1.2.</b> CO <sub>2</sub> EOR: MÉTODO DE MEJORA DE LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO INTEGRABLE CON CCUS .....	4
<b>1.3.</b> LIMITACIONES DEL CO <sub>2</sub> EOR .....	7
<b>1.3.1.</b> <i>Miscibilidad</i> .....	7
<b>1.3.2.</b> <i>Viscosidad</i> .....	9
<b>1.4.</b> EXPERIENCIAS Y ESTUDIOS DE CO <sub>2</sub> EOR EN ARGENTINA .....	13
<b>1.5.</b> POTENCIAL DE FUTURAS IMPLEMENTACIONES EN ARGENTINA .....	18
<b>1.6.</b> MÉTODOS CLÁSICOS DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> Y NUEVAS TECNOLOGÍAS .....	18
<b>1.7.</b> ESPESANTES DE CO <sub>2</sub> COMO ADITIVOS PARA LA MEJORA DE LA EFICIENCIA VOLUMÉTRICA DE BARRIDO .....	22
<b>1.8.</b> REDUCTORES DE PRESIÓN DE MISCIBILIDAD COMO ADITIVOS PARA LA MEJORA DE LA EFICIENCIA MICROSCÓPICA DE BARRIDO .....	25
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>27</b>
<b>OBJETIVO DE LA TESIS</b> .....	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>29</b>
<b>POTENCIALIDAD CO<sub>2</sub> EOR EN RESERVORIOS DE BAJA PERMEABILIDAD DE LA CUENCA NEUQUINA</b> .....	<b>29</b>
3.1 MODELO TERMODINÁMICO DE LA MUESTRA DE PETRÓLEO LIVIANO .....	29
3.2 MODELO DE SIMULACIÓN DE UN ESQUEMA <i>FIVE-SPOT</i> BASADO EN UN RESERVORIO DE LA CUENCA NEUQUINA .....	32

---

3.3 RESULTADOS DEL MODELO DE CO <sub>2</sub> FLOODING MISCIBLE.....	34
3.4 RESULTADOS DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SOLVENTE.....	37
3.5 RESULTADOS DEL MODELO WAG.....	38
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>40</b>
<b>VIABILIDAD Y POTENCIALIDAD DE CO<sub>2</sub> EOR EN LA ARGENTINA CON OXICOMBUSTIÓN COMO MECANISMO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>40</b>
4.1 MODELO TERMODINÁMICO Y DE RESERVORIO DE UNA ZONA PILOTO, BASADO EN EL YACIMIENTO PUESTO HERNÁNDEZ.....	40
4.2 MODELO ECONÓMICO DEL PILOTO DE CO <sub>2</sub> EOR CONSIDERANDO OXICOMBUSTIÓN COMO MÉTODO DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	44
4.3 RESULTADOS DEL CO <sub>2</sub> EOR EN LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO.....	45
4.4 RESULTADOS ECONÓMICOS DEL CO <sub>2</sub> EOR .....	47
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>51</b>
<b>OPTIMIZACIÓN DE INYECCIÓN DE CO<sub>2</sub> CON ESPESANTE.....</b>	<b>51</b>
5.1 MODELADO DE INYECCIÓN DE ESPESANTES A NIVEL RESERVORIO Y PROPUESTA DE ESQUEMAS DE INYECCIÓN.....	51
5.2 RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN Y RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO MEDIANTE USO DE ESPESANTE PARA CO <sub>2</sub> EOR CONSIDERANDO DIFERENTES ESQUEMAS DE INYECCIÓN .....	54
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>65</b>
<b>DISEÑO DE ESPESANTES MEDIANTE MODELOS COMPUTACIONALES .....</b>	<b>65</b>
6.1 CALCULO DE SOLUBILIDAD A PARTIR DE ENERGÍA LIBRE DE SOLVATACIÓN.....	65
6.2 MODELO DE SOLVATACIÓN CPCM PARA SIMULACIONES DE QM.....	68
6.3 RESULTADOS DE SOLUBILIDAD DE ESPESANTES MEDIANTE MODELOS COMPUTACIONALES .....	70
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>80</b>
<b>ENSAYO DE ESPESANTES EN APARATO <i>ROLLING BALL</i> .....</b>	<b>80</b>
7.1 DISEÑO EXPERIMENTAL DEL <i>ROLLING BALL</i> PARA LA MEDICIÓN DE VISCOSIDADES EN CONDICIONES DE RESERVORIO .....	80
7.2 RESULTADOS DEL IMPACTO DE LOS ADITIVOS EN LA VISCOSIDAD DEL CO <sub>2</sub> MEDIANTE ENSAYOS DE <i>ROLLING BALL</i> .....	84
<b>CAPÍTULO 8 .....</b>	<b>89</b>
<b>OCTATRIMETILSILOXI POSS COMO REDUCTORES DE PRESIÓN DE MISCIBILIDAD.....</b>	<b>89</b>
8.1 MODELO DE VIT MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LOS CAMPOS DE FUERZA .....	89
8.2 RESULTADOS DE LA MMP DEL PETRÓLEO SIN ADITIVOS.....	96
8.3 RESULTADOS DE LA MMP DEL PETRÓLEO CON ADITIVOS: OCTATRIMETILSILOXI POSS Y C <sub>1</sub> PO <sub>j</sub> .....	99
<b>CAPÍTULO 9 .....</b>	<b>103</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>103</b>
9.1 CO <sub>2</sub> EOR: TÉCNICAMENTE VIABLE A NIVEL NACIONAL Y PROMETEDOR ECONÓMICAMENTE MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE OXICOMBUSTIÓN .....	103
9.2 MEJORA DEL CO <sub>2</sub> EOR MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN DE LA VISCOSIDAD DEL CO <sub>2</sub> ESPESADO ESQUEMAS DE INYECCIÓN .....	105

9.3	DISEÑO DE ESPESANTES DE CO <sub>2</sub> MEDIANTE MÉTODOS COMPUTACIONALES Y DE LABORATORIO	106
9.4	EFICIENCIA DEL OCTATRIMETILSILOXI POSS COMO REDUCTOR DE MMP .....	107
9.5	CONCLUSIONES GENERALES Y PROPUESTAS PARA FUTUROS ESTUDIOS.....	108
<b>LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS .....</b>		<b>110</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>111</b>

## Índice de figuras

### Capítulo 1:

Figura 1.1: Escenarios de emisión de CO <sub>2</sub> en Argentina considerando proyecciones sin políticas previas [gris], proyecciones actuales [azul], proyecciones con proyectos de mitigación [celeste] y con proyectos de mitigación con CCS [verde] .....	2
Figura 1.2: Proyectos integrados de CCS y CCUS (CO <sub>2</sub> EOR) a escala comercial en todo el mundo. El tamaño del círculo es proporcional a la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> y el color indica las diferentes etapas del ciclo de vida del proyecto <sup>6</sup> .....	3
Figura 1.3: Esquema de slim-tube <sup>13</sup> .....	6
Figura 1.4: Permeabilidades relativas de líquido y gas en función de la saturación de líquido <sup>31</sup> .....	10
Figura 1.5: Imagen de fingering viscoso de CO <sub>2</sub> , mostrando saturaciones de CO <sub>2</sub> en un modelo 2D con distribución heterogénea de permeabilidades generado mediante distribución gaussiana con rangos entre 4–188 md .....	11
Figura 1.6: Esquemas de inyección de CO <sub>2</sub> EOR .....	12
Figura 1.7: Curvas de permeabilidad relativa considerando histéresis <sup>39</sup> .....	13
Figura 1.8: Disminución del S <sub>or</sub> en ensayo de corona en función de la presión <sup>40</sup> .....	14
Figura 1.9: Factor de recuperación de petróleo (%POIS) de un ensayo a nivel corona en función de los volúmenes porales inyectados de fluido. La corona fue ensayada con inyección de agua, seguida por 12 ciclos de WAG con tamaño de colchones de 5% del volumen poral y una ratio WAG de 1:1 y luego barrida con agua para finalizar. El ensayo se realizó a 55°C y 73,5 bar (presión de reservorio) <sup>41</sup> .....	15
Figura 1.10: Factor de recuperación de petróleo (%POIS) de ensayos a nivel corona, (◆) representa el adicional posterior al barrido con agua y (■) representan la eficiencia de recuperación en función al petróleo in-situ en el momento del comienzo del WAG <sup>41</sup> .....	15
Figura 1.11: Esquema de inyección WAG del piloto de Chihuido de la Sierra Negra <sup>42</sup> .....	16
Figura 1.12: Caudal de producción de petróleo [verde] y gas en [violeta] en pozo productor central del piloto de Avilé <sup>42</sup> .....	17
Figura 1.13: Caudal de producción de petróleo [verde], líquido [celeste] y gas en [violeta] en el piloto de Avilé <sup>42</sup> .....	17

Figura 1.14: Esquema de planta de oxidación <sup>50</sup> .....	21
Figura 1.15: Costos de separación de CO <sub>2</sub> para plantas de oxidación .....	21
Capítulo 3:	
Figura 3.1: MMP vs pureza del CO <sub>2</sub> .....	31
Figura 3.2: MMP vs temperatura .....	31
Figura 3.3: Modelo de simulación mostrando la distribución de la S <sub>w</sub> al final del <i>water-flooding</i> .....	33
Figura 3.4: Producción de petróleo a distintas presiones de inyección. 160 bar [gris], 180 bar [azul], 200 bar [celeste].....	34
Figura 3.5: Tiempo que tarda hasta el breakthrough de CO <sub>2</sub> y caudales de gas máximos observados a distintas presiones de inyección .....	35
Figura 3.6: Factor de recuperación a 10 años de CO <sub>2</sub> EOR.....	36
Figura 3.7: Recuperación vs CO <sub>2</sub> inyectado a 140 bar [gris], 160 bar [naranja], 180 bar [verde], 200 bar [azul].....	36
Figura 3.8: Factor de recuperación a 10 años inyectando CO <sub>2</sub> con 90 [gris], 95 [celeste] y 100% [azul] de pureza .....	37
Figura 3.9: Producción acumulada de petróleo en función de CO <sub>2</sub> inyectado acumulado en los casos de Tapered WAG [azul], e inyección continua de gas a 160 bar [naranja] y 180 bar [verde] .....	38
Capítulo 4:	
Figura 4.1: Esquema de inyectores con pozos in-fill .....	42
Figura 4.2: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de agua donde K <sub>rw</sub> está representada en negro y K <sub>ro</sub> en gris.....	42
Figura 4.3: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de líquido donde K <sub>rog</sub> está representada en negro y K <sub>rg</sub> en gris .....	43
Figura 4.4: Producción de petróleo con CO <sub>2</sub> EOR .....	45
Figura 4.5: Producción en la zona piloto .....	46
Figura 4.6: Producción en zona aledaña al piloto.....	46
Figura 4.7: OPEX costo de producción por barril con y sin CO <sub>2</sub> EOR en caso de costo de CO <sub>2</sub> de 70 USD/tonelada .....	47
Figura 4.8: VAN con precio de CO <sub>2</sub> de 100 USD/tonelada .....	48
Figura 4.9: VAN con precio de CO <sub>2</sub> de 70 USD/tonelada .....	48
Figura 4.10: Recuperación de petróleo en función de tamaño de colchón de CO <sub>2</sub> .....	49
Capítulo 5:	
Figura 5.1: Distribución de permeabilidades (md) en el modelo de simulación .....	52
Figura 5.2: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de agua donde K <sub>rw</sub> está representada en negro y K <sub>ro</sub> en gris.....	52
Figura 5.3: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de líquido donde K <sub>rog</sub> está representada en negro y K <sub>rg</sub> en gris .....	53

Figura 5.4: Recuperación de petróleo en función de volúmenes porales de hidrocarburo inyectados con CO <sub>2</sub> [gris] y CO <sub>2</sub> espesado [azul].....	55
Figura 5.5: Esquema de inyección de TGAG.....	56
Figura 5.6: Fracción molar de CO <sub>2</sub> en una capa de baja permeabilidad con CO <sub>2</sub> puro [izquierda], CO <sub>2</sub> espesado (0,5cp) [medio] y TGAG (0,5cp) [derecha] a 0,5 volúmenes porales de hidrocarburo inyectado.....	56
Figura 5.7: Retención de CO <sub>2</sub> en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde].....	57
Figura 5.8: Recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde].....	57
Figura 5.9: Producción de gas en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde].....	58
Figura 5.10: Esquema de inyección de TGWAG y WAG.....	59
Figura 5.11: Factor de recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo] y TGWAG (0,5cp) [marrón].....	60
Figura 5.12: Producción de gas en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo] y TGWAG (0,5cp) [marrón].....	61
Figura 5.13: Factor de recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO <sub>2</sub> espesado [azul].....	62
Figura 5.14: Producción de gas en función de factor de recuperación de petróleo con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO <sub>2</sub> espesado [azul].....	62
Figura 5.15: Factor de recuperación de petróleo en función del tiempo con CO <sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO <sub>2</sub> espesado [azul].....	63
 Capítulo 6:	
Figura 6.1: Ciclo termodinámico utilizado para el cálculo de solubilidad.....	66
Figura 6.2: Energía libre de solvatación de siliconas lineales. (●) representa las siliconas con grupos funcionales tal como están representadas en la tabla 4 y (■) representan PDMS lineales de distintos PM.....	73
Figura 6.3: Energía libre de solvatación de resinas y silsesquioxanos. (●) representan compuestos numerados en la tabla 7 y (■) representa PDMS lineales de distintos PM.....	77
 Capítulo 7:	
Figura 7.1: Aparato <i>Rolling Ball</i> .....	81
Figura 7.2: Viscosidad del CO <sub>2</sub> espesado con nanofluidos y resinas a diferentes temperaturas. (●) representa resinas de silicona (aditivo 9 como se numera en la tabla 7.3) y (■) representan PDMS con 5% de NP (aditivo 5 como se numera en la tabla 7.3).....	87

---

Capítulo 8:	
Figura 8.1: Características de la caja de simulación .....	90
Figura 8.2: Composición del petróleo expresado en número de moléculas .....	90
Figura 8.3: Molécula de octatrimetilsiloxi POSS, donde el silicio está representado en verde, el oxígeno en azul y metilo en rojo.....	92
Figura 8.4: Molécula de $C_{12}PO_6$ , donde el oxígeno está representado en azul y carbono en rojo .....	95
Figura 8.5: TIFs en función de la presión en un sistema $CO_2$ -petróleo .....	96
Figura 8.6: Perfil de densidad del sistema $CO_2$ -petróleo a 106 bar. La línea negra representa la distribución $C_{20}$ mientras que la línea gris representa la distribución $C_3-C_6$ que se muestra en el eje derecho .....	97
Figura 8.7: Perfil de densidad del sistema $CO_2$ -petróleo a 130 bar. La línea negra representa la distribución $C_{20}$ mientras que la línea gris representa la distribución $C_3-C_6$ que se muestra en el eje derecho .....	98
Figura 8.8: TIFs en función de la presión. Los cuadrados negros representan el sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS, mientras que los círculos grises representan el sistema sin aditivos.....	99
Figura 8.9: TIFs en función de la presión. Los cuadrados negros representan el sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS, mientras que los triángulos grises representan el sistema con $C_iPO_j$ .....	100
Figura 8.10: Perfil de densidad del sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS a 117 bar. La línea negra representa la distribución $C_{20}$ mientras que la línea gris punteada representa la distribución octatrimetilsiloxi POSS .....	101

---

## Índice de tablas

---

### Capítulo 3:

Tabla 3.1: Propiedades del slim-tube .....30

Tabla 3.2: Propiedades del modelo .....32

### Capítulo 5:

Tabla 5.1: Esquemas de inyección.....53

Tabla 5.2: Factor de recuperación a 0.95 volúmenes porales de hidrocarburo inyectados.....60

### Capítulo 6:

Tabla 6.1: Estructura y peso molecular de moléculas de silicona .....71

Tabla 6.2: Estructura de of poly(MTES-co-TEOS).....74

Tabla 6.3: Solubilidad relativa de Poly (MTES-co-TEOS) comparada con PDMS .....75

Tabla 6.4: Estructura y peso molecular de resinas y silsesquioxanos .....76

Tabla 6.5: Solubilidad relativa de silsesquioxanos comparada con PDMS .....78

### Capítulo 7:

Tabla 7.1: Siliconas.....83

Tabla 7.2: Propiedades de nanopartículas .....83

Tabla 7.3: Viscosidad de CO<sub>2</sub> espesado medido a 180 bar y 55 ° C .....85

### Capítulo 8:

Tabla 8.1: Propiedades del campo de fuerzas del octatrimetilsiloxi POSS no relacionadas con los enlaces entre átomos.....94

---

## Símbolos y abreviaturas

---

### Letras

Símbolo	Descripción
$E$	Energía
$G$	Energía libre
$\hat{H}$	Hamiltoniano
$k$	Permeabilidad
$m$	Movilidad
$M$	Molaridad
$n$	Numero de superficies
$P$	Presión
$P_x^\bullet$	Presión de vapor en el equilibrio de $X$ sobre $X$
$P^\circ$	Presión de un gas ideal a una concentración de 1 molar a una temperatura de 298 K
$q$	Carga
$R$	Constante de los gases ideales
$S$	Solubilidad
$S_{or}$	Saturación de petróleo residual
$S_w$	Saturación de agua
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo
$V$	Potencial electrostático
$\hat{V}$	Perturbación debida al efecto del solvente

## Letras Griegas

Símbolo	Descripción	Unidades
$\delta$	Parámetro de solubilidad de Hildebrand	$\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$
$\rho$	Densidad	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\mu$	Viscosidad	cp
$\theta$	Angulo de inclinación del aparato	grados
$\epsilon$	Permitividad eléctrica	F/m
$\epsilon$	Parámetro de Lennard Jones – profundidad del potencial	kcal/mol
$\sigma$	Parámetro de Lennard Jones – distancia en la que el potencial entre partículas es cero	Å
$\gamma$	Tensión interfacial	Bar nm
$\lambda$	Multiplicador lagrangiano	
$\chi^2$	Función de penalización	
$\Delta$	Variación	

## Subíndices

Subíndice	Descripción
s	Solvente
sol	Solvatación
o	Petróleo
h	Hexano
cap	Capilar
xx	Dirección X
yy	Dirección Y
zz	Dirección Z
es	Electroestático
bonded	De enlaces
non-bonded	No de enlaces
CD	No-electrostático

## Superíndices

Superíndice	Descripción
°	Vacío
◦	Estándar
s	Equilibrio

## Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
ADSA	Análisis de forma de gota axisimétrica
AQCA	antraquinona-2-carboxamida
BHP	Presión de fondo de pozo ( <i>Bottom Hole Pressure</i> )
CCS	Captura y secuestro del dióxido de carbono ( <i>Carbon Capture and Storage</i> )
CCUS	Captura, secuestro y utilización del dióxido de carbono ( <i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i> )
CPCM	Modelo Continuo Polarizable Tipo-Conductor ( <i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i> )
DAC	Captura de CO <sub>2</sub> directa de aire ( <i>Direct Air Capture</i> )
DFT	Teoría del funcional de la densidad ( <i>Density Functional theory</i> )
EOR	Recuperación terciaria de petróleo ( <i>Enhanced Oil Recovery</i> )
FCMP	Presión de miscibilidad de primer contacto ( <i>First Contact Miscibility Pressure</i> )
GOR	Relación gas petróleo ( <i>Gas Oil Ratio</i> )
HCPV	Volumen poral saturado con hidrocarburos ( <i>Hydrocarbon Pore Volumen</i> )
HT DAC	Captura de CO <sub>2</sub> directa de aire a altas temperaturas ( <i>High Temperature Direct Air Capture</i> )
IOR	Recuperación mejorada de petróleo ( <i>Improved Oil Recovery</i> )
LT DAC	Captura de CO <sub>2</sub> directa de aire a bajas temperaturas ( <i>Low Temperature Direct Air Capture</i> )
MD	Dinámica Molecular ( <i>Molecular Dynamics</i> )
md	Mili Darcy
MMP	Presión mínima de miscibilidad de múltiple contacto ( <i>Minimum Miscibility Pressure</i> )
PDMS	Polidimetilsiloxano
PM	Peso molecular

---

POIS	Petróleo original in-situ
POSS	Silsesquioxanos oligoméricos poliédricos
scCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> supercrítico
SWAG	Inyección simultánea de agua y gas ( <i>Simultaneous Water-and-Gas</i> )
TGAG	Inyección alternada de gas con gas espesado ( <i>Thickened Gas Alternating Gas</i> )
TGWAG	Inyección alternada de gas con gas espesado y agua ( <i>Thickened Gas WAG</i> )
TIF	Tensiones interfaciales
TWAG	Inyección alternada de agua y gas escalonada con volúmenes de colchones de gas decrecientes ( <i>Tapered WAG</i> )
VAN	Valor actual neto
VIT	Desvanecimiento de las TIF ( <i>Vanishing Interfacial Tensions</i> )
VRI	Reductores de viscosidad ( <i>Viscosity- Reducing Injectant</i> )
WAG	Inyección alternada de agua y gas ( <i>Water Alternating Gas</i> )



# Capítulo 1

## Introducción

---

### 1.1. CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage) como método de mitigación de gases de efecto invernadero

La industria del petróleo en Argentina se encuentra en un momento desafiante donde es necesario estimular la producción local en un entorno económico complejo y en medio de un cambio de paradigma político y social que busca energías cada vez más sustentables. En ese contexto, y al tener un enorme potencial para la captura y secuestro del dióxido de carbono (CCS), la recuperación terciaria con CO<sub>2</sub> tiene la capacidad de aumentar significativamente la producción de yacimientos maduros y disminuir en gran escala las emisiones de gases de efecto invernadero. Efectivamente, el CCS en Argentina tienen mayor capacidad de mitigación que todas las otras medidas y fuentes alternativas de energía combinadas[1] (figura 1.1).

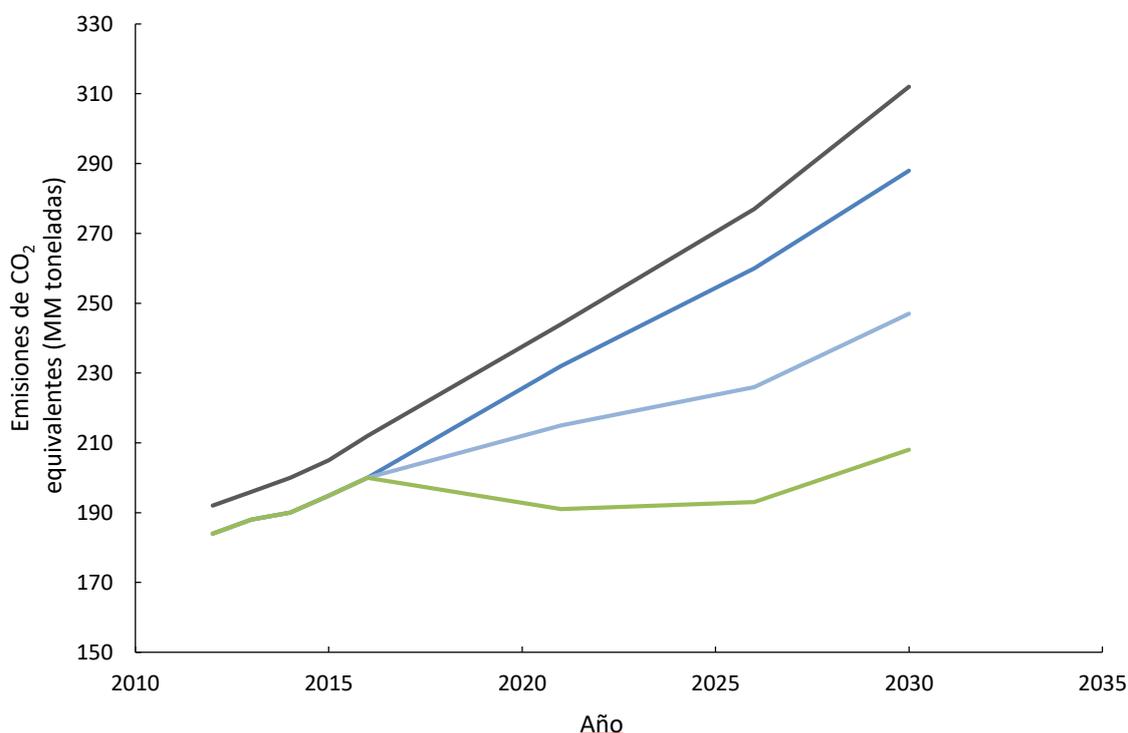


Figura 1.1: Escenarios de emisión de CO<sub>2</sub> en Argentina considerando proyecciones sin políticas previas [gris], proyecciones actuales [azul], proyecciones con proyectos de mitigación [celeste] y con proyectos de mitigación con CCS [verde]

En la situación actual, donde la mayoría de los países están luchando por cumplir con los plazos de emisión de carbono, CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage) aparece como una técnica de mitigación rentable. La CCUS geológica en América Latina se realiza casi exclusivamente a través de la recuperación terciaria (EOR) con CO<sub>2</sub>, siendo el proyecto *offshore* del yacimiento Lula el primer desarrollo a gran escala de CCUS en la región (figura 1.2). La gran escala de almacenamiento y mitigación del CCUS dentro de un marco de CO<sub>2</sub> EOR se debe al gran volumen poral disponible en los reservorios maduros. Al extraer petróleo, los proyectos EOR de CO<sub>2</sub> producen entre 2 y 4 barriles de petróleo por tonelada métrica de gas utilizado[2]. Por lo tanto, los proyectos CO<sub>2</sub> EOR podrían reducir las emisiones de carbono de un barril producido en un 37%[3] y hasta en un 50% (dependiendo de la fuente de CO<sub>2</sub> y la utilización del gas)[2], lo que representaría más del doble de la reducción de emisiones de otras tecnologías verdes como los biocombustibles o los automóviles eléctricos. (que

normalmente oscilan en torno al 20%)[4], [5]. El análisis de emisiones también debe tener en cuenta que, de lo contrario, se produciría petróleo adicional mediante otros métodos de EOR o mediante explotación de petróleo no convencional.

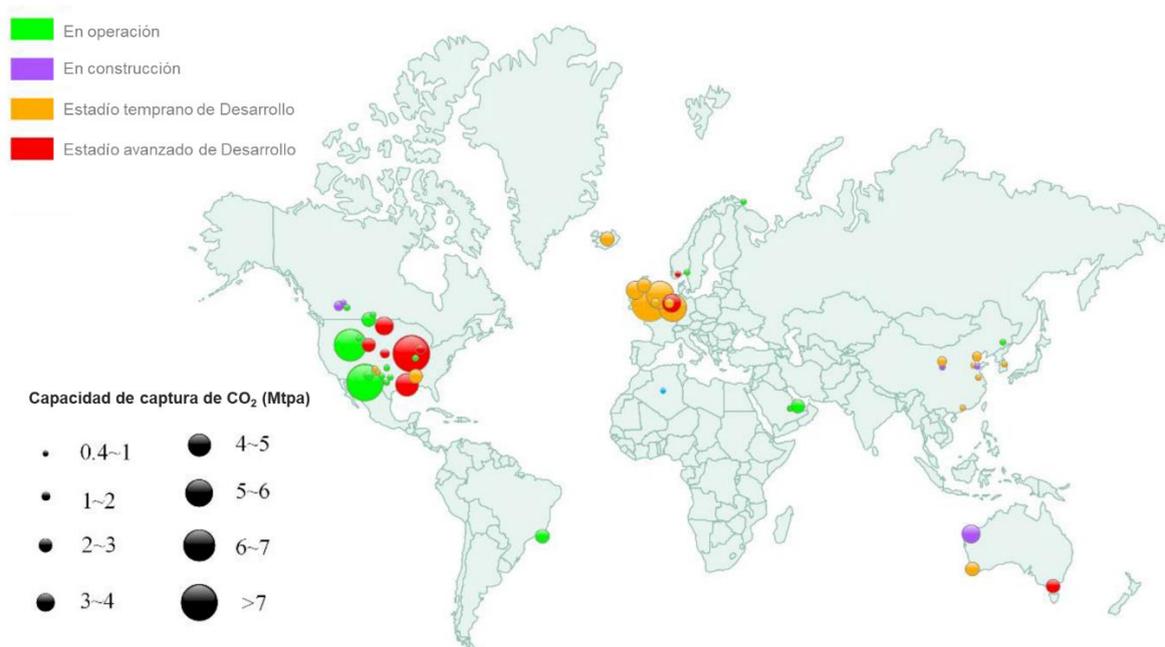


Figura 1.2: Proyectos integrados de CCS y CCUS (CO<sub>2</sub> EOR) a escala comercial en todo el mundo. El tamaño del círculo es proporcional a la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y el color indica las diferentes etapas del ciclo de vida del proyecto[6]

Al igual que en Brasil, el CO<sub>2</sub> EOR es el método de CCUS con mayor potencial en Argentina. Esto se debe a los grandes volúmenes porales que se encuentran en los reservorios de petróleo que podrían almacenar CO<sub>2</sub> de forma segura, y a los incentivos económicos de este tipo de proyectos. Otra forma de verlo es que un solo proyecto de campo completo con una tasa de captura de 3700-3800 toneladas/día[7] puede almacenar la misma cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> en 10 años que todo el CO<sub>2</sub> mitigado mediante la totalidad de las exportaciones argentinas de biodiesel entre 2008 al 2018[8].

## 1.2. CO<sub>2</sub> EOR: método de mejora de la producción de petróleo integrable con CCUS

La inyección de CO<sub>2</sub> en reservorios de petróleo, además de disminuir el impacto ambiental, permite poder recuperar entre un 10-20% del petróleo original in situ[9] extendiendo la vida útil de los yacimientos por décadas. El aumento de eficiencia de recuperación de crudo con CO<sub>2</sub> EOR está dominado por tres mecanismos basados en la interacción gas-petróleo:

- Disminución de la viscosidad del petróleo por disolución de CO<sub>2</sub>
- Hinchamiento del petróleo por disolución del CO<sub>2</sub>
- Reducción de las tensiones interfaciales entre el gas y el petróleo

Al mezclarse CO<sub>2</sub> con el petróleo, se genera una mezcla de mayor volumen (que la del petróleo original) y menor viscosidad. Estos mecanismos son de especial importancia para la recuperación de petróleos pesados de alta viscosidad. Al hincharse el petróleo y disminuir su viscosidad se facilita su flujo hacia los pozos productores aumentando su recuperación. Por otro lado, estas diferencias en las viscosidades y la diferencia de movilidad entre el CO<sub>2</sub> y los fluidos de reservorio también pueden generar *fingers* comprometiendo la eficiencia volumétrica de barrido. Por eso, el diseño de espesantes de CO<sub>2</sub> y medidas de optimización de la movilidad de este son críticas para la optimización de dichos procesos.

La reducción de las tensiones interfaciales (TIF) es el principal mecanismo de recuperación de petróleo en los casos de crudo liviano. Estos pueden lograr la miscibilidad con el CO<sub>2</sub>, donde las TIF son nulas o casi nulas, recuperando el petróleo entrampado en la roca mediante presiones capilares. La disminución de las TIF está linealmente relacionada con el efecto de las presiones capilares[10] (ecuación 1.1) y al reducirlas se puede recuperar el petróleo residual ( $S_{or}$ ) atrapado en la roca e irrecoverable mediante métodos de inyección de agua (recuperación secundaria). Por estas razones, se recomienda buscar minimizar las TIF inyectando CO<sub>2</sub> de alta pureza a presiones por encima de la presión mínima de miscibilidad (MMP) de forma de garantizar las condiciones miscibles en la mayor parte del reservorio.

$$P_{cap} \propto TIF / \text{Radio de Garganta Poral (1.1)}$$

El  $S_{or}$  va a depender de las TIF entre el petróleo y el fluido desplazante además de las propiedades petrofísicas de la roca. Al disminuir las TIF el petróleo residual en la roca disminuye aumentando así la eficiencia microscópica de barrido y por consiguiente la recuperación de petróleo. En la práctica esta característica se estudia mediante la determinación de la presión de miscibilidad.

Hay dos valores de presión de miscibilidad que son utilizados para los proyectos de CO<sub>2</sub> EOR. La presión de miscibilidad de primer contacto (FCMP) representa el valor de presión donde las TIF entre el CO<sub>2</sub> y el petróleo se tornan cero. Este valor tiene mayor utilidad en yacimientos no convencionales donde el solvente entra en contacto con el petróleo en el área cercana a la fractura sin penetrar en profundidad a la matriz porosa. En los reservorios convencionales el principal parámetro utilizado es la presión mínima de miscibilidad de múltiple contacto (MMP). Esta considera las interacciones entre el solvente y los hidrocarburos a lo largo del desplazamiento dentro de la roca reservorio.

La MMP es la presión operativa más baja a la que el gas inyectado y el petróleo se vuelven miscibles después de un proceso dinámico de contacto múltiple a la temperatura del yacimiento[11]. Si el gas es inyectado a una presión menor a la FCMP, tiende a disolver componentes livianos del petróleo. Estos componentes livianos disueltos en el CO<sub>2</sub> ayudan a la miscibilidad del gas con el petróleo que se encuentra más alejado. Este fenómeno conlleva a una presión de miscibilidad menor que la FCMP. La MMP permite evaluar la eficiencia microscópica de barrido en el caso de reservorios convencionales, donde el gas se va a desplazar a lo largo del reservorio desde el pozo inyector hasta el productor.

El MMP se puede determinar mediante varios métodos de laboratorio y de simulación[12]. El método estándar de medición de la MMP en laboratorio es el ensayo de *slim-tube* (figura 1.3). Este consiste en un tubo de 12,2 metros de largo relleno de esferas de vidrio simulando el medio poroso. El tubo es entonces llenado con fluido de reservorio (petróleo combinado con gas disuelto) y luego desplazado con CO<sub>2</sub> (u otro solvente), el cual es inyectado a la entrada del tubo. Los caudales de gas y petróleo son monitoreados a la salida del tubo y son utilizados para calcular la recuperación de petróleo original. Se repite luego el ensayo de *slim-tube* a

distintas presiones (o niveles de enriquecimiento de la fase gaseosa) para graficar las recuperaciones de petróleo en función de estas. La MMP, por convención, es la presión a la cual se recupera más del 90% del petróleo original al inyectar 1,2 volúmenes porales de CO<sub>2</sub>. Cabe destacar que tanto la longitud del tubo, el tipo de relleno que tiene y los volúmenes porales inyectados, tienen efecto sobre la MMP[10] y por esa misma razón esta se debe considerar como una guía en vez de una limitación de implementación.

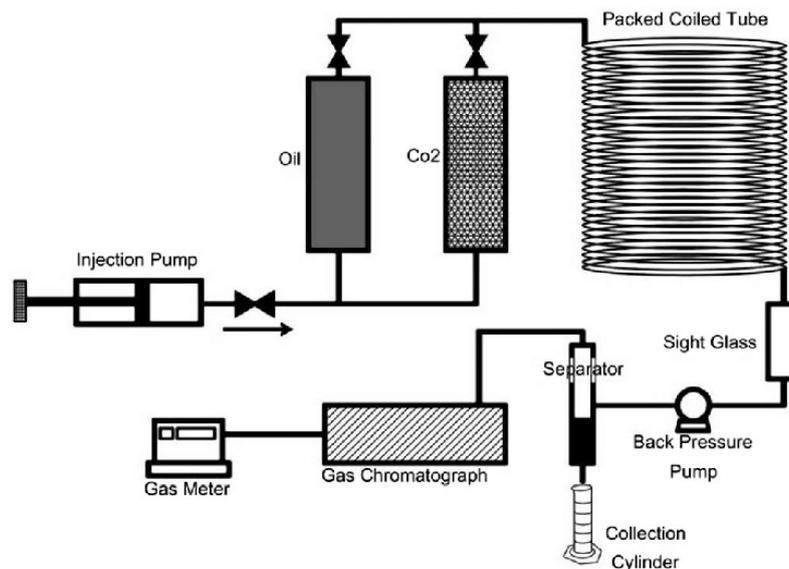


Figura 1.3: Esquema de *slim-tube* [13]

La FCMP, así como una aproximación a la MMP, se puede obtener mediante el ensayo de *vanishing interfacial tensions* (VIT). Este consiste en medir la tensión interfacial entre el gas inyectado y el crudo a temperatura reservorio, y se puede ensayar a distintas presiones y/o niveles de enriquecimiento de la fase gaseosa (composición del gas solvente). Mediante una medición óptica con la técnica de análisis de forma de gota axisimétrica (ADSA) para gota colgante[14] se puede calcular la TIF. La VIT se basa en el concepto de que las tensiones interfaciales petróleo-gas deben tender a cero a medida que estas dos fases se acercan al punto de miscibilidad, ya que la interfaz debe desaparecer a medida que se vuelven miscibles entre sí[15]. La MMP se puede determinar midiendo las TIFs en función de la presión y luego extrapolando los datos a tensión interfacial cero. La prueba VIT se puede realizar en una gama más amplia de presiones para determinar la presión de miscibilidad de primer contacto

---

(FCMP), donde el CO<sub>2</sub> y el petróleo son miscibles sin necesidad de un mecanismo de contacto múltiple.

La técnica VIT es un ensayo más rápido que el *slim-tube*, que permite la determinación experimental de MMP en 1 a 3 días, en comparación con las 4 a 6 semanas requeridas por el *slim-tube* [16], [17]. Tanto la prueba de VIT como la del *slim-tube* son de distinta naturaleza, y el ensayo de VIT se considera menos preciso para la medición de MMP. No obstante, ambos métodos son útiles para probar la eficacia de los aditivos en la reducción de MMP[18].

Las simulaciones de dinámica molecular (MD) también se pueden utilizar para estudiar las TIF entre las fases de petróleo y gas[19], [20] y recientemente se han utilizado para determinar MMP basándose en simulaciones que reproducen pruebas de VIT[21]–[24]. Al simular un sistema bifásico en MD, las TIF se pueden calcular a diferentes presiones. Extrapolando la curva TIF a cero, se pueden obtener valores de MMP basados en el método VIT.

### 1.3. Limitaciones del CO<sub>2</sub> EOR

El CO<sub>2</sub> EOR está limitado por dos factores fundamentales:

- El primero es la dificultad de lograr miscibilidad entre el solvente inyectado y el petróleo, incluyendo las características termodinámicas de los fluidos y la capacidad de conseguir CO<sub>2</sub> en condiciones de pureza para ser utilizado para EOR
- El segundo es la canalización del CO<sub>2</sub> dada su baja viscosidad en comparación a los otros fluidos de reservorio

#### 1.3.1. Miscibilidad

La MMP va a depender de varios parámetros, pero principalmente de la composición del crudo y del solvente. Los componentes livianos-intermedios líquidos del petróleo ayudan a la miscibilidad de este con el CO<sub>2</sub>, mientras que los componentes pesados y el metano tienen un efecto adverso sobre la MMP[25]. Los petróleos livianos, de alto grado API (ecuación 1.2),

baja viscosidad y con baja cantidad de gas disuelto, suelen ser óptimos para la aplicación de CO<sub>2</sub> EOR. La pureza del gas también juega un rol determinante dado que la existencia de impurezas (nitrógeno o metano) aumenta significativamente la MMP. Para la implementación de estos proyectos es de vital importancia poder contar con fuentes de CO<sub>2</sub> de alta pureza. Esta es una de las principales limitaciones para la implementación de CO<sub>2</sub> a nivel local. A diferencia de Estados Unidos, el país líder en CO<sub>2</sub> EOR con más de 40 años llevando a cabo proyectos de esta tecnología, Argentina no tiene fuentes geológicas de CO<sub>2</sub> de alta pureza (mayor al 95%).

$$gravedad\ API = \frac{141,5}{densidad\ relativa} - 131,5 \quad (1.2)$$

La temperatura del reservorio también afecta la miscibilidad, dado que, en los rangos normales de temperatura de los reservorios, el aumento de esta aumenta la MMP. Este efecto igualmente no suele ser limitante, dado que las mayores temperaturas suelen estar relacionadas con mayores profundidades y mayores presiones de reservorio. En contraparte, los reservorios someros suelen tener presiones moderadas y presiones de fractura limitantes. Dado que generalmente no se busca fracturar el reservorio, ya que esto provocaría mayores heterogeneidades, la presión de fractura suele limitar la presión de inyección inhibiendo la generación de condiciones miscibles.

Los proyectos CO<sub>2</sub> EOR inmisible representan una recuperación de petróleo generalmente más baja[26], [27] y presentan limitaciones adicionales. Las inundaciones inmiscibles no se mezclan por completo con el petróleo, lo que genera una fase gaseosa de baja viscosidad que conlleva a una baja eficiencia de barrido volumétrico. Este fenómeno es responsable del rápido avance del gas generando irrupciones tempranas de gas en los pozos productores[27]. Además, el gas atrapado en los poros puede reducir las permeabilidades relativas en escenarios inmiscibles[28]. Debido a estas limitaciones los proyectos miscibles son significativamente más populares y constituyen la mayoría de las implementaciones de CO<sub>2</sub> EOR[27], [29].

Muchos proyectos y estudios de CO<sub>2</sub> EOR descartados por no alcanzar las condiciones de miscibilidad generalmente se encuentran dentro del rango cercano del MMP. Por lo tanto, incluso una reducción moderada del MMP tiene el potencial de permitir que los proyectos

---

actualmente marginales se desarrollen con éxito convirtiendo una aplicación casi miscible (o inmisible) en miscible[30].

### 1.3.2. Viscosidad

La baja viscosidad del CO<sub>2</sub> también genera inconvenientes en cuanto a la eficiencia volumétrica de barrido. En condiciones supercríticas, el CO<sub>2</sub> presenta una densidad similar a los petróleos ligeros mientras que tiene una viscosidad similar a la de un gas. En el caso de proyectos miscibles, el CO<sub>2</sub> se mezcla con el petróleo para producir un colchón miscible que también tiene una viscosidad más baja que el petróleo original. La disparidad de viscosidad puede conducir a un *fingerling* viscoso que comprometa la eficiencia de barrido macroscópico del proyecto. El *fingerling* viscoso consiste en canalizaciones de los fluidos menos viscosos que generan un frente angosto que no logra contactar gran parte del reservorio. Este fenómeno se debe a la relación de movilidades entre el fluido desplazante y el petróleo (ecuación 1.3) que, además de depender de las viscosidades, contemplan las permeabilidades relativas (figura 1.4).

$$M = \frac{m_s}{m_o} = \frac{k_s \mu_o}{k_o \mu_s} \quad (1.3)$$

Donde  $m_s$  representa la movilidad del solvente,  $m_o$  la movilidad del petróleo,  $k_s$  la permeabilidad relativa al solvente,  $k_o$  la permeabilidad relativa al petróleo,  $\mu_o$  la viscosidad del petróleo y  $\mu_s$  la viscosidad del solvente.

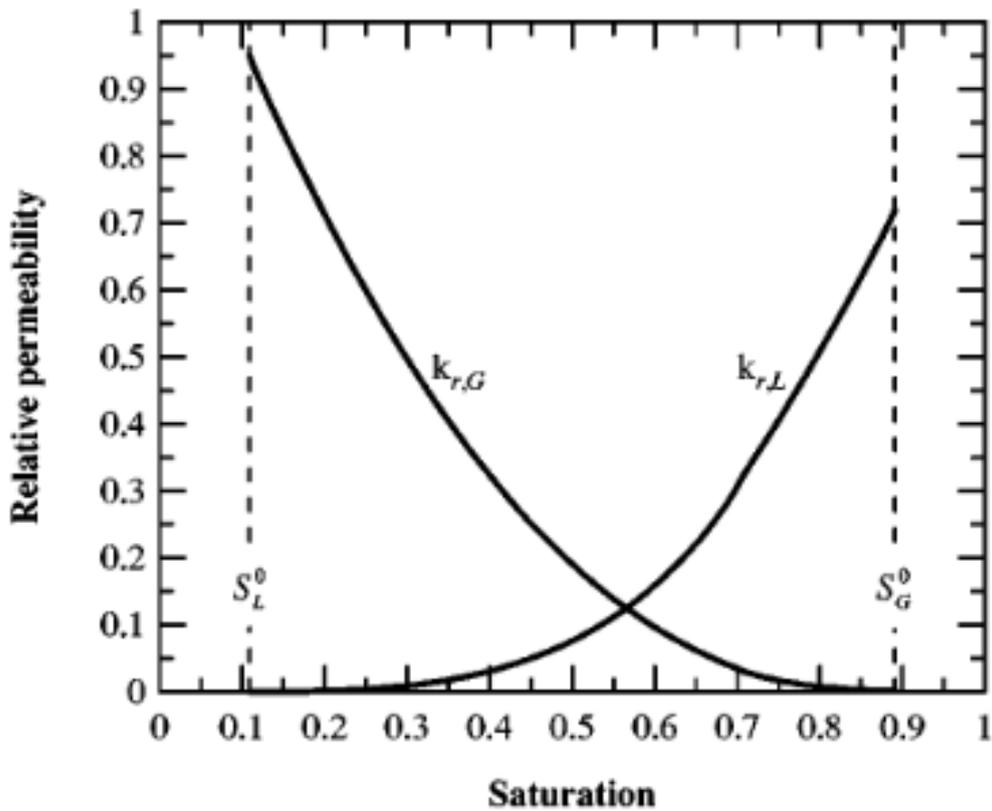


Figura 1.4: Permeabilidades relativas de líquido y gas en función de la saturación de líquido[31]

El *fingerin*g viscoso también se ve afectado por las heterogeneidades en las permeabilidades que facilitan la generación de canales. En la figura 1.5 se observa como el  $\text{CO}_2$  se canaliza generando áreas con saturaciones altas de solvente, y dejando otras áreas sin contactar. La eficiencia areal de barrido se ve disminuida por estas canalizaciones, ya que un área significativa del reservorio queda sin contactar por el  $\text{CO}_2$ . Una vez generadas las canalizaciones, las zonas con saturaciones altas de  $\text{CO}_2$  van a tener una permeabilidad relativa al  $\text{CO}_2$  mayores dificultando aún más el contacto de las áreas externas a las canalizaciones.

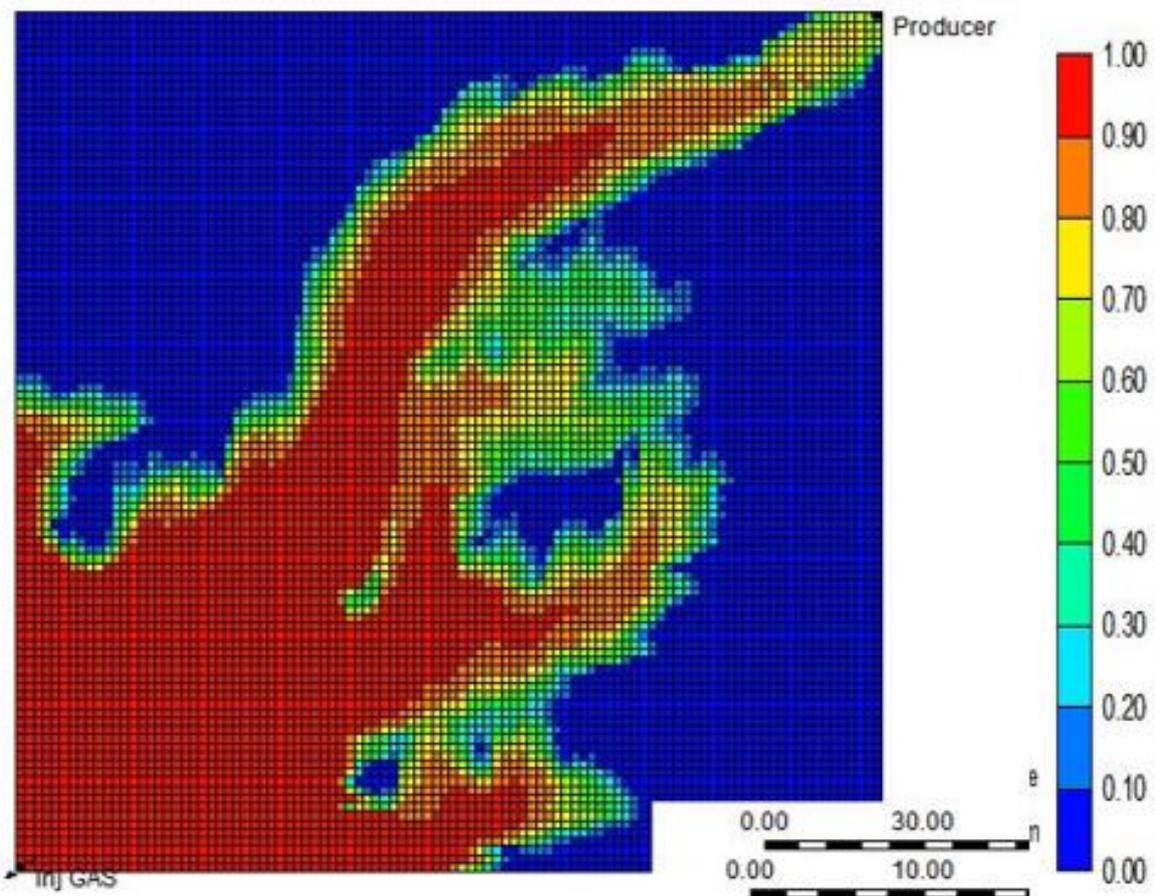


Figura 1.5: Imagen de fingering viscoso de  $\text{CO}_2$ , mostrando saturaciones de  $\text{CO}_2$  en un modelo 2D con distribución heterogénea de permeabilidades generado mediante distribución gaussiana con rangos entre 4–188 md

Generalmente, la eficiencia volumétrica se mejora mediante la implementación de inyección de gas alternando con agua (WAG) o su variación de volúmenes escalonados (TWAG) como se muestra en la figura 1.6. Sin embargo, WAG tiene algunas limitaciones con respecto a las propiedades petrofísicas del yacimiento y las características del fluido. En formaciones mojables al agua, el bloqueo de agua puede disminuir considerablemente la recuperación de petróleo, especialmente en altas saturaciones de agua[32]–[34]. En estos casos es posible que la fase rica en  $\text{CO}_2$  no entre en contacto con el petróleo de los poros más pequeños generando un bypass de fluido producido por presiones capilares[35]. Por lo tanto, en sistemas mojables al agua, se recomiendan proporciones WAG reducidas o inyección continua de  $\text{CO}_2$ [36].

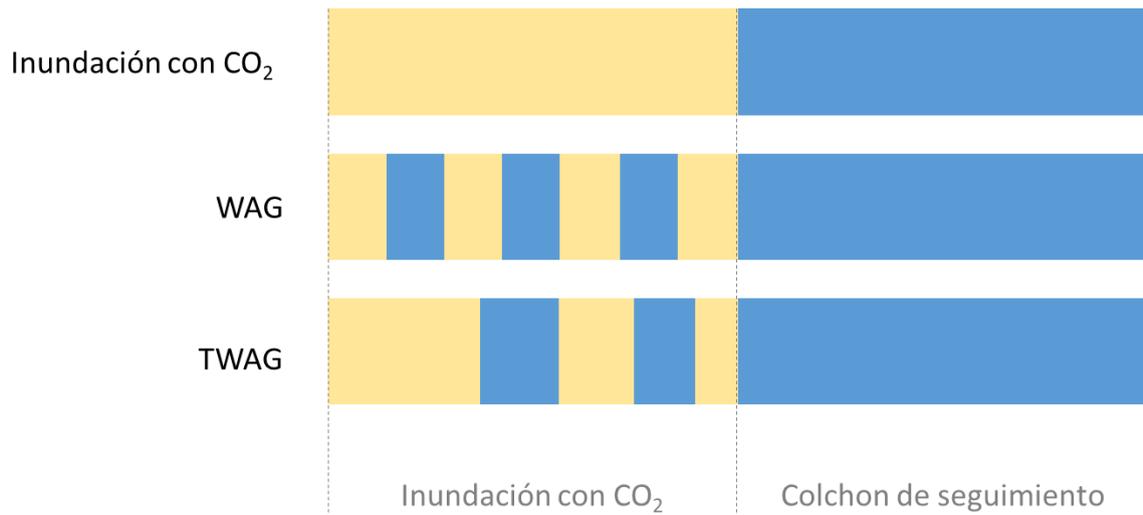


Figura 1.6: Esquemas de inyección de CO<sub>2</sub> EOR, donde el gas se representa en amarillo y el agua en azul

También se ha observado una reducción de la inyectividad en varios proyectos CO<sub>2</sub> EOR[37]. Se ha demostrado que, tanto la inyectividad del CO<sub>2</sub> como del agua, se reducen en proyectos de WAG y en inyección simultánea de agua y gas (SWAG). Adicional a la reducción de permeabilidades relativas de los fluidos por la inyección alternada de estos, el WAG presenta fenómenos de histéresis de permeabilidades relativas (figura 1.7) disminuyendo aún más la movilidad de los fluidos inyectados. Estos fenómenos pueden tener un efecto severo en la viabilidad técnica de los proyectos EOR. En la Formación Grayburg se ha informado una pérdida de inyectividad de agua de hasta el 90%[38]. La pérdida de inyectividad deriva en una caída de presión del yacimiento perdiendo las condiciones de miscibilidad. Se sugiere aumentar el banco de gas en ciclos WAG (reducir la relación WAG) para disminuir los efectos de pérdida de inyectividad.

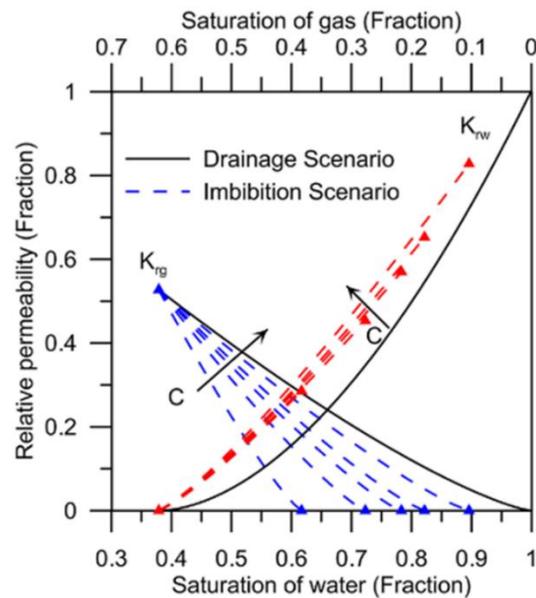


Figura 1.7: Curvas de permeabilidad relativa considerando histéresis[39]

#### 1.4. Experiencias y estudios de CO<sub>2</sub> EOR en Argentina

Se han reportado pocos proyectos de CO<sub>2</sub> EOR en Argentina, los cuales son principalmente de gas inmiscible con niveles elevados de metano. El primer estudio reportado fue hecho por Brush et al. (2000) para el yacimiento Puesto Hernández, formación Avilé, encontrado en la cuenca Neuquina. Este buscaba utilizar el gas originalmente venteado del yacimiento, que contenía un 60% de CO<sub>2</sub> para inyección de gas inmiscible. El estudio consistió en ensayos de laboratorio, simulación del piloto y análisis económico. Aunque inmiscible, los estudios en coronas mostraron que la disminución de las TIF permitía una recuperación parcial del  $S_{or}$  (figura 1.8) y disminuir la viscosidad del crudo. Los ensayos de laboratorio fueron utilizados para ajustar la ecuación de estado y llevar a cabo una simulación del reservorio. Los resultados fueron alentadores considerando que el proyecto era inmiscible, pronosticando un factor de recuperación del 4% del petróleo original in-situ (POIS) dentro del *pattern* con un factor de utilización de CO<sub>2</sub> favorable[40]. Desafortunadamente el proyecto fue discontinuado sin existir información acerca de las razones.

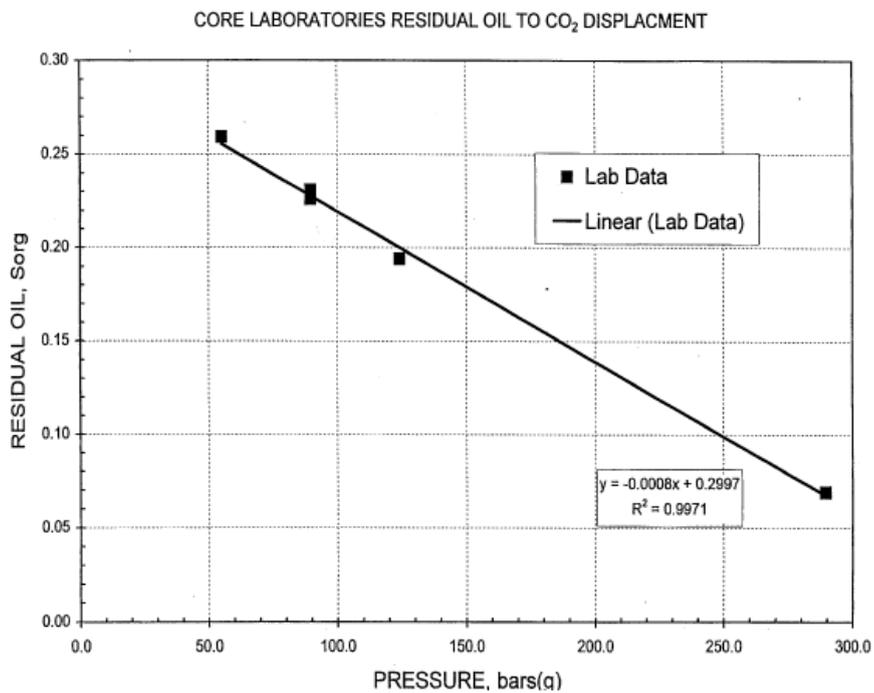


Figura 1.8: Disminución del  $S_{or}$  en ensayo de corona en función de la presión[40]

El caso más destacado es el de Chihuido de la Sierra Negra (Fernández Righi et al. 2004) donde se llegó a la instancia de etapa piloto. Se estudió la inyección del gas de producción constituido por 65% mol de CO<sub>2</sub> con la posibilidad de expandir el proyecto con gas de Puesto Molina con una pureza del 90% de CO<sub>2</sub>. Los ensayos en coronas, utilizando el gas de Chihuido de la Sierra Negra a presiones de reservorio, fueron prometedores disminuyendo el  $S_{or}$  a 13% y mostrando un factor de recuperación un 30% mayor al conseguido por inyección de agua (figura 1.9 y 1.10)[41].

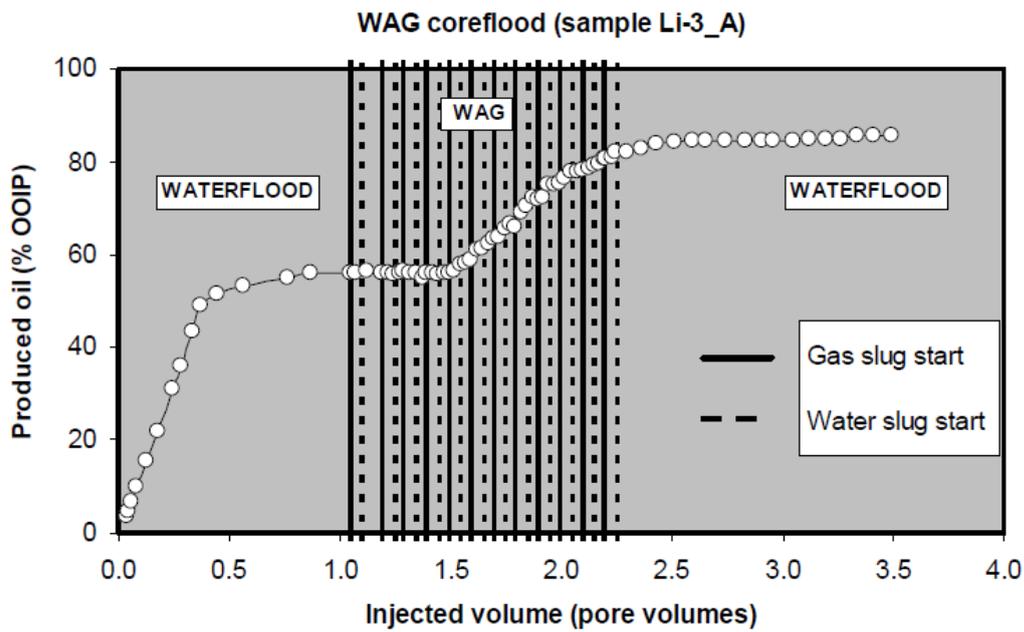


Figura 1.9: Factor de recuperación de petróleo (%POIS) de un ensayo a nivel corona en función de los volúmenes porales inyectados de fluido. La corona fue ensayada con inyección de agua, seguida por 12 ciclos de WAG con tamaño de colchones de 5% del volumen poral y una ratio WAG de 1:1 y luego barrida con agua para finalizar. El ensayo se realizó a 55°C y 73,5 bar (presión de reservorio) [41]

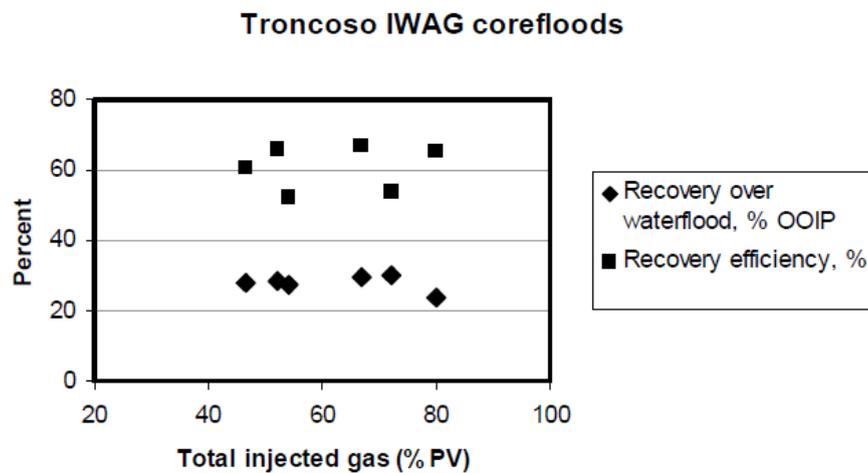


Figura 1.10: Factor de recuperación de petróleo (%POIS) de ensayos a nivel corona, (♦) representa el adicional posterior al barrido con agua y (■) representan la eficiencia de recuperación en función al petróleo in-situ en el momento del comienzo del WAG[41]

El mismo equipo (Fernández Righi et al. 2007) luego reportó que ensayaron las formaciones Avilé y Troncoso Inferior con un WAG demostrando el potencial de este tipo de proyectos. El piloto se llevó a cabo en 2 zonas con 8 pozos inyectores en total. La estrategia era inyectar 10 colchones de agua y gas alternados del mismo volumen (ratio WAG 1:1). Cada colchón representaría un 5% del volumen poral saturado con hidrocarburo (HCPV). Por las distintas inyectividades esto se traduciría a una inyección de gas de 30 días seguido por 120 días de inyección de agua con una duración total del piloto de 4 años. Aunque luego, por razones operativas, los volúmenes de colchones de gas y agua fueron reducidos (figura 1.11). Las simulaciones del modelo estimaban un factor de recuperación entre un 4-8% del POIS. El piloto no exhibió problemas significativos de inyectividad, aunque sí presentó problemas de *breakthrough* temprano (canalización y producción temprana de gas) al cabo de unos días, lo cual interrumpió la operación de la bomba electro-sumergible en el pozo productor ChSN-339. La producción de petróleo en la zona central del piloto revirtió su tendencia declinatoria mostrando un aumento en los caudales de producción (figura 1.12), fenómeno que también se pudo observar en la totalidad de piloto, incluyendo los pozos aledaños (figura 1.13). Sin embargo el piloto fue interrumpido, por causa del *breakthrough* (irrupción) de gas temprano, atribuido a la segregación gravitacional del gas[42].

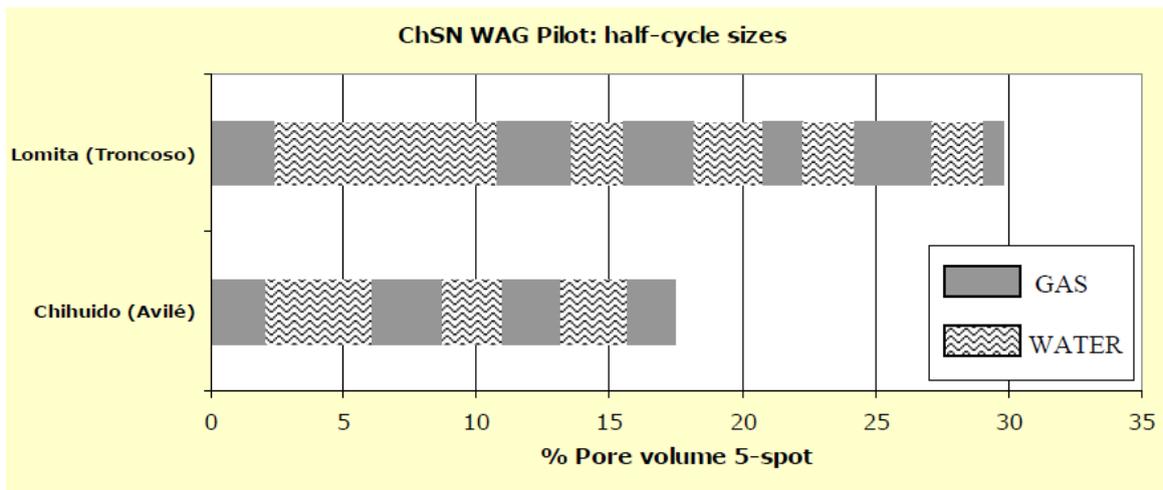


Figura 1.11: Esquema de inyección WAG del piloto de Chihuido de la Sierra Negra[42]

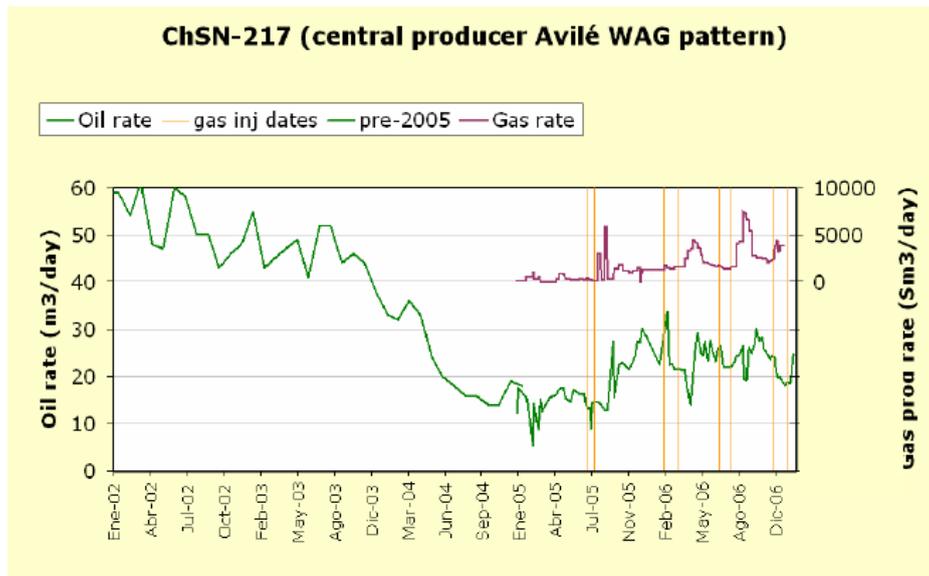


Figura 1.12: Caudal de producción de petróleo [verde] y gas en [violeta] en pozo productor central del piloto de Avilé[42]

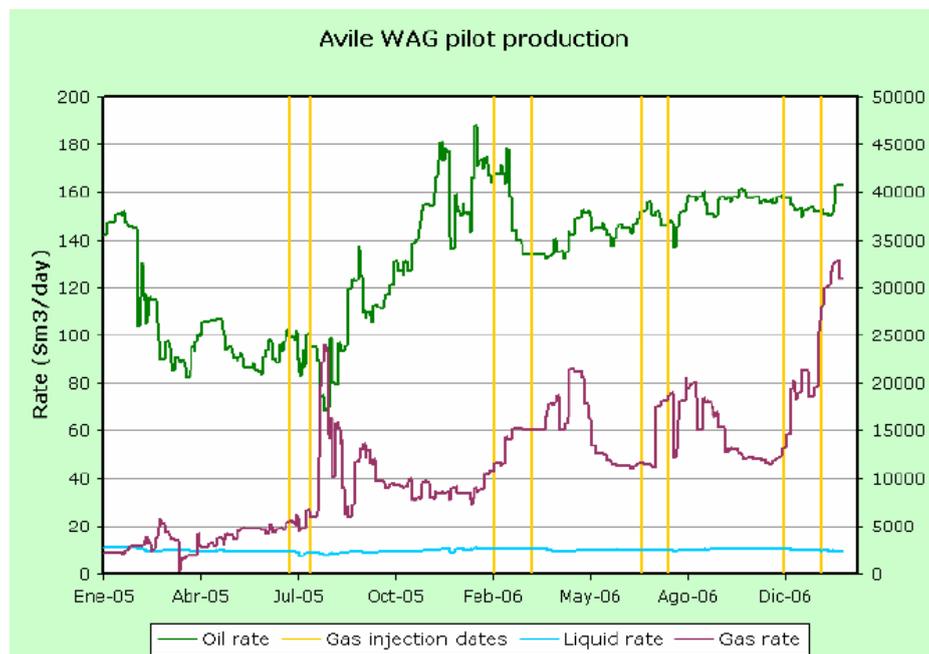


Figura 1.13: Caudal de producción de petróleo [verde], líquido [celeste] y gas en [violeta] en el piloto de Avilé[42]

## 1.5. Potencial de futuras implementaciones en Argentina

La mayoría de los estudios de CO<sub>2</sub> EOR en la Argentina se hicieron para petróleos de la cuenca Neuquina, ya que esta se caracteriza por tener reservorios de petróleo liviano. La composición de estos crudos los hace óptimos para la implementación de proyectos de CO<sub>2</sub> EOR ya que las presiones mínimas de miscibilidad son moderadas. Esta característica también se extiende al petróleo de vaca muerta, el cual suele ser muy liviano y de mayor grado API que el petróleo convencional de la misma zona.

Adicionalmente, Argentina tiene depósitos de gas con concentraciones de CO<sub>2</sub> por encima del 50% en la parte norte de la Cuenca Neuquina. Estas fuentes de CO<sub>2</sub> tienen un alto potencial para ser utilizadas para CCUS, aunque deberían ser sometidas a un proceso de purificación de CO<sub>2</sub>. Dado que el CH<sub>4</sub> tiene una presión de miscibilidad significativamente mayor que el CO<sub>2</sub>, estos gases de producción no son miscibles en el estado actual, con el petróleo a la presión normales de los yacimientos de la zona. Esto significa que la recuperación microscópica es menor (menor reducción de  $S_{or}$ ) y que la eficiencia areal también es menor dada la existencia de una fase gaseosa (baja viscosidad) separada de la fase oleosa (que al mezclarse genera una fase con viscosidad intermedia). La eficiencia vertical también se beneficia del uso de CO<sub>2</sub> puro, ya que su densidad en estado supercrítico es similar a la del petróleo, a diferencia del metano que tiene una densidad significativamente menor.

## 1.6. Métodos clásicos de captura de CO<sub>2</sub> y nuevas tecnologías

Existen varias técnicas de separación de CO<sub>2</sub> de gases de producción. Una de las más utilizadas es la separación por aminas. A nivel nacional los procesos de separación por aminas son utilizados en varias áreas del país incluyendo las cuencas Neuquina y del Noroeste. Esta se basa en procesos químicos donde una solución acuosa reacciona con los gases ácidos obteniendo la separación del gas natural. La solución acuosa de aminas reacciona con los gases

---

ácidos formando compuestos que son solubles en agua, liberando al gas natural y separándolo[43]. Esta es una reacción reversible, donde la solución acuosa base se puede regenerar y recircular en un ciclo continuo.

El otro método más utilizado es el de membranas[44], [45]. La separación por membranas se encuentra en varios yacimientos del país, aunque es limitado en cuanto a la capacidad de volúmenes procesados. La principal limitación de las membranas y aminas se debe a su capacidad de procesamiento. Los caudales necesarios para llevar a cabo un proyecto de CO<sub>2</sub> EOR son elevados (cientos a miles de toneladas de CO<sub>2</sub> por día) excediendo las capacidades de las plantas instaladas.

En la última década se han desarrollado y perfeccionado varias tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en todo el mundo. El creciente interés en mitigar los gases de efecto invernadero impulsó la investigación y el desarrollo de varios métodos para generar CO<sub>2</sub> de alta pureza donde se destacan la oxidación, celdas de combustible y captura directa del aire

La captura de CO<sub>2</sub> del aire (DAC) se realiza mediante un proceso de soluciones acuosas de alta temperatura (HT DAC) o sistemas de sorbentes sólidos de baja temperatura (LT DAC)[46]. Este es un método probado con éxito en la industria alimentaria (con producción de 4000 ton/año). Su costo de captura está por encima de los 100 usd/ton de CO<sub>2</sub>, aunque este se encuentra en disminución. Incluso, es posible tener acceso a bonos verdes o deducciones fiscales que reduzcan aún más su costo total de captura. Adicionalmente, estas plantas se pueden construir en locación, eliminando los costos de transporte. La mayor limitación de esta tecnología es que no está probada para caudales lo suficientemente altos, como para suministrar un campo completo (1-10 MM de toneladas / año)[7]. Sin embargo, puede ser un buen complemento a otros mecanismos de captura dado su razonable costo y buena percepción como método de mitigación. Adicionalmente, la combinación de esta tecnología con gases de mayor concentración de dióxido de carbono (ej. gases de combustión) tiene el potencial de aumentar la capacidad de producción de la tecnología y reducir su costo.

Las celdas de combustible carbonáticas generan energía eléctrica mediante el uso de metano/ hidrógeno y oxígeno/ gases de combustión. La tecnología se puede combinar con motores de combustión interna ya existentes en el campo. Esta es una tecnología que promete capturar CO<sub>2</sub> a bajo costo y está siendo investigada por Exxon. La principal limitación sería la capacidad de producir suficiente CO<sub>2</sub> para un proyecto de campo completo. Las células de combustible

---

de carbonato pueden operar como separadores y concentradores de CO<sub>2</sub> mientras generan energía eléctrica a un bajo costo de captura[47], [48].

La tecnología de oxidación (figura 1.14) es muy prometedora para el mercado argentino debido a las fuentes de gas de baja BTU de Argentina. Consiste en la combustión de gases de hidrocarburos con oxígeno y generación de electricidad limpia. Como productos también genera CO<sub>2</sub> (de alta pureza como gas de salida), N<sub>2</sub> (generado en la separación del O<sub>2</sub> del aire), agua dulce y calor. Al no tener N<sub>2</sub> como gas de entrada, los gases a la salida de la combustión tienen una alta pureza de CO<sub>2</sub>, reduciéndose así las emisiones de NO<sub>x</sub>. Debido a la falta de nitrógeno en el proceso, el CO<sub>2</sub> debe ser recirculado para controlar la temperatura de combustión. Si se utilizan gases de bajo BTU (con alto contenido de CO<sub>2</sub>) como combustible, se requiere menor recirculación de CO<sub>2</sub> y la producción de este como gas de salida es mayor. Por lo tanto, este proceso no solo admite, sino que se beneficia de gases con un alto nivel de CO<sub>2</sub> (concentraciones de CO<sub>2</sub> del 50-90%). Los gases con altas concentraciones de dióxido de carbono (bajos niveles de BTU), como los que se encuentran en algunos campos argentinos en el norte de la Cuenca Neuquina, aumentan la producción de CO<sub>2</sub> y bajan los costos de captura. De esta manera, los costos de captura de CO<sub>2</sub> pueden ser tan bajos como 40 usd/ton y se puede lograr un proyecto de campo completo. Se trata de una tecnología probada de captura a gran escala y se está estudiando su implementación para pilotos de EOR (incluidos México y Argentina) [7]. Además, este proceso genera N<sub>2</sub>, agua dulce y calor que podría usarse en proyectos *coil tubing*, presurización de capas de gas, EOR de espuma de N<sub>2</sub>, fracturas energizadas, EOR térmico (vapor) e *improved oil recovery* (IOR) de baja salinidad. La oxidación parece ser la tecnología de captura más prometedora para el área debido al bajo costo de captura, la alta producción de CO<sub>2</sub> y su versatilidad.

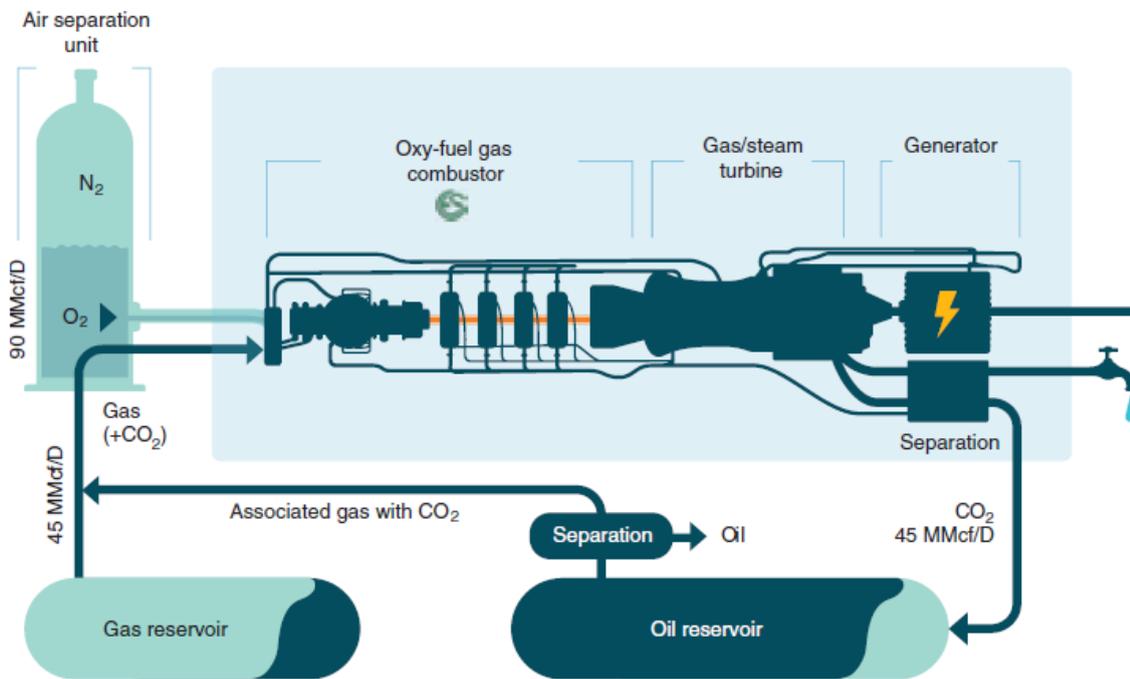


Figura 1.14: Esquema de planta de oxidación[49]

En el caso de Argentina, asumimos que los costos de captura y presurización de CO<sub>2</sub> están entre 60-100 usd/ton y se podrían reducir en caso de expansión a campo completo. El costo del CO<sub>2</sub> podría ser significativamente menor si además se considera un precio de venta de energía limpia más alto (ej. 100 usd/MWh), N<sub>2</sub> y / o utilización de agua dulce. Las estimaciones de costos para diferentes escalas de plantas se muestran en la figura 1.15[7].

Planta	Producción de CO <sub>2</sub>	Costo de CO <sub>2</sub>	Comentario
<b>Piloto/ Chica</b>	250 / 500 ton/día	60-100 USD/ton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marginalmente económica, utilizada para probar la tecnología</li> </ul>
<b>Full Field/ Grande</b>	1700 / 3500 ton/día	30-50 USD/ton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Economía de escala con bajo costo de captura</li> <li>• Alto potencial económico</li> </ul>

Figura 1.15: Costos de separación de CO<sub>2</sub> para plantas de oxidación

## 1.7. Espesantes de CO<sub>2</sub> como aditivos para la mejora de la eficiencia volumétrica de barrido

Hoy en día se reconoce a una solución de espesantes directos de CO<sub>2</sub> como una tecnología revolucionaria, ya que tendría efectos profundos en la recuperación de petróleo[50]. Tal agente de control de la movilidad ajustaría la viscosidad de la solución de CO<sub>2</sub> simplemente variando su concentración. Al aumentar directamente la viscosidad de la fase, se puede obtener el control de la movilidad independientemente de la permeabilidad relativa de la roca, las saturaciones de fluidos o las propiedades del agua de inyección. La mejora de la viscosidad se ha logrado mediante el uso de tensioactivos y polímeros solubles en CO<sub>2</sub> (con y sin co-solventes) y, más recientemente, con nanopartículas.

Bae e Irani fueron pioneros en la investigación de espesantes de CO<sub>2</sub> al utilizar polidimetilsiloxano (PDMS) de alto peso molecular (PM) con tolueno como co-solvente. Esta formulación ha demostrado aumentar la viscosidad del CO<sub>2</sub> hasta 90 veces. Una solución de polímero al 6, 4 y 2 wt% en CO<sub>2</sub> aumentó su viscosidad a 3,48, 1,2 y 0,8 cp, respectivamente, en condiciones de reservorio. Si bien se demostró que el CO<sub>2</sub> espesado mejora la recuperación de petróleo de los núcleos y aumenta la viscosidad del gas, el requisito de co-solvente (tolueno) hizo que los costos de las pruebas piloto fueran prohibitivos[51]. Las siliconas también se han utilizado como espesantes para fracturar fluidos con la utilización de querosén como co-solvente[52]. Siliconas funcionales con grupos terminales de antraquinona-2-carboxamida (AQCA)[53], grupos funcionales éster, amida y urea[54], polidimetilsiloxano terminado en grupos epoxi[55] y polidimetilsiloxano a base de epoxi éter se probaron como espesantes para fluidos a base de CO<sub>2</sub>[56], [57], pero todos tenían una solubilidad limitada. Se encontró que los siloxanos ramificados tienen una mayor solubilidad en scCO<sub>2</sub> que las siliconas lineales[54]. Los copolímeros basados en epóxido heptametiltrisiloxano y glicidil fenil éter también mostraron aumentar la viscosidad del CO<sub>2</sub>[58].

Los espesantes fluorados se desarrollaron exitosamente para el CO<sub>2</sub>. Se han evaluado formulaciones tales como un ionómero telequérico fluorado, un semi-fluorado trifluoruro de

---

alquilestaño, un surfactante con dos colas fluoradas de dos colas y un homopolímero de fluoroacrilato de alto PM[50], [59]. El poli (fluoroacrilato-estireno) es un compuesto fluorado que fue capaz de aumentar la viscosidad del CO<sub>2</sub> en 10 y 19 veces con una concentración de aditivo inferior al 1% en peso y al 1,5% en peso respectivamente[60]. Recientemente se desarrolló un espesante de CO<sub>2</sub> oligomérico de cuatro brazos que contiene flúor que aumenta significativamente la viscosidad del dióxido de carbono[61]. Desafortunadamente, los compuestos fluorados son costosos y conllevan problemas de salud y ambientales.

Recientemente se han utilizado nanopartículas para mejorar los métodos de EOR. Mezclas de EOR químico con nanopartículas se han utilizado para generar nanofluidos base de agua para mejorar sus propiedades físicas[62]. Shah (2009) dispersó nanopartículas de CuO en CO<sub>2</sub> con PDMS como co-solvente. La formulación obtenida tuvo una viscosidad de 2,28 cp en condiciones de yacimiento y mostró una recuperación de petróleo incremental significativa en las inundaciones del núcleo. Además, desarrollaron una formulación con Inyectantes Reductores de Viscosidad (VRI)[63]. Hashemi et al. (2016) utilizaron nanopartículas de NiO con PDMS como co-solvente. Las nanopartículas de NiO lograron desestabilizar las deposiciones de asfaltenos en medios porosos, mitigando la reducción de la permeabilidad y logrando una mejora significativa en la recuperación final de petróleo[64]. Jafari et al. (2015) utilizaron agua como co-solvente para dispersar nanopartículas de sílice en CO<sub>2</sub>. El uso de agua para dispersar las nanopartículas en CO<sub>2</sub> redujo significativamente los costos, aunque el incremento del factor de recuperación de petróleo no fue tan significativo como en las otras formulaciones. También se probó WAG con nanopartículas de CO<sub>2</sub> saturado con resultados positivos[65]. Recientemente se utilizaron modelos computacionales en MatLab para determinar la concentración óptima de nanopartículas en CO<sub>2</sub> EOR[66]. Además, se utilizó nanocompuesto de óxido de grafeno / P-1-D para espesar el gas sin el uso de codisolventes[67]. Las dispersiones de nanopartículas en CO<sub>2</sub> se han estudiado principalmente a nivel de viscosímetro o núcleo y se requiere más investigación con respecto a su estabilidad a largo plazo. Lemaire y col. (2021) sugiere que, si bien ha habido solo unos pocos informes de dispersión estable de nanopartículas en CO<sub>2</sub>, las investigaciones futuras en esta área con nanopartículas de sílice funcionalizadas en la superficie con ligandos no fluorados altamente CO<sub>2</sub>-fílicos serían prometedoras[68].

Otros polímeros, como P-1-D y PVEE[69], [70], han sido probados como espesantes de gas

---

CO<sub>2</sub> y ricos en CO<sub>2</sub>. Desafortunadamente, los polímeros P-1-D y PVEE, especialmente a bajo PM, carecen de consenso con respecto a su capacidad para espesar el CO<sub>2</sub>. Se han encontrado resultados contradictorios e intentos fallidos de reproducir los hallazgos, en los que los polímeros/ oligómeros de bajo peso molecular no pudieron aumentar significativamente la viscosidad del CO<sub>2</sub>[68]. Se sugirió que los pequeños polímeros asociativos eran solubles en scCO<sub>2</sub>[71]. Hasta ahora, a escala de laboratorio, los mejores espesantes de CO<sub>2</sub> son PDMS, polyFAST y PFOA para control de movilidad del CO<sub>2</sub>[72].

Desafortunadamente, para aumentar significativamente la viscosidad de scCO<sub>2</sub> se requieren polímeros de gran peso molecular. A medida que su solubilidad disminuye al aumentar el PM, se requieren cantidades considerables de co-solvente para disolver estos espesantes, lo que hace que se tornen económicamente prohibitivos. Por lo tanto, el diseño de espesantes más solubles y eficientes es fundamental para el desarrollo e implementación de la tecnología.

Los polímeros parcialmente reticulados fueron probados por Kazantsev et al. (2015) como espesantes para diferentes disolventes. Se probaron varios grados de reticulación controlando el contenido de agente reticulante, y se descubrió que un grado parcial de reticulación lograba el mayor incremento de viscosidad. Esto se debe a la formación de bobinas a nivel macromolecular que ocupan el mayor volumen en solución. También encontraron que a un mayor aumento del contenido de reticulación en el polímero se torna insoluble[73].

El diseño de los aditivos CO<sub>2</sub>-fílicos es complejo, lento y costoso debido a las características de este fluido supercrítico. Los experimentos de laboratorio generalmente requieren largos períodos de experimentación, aparatos especializados y la prueba de numerosos candidatos. Muchos candidatos de polímero actuales se fabrican a medida, lo que requiere la síntesis de polímeros, aumentando aún más el costo y tiempo de desarrollo. Además, en algunos casos, los mecanismos responsables de su solubilidad no se conocen bien.

## 1.8. Reductores de presión de miscibilidad como aditivos para la mejora de la eficiencia microscópica de barrido

Almobarak et al. (2021) demostraron que diferentes aditivos (p. ej., hidrocarburos, alcoholes, ácidos grasos y tensioactivos) han logrado disminuir la MMP hasta en un 22%. Esta es una técnica prometedora que puede aumentar la recuperación de petróleo al mismo tiempo que reduce los costos operativos. Los aditivos químicos pueden ayudar a ampliar la aplicabilidad de los proyectos de CO<sub>2</sub> EOR a yacimientos casi miscibles, poco profundos y de alta temperatura[74].

La adición de gases de hidrocarburos “enriquecedores” como el etano o el propano tiene la capacidad de reducir la MMP, mientras que el metano y el nitrógeno tienen el efecto contrario[75], [76]. Los aditivos aromáticos como el benceno o el tolueno[77], así como los compuestos orgánicos oxigenados como las cetonas, los carbonatos, los éteres, los ésteres y los alcoholes también se han informado como reductores funcionales de las MMP[76]–[81]. Los ácidos grasos también se han estudiado como reductores de MMP, aunque menos eficaces que los alcoholes o los tensioactivos[74], [82]–[85].

Se han llevado a cabo importantes investigaciones para comprender el tipo de tensioactivo y el efecto de la estructura sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub> supercrítico[86]. Luo et al. (2018) estudiaron el efecto de un tensioactivo propoxilado no iónico (C<sub>i</sub>PO<sub>j</sub>) en la MMP utilizando el método VIT. Lograron una reducción del 27,7% de la MMP y una reducción aún mayor en FCMP[87]. El tensioactivo líquido (CAE) se investigó como un aditivo *pre-slug* en una prueba de *slim-tube* consiguiendo una reducción de MMP del 22%[88]. Rommerskirchen et al. (2016) probaron cinco aditivos de basados en tensioactivos (ME-1, ME-2, ME-4, ME-5 y ME-6) que lograron reducir un 16-21% la MMP. No todos los surfactantes estudiados mostraron el mismo grado de solubilidad en CO<sub>2</sub> y su efecto de reducción de MMP dependió de la muestra de petróleo. Esto sugiere que la composición del crudo tiene un efecto significativo sobre la eficiencia del aditivo[89]. Los tensioactivos no iónicos comerciales (TX45 y TX100) con y sin la adición de alcoholes han mejorado la recuperación de petróleo en las inyecciones de

---

núcleos[90]. Se ha demostrado que los tensioactivos anfífilos reducen la TIF de CO<sub>2</sub>-petróleo con resultados prometedores, aunque no se proporcionaron mediciones directas de reducción de MMP[91]. También se han estudiado los tensioactivos para reducir las TIF entre el petróleo y el metano, lo que conduce a una reducción de la MMP de CH<sub>4</sub>-petróleo[92], [93]. Vale la pena mencionar que la reducción de MMP de diferentes estudios no debe compararse directamente ya que depende de la composición del petróleo y la temperatura del sistema. Recientemente se ha demostrado que algunos silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) funcionalizados son solubles en CO<sub>2</sub>[94], donde el octatrimetilsiloxi POSS exhibe una mayor solubilidad en CO<sub>2</sub> que cualquier otro POSS estudiado previamente[95]. El octatrimetilsiloxi POSS altamente CO<sub>2</sub>-fílico se utilizó para controlar el rendimiento y la morfología de la espuma de scCO<sub>2</sub>-poli(metacrilato de metilo) [96]. Además, los POSS tienen excelentes propiedades interfaciales y se han utilizado con éxito para reducir las TIF en sistemas agua-petróleo[97], [98].

## Capítulo 2

# Objetivo de la tesis

---

El objetivo de esta tesis es abarcar integralmente la temática del CO<sub>2</sub> EOR como método de CCUS, ofreciendo soluciones para las principales limitaciones de esta técnica:

- La fuente de CO<sub>2</sub>
- La viscosidad del CO<sub>2</sub>
- La MMP del CO<sub>2</sub>

Con respecto a la fuente de CO<sub>2</sub> para proyectos de EOR, se requieren grandes volúmenes de este gas en condiciones de alta pureza y a costos moderados. Para estudiar la viabilidad y potencialidad de CO<sub>2</sub> EOR en la Argentina se utilizaron modelos termodinámicos y de reservorios ajustados con ensayos de PVT y *slim-tube* de reservorios de la cuenca neuquina. Dada las características de las fuentes de CO<sub>2</sub> y gases de bajo BTU en la región, se estudia técnica y económicamente la implementación de la oxicomustión como método de captura de CO<sub>2</sub> para ser utilizado en un proyecto de CCUS. De esta forma, se logra probar que el CO<sub>2</sub> EOR es técnica y económicamente viable dentro de la cuenca neuquina. Además, se comprueba que existen soluciones tecnológicas que permiten obtener los caudales de CO<sub>2</sub> necesarios en las condiciones de pureza requeridas a costos competitivos.

Luego, se estudiaron soluciones técnicas a las mayores limitaciones del CO<sub>2</sub> EOR a nivel

reservorios (viscosidad y MMP del CO<sub>2</sub>). La baja viscosidad del gas conlleva a canalizaciones disminuyendo la eficiencia volumétrica de barrido. Por otro lado, las dificultades para operar por encima de la MMP debido a condiciones operativas disminuyen las eficiencias microscópicas de barrido.

Como metodología de diseño de espesantes para CO<sub>2</sub>, se comenzó por la optimización del uso de viscosificantes directos y en combinación con inyección alternada de agua. De esta forma, se logra entender cualitativamente los requisitos previstos para los espesantes de CO<sub>2</sub> y se optimizaron esquemas de inyección abaratando los costos operativos, manteniendo altas eficiencias de barrido. Una vez entendidos los requisitos de los espesantes, se busca diseñar aditivos solubles en CO<sub>2</sub>, que logren aumentar su viscosidad dentro de los rangos buscados. Para desarrollar estos aditivos, se utilizan métodos computacionales y de laboratorio. Las solubilidades de distintos compuestos fueron analizadas mediante un método propuesto en este trabajo, que requiere de cálculos de la energía libre de solvatación. Las viscosidades, y cualitativamente la solubilidad, fueron medidas en un aparato *Rolling Ball*.

Utilizando los conocimientos desarrollados acerca de compuestos solubles en CO<sub>2</sub>, se diseñaron reductores de presión de miscibilidad. Utilizando métodos computacionales de simulación de dinámica molecular basados en ensayos de VIT, se logran identificar nano-materiales solubles en CO<sub>2</sub> capaces de disminuir la MMP.

## Capítulo 3

# Potencialidad CO<sub>2</sub> EOR en reservorios de baja permeabilidad de la cuenca Neuquina

---

En primera instancia, se investigó la viabilidad técnica de CO<sub>2</sub> EOR en el país. Se encontró que la cuenca Neuquina tiene características beneficiosas para la implementación de esta tecnología desde el punto de vista de los reservorios y sus fluidos. Se prosiguió a estudiar la implementación de recuperación terciaria con CO<sub>2</sub> con la disponibilidad de datos representativos de un campo de la región.

### 3.1 Modelo termodinámico de la muestra de petróleo liviano

La cuenca Neuquina cuenta con petróleo liviano conveniente para los proyectos de EOR con CO<sub>2</sub>. Por su composición, este petróleo presenta presiones mínimas de miscibilidad moderadas entre 115 y 175 Bar lo que lo hace apto para barridos miscibles o cuasi-miscible.

Para la primera parte del estudio se utilizó un petróleo liviano de 37 grados API cuya MMP se determinó en un laboratorio externo mediante un ensayo de *slim-tube* donde se observó una

presión de miscibilidad de 122 Bar. El mismo laboratorio proveyó ensayos de PVT de la misma muestra, los cuales se utilizaron para ajustar los parámetros de la ecuación de estado y de modelos de viscosidad. El simulador termodinámico CMG WINPROP se utilizó para lograr el ajuste de los parámetros de los componentes pesados de la muestra basado en la ecuación de estado *Peng-Robinson*. En el simulador CMG GEM se modeló el ensayo de *slim-tube* 1D donde se adecuaron las propiedades para ajustar al ensayo de laboratorio (tabla 3.1). Este modelo también se utilizó para determinar el comportamiento de la MMP en función de la composición del CO<sub>2</sub> y la temperatura del reservorio. Adicionalmente se calculó en WINPROP el valor de la presión de miscibilidad de la muestra *First Contact Miscible* de 140 Bar a 54°C mediante el *Multiple Mixing Cell Method*.

Tabla 3.1: Propiedades del slim-tube

Propiedad	Valor	Unidad
Longitud	12.18	m
Porosidad	38.7	%
Permeabilidad	14.6	mD
Temperatura	54	°C

Para el estudio de MMP en función de la composición del CO<sub>2</sub> se tomó al metano como único componente adicional del gas solvente. El metano es una impureza que empeora las condiciones de miscibilidad, y es muy común en la inyección de CO<sub>2</sub> dada las fuentes de este y la reutilización de los gases de producción ricos en dióxido de carbono. En este caso se observó un comportamiento casi lineal (dentro del margen considerado) con un aumento de la MMP de 36 Bar/10% CH<sub>4</sub> (figura 3.1).

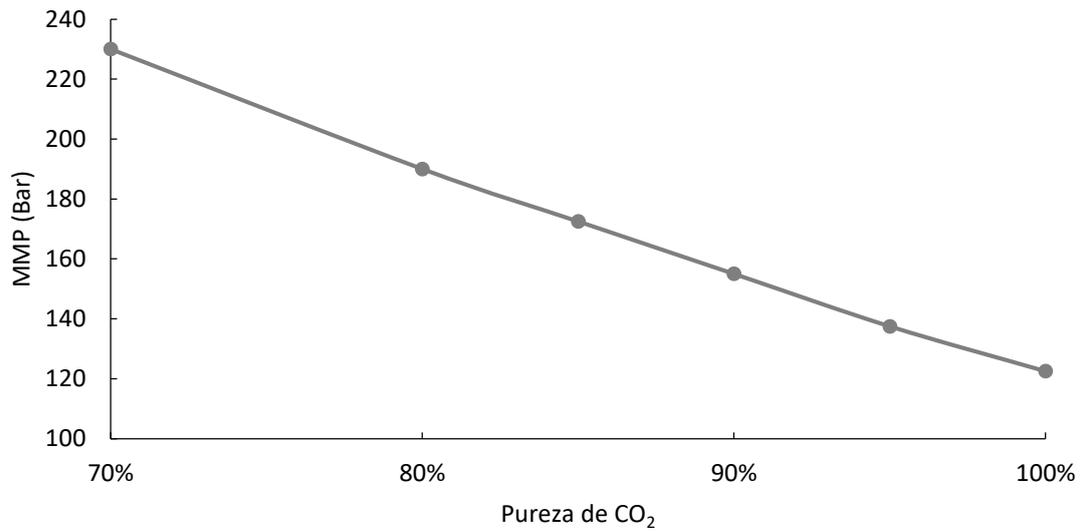


Figura 3.1: MMP vs pureza del CO<sub>2</sub>

Para estudiar la influencia de la temperatura, también se modeló el comportamiento del *slim-tube* en un rango de temperaturas entre 54 y 114°C. La temperatura, en el rango estudiado, aumenta la MMP de forma cuadrática (figura 3.2).

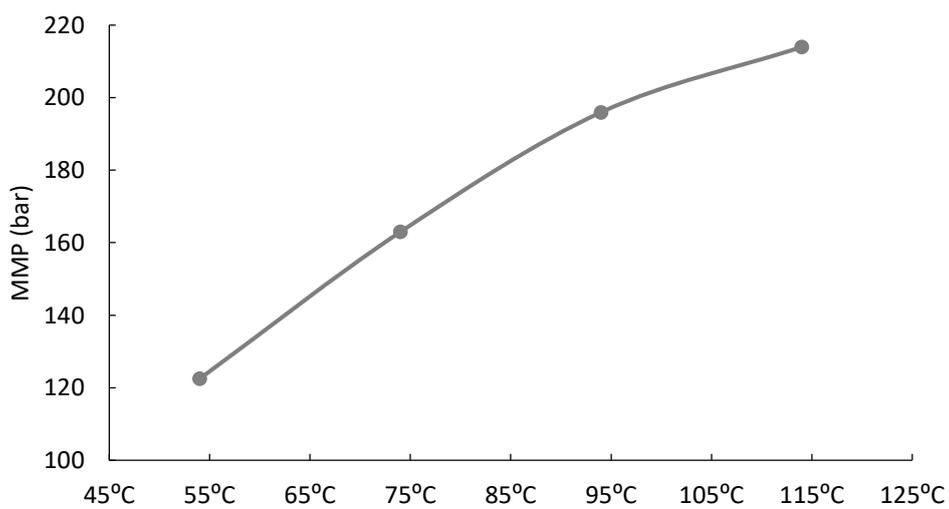


Figura 3.2: MMP vs temperatura

### 3.2 Modelo de simulación de un esquema *five-spot* basado en un reservorio de la cuenca Neuquina

Las capas del área de estudio pertenecen a la Formación Lajas y cuentan con un buzamiento promedio de 14°. Se componen de una serie alternada de areniscas correspondientes a depósitos fluviodeltáicos y pelitas.

El modelo de simulación está constituido por 7 capas permeables de 6,3 mD de permeabilidad promedio y heterogeneidades prominentes. La tabla 3.2 muestra las características del modelo de simulación utilizado.

Tabla 3.2: Propiedades del modelo

Propiedad	Valor	Unidad
Grid blocks	14x10x56	-
Porosidad promedio	14	%
Permeabilidad promedio	6.28	mD
Temperatura	54	°C

El esquema de inyección es un *five-spot* representando un piloto *oil-in-the-tank*. La distancia promedio inyector-productor es de 200 m. Para determinar la distribución de saturación de agua ( $S_w$ ), presiones y composición de petróleo en el reservorio se simuló una recuperación primaria y secundaria por 25 años previa a la inyección de  $CO_2$ . Se buscó simular una recuperación aproximada del 30% del petróleo original in situ y un 55% del gas original in situ para replicar las recuperaciones observadas en este tipo de reservorios.

La caída de la presión en el reservorio por debajo de la presión de burbuja redujo la

concentración de metano en el fluido disminuyendo así su MMP. Dado que el metano tiene una presión de miscibilidad significativamente mayor que el dióxido de carbono, una reducción de este conlleva a una menor presión de miscibilidad de la mezcla gas-petróleo. También cabe destacar que las mayores disminuciones de concentración de metano se dan cerca del pozo productor donde las presiones son menores. Aunque la presión de inyección se encuentre por encima de la presión de burbuja del fluido por las bajas permeabilidades del reservorio, esta disminuye rápidamente en función de la distancia a los pozos inyectoros.

Las altas heterogeneidades y bajas permeabilidades de este tipo de reservorios intensifican la distribución heterogénea de saturaciones de agua durante la secundaria. Las zonas más permeables poseen mayores saturaciones de agua (figura 3.3) disminuyendo las permeabilidades relativas del gas y fomentando mayores eficiencias volumétricas.

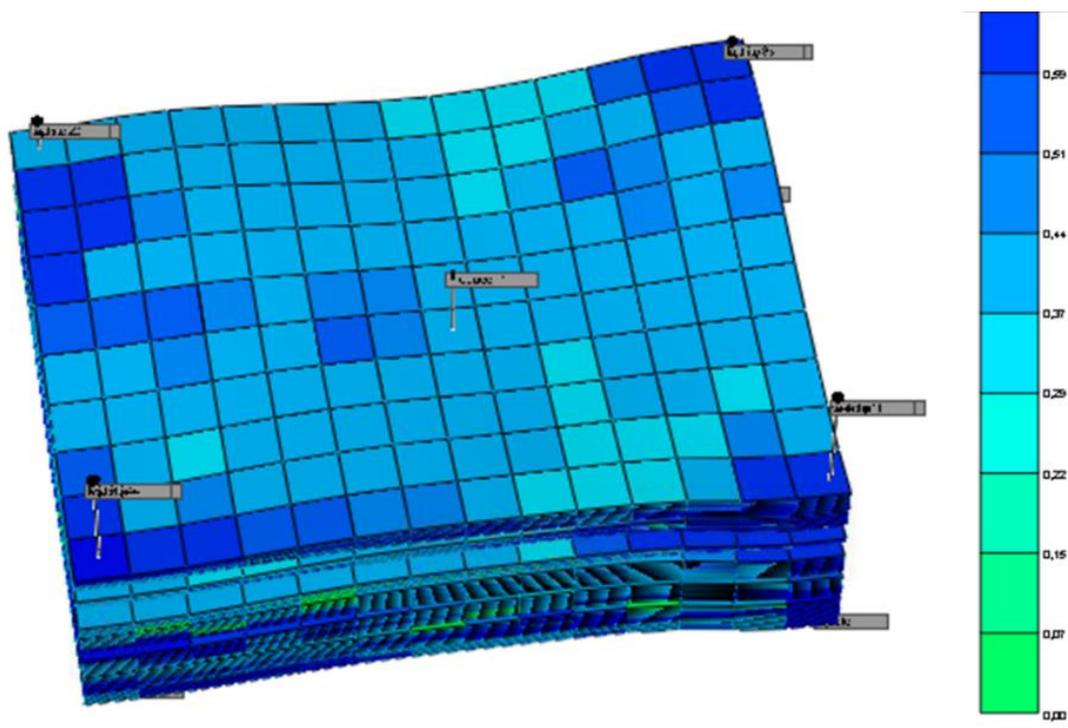


Figura 3.3: Modelo de simulación mostrando la distribución de la  $S_w$  al final del *water-flooding*

### 3.3 Resultados del modelo de CO<sub>2</sub> flooding Miscible

En la simulación se modeló una inyección de CO<sub>2</sub> a distintas purzas y presiones de inyección por encima de la MMP durante 20 años. En los 3 casos miscibles se notó una rápida recuperación de la producción poco tiempo antes del *breakthrough* de CO<sub>2</sub>.

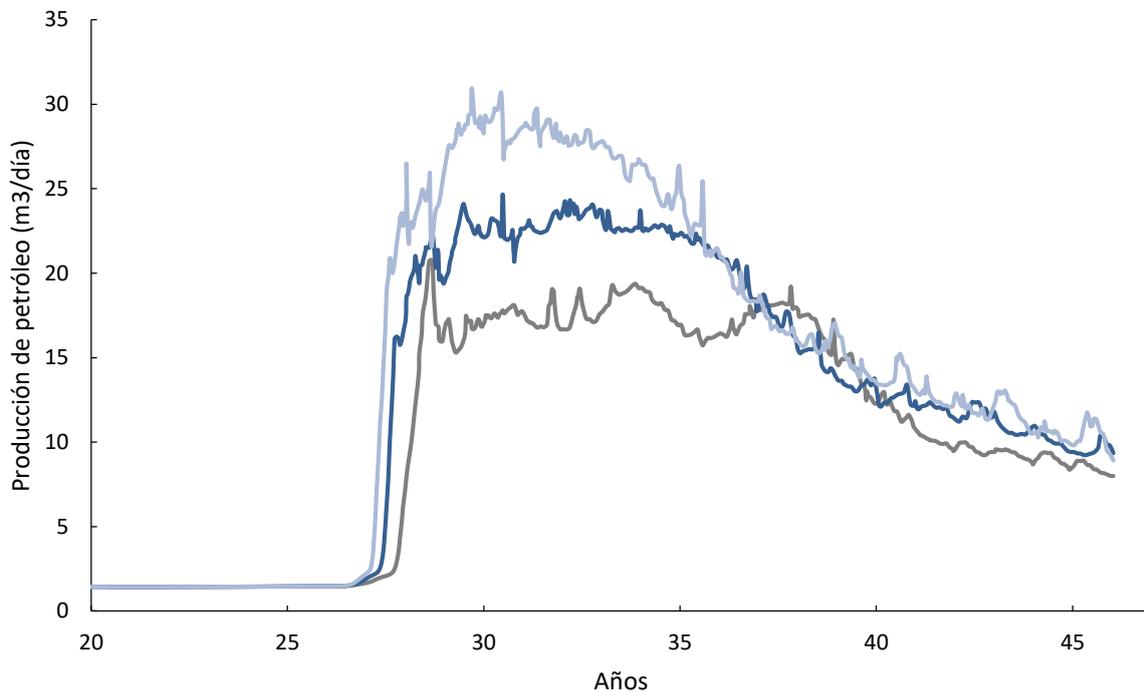


Figura 3.4: Producción de petróleo a distintas presiones de inyección. 160 bar [gris], 180 bar [azul], 200 bar [celeste]

El aumento de presión agiliza la recuperación de petróleo. Sin embargo, el EOR a mayor presión muestra una caída de la producción más rápida que la de 160 Bar (figura 3.4). Las mayores presiones aumentan la recuperación del petróleo en función del tiempo, aunque con mayores requerimientos de abastecimiento de CO<sub>2</sub> y *breakthroughs* del gas más tempranos (figura 3.5).

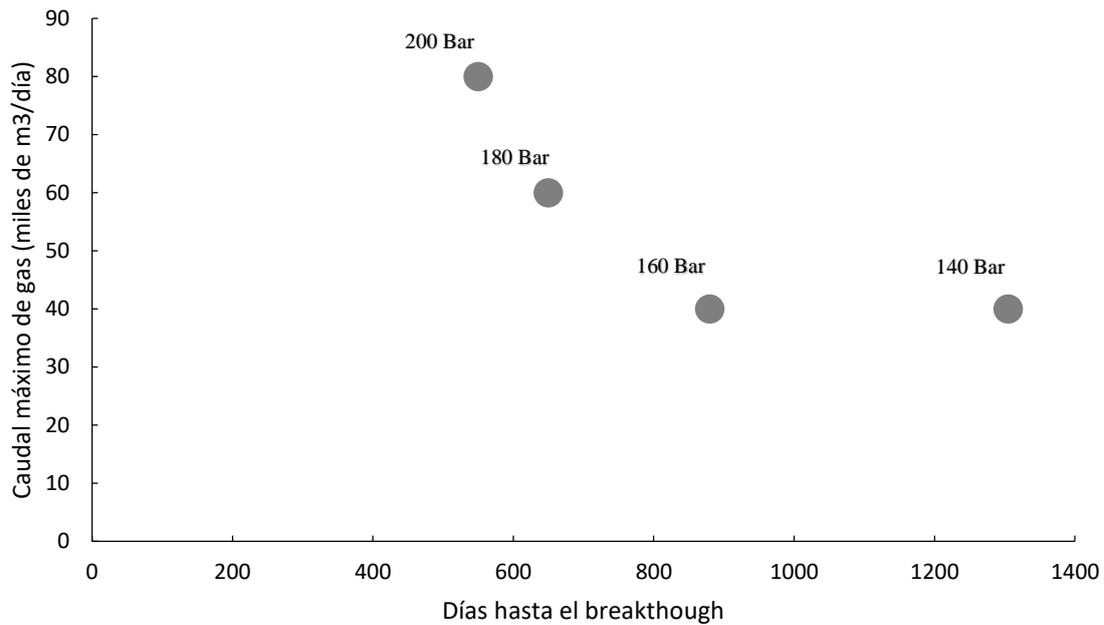


Figura 3.5: Tiempo que tarda hasta el breakthrough de CO<sub>2</sub> y caudales de gas máximos observados a distintas presiones de inyección

La configuración de las capas finas separadas por pelitas no permeables favorece la eficiencia vertical de barrido, ya que los efectos de segregación gravitacional son reducidos. El flujo del CO<sub>2</sub> está dominado por las heterogeneidades de la roca, fluyendo por las zonas más permeables. Aunque la eficiencia volumétrica no sea perfecta, el CO<sub>2</sub> logra penetrar capas menos permeables no contactadas por el agua y logra recuperar cantidades significativas del petróleo residual en las capas más productivas.

Como es de esperarse, a mayores presiones de inyección el factor de recuperación (producción de petróleo acumulada en función del petróleo original in-situ) aumenta regido por los mayores volúmenes de CO<sub>2</sub> inyectados y los mayores volúmenes de reservorio contactado con presiones por encima de la MMP (figura 3.6).

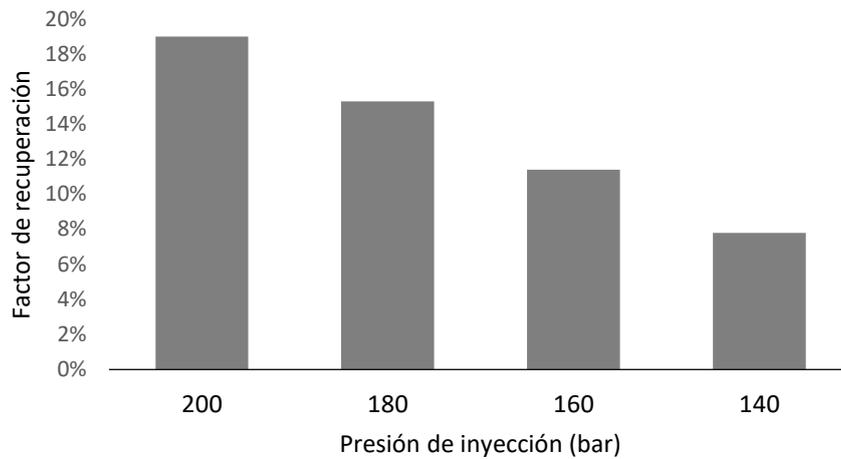


Figura 3.6: Factor de recuperación a 10 años de CO<sub>2</sub> EOR

Lo llamativo de los resultados es que, aunque las mayores presiones de inyección conllevan a mayores recuperaciones de petróleo, la eficiencia de utilización del CO<sub>2</sub> disminuye (figura 3.7). Esto se debe las mayores diferencias de presión generan mayores canalizaciones.

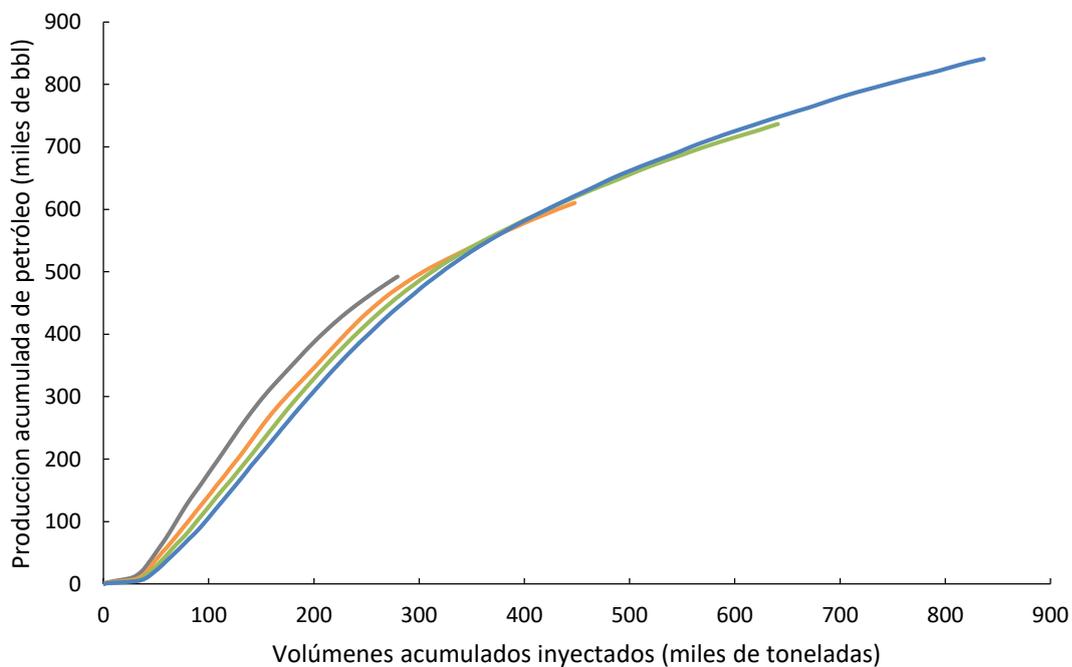


Figura 3.7: Recuperación vs CO<sub>2</sub> inyectado a 140 bar [gris], 160 bar [naranja], 180 bar [verde], 200 bar [azul]

### 3.4 Resultados del efecto de la composición del solvente

Dado que en la práctica la pureza del gas solvente nunca es del 100%, se analizó la sensibilidad a la composición del dióxido (figura 3.8).

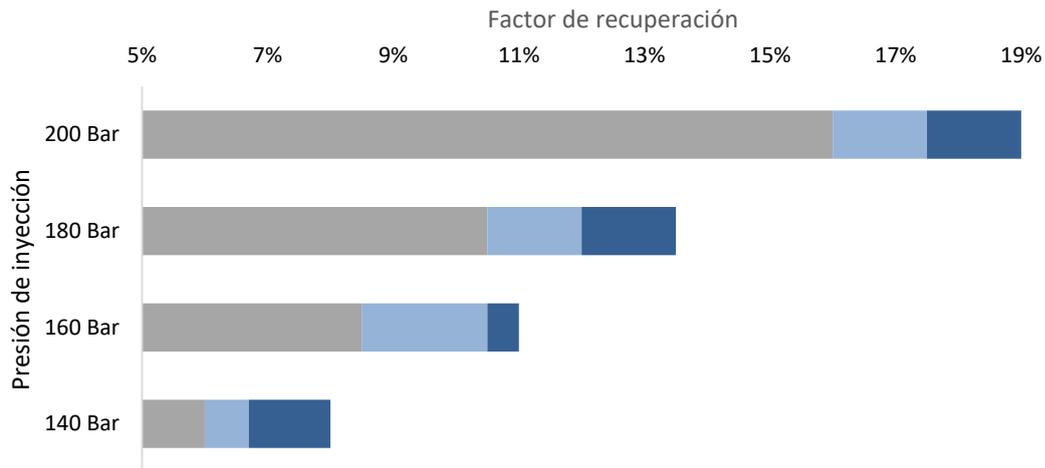


Figura 3.8: Factor de recuperación a 10 años inyectando CO<sub>2</sub> con 90 [gris], 95 [celeste] y 100% [azul] de pureza

En los casos con mayor presión de inyección la diferencia en la recuperación se debe principalmente al volumen de CO<sub>2</sub> inyectado, dado que mayores presiones de inyección conllevan mayores volúmenes de gas inyectados. Sin embargo, se puede observar que al disminuir la presión de inyección a rangos que se acercan a la MMP, el efecto de la composición del solvente es significativo. Cabe destacar que, aunque la presión de inyección se encuentre por encima de la MMP a la dada presión, esta puede no ser suficiente para mantener la presión de miscibilidad en todo el reservorio.

### 3.5 Resultados del modelo WAG

Como método de mejora de la eficiencia volumétrica se ensayó una inyección de agua alternada con dióxido de carbono a 180 Bar. El agua, al tener mayor viscosidad que el gas y disminuir la permeabilidad relativa del  $\text{CO}_2$ , actúa como agente de mejora del barrido disminuyendo las canalizaciones del solvente. Otra ventaja del WAG es que requiere menores volúmenes de  $\text{CO}_2$  y la eficiencia de utilización de este es mejor, aunque la recuperación final en función del tiempo suele ser menor (figura 3.9). En este caso se utilizó un esquema Tapered WAG, donde se inyectó un colchón de solvente inicial por 450 días, seguido por inyección de colchones de agua y gas alternados con duración de 150 días y 225 días respectivamente durante 3 ciclos, para luego reducir el tamaño del colchón de gas a 150 días.

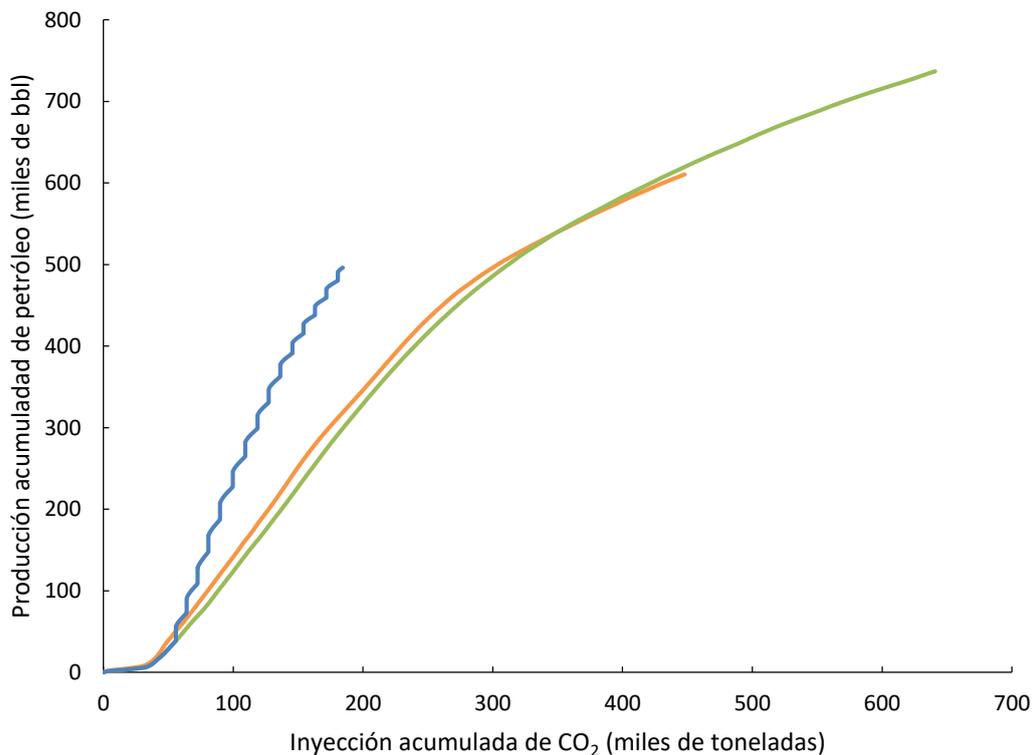


Figura 3.9: Producción acumulada de petróleo en función de  $\text{CO}_2$  inyectado acumulado en los casos de Tapered WAG [azul], e inyección continua de gas a 160 bar [naranja] y 180 bar [verde]

El CO<sub>2</sub> EOR, en sus variantes de implementación, se muestra como una alternativa prometedora para los campos neuquinos con petróleo liviano. Sin embargo, no contar con una fuente de CO<sub>2</sub> de alta pureza y económica es una de las principales limitaciones para la implementación de esta tecnología a nivel nacional.

## Capítulo 4

# Viabilidad y potencialidad de CO<sub>2</sub> EOR en la Argentina con oxicombustión como mecanismo de captura de CO<sub>2</sub>

---

Se prosiguió a estudiar el impacto de la utilización de oxicombustión como medio de captura de CO<sub>2</sub> para la utilización en proyectos de EOR. La elección de esta tecnología se debe a la presencia de campos con reservas de gas de bajo BTU con concentraciones altas de CO<sub>2</sub> en el norte de la provincia de Neuquén. Teniendo en cuenta las variables económicas de esta tecnología y de la producción de petróleo de la región, se puede analizar la viabilidad técnica tanto como la económica de la implementación de estas tecnologías a nivel nacional.

### 4.1 Modelo termodinámico y de reservorio de una zona piloto, basado en el yacimiento Puesto Hernández

La simulación a nivel reservorio se basa en un modelo composicional basado en el artículo de CO<sub>2</sub> EOR inmiscible que estudió la inyección de gas en la formación Avilé en el campo Puesto Hernández[40]. Nuestro modelo consiste en un esquema de inyección de *five-spot* con un espaciado de pozo entre inyector-productor de aproximadamente 350 metros. En el área

piloto se perforan pozos *in-fill* (pozos de relleno ubicados entre los pozos existentes) en el centro del campo, disminuyendo la distancia a aproximadamente 180 metros (figura 4.1).

El reservorio está constituido por 9 capas. La porosidad promedio es de 20% y el coeficiente dykstra parson es 0,65 con una permeabilidad promedio de 100 mD que varía entre 21-244 mD. Las permeabilidades relativas se muestran en las figuras 4.2 y 4.3.

El modelo termodinámico del petróleo fue hecho tomando en cuenta los parámetros del fluido de la sección anterior. Este representa a un petróleo de gravedad API de 37 grados con una presión de miscibilidad de contacto múltiple (MMP con CO<sub>2</sub> puro) de 110 bar. La composición del petróleo se adaptó para que coincidiera con el API y el MMP del crudo. Se ejecutó un modelo de inyección de agua hasta que la producción alcanzó un corte de agua del 98% y luego se colocaron pozos de *in-fill* en el área central del piloto. La presión de fondo (BHP) de los pozos inyectoros de agua se estableció en 180 bar teniendo en cuenta la presión típica de la bomba y la presión hidrostática de los pozos de 1200 metros de profundidad. Los pozos convertidos en inyectoros de CO<sub>2</sub> aumentaron su BHP a 220 bar. Esta presión fue más que suficiente para lograr la miscibilidad en el área de inyección de CO<sub>2</sub>, ya que la presión de inyección está muy por encima de la MMP. Cabe destacar que, si bien algunos yacimientos tienen una presión promedio por debajo de MMP, el efecto del CO<sub>2</sub> sobre la viscosidad del fluido y la perforación de pozos *in-fill* puede lograr alcanzar las condiciones necesarias para la miscibilidad. En todo caso, los parámetros más críticos son el BHP de los pozos inyectoros y la presión de fractura de la formación. Si la presión de inyección de CO<sub>2</sub> puede estar razonablemente por encima de la MMP, se puede lograr la miscibilidad.

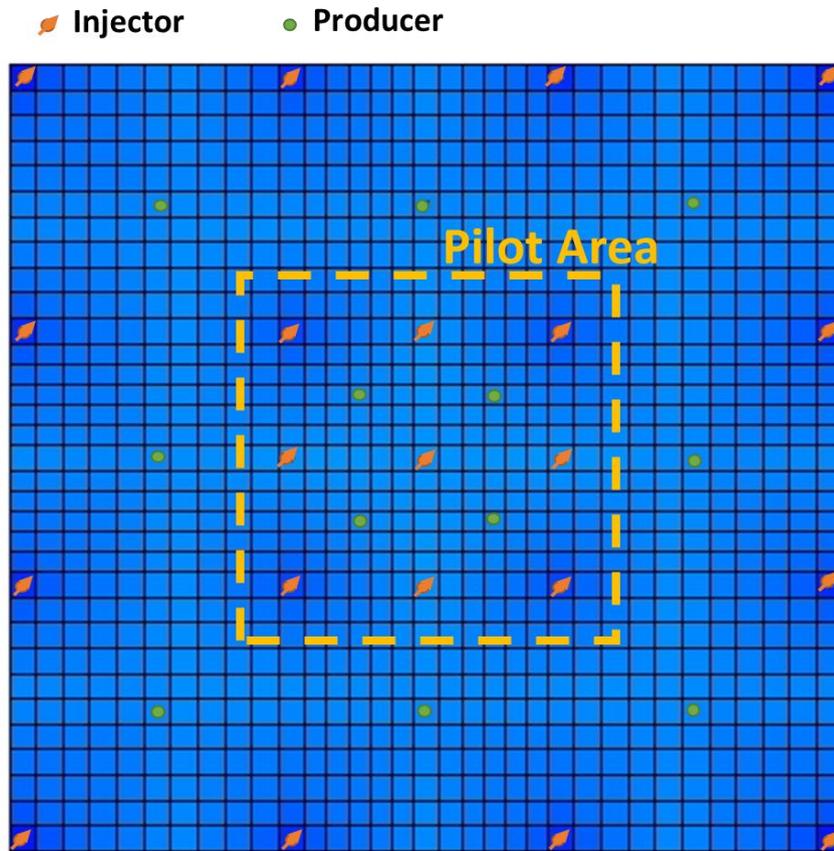


Figura 4.1: Esquema de inyectores con pozos in-fill

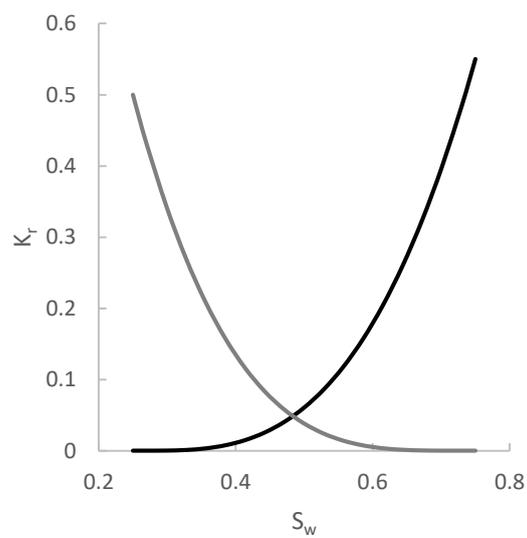


Figura 4.2: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de agua donde  $K_{rw}$  está representada en negro y  $K_{ro}$  en gris

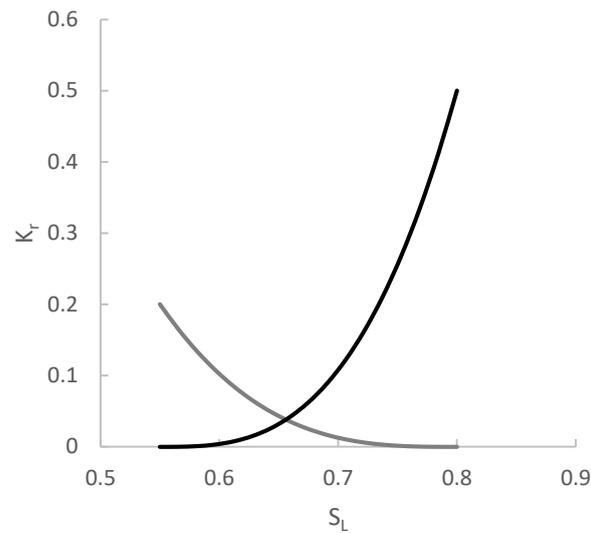


Figura 4.3: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de líquido donde  $K_{rog}$  está representada en negro y  $K_{rg}$  en gris

Se corrió un modelo composicional en GEM simulando inyección de agua en todos los pozos inyectoros seguido por una inyección alterna de agua y gas (WAG) en los pozos de la zona central (4 *five-spot* directos). El límite de inyección de  $CO_2$  es de 500 toneladas/día para todo el piloto, el cual se supone que es el límite de producción de una planta pequeña de oxidación considerando la utilización de gas impuro. La limitación de los caudales de  $CO_2$  requiere inyección intermitente de gas en diferentes pozos, donde 2 pozos siempre están inyectando  $CO_2$  simultáneamente en cada momento y cambian a inyección de agua cuando la inyección de  $CO_2$  se traslada a otros dos pozos. Este esquema de inyección de WAG se repite unas 20 veces hasta que se termina con un colchón de agua.

Este modelo se utilizó para realizar estudios de optimización del valor actual neto (VAN) del proyecto en CMG CMOST. Con el fin de controlar y optimizar la inyección, el esquema WAG se controló mediante fechas de inyección de  $CO_2$  por pozo con duración de 20 días seguidos de 60-80 días de inyección de agua (los períodos de inyección de agua son variables para permitir la inyección continua de  $CO_2$  a los caudales estipulados). Posteriormente se estudió el efecto de variación de tiempos de inyección de  $CO_2$ , con colchones de gas de 15 a 45 días, aumentando el tamaño de los colchones de agua proporcionalmente.

## 4.2 Modelo económico del piloto de CO<sub>2</sub> EOR considerando oxicombustión como método de captura de CO<sub>2</sub>

El modelo económico se basa en supuestos basados en las condiciones económicas del momento actual, y la evaluación de costos fue realizada en conjunto con expertos de la industria.

En cuanto al petróleo, utilizamos un precio del barril de 57 usd/bbl, precio del barril de crudo Medanita en el momento del análisis (2019). El costo de producción utilizado es de 27 usd/bbl compuesto por un 70% de costo fijo y un 30% de costo variable. Estos costos se basan en informes del Ministerio de Economía y evaluaciones realizadas por expertos de la industria. Adicionalmente se agregaron impuestos estatales del 15% que incluyen impuestos nacionales y regalías. Esto se considera un escenario pesimista ya que no se tomaron en cuenta varios posibles ahorros de costos como la sustitución de bombas por pozos con surgencia natural (*flowing well*). Por otro lado, existen costos incrementales de aditivos anticorrosivos y adecuación de las instalaciones. A modo de comparación, se puede ver que la empresa Denbury Resources, que se dedican exclusivamente a CO<sub>2</sub> EOR, tienen un *lifting cost* menor a 22 usd/boe, lo que representa un costo total de alrededor de 28 usd/boe si se toma en cuenta impuestos, costos de mercadeo y transporte[7].

Otro aspecto significativo es la posibilidad de una reducción de regalías de hasta el 50% establecida por la ley argentina para proyectos EOR. En la actualidad, este esquema ha sido promovido por la provincia de Mendoza (es necesario negociar con cada provincia de forma separada). Una disminución en las regalías tendría un alto impacto en el desempeño económico de estos proyectos y permitiría utilizar mayores volúmenes de CO<sub>2</sub> incluso a mayores costos de captura.

Se realizaron estudios de CO<sub>2</sub> con costos de 70 y 100 usd/ton y el costo de inyección de agua se consideró en 0,45 usd/m<sup>3</sup>. Se supuso que el gas de producción rico en CO<sub>2</sub> se enviaba a la planta de oxicombustión sin valor agregado adicional. En un proyecto de campo completo, si el contenido de CO<sub>2</sub> es suficiente para lograr un desplazamiento miscible, el gas se podría recircular o tratar con membranas, reduciendo el costo total de este.

La tasa de descuento para la evaluación VAN es del 18% anual. El costo de 8 nuevos pozos

*in-fill* se considera del orden de 1,5 MMUSD cada uno, totalizando 12 MMUSD de CAPEX. Todos los pozos se crearon simultáneamente en el modelo, ya que el tiempo de perforación no se considera influyente en comparación con el alcance temporal del modelo.

### 4.3 Resultados del CO<sub>2</sub> EOR en la producción de petróleo

Todos los casos del análisis de sensibilidad mostraron un incremento significativo en la producción de petróleo (figura 4.4). La producción total del campo se duplicó o triplicó y el efecto se mantuvo a lo largo de los años. Esto se debe principalmente a la reducida producción de petróleo por recuperación secundaria dada la baja cantidad de petróleo móvil y al gran volumen de petróleo residual capaz de ser disuelto por el CO<sub>2</sub>.

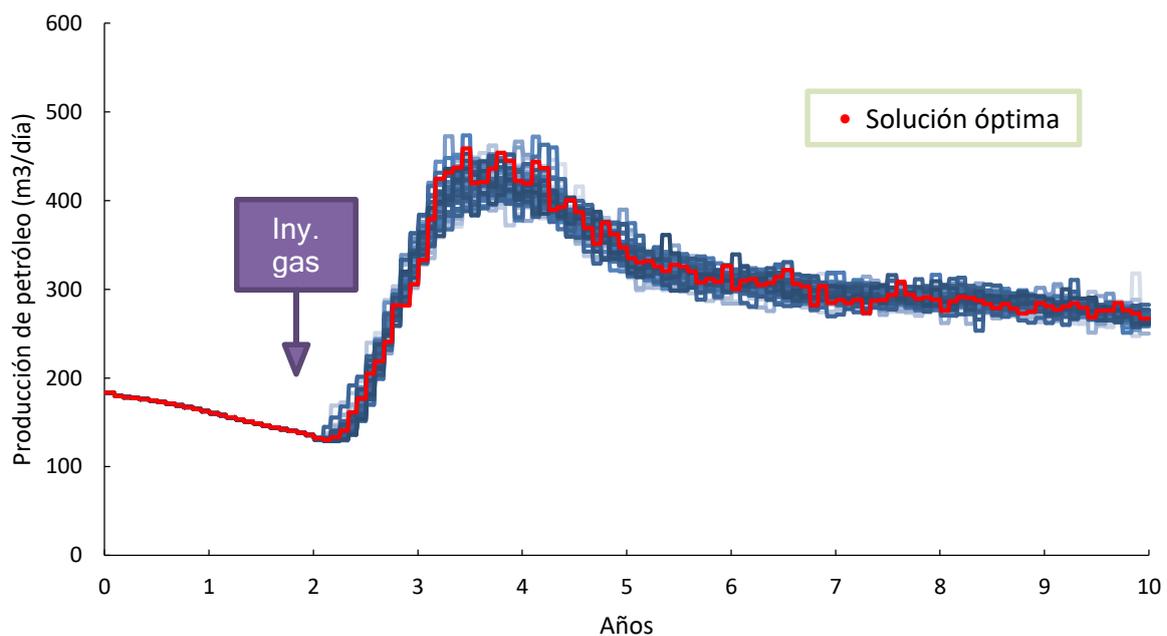


Figura 4.4: Producción de petróleo con CO<sub>2</sub> EOR

Dentro del área del piloto, el efecto fue más pronunciado. Los pozos productores mostraron un aumento del 500-600% en la producción de petróleo (figura 4.5). La respuesta de producción se dio en menos de 6 meses debido a la perforación de pozos *in-fill*. Con esta metodología se observó una buena respuesta, debido a la mejor eficiencia volumétrica y la

menor distancia entre pozos. Reducir el espaciamiento de los pozos no solo es una buena práctica de EOR, sino que también tiene un impacto positivo en la economía debido a la respuesta más rápida. Dentro del área piloto, el pico de producción se alcanzó en menos de 2 años. Mientras que la producción de petróleo en pozos más lejanos se incrementó de manera más lenta, aunque mantuvieron el aumento de producción de petróleo por más tiempo (figura 4.6).

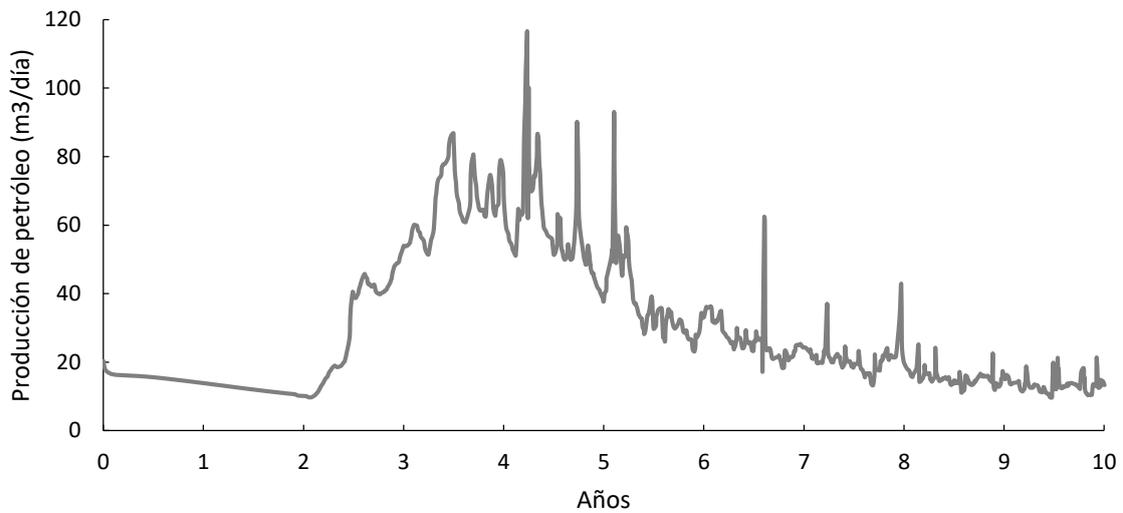


Figura 4.5: Producción en la zona piloto

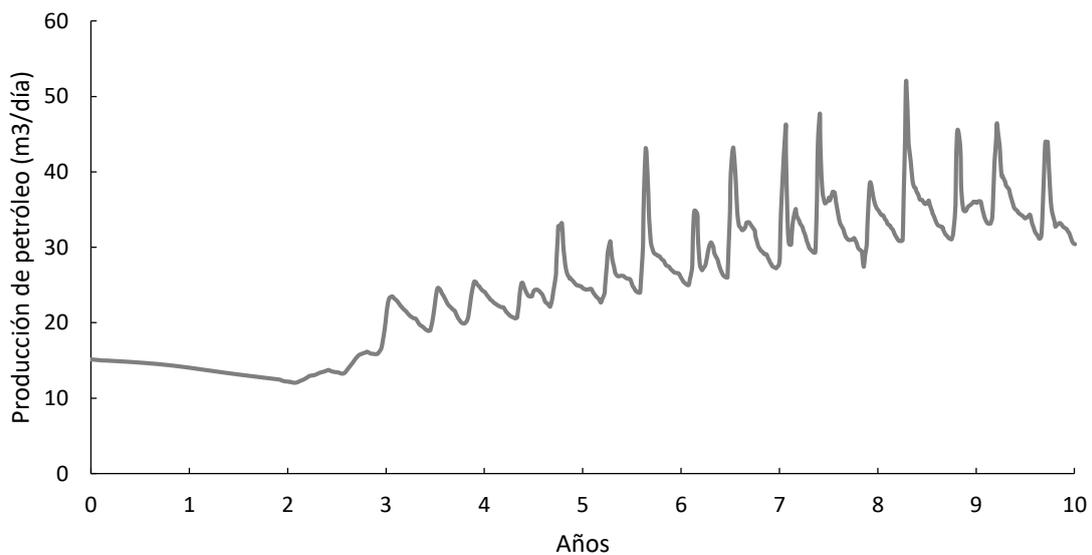


Figura 4.6: Producción en zona aledaña al piloto

#### 4.4 Resultados económicos del CO<sub>2</sub> EOR

El parámetro más influyente del modelo económico fue el costo del CO<sub>2</sub> seguido de las deducciones fiscales. Estos proyectos también pueden ser muy sensibles al precio del petróleo, especialmente cuando se utilizan fuentes costosas de CO<sub>2</sub> y los márgenes de ganancias son acotados. En el modelo de 70 USD/tonelada, el *lifting cost* por barril solo aumentó un 18% (5 USD/bbl adicional) alcanzando un costo total de levantamiento de 32 USD/bbl (figura 4.7). Este no es un incremento de costo significativo si se toma en cuenta el crecimiento en la producción de petróleo y el aumento de costos previsible para campos maduros en un período de 10 años.

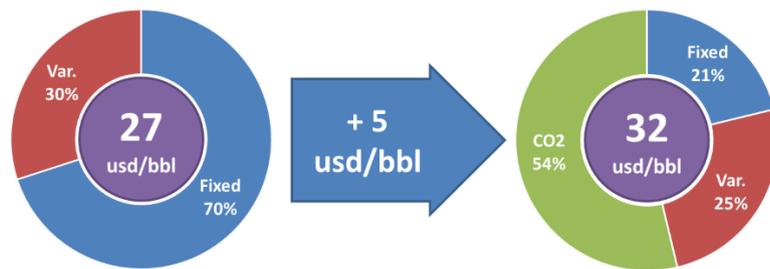


Figura 4.7: OPEX costo de producción por barril con y sin CO<sub>2</sub> EOR en caso de costo de CO<sub>2</sub> de 70 USD/tonelada

Dado que el precio del CO<sub>2</sub> representa más del 50% de los costos de producción, garantizar un gas de bajo costo es crucial para la viabilidad del proyecto. En las figuras 4.8 y 4.9 se observa que reducir el costo del CO<sub>2</sub> de 100 a 70 USD/tonelada puede casi duplicar el VAN del proyecto, pasando de 22 MM USD a 39 MM USD en promedio. También se observa que, aunque la optimización de la duración de los colchones de gas tiene un efecto sobre el VAN, esta es menor comparada con el efecto de los costos del CO<sub>2</sub>. El escenario de 100 USD/ton (figura 4.8) es más sensible a la optimización de los tamaños de colchón de gas beneficiando los colchones más largos que conllevan a saturaciones de gas mayores y así acelerando la

respuesta de la producción. En este modelo se asume que el CO<sub>2</sub> siempre se compra y no se recicla, por lo que el *lifting cost* real podría ser menor en la práctica.

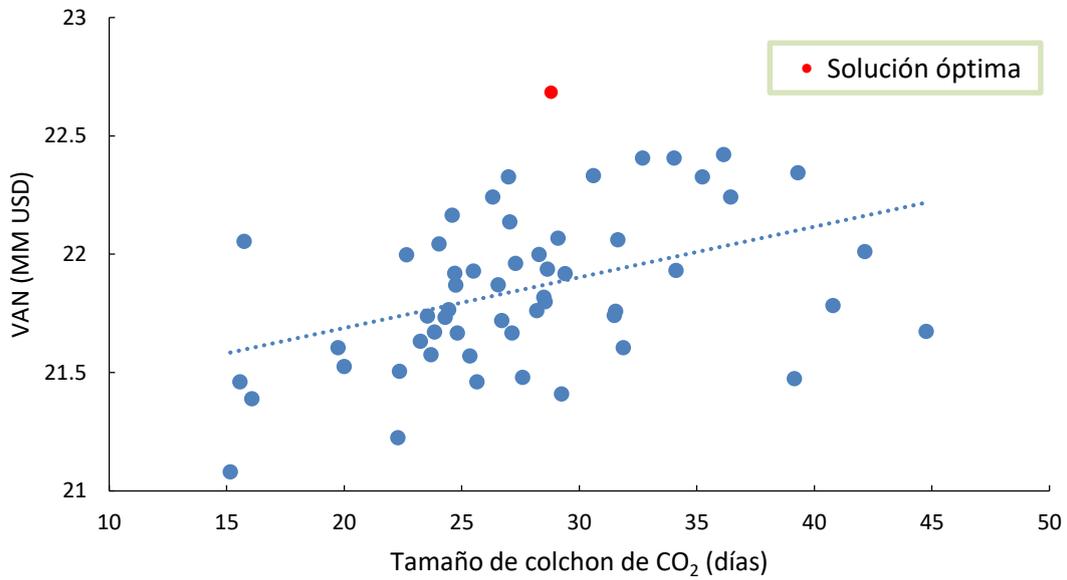
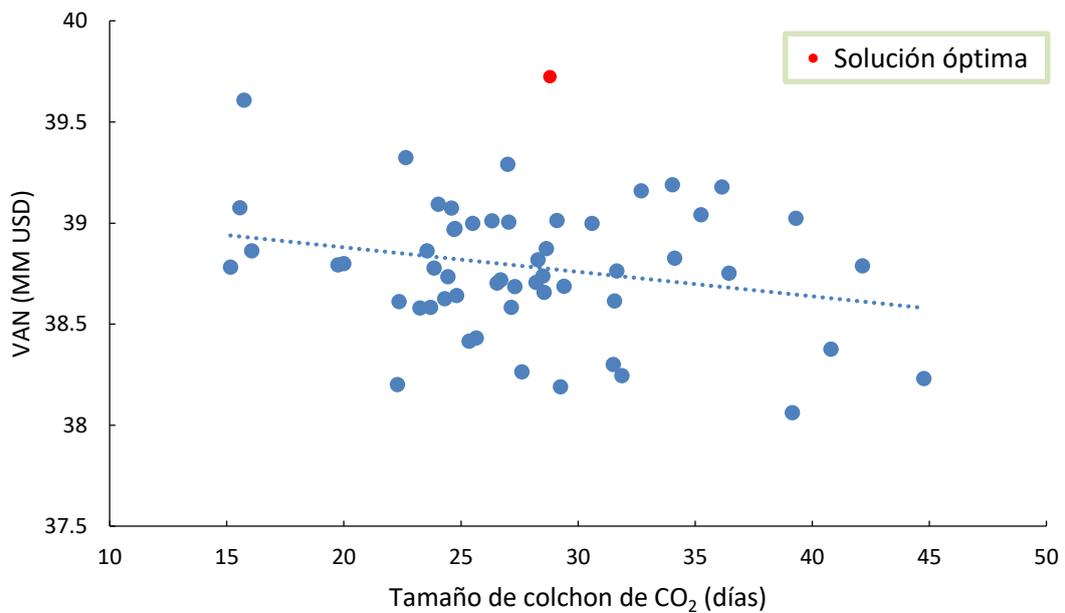
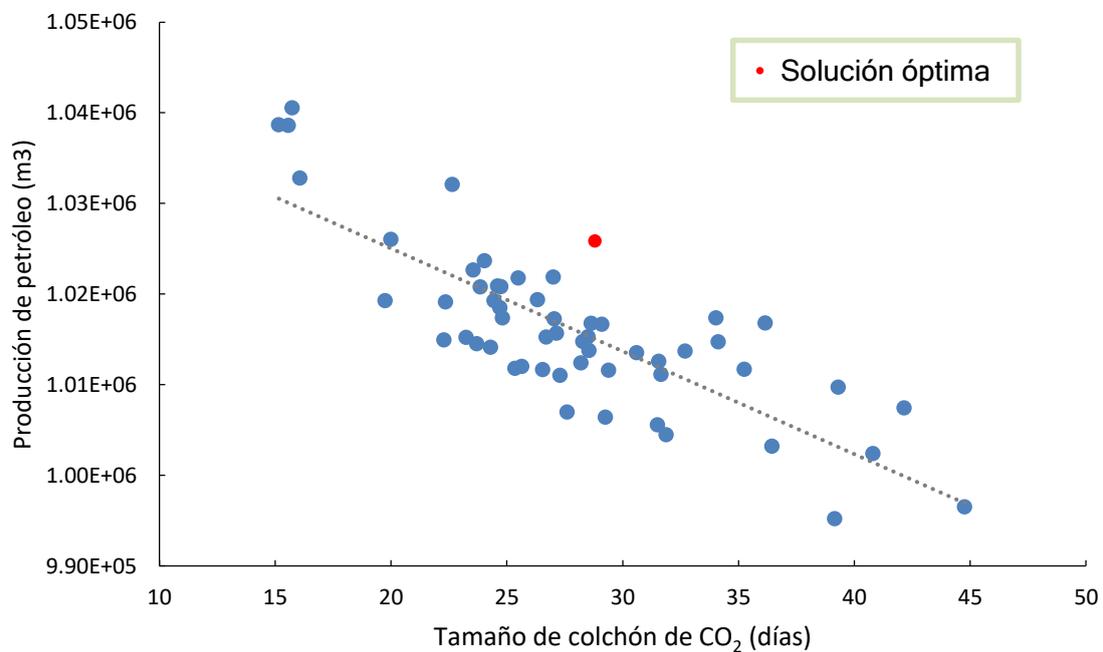


Figura 4.8: VAN con precio de CO<sub>2</sub> de 100 USD/tonelada



El valor del dinero en el tiempo es un parámetro crítico en los países en desarrollo, donde las tasas de descuento son altas. La tasa de descuento en este modelo es del 18%, pero puede llegar al 30% en la región. Esta es una de las diferencias más significativas entre las evaluaciones de proyectos en América Latina en comparación con los países desarrollados. Uno de los hallazgos clave es que una mayor recuperación general de petróleo no es tan significativa como la velocidad a la que se recupera el petróleo. Los colchones de CO<sub>2</sub> más pequeños conducen a una mayor eficiencia volumétrica (mayor recuperación final de petróleo), menores proporciones de gas-petróleo (GOR) y ayudan a reducir el riesgo de problemas de *breakthrough* temprano. No obstante, los colchones más grandes aumentan la movilidad promedio del fluido del yacimiento y aceleran la respuesta de producción. Se puede observar que el resultado óptimo del VAN no se corresponde con los escenarios de factores de recuperación más altos (figura 4.10). Esto se debe al peso de las tasas de descuento y la necesidad de optimizar los colchones con respecto, no solo a la recuperación de petróleo, sino a la recuperación rápida.



Otro factor clave para los países en desarrollo es la necesidad de un tiempo de repago rápido. Con economías con alta incertidumbre, tener un tiempo de recuperación de la inversión de menos de 4 a 6 años es vital para garantizar la viabilidad del proyecto. Afortunadamente, el CO<sub>2</sub> EOR aumenta la movilidad de la fase oleosa acelerando la respuesta de producción. Si bien los proyectos de EOR de CO<sub>2</sub> tienen gastos de capital más altos que otros métodos de EOR, la velocidad y la magnitud de su respuesta podrían hacerlos más atractivos financieramente para los países en desarrollo. La inundación con polímeros es el método EOR más popular en el área, pero tiene tiempos de respuesta de la producción del orden de años. La inyección de gas no solo tiene recuperaciones de petróleo significativamente más altas, sino que también tiene un tiempo de respuesta del orden de meses.

Analizada la viabilidad técnica y económica del CO<sub>2</sub> EOR a nivel nacional, aunque prometedora, permite la mejora técnica mediante el diseño de aditivos. Uno de las principales dificultades de la implementación de estos proyectos tanto a nivel nacional como internacional es la baja eficiencia volumétrica, resultado de las bajas viscosidades del CO<sub>2</sub>. Por esta razón, el desarrollo de espesantes de CO<sub>2</sub> permite la optimización de la eficiencia de barrido en proyectos de CO<sub>2</sub> EOR.

## Capítulo 5

# Optimización de inyección de CO<sub>2</sub> con espesante

---

Como punto de partida del estudio de espesantes, se buscó entender los rangos de viscosidad óptimos para su implementación. Adicionalmente, se buscó entender la potencialidad de mejorar la eficiencia de barrido y disminuir los costos mediante la implementación de esquemas de inyección híbridos. Para esto se estudió a escala de simulación el impacto de la viscosidad de CO<sub>2</sub> espesado inyectado mediante distintos esquemas. Adicionalmente se sugirió la utilización de nuevos esquemas híbridos de inyección para la optimización de la eficiencia de barrido.

### 5.1 Modelado de inyección de espesantes a nivel reservorio y propuesta de esquemas de inyección

La simulación se realizó en el simulador composicional CMG GEM. Consiste en un modelo de 1/8 de patrón *five-spot* sin inclinación. Para comprender mejor los mecanismos de control de conformidad, el yacimiento estaba representado por 25 capas con diferentes propiedades petrofísicas y una permeabilidad promedio de 37 md como se muestra en la figura 5.1. Las

permeabilidades relativas utilizadas se muestran en las figuras 5.2 y 5.3. El petróleo utilizado es el mismo que se utilizó para el ajuste termodinámico

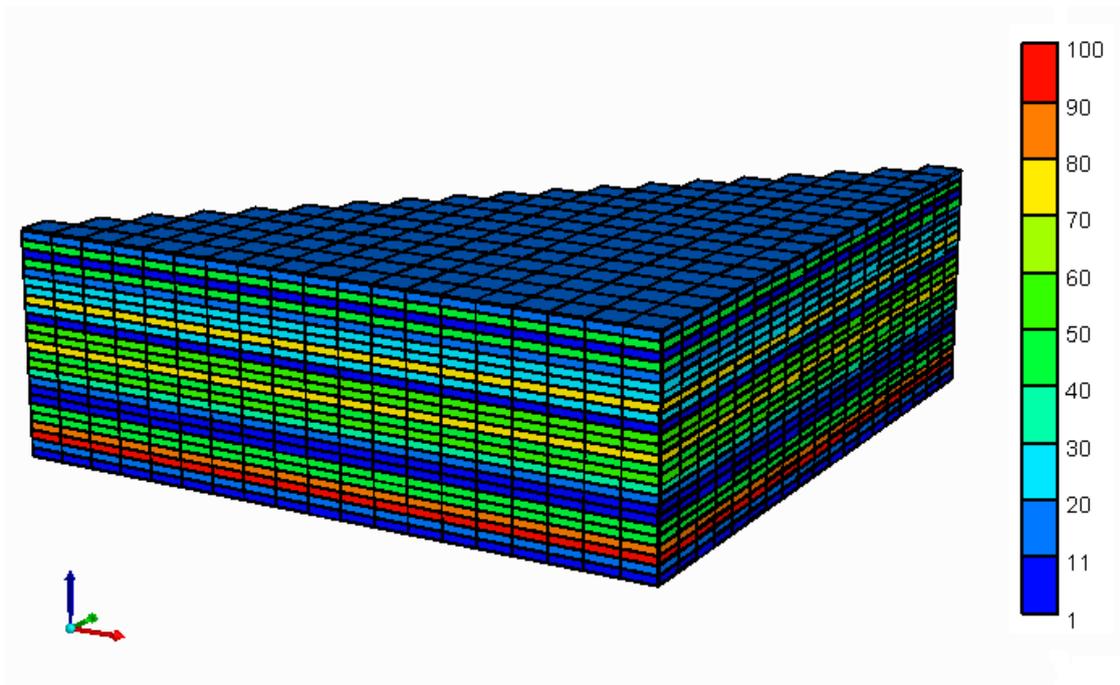


Figura 5.1: Distribución de permeabilidades (md) en el modelo de simulación

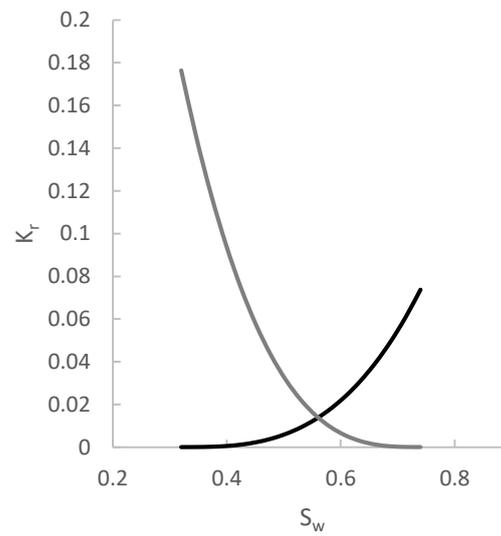


Figura 5.2: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de agua donde  $K_{rw}$  está representada en negro y  $K_{ro}$  en gris

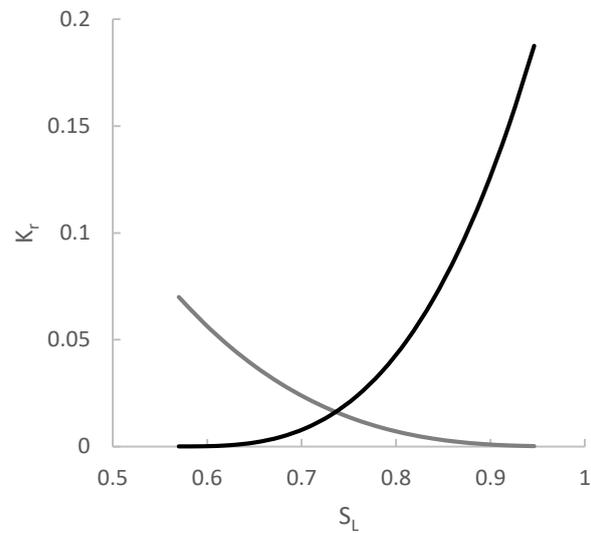


Figura 5.3: Curvas de permeabilidad relativa en función de la saturación de líquido donde  $K_{rog}$  está representada en negro y  $K_{rg}$  en gris

El  $\text{CO}_2$  espesado se modeló manteniendo todas las propiedades inherentes del  $\text{CO}_2$  con la excepción de su viscosidad. Tanto la variación de la tensión interfaciales como las alteraciones de la mojabilidad de la roca no se tomaron en cuenta, ya que dependen en gran medida del tipo de formulación utilizada. Se ejecutaron cinco esquemas de inyección para probar la eficacia de  $\text{CO}_2$  espesados alternados con gas (tabla 5.1).

Tabla 5.1: Esquemas de inyección

Caso 1	Inyección de $\text{CO}_2$ continuo
Caso 2	Inyección de $\text{CO}_2$ espesado continuo
Caso 3	Inyección de $\text{CO}_2$ alternado con $\text{CO}_2$ espesado
Caso 4	WAG
Caso 5	WAG alternado con $\text{CO}_2$ espesado

## 5.2 Resultados de la optimización de la producción y recuperación de petróleo mediante uso de espesante para CO<sub>2</sub> EOR considerando diferentes esquemas de inyección

La inyección continua de CO<sub>2</sub> espesado es el esquema más común probado a nivel laboratorio. Varios autores han demostrado que este esquema puede retrasar el *breakthrough* de gas y aumentar significativamente el factor de recuperación de petróleo a nivel núcleo. Sin embargo, el costo de los aditivos y los grandes volúmenes de gas espesado hicieron que el costo del proyecto fuera prohibitivo. Para los petróleos ligeros, los requisitos de mejora de la viscosidad son inferiores a los de petróleos medianos o pesados. De hecho, los incrementos de viscosidad moderados son beneficiosos, ya que pueden garantizar altas presiones en todo el reservorio manteniendo la miscibilidad del CO<sub>2</sub> con el crudo. Como la inundación miscible es muy sensible a la presión, el aumento de 100 veces de la viscosidad podría ser contraproducente, especialmente en reservorios con baja permeabilidad, dado que la caída de presión es directamente proporcional a la viscosidad del fluido. Se observó que las viscosidades altas del gas condujeron a una pérdida de presión en el yacimiento haciendo que esta caiga por debajo de la MMP, disminuyendo la recuperación final. Se observó que el incremento moderado a 0,3-0,5 cp en la viscosidad tiene mayor beneficio en la recuperación de petróleo dado que permite mantener la presión del yacimiento por encima de la MMP.

Se modeló la inyección continua de gas de 0,5 cp (condiciones del yacimiento) y se contrastó con la inundación regular de CO<sub>2</sub> con gas supercrítico de 0,08 cp. Como se esperaba, el avance del gas se retrasó y se redujeron las tasas de producción de gas. La figura 5.3 muestra que la utilización de gas mejoró significativamente, aunque se retrasaron las tasas de recuperación en función del tiempo. Si bien representa claras ventajas técnicas con un aumento moderado de la viscosidad, el retraso en la producción de petróleo y los grandes volúmenes de CO<sub>2</sub> espesado inyectados pueden perjudicar el rendimiento económico del proyecto.

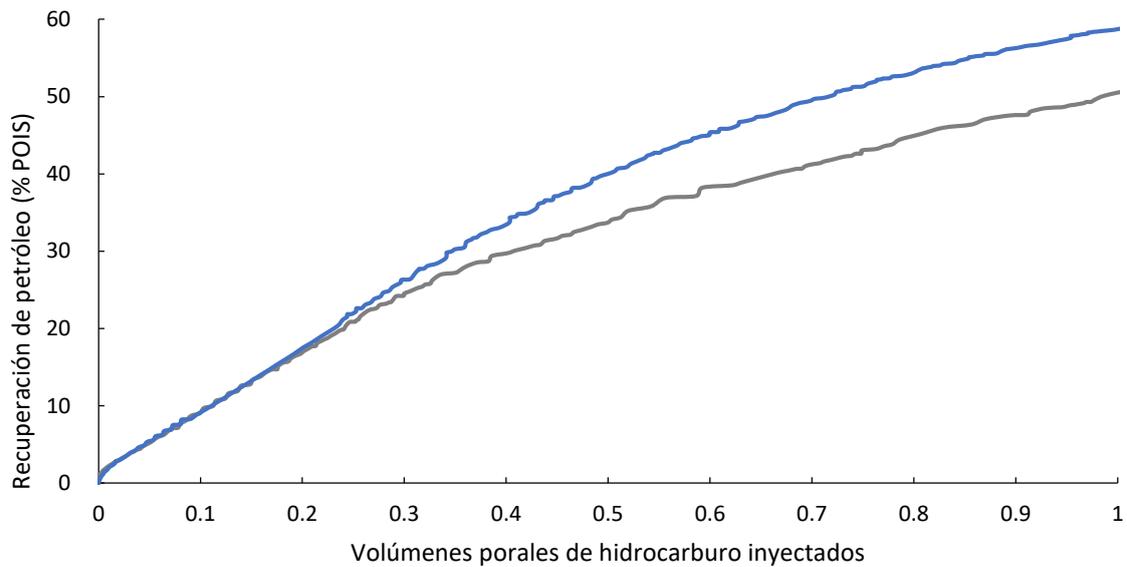


Figura 5.4: Recuperación de petróleo en función de volúmenes porales de hidrocarburo inyectados con CO<sub>2</sub> [gris] y CO<sub>2</sub> espesado [azul]

Alternando la inyección de CO<sub>2</sub> puro con gas espesado (TGAG) se logra una alternativa económicamente beneficiosa para los esquemas de inyección, ya que de esta manera, se requiere menos volumen de espesante reduciendo los costos operativos. Se ensayaron viscosidades de gas de 0,3 y 0,5 cp con alternancia de inyección de CO<sub>2</sub> puro de 300 días cada una. Como se esperaba, el gas viscoso primero penetrará en capas más permeables induciendo la penetración de CO<sub>2</sub> sin espesante en áreas de menor permeabilidad. La figura 5.4 muestra cómo el gas penetra aún más en las capas de baja permeabilidad durante el esquema de inyección alternada. Este esquema alternado incluso tiene una mayor penetración de gas en el área de baja permeabilidad que la inyección de CO<sub>2</sub> espesado continuo utilizando cantidades significativamente menores de aditivos espesantes. El incremento de retención de gas, como se muestra en la figura 5.5, confirma además que se mejora el control de conformidad en el esquema TGAG.

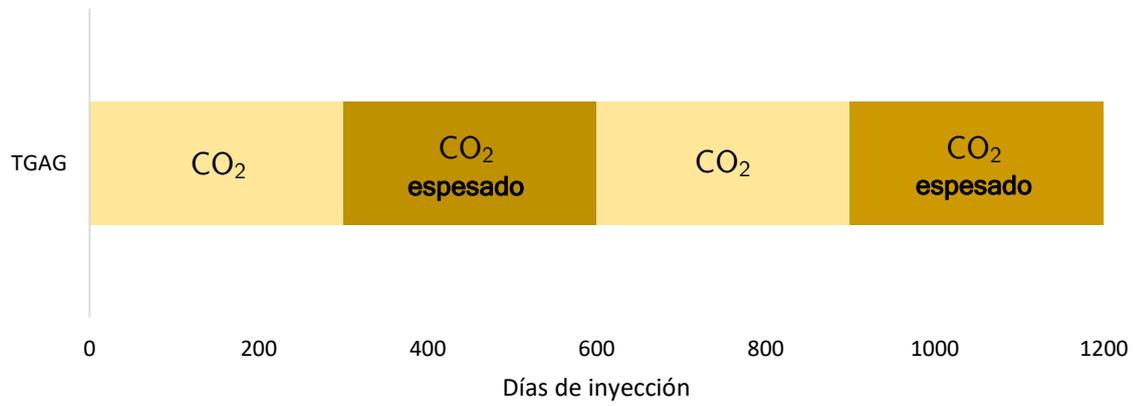


Figura 5.5: Esquema de inyección de TGAG

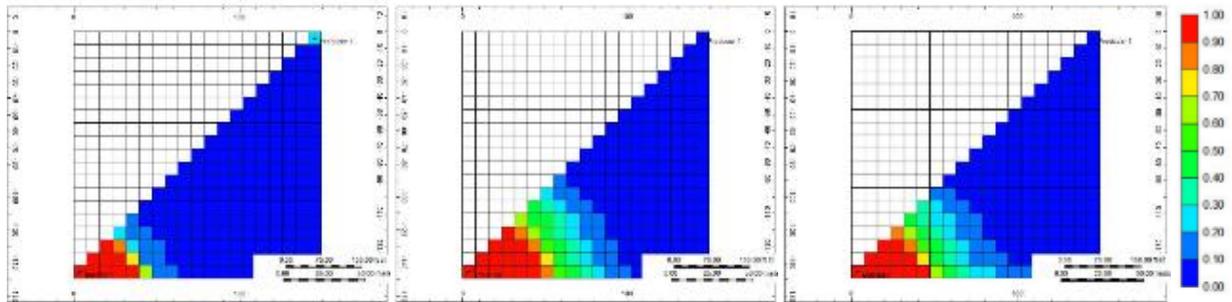


Figura 5.6: Fracción molar de  $\text{CO}_2$  en una capa de baja permeabilidad con  $\text{CO}_2$  puro [izquierda],  $\text{CO}_2$  espesado (0,5cp) [medio] y TGAG (0,5cp) [derecha] a 0,5 volúmenes porales de hidrocarburo inyectado

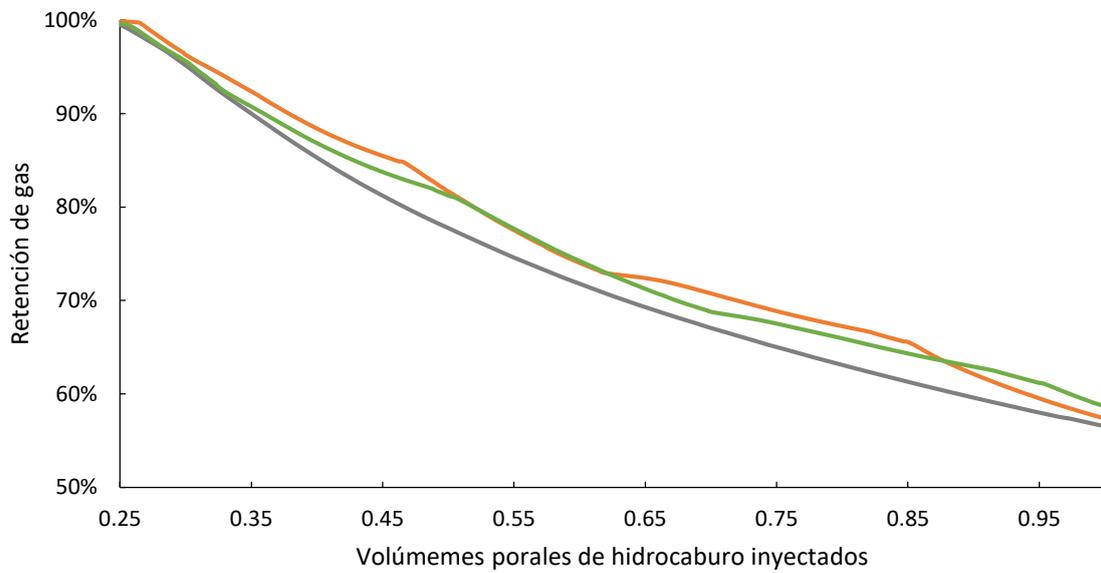


Figura 5.7: Retención de CO<sub>2</sub> en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde]

Las tasas de utilización de CO<sub>2</sub> también fueron mejoradas con la utilización de TGAG, como se muestra en la figura 5.7.

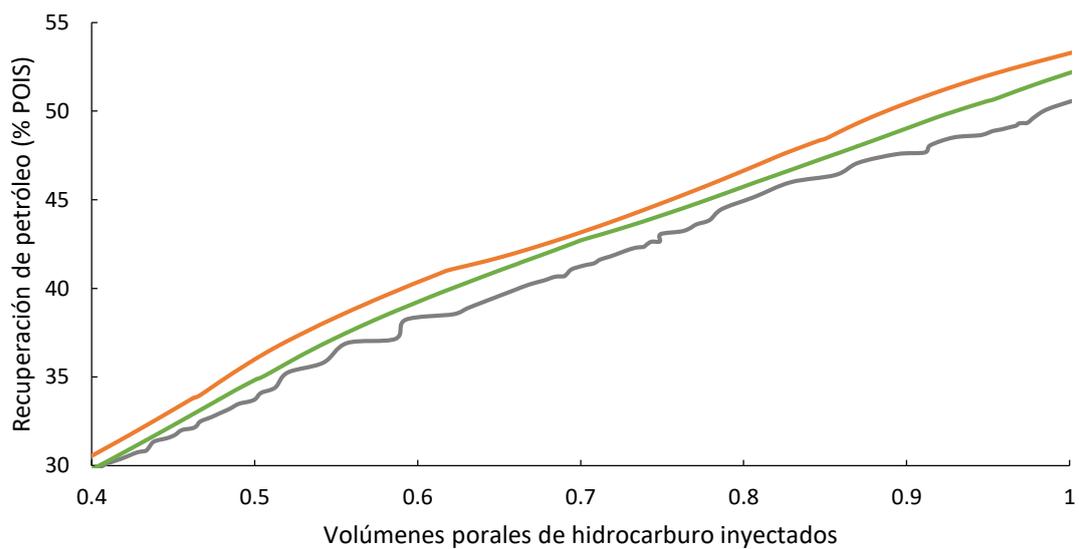


Figura 5.8: Recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde]

La producción de gas, que es un problema económico y de planeamiento importante en los proyectos EOR de  $\text{CO}_2$  por la necesidad de la adecuación de las instalaciones de superficie, también fue mitigada por el esquema TGAG. La producción de gas en función del volumen de gas inyectado se redujo a la mitad con TGAG en comparación con una inundación de gas continua, como se muestra en la figura 5.8. Además, se nota un leve retraso del *breakthrough* de  $\text{CO}_2$ .

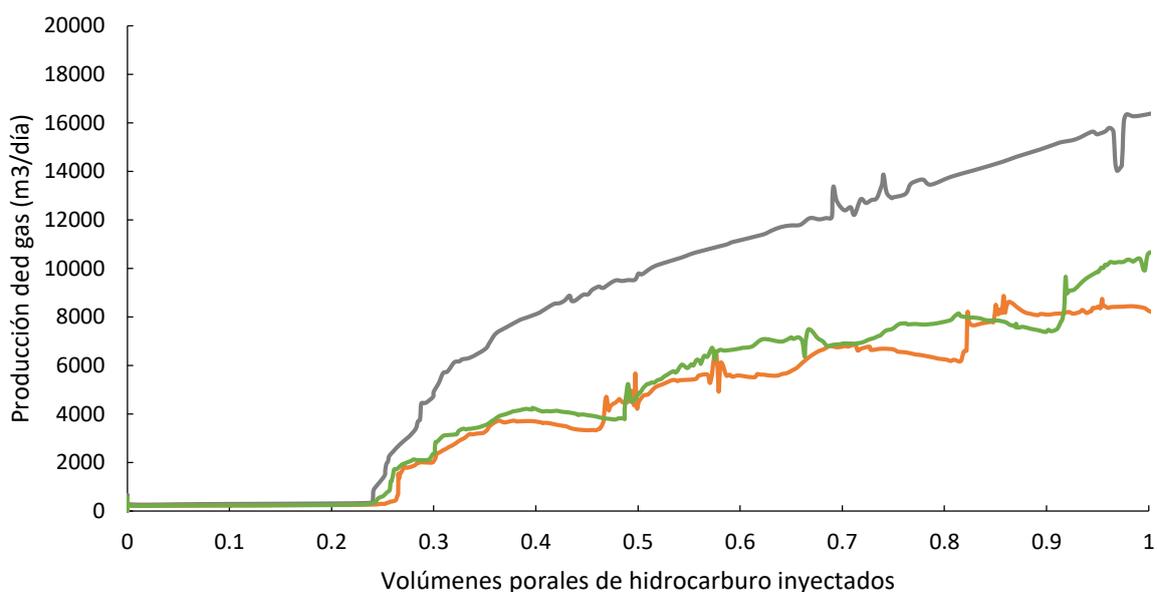


Figura 5.9: Producción de gas en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado con  $\text{CO}_2$  puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja] y TGAG (0,3cp) [verde]

La inyección alternada de gas y agua es el esquema más comúnmente utilizado en  $\text{CO}_2$  EOR ya que es capaz de mejorar la eficiencia del barrido volumétrico y controlar la producción de gas. No obstante, ha encontrado problemas operativos con respecto al atrapamiento de petróleo, la pérdida de inyectividad, la pérdida de movilidad por histéresis de permeabilidad relativa y la caída de presión que conducen a condiciones de pérdida de miscibilidad. Dependiendo de las características petrofísicas y de fluidos del yacimiento, los colchones de gas más grandes y las tasas de WAG más bajas tienen el potencial de remediar muchos problemas encontrados en este tipo de esquemas, aunque puede perjudicar la eficiencia volumétrica de barrido. Al inyectar colchones de  $\text{CO}_2$  espesado dentro de un esquema WAG

(figura 5.9), se podrían mitigar muchos de los problemas del WAG sin perjudicar la eficiencia volumétrica. El CO<sub>2</sub> espesado introducido en el WAG (TGWAG) puede aumentar la utilización de CO<sub>2</sub> (figura 5.10) mientras controlan la tasa de producción de gas y retrasan el *breakthrough* de gas (figura 5.11).

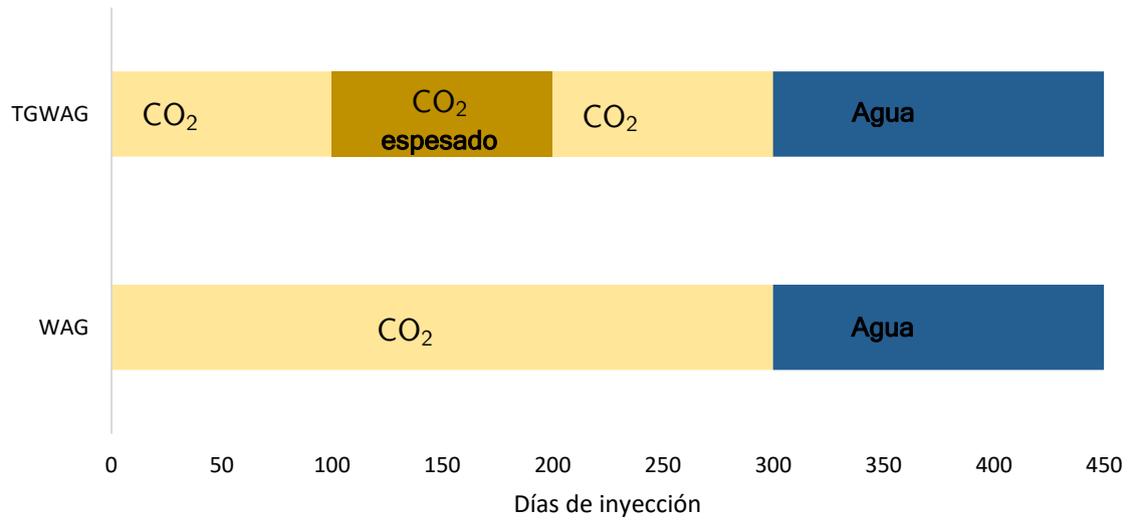


Figura 5.10: Esquema de inyección de TGWAG y WAG

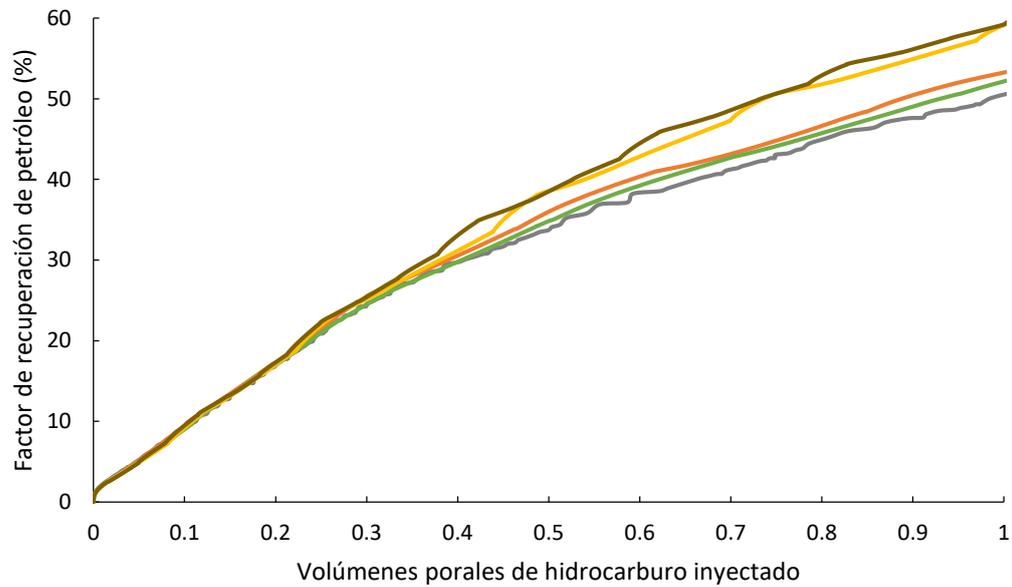


Figura 5.11: Factor de recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo] y TGWAG (0,5cp) [marrón]

Tabla 5.2: Factor de recuperación a 0.95 volúmenes porales de hidrocarburo inyectados

Caso	Factor de recuperación (% POIS)
CO <sub>2</sub> puro	48.9%
TGAG (0,5cp)	52%
TGAG (0,3cp)	50.6%
WAG	56.7%
TGWAG (0,5cp)	58.8%

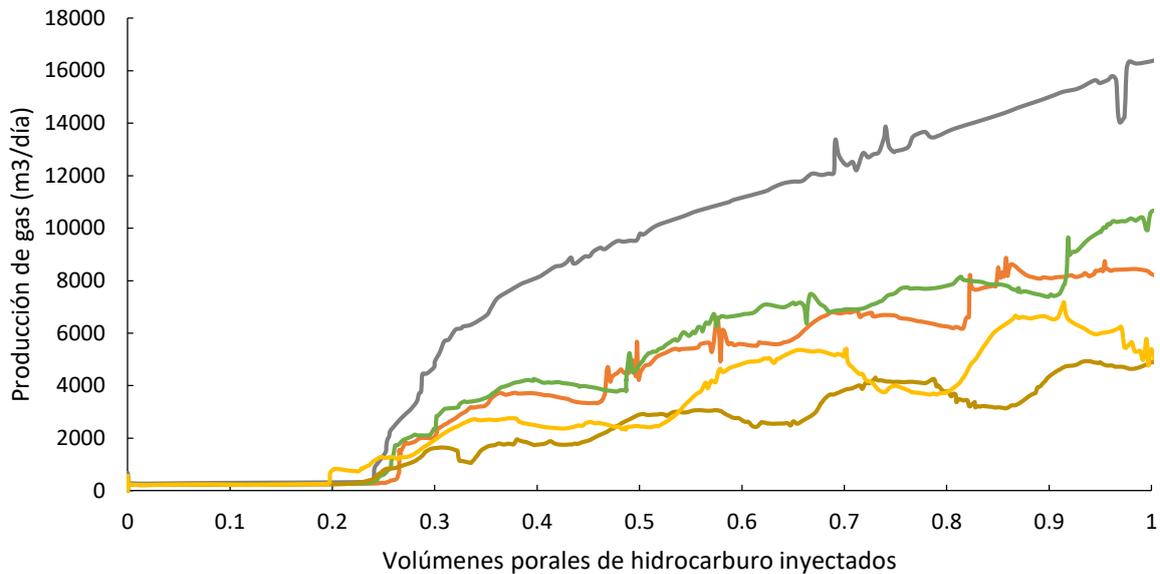


Figura 5.12: Producción de gas en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo] y TGWAG (0,5cp) [marrón]

La utilización de CO<sub>2</sub> espesado, ambos alternados con la inyección de CO<sub>2</sub> y en esquema de WAG, tiene importantes beneficios técnicos. Los factores de utilización del gas se mejoran mediante la implementación de espesantes y agua. La combinación del esquema WAG con CO<sub>2</sub> espesado cuenta con eficiencias similares a la inyección continua de CO<sub>2</sub> espesado (figura 5.12), con una considerable reducción de los costos operativos. Para factores de recuperación equivalentes, la producción de gas se reduce tanto mediante el uso de espesantes de CO<sub>2</sub> como de agua. El esquema TGWAG muestra tener excelentes capacidades de control de gas, similar a la inyección continua de CO<sub>2</sub> espesado (figura 5.13) aunque con costos significativamente más bajos.

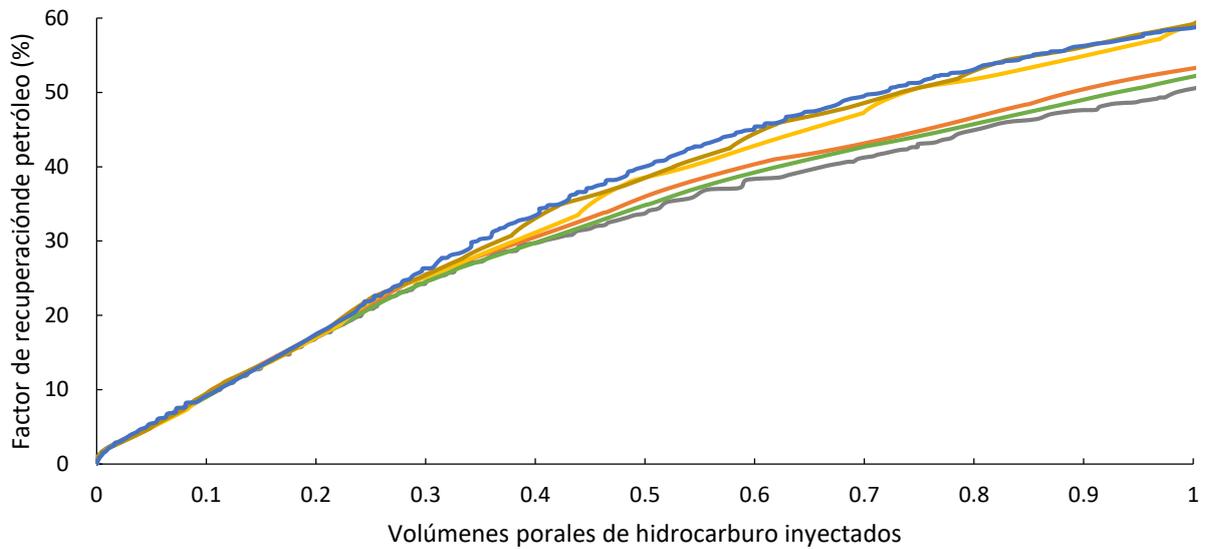


Figura 5.13: Factor de recuperación de petróleo en función de los volúmenes porales de hidrocarburo inyectado (gas + agua) con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO<sub>2</sub> espesado [azul]

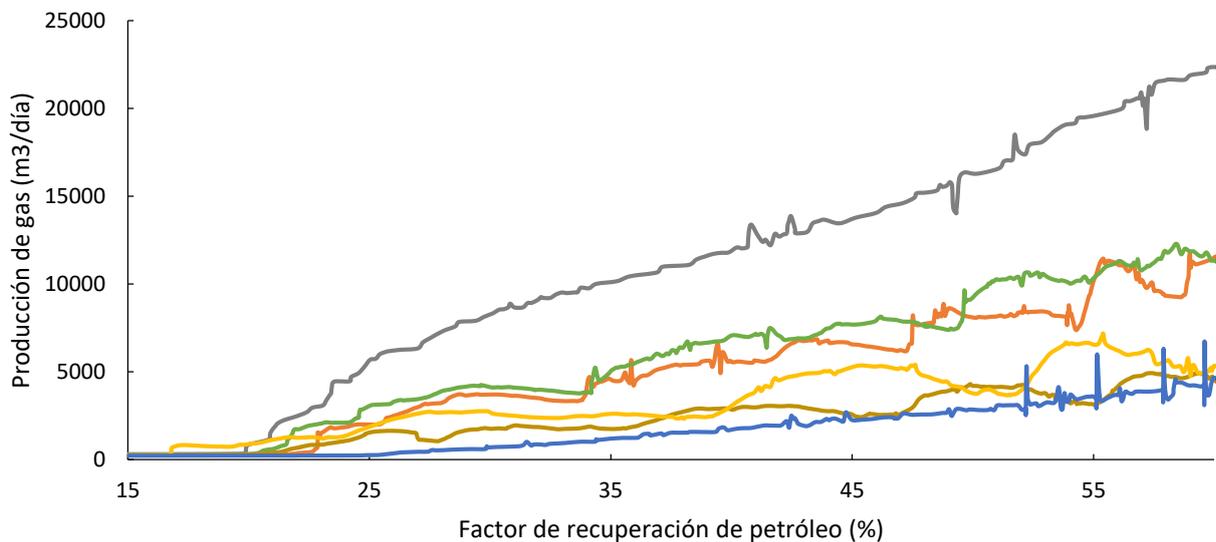


Figura 5.14: Producción de gas en función de factor de recuperación de petróleo con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO<sub>2</sub> espesado [azul]

La tasa, en función del tiempo, en la que se produce el petróleo es determinante del análisis de VAN y del desempeño económico general de una tecnología. Si bien el CO<sub>2</sub> espesado tiene excelentes indicadores de desempeño técnico, tiene un alto OPEX y un tiempo de respuesta lento (figura 5.14). Por el contrario, el CO<sub>2</sub> puro tiene las tasas de producción de petróleo más altas a costa de una pobre utilización dominado por bajas eficiencias volumétricas y los altos costos relacionados a la producción de gas. Los esquemas TGAG y TGWAG parecen ser las mejores soluciones de compromiso para garantizar el máximo rendimiento económico y técnico. Además, la flexibilidad de esta tecnología con respecto a la viscosidad del CO<sub>2</sub> espesado y el tamaño de los colchones de los distintos fluidos permite que cada proyecto individual se diseñe y optimice a medida.

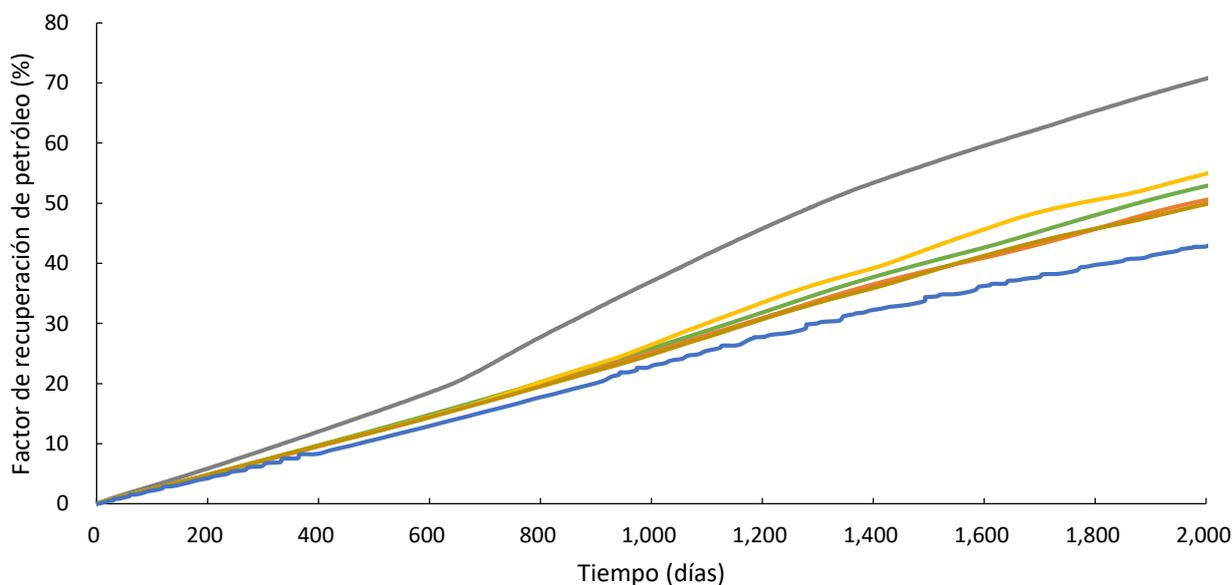


Figura 5.15: Factor de recuperación de petróleo en función del tiempo con CO<sub>2</sub> puro [gris], TGAG (0,5cp) [naranja], TGAG (0,3cp) [verde], WAG [amarillo], TGWAG (0,5cp) [marrón] y CO<sub>2</sub> espesado [azul]

Habiendo estudiado los rangos óptimos de viscosidad del CO<sub>2</sub> espesado y habiendo propuesto nuevos esquemas de inyección híbridos, se prosiguió a diseñar espesantes para scCO<sub>2</sub>. Aunque ya existan en la bibliografía numerosos intentos de espesantes de CO<sub>2</sub>, la solubilidad acotada

de estos en el gas genera limitaciones en cuanto a su implementación. El desarrollo de un viscosificante más CO<sub>2</sub>-fílico es primordial para el desarrollo de esta tecnología.

## Capítulo 6

# Diseño de espesantes mediante modelos computacionales

---

Para el diseño de espesantes de CO<sub>2</sub> se utilizaron métodos computacionales para el *screening* de candidatos que permitieron comprender el comportamiento de estos y, así, poder encontrar compuestos más solubles en CO<sub>2</sub>.

### 6.1 Calculo de solubilidad a partir de energía libre de solvatación

Los modelos de solventes implícitos, donde el solvente está representado por un continuo dieléctrico polarizable y su interacción con el soluto se contabiliza a través del campo de reacción, ofrecen un excelente compromiso entre el tiempo de cálculo y la precisión, ofreciendo una alternativa atractiva a los modelos explícitos[99], [100]. El Modelo Continuo Polarizable Tipo-Conductor (CPCM) divide la superficie en pequeñas regiones llamadas teselas a las que se les asignan cargas parciales basadas en el potencial electrostático[101]. El CPCM se considera a menudo uno de los modelos de solvatación más exitosos[102], [103] y se ha utilizado para estudiar estructuras isoméricas, energías y propiedades de los silaciclopropilidenoides sustituidos en varios disolventes[104].

El ciclo termodinámico que utiliza la energía libre de solvatación ( $\Delta G_{sol}$ ), la energía libre en estado estándar del equilibrio líquido-vapor del componente A ( $\Delta G_1^\circ$ ), y la energía libre en estado estándar del equilibrio de un determinado solvente (scCO<sub>2</sub>) con un líquido A ( $\Delta G_2^\circ$ ) se muestra en la figura 6.1:

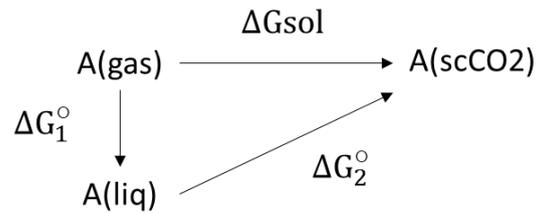


Figura 6.1: Ciclo termodinámico utilizado para el cálculo de solubilidad

Donde las energías libres estándar se representan de la siguiente manera[105]:

$$\Delta G_1^\circ = RT \ln \frac{P_x^\bullet M^\circ}{P^\circ M_x^s} \quad (6.1)$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln \frac{S}{M_x^s} \quad (6.2)$$

Donde  $P_x^\bullet$  es la presión de vapor en el equilibrio de  $X$  sobre  $X$  puro,  $P^\circ$  es la presión de un gas ideal a una concentración de 1 molar a una temperatura de 298 K,  $M^\circ$  es la molaridad en estado estándar,  $M_x^s$  es la molaridad de equilibrio de  $X$  puro,  $S$  es la solubilidad en unidades de molaridad,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura absoluta.  $M^\circ$  es igual a 1 mol por litro como fue definido para  $P^\circ$  con el cometido de simplificar las ecuaciones. Sumando las ecuaciones 6.1 y 6.2 se obtiene la solubilidad  $S$  en función de  $\Delta G_{sol}$  [106]:

$$S = \frac{P_x^\bullet M^\circ}{P^\circ} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{sol}}{RT} \right] \quad (6.3)$$

Usando la ecuación 6.3 se puede obtener la solubilidad relativa del componente A con respecto a un componente B conocido:

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{P_a^\bullet}{P_b^\bullet} \exp \left[ \frac{\Delta G_{sol_b} - \Delta G_{sol_a}}{RT} \right] \quad (6.4)$$

En este estudio, utilizamos PDMS lineal como referencia para la comparación, ya que es el espesante de CO<sub>2</sub> no fluorado más soluble conocido hasta la fecha[107].

Dado que la presión de vapor de los polímeros suele ser baja y no siempre se encuentra disponible en la bibliografía, es conveniente expresar  $S$  en términos de  $\Delta G_{sol}$  y  $\Delta G_1^\circ$ , la energía libre de solvatación del componente X en un solvente constituido por el mismo componente. De esta forma se puede llegar a la siguiente expresión:

$$S = M_x^s \exp \left[ \frac{-(\Delta G_{sol} - \Delta G_1^\circ)}{RT} \right] \quad (6.5)$$

donde  $M_x^s$  se obtiene usando la densidad y masa molar del componente X. Por lo tanto, el incremento de solubilidad del componente A sobre B se puede calcular como:

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{M_a^s}{M_b^s} \exp \left[ \frac{\Delta G_{sol_b} - \Delta G_{sol_a} + \Delta G_{1a}^\circ - \Delta G_{1b}^\circ}{RT} \right] \quad (6.6)$$

## 6.2 Modelo de solvatación CPCM para simulaciones de QM

En un modelo continuo, la influencia del solvente sobre el hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) del soluto se expresa como:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \hat{V} \quad (6.7)$$

donde  $\hat{H}^{\circ}$  es el hamiltoniano del soluto en el vacío y  $\hat{V}$  representa la perturbación debida al efecto del solvente. El modelo CPCM caracteriza al solvente como un continuo polarizable similar a un conductor usando su constante dieléctrica. La superficie está discretizada con un esquema de teselación donde las cargas puntuales se ubican en áreas pequeñas (teselas). El operador  $\hat{V}$  está escrito en términos de estas cargas de polarización aparentes  $q_i$  colocadas en cada tesela  $i$ . Considerando la condición de contorno:

$$V(\vec{r}) + \sum_i^{tesserae} V_{qi}(\vec{r}) = 0 \quad (6.8)$$

donde  $V$  es el potencial electrostático debido al soluto,  $V_{qi}$  es el potencial electrostático debido a las cargas de polarización y  $\vec{r}$  es un punto en la superficie. La relación entre el vector de las cargas de polarización de tipo conductor ( $q$ ) y  $V$  se puede expresar como:

$$Aq = -V \quad (6.9)$$

donde  $V$  contiene el potencial electrostático del soluto en la superficie de la cavidad, y la matriz  $A$  (en CPCM) se define como[108]:

$$A_{ii} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon-1} 1,07 \sqrt{\frac{4\pi}{S_i}} \quad (6.10)$$

$$A_{ij} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6.11)$$

siendo  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$  las coordenadas de las teselas  $i$  y  $j$  respectivamente,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica del solvente y  $S_i$  el área de la tesela  $i$ .

El componente electrostático de la energía libre de un soluto en solución ( $G_{es}$ ) se puede escribir como[109]:

$$G_{es} = \langle \Psi | \hat{H}^0 | \Psi \rangle + \Delta G_{es} \quad (6.12)$$

donde  $\Delta G_{es}$  se expresa de la siguiente forma[109]:

$$\Delta G_{es} = \sum_i q_i V_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} q_i q_j \quad (6.13)$$

y  $V_i$  indica el valor del potencial electrostático debido al soluto en la  $i$ -ésima tesela.

Calculando la energía total de la molécula en el vacío ( $E^\circ$ ), la energía electrostática de la molécula ( $\Delta G_{es}$ ) y la contribución no electrostática ( $\Delta G_{CD}$ ), se puede aproximar la energía libre de solvatación ( $\Delta G_{sol}$ ) como [110], [111]:

$$\Delta G_{sol} = (\Delta G_{es} + \Delta G_{CD}) - E^\circ \quad (6.14)$$

donde el término no electrostático incluye las interacciones soluto-solvente de Van der Waals de corto alcance y la energía necesaria para construir la cavidad (término de cavitación). Para simular el solvente  $scCO_2$  con CPCM, se utilizó una constante dieléctrica experimental de 1,215[112] representativa de  $scCO_2$  a 100 bar y 50 ° C.

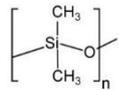
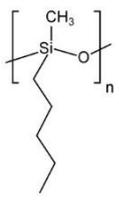
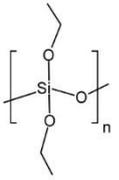
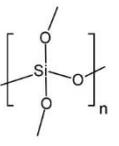
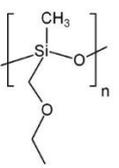
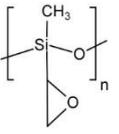
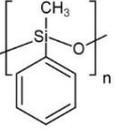
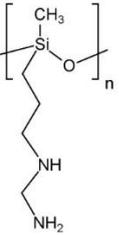
Para estudiar la solvatación de varias siliconas, se utilizó un modelo CPCM para calcular las energías libres de solvatación utilizando el nivel BP86 de DFT (debido a su menor costo computacional como se muestra en estudios previos[113]) utilizando el simulador de mecánica cuántica ORCA[114], [115].

### 6.3 Resultados de solubilidad de espesantes mediante modelos computacionales

Para comprender la solubilidad de los polímeros y resinas de silicona en  $scCO_2$ , se calculó el  $\Delta G_{sol}$  de varias siliconas utilizando modelos de solvatación de CPCM para determinar sus rasgos  $CO_2$ -fílicos.

Las siliconas funcionales se modelaron con seis unidades funcionales repetidas y dos grupos terminales de trimetilsiloxano (tabla 6.1). Las moléculas de PDMS se analizaron con diferentes cantidades de unidades repetidas para contrastar solubilidades en función del PM. Se incluyeron resina MQ y silsesquioxianos para determinar cómo los diferentes tipos de estructuras afectan la solubilidad.

Tabla 6.1: Estructura y peso molecular de moléculas de silicona

Compuesto	Estructura	Peso Molecular
1		n = 5 - 11 PM = 533 - 978
2		n = 6 PM = 944
3		n = 6 PM = 968
4		n = 6 PM = 799
5		n = 6 PM = 872
6		n = 6 PM = 860
7		n = 6 PM = 994
8		n = 6 PM = 1124

---

En general, el modelo de solvatación de CPCM mostró una buena concordancia con el comportamiento de solubilidad esperado de la literatura[54], [55], [107] y se reveló como un método adecuado para probar y diseñar solutos para  $scCO_2$ . La utilización de un cálculo computacional redujo significativamente el tiempo y el costo de *screening* de compuestos al reducir la necesidad de comprar o sintetizar, y probar los polímeros.

En el caso de las siliconas funcionales de la tabla 6.1, solo se pudo calcular  $\Delta G_{sol}$  para varios compuestos debido a la falta de datos disponibles (presión de vapor / constante dieléctrica). Como la solubilidad depende de la diferencia entre  $\Delta G_{sol}$  y  $\Delta G_1^o$ , el efecto de los grupos funcionales sobre la solubilidad podría analizarse utilizando la presión de vapor de los monómeros y la ecuación 6.3. Las energías libres de solvatación para PDMS lineal y funcional se muestran en la figura 6.2.

Como era de esperar, las siliconas lineales con grupos funcionales que contienen oxígeno o nitrógeno tenían menor energía libre de solvatación que PDMS con similar PM. Las simulaciones muestran que la adición de oxígeno o nitrógeno mejora las interacciones electrostáticas con el medio, mientras que los grupos metilo u otros alquilo aumentaron  $\Delta G_{sol}$ . El grupo funcional metoxi tenía la tasa más alta de átomos oxígeno a átomos de carbono y, por lo tanto, se esperaba que tuviera un  $\Delta G_{sol}$  relativamente baja y una mayor solubilidad en  $scCO_2$ . Los grupos amino también parecen mejorar las interacciones con el solvente. No obstante, aunque encontramos que los grupos polares mejoran la solvatación, cabe señalar que los grupos polares en los extremos de las moléculas generan fuertes interacciones intermoleculares, como enlaces puente de hidrógeno, con moléculas adyacentes que conducen a una solubilidad baja. Esto podría explicar por qué el poli (acetato de vinilo) es soluble en  $CO_2$  mientras que el poli (ácido acrílico) no lo es[116]. Los grupos amino reducen  $\Delta G_{sol}$  y son útiles para la captura de carbono, pero su interacción de enlace de hidrógeno reduciría la capacidad del polímero de dispersarse disminuyendo su solubilidad en el  $CO_2$ .

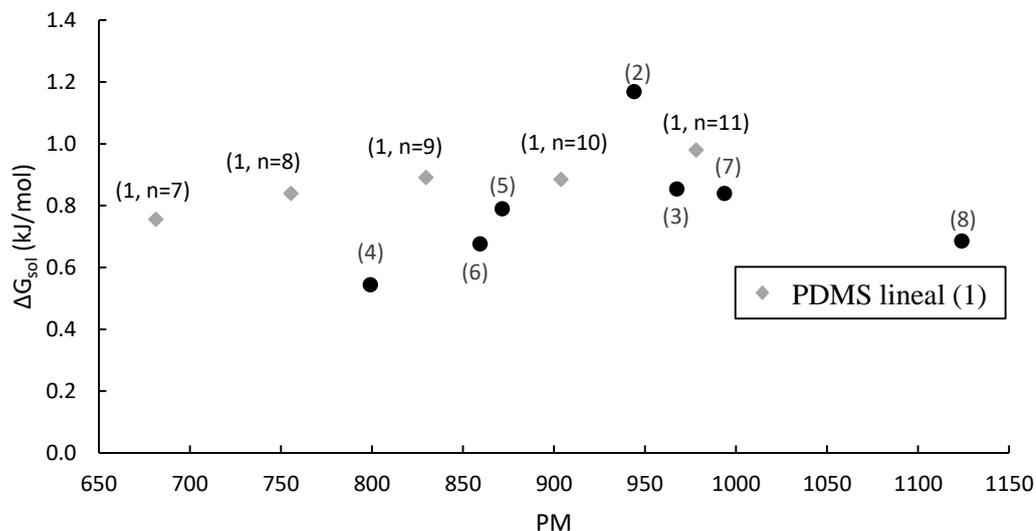
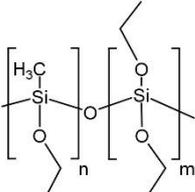


Figura 6.2: Energía libre de solvatación de siliconas lineales. (●) representa las siliconas con grupos funcionales tal como están representadas en la tabla 6.1 y (◆) representan PDMS lineales de distintos PM

Si bien los datos de presión de vapor para poli(dimetoxi)siloxano (Compuesto 4) no están disponibles en la literatura, es posible inferir que es menor que el de PDMS comparando los datos de presión de vapor de tetrametoxisilano (PubChem CID: 12682) [117] y tetrametilsilano (PubChem CID : 6396) [118]. Usando la ecuación 6.4, vemos que la mejora de la solubilidad no es significativa ya que el término exponencial se compensa con la presión de vapor más baja de la silicona con grupo funcional metoxi. Para analizar adicionalmente las alcoxi-siliconas se realizaron cálculos adicionales con poli (MTES-co-TEOS) (compuesto 9, tabla 6.2), ya que los datos de la constante dieléctrica del polímero están disponibles en la literatura.

Tabla 6.2: Estructura de of poly(MTES-co-TEOS)

Compuesto	Estructura	Peso Molecular
9 poly(MTES-co-TEOS)		$n = 3$ $m = 3$ $M_w = 877$

Poly (MTES-co-TEOS) tiene una constante dieléctrica de 3,5[119] y usamos una constante dieléctrica de 2,2[120] para las siliconas lineales (compuesto 1,  $n = 10$ ).  $\Delta G_1^\circ$  se puede calcular con los datos disponibles y la mejora de la solubilidad se puede estimar usando la ecuación 6.6. Como se muestra en la tabla 6.3, aunque la  $\Delta G_{sol}$  de las alcoxi-siliconas es menor que el de PDMS, está compensado por el menor  $\Delta G_1^\circ$ . Por lo tanto, las alcoxi-siliconas no exhiben mejoras en la solubilidad en  $scCO_2$ . No obstante, su impacto en la solubilidad es moderado. Así, tener un número reducido de grupos funcionales alcoxi (como sucede en muchas resinas de silicona, ya que se usan para curarlas) no afectaría significativamente la solubilidad las siliconas.

Tabla 6.3: Solubilidad relativa de Poly (MTES-co-TEOS) comparada con PDMS

	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	PM (g/mol)	M <sup>s</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )	$\Delta G_{sol}$ (J/mol)	$\Delta G_1$ (J/mol)	$S_{poly(MTES-co-TEOS)}$ / $S_{PDMS}$
Poly(MTES- co-TEOS)	1,06[121]	877	0,0012	814	-186	0,94
PDMS (n=10)	0,97 [120]	904	0,0011	884	331	

Las resinas y silsesquioxanos tienen el potencial de ser significativamente mejores espesantes de CO<sub>2</sub> que el PDMS lineal ya que su estructura tiene un mayor efecto sobre la viscosidad de la solución. Además, se espera que los cauchos de silicona parcialmente reticulados sean CO<sub>2</sub>-fílicos ya que tienen un parámetro de solubilidad similar, o incluso más bajo ( $\delta = 7,3-7,5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ) que el PDMS lineal ( $\delta = 7,5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ) [122]. Estos parámetros de solubilidad de Hildebrand están en el rango de los de scCO<sub>2</sub> que varían de 3,7 a 8  $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$  a presiones superiores a 10 MPa[123].

En este estudio, comparamos la resina de silicona MQ (Compuesto 10), el silsesquioxano terminado en metilo (Compuesto 11), el gel de sílice (Compuesto 12) y el octafenil-silsesquioxano (Compuesto 13) para comprender el efecto de diferentes estructuras y tipos de grupos sustituyentes en solubilidad (Tabla 6.4).

Tabla 6.4: Estructura y peso molecular de resinas y silsesquioxanos

Compuesto	Estructura	Peso Molecular
10 Resina MQ		$n = 2$ PM = 607
11 Silsesquioxano		PM = 537
12 Silica gel		PM = 552
13 Octa fenil- silsesquioxano		PM = 1034

R: Phenyl

La resina MQ y el PDMS lineal tienen  $\Delta G_{sol}$  comparable, ya que tienen la misma cantidad de grupos metilo por átomos de silicio y oxígeno. Por el contrario, el silsesquioxano tiene una  $\Delta G_{sol}$  más baja, lo que muestra que estas estructuras tridimensionales son más  $\text{CO}_2$ -fílicas que las siliconas lineales (figura 6.3), de acuerdo con los hallazgos de Doherty et al[54]. Los silsesquioxanos tienen un  $\Delta G_{sol}$  más bajo debido a la mayor proporción de óxido de silicona a metilo, mientras que tienen grupos no polares en los extremos de la molécula. Como era de esperar, la sílice (compuesto 12) tiene una energía libre de solvatación incluso menor debido a su grupo hidroxilo, que se suma a la polaridad de la molécula mejorando la interacción electrostática con el medio. Desafortunadamente, como se discutió para las siliconas con grupos aminos funcionales, el enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo incrementaría las interacciones intermoleculares disminuyendo su solubilidad.

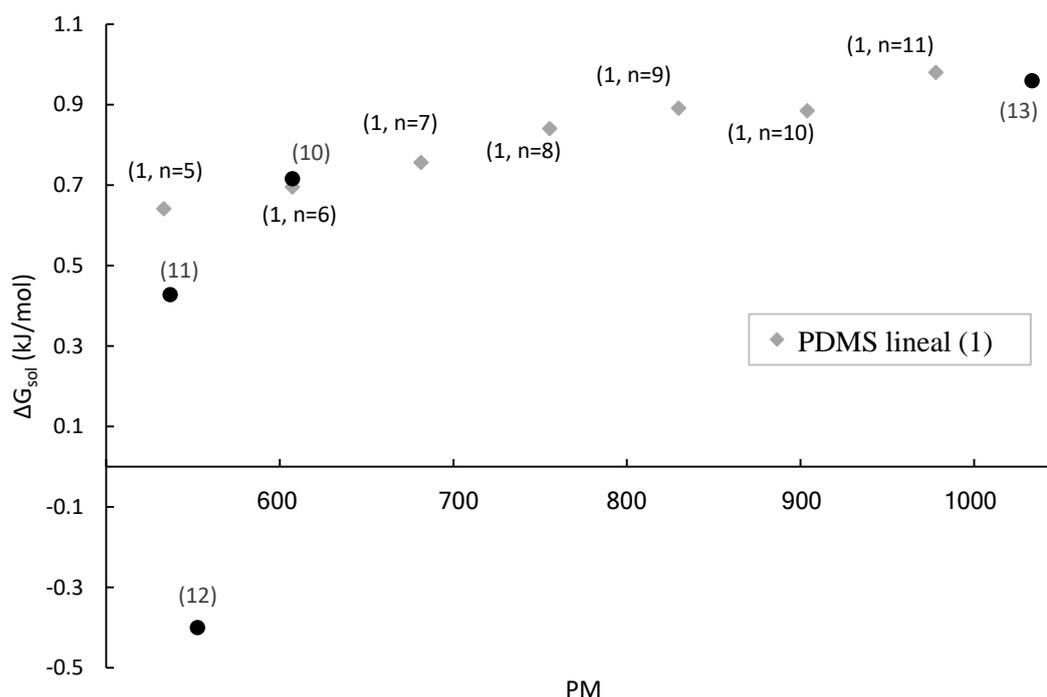


Figura 6.3: Energía libre de solvatación de resinas y silsesquioxanos. (●) representan compuestos numerados en la tabla 6.4 y (◆) representa PDMS lineales de distintos PM

La solubilidad relativa de metil y fenil silsesquioxanos se estimó usando la ecuación 6.6. Para PDMS (compuesto 1,  $n = 5$  y  $n = 11$ ), silsesquioxano (compuesto 11) y octafenil-silsesquioxano (compuesto 13), usamos constantes dieléctricas de 2,2[120], 2,6[124] y 2,8[125] respectivamente. Mientras que el término exponencial de la comparación de solubilidad de silsesquioxano y PDMS en la ecuación 6.6 es ligeramente menor que uno, la densidad más alta[120], [126] y, por lo tanto, la molaridad más alta de silsesquioxano, determina que son un 20% más solubles que el PDMS lineal de PM similar (tabla 6.5). En contraste, se encuentra que los grupos fenilo reducen la solubilidad del silsesquioxano en  $scCO_2$ .

Tabla 6.5: Solubilidad relativa de silsesquioxanos comparada con PDMS

	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	PM (g/mol)	M <sup>s</sup> (mol/l)	$\Delta G_{sol}$ (j/mol)	$\Delta G_1$ (j/mol)	$\frac{S_{silsesquioxano}}{S_{PDMS}}$
Silsesquioxano	1,27 [126]	537	2,4	427	-194	1,20
PDMS (n=5)	0,97 [120]	533	1,8	695	283	
Octaphenil- silsesquioxano	1,3 [126]	1034	1,3	959	-531	0,88
PDMS (n=11)	0,97 [120]	978	1,0	979	408	

Se observa que los grupos polares (por ejemplo, Si-O) son beneficiosos para reducir  $\Delta G_{sol}$ . Sin embargo, tener grupos polares en la parte externa de la molécula podría ser perjudicial para su solubilidad ya que aumentan las interacciones intermoleculares. El aumento de los grupos polares dentro de la parte interna de la molécula combinado con grupos no polares (por

ejemplo, metilo o siloxi) en la capa externa de la molécula, mejora la solubilidad ya que disminuye la  $\Delta G_{sol}$  y a su vez se tienen interacciones intermoleculares débiles. Debido a esto, se prevé que las resinas de silicona sean más solubles que el PDMS lineal, el espesante polimérico de CO<sub>2</sub> líder hasta ahora[107]. Las resinas de silicona también tienen buenas propiedades reológicas, disponibilidad comercial, no reactividad y costo moderado.

## Capítulo 7

# Ensayo de espesantes en aparato *Rolling Ball*

---

Para evaluar la capacidad espesante de los aditivos, se prosiguió a utilizar el aparato *Rolling Ball*. De esta manera se pudieron obtener mediciones experimentales de los fluidos en condiciones de reservorio.

### 7.1 Diseño experimental del *Rolling Ball* para la medición de viscosidades en condiciones de reservorio

El aparato *Rolling Ball* permite medir la viscosidad del fluido a la presión y temperatura de reservorio. Este aparato consta de una bola metálica que cae dentro de un tubo conteniendo fluido a presión y temperatura de reservorio (figura 7.1). Inicialmente, la bola se sostiene magnéticamente en la sección superior del tubo y luego se deja caer, midiendo electrónicamente el tiempo requerido para alcanzar el sensor en el extremo inferior del aparato. Las medidas de viscosidad presentadas en este trabajo se llevaron a cabo con una inclinación del aparato ( $\theta$ ) de  $70^\circ$  con un diámetro de bola de 0,64 cm y el aparato se calibró con hexano. Se realizaron pruebas de viscosidad a 180 Bar y  $55^\circ\text{C}$  para emular las condiciones del reservorio y

posteriormente a diferentes temperaturas para comprender mejor su efecto sobre la reología de la solución de CO<sub>2</sub> espesado.

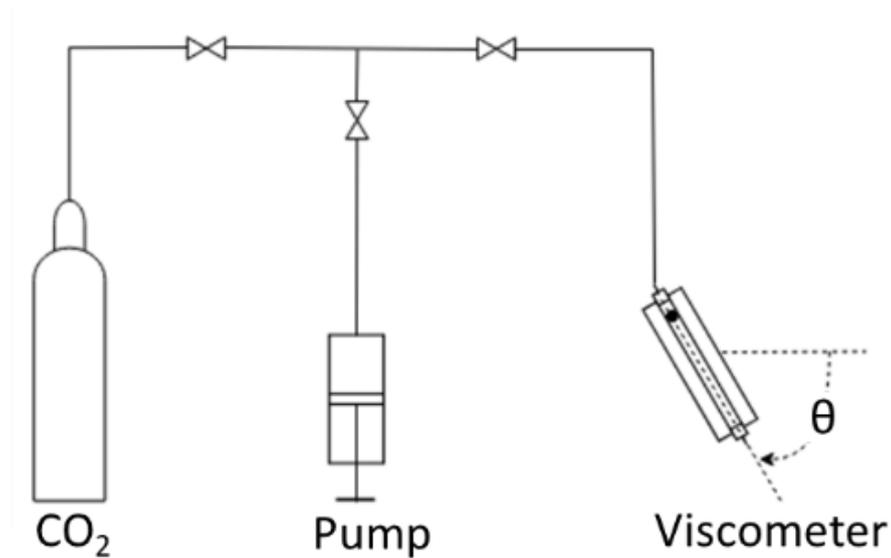


Figura 7.1: Aparato *Rolling Ball*

Como la longitud del tubo y el diámetro de la bola permanecen constantes, la viscosidad del fluido se puede calcular como:

$$\mu = Kt(\rho_b - \rho_f) \quad (7.1)$$

donde  $\mu$  es la viscosidad de los fluidos,  $K$  es una constante única del conjunto de pruebas,  $t$  es el tiempo que tarda la bola en rodar desde la parte superior a la inferior del aparato,  $\rho_b$  es la densidad de la bola y  $\rho_f$  es la densidad del fluido. Al comparar la medición de *Rolling Ball* del fluido ensayado con las mediciones de un fluido conocido con viscosidad similar (hexano), la viscosidad del fluido ensayado se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$\mu_t = \frac{t_t(\rho_b - \rho_f)}{t_h(\rho_b - \rho_h)} \mu_h \quad (7.2)$$

donde  $\mu_t$  es la viscosidad del fluido ensayado,  $\mu_h$  es la viscosidad del hexano,  $t_t$  es el tiempo

de caída de la bola con el fluido probado,  $t_h$  es el tiempo de caída de la bola con hexano y  $\rho_h$  es la densidad del hexano.

Se probaron diferentes mezclas de polímero- $scCO_2$  en un viscosímetro de *Rolling Ball* Ruska. Los fluidos de silicona AK 12500 y AK 60000 se utilizaron para estudiar el PDMS lineal, mientras que Silres KX se utilizó para estudiar la resina de silicona (tabla 7.1). Se eligieron muestras de PDMS con un PM similar y menor que los estudios anteriores sobre nanofluidos de silicona[63], ya que se espera que tengan mayor solubilidad en  $CO_2$  que las siliconas de alto MW como las utilizadas por Bae e Irani[51] y, por lo tanto, requieren menos co-solvente. Si bien el uso de siliconas de menor peso molecular requeriría una mayor concentración de polímero para obtener las mismas viscosidades, la concentración general de aditivo es menor debido a la menor necesidad de co-solvente. Tanto el PDMS lineal como las resinas de silicona fueron proporcionados por Wacker Silicones. Se agregaron nanopartículas recubiertas de PDMS (provistas por PlasmaChem) a las siliconas para generar nanofluidos (tabla 7.2). Se eligió el recubrimiento hidrófobo de las nanopartículas para ayudar a la dispersión. La silicona AK 12500 se mezcló con una concentración de nanopartículas se 10% w/w, mientras que el PDMS AK 60000 se mezcló con una concentración de nanopartículas al 5%, 10% y 30% w/w para comprender el efecto del PM y las nanopartículas del polímero sobre la viscosidad  $scCO_2$ . Las nanopartículas se dispersaron primero en PDMS lineal durante la noche mediante un baño ultrasónico. Posteriormente, se prepararon en una mezcla de 80% w/w de Tolueno y 20% w/w de polímero-nanopartículas para facilitar la disolución de la mezcla en  $CO_2$ . El tolueno se eligió como co-solvente basándose en los experimentos de Bae e Irani, quienes fueron los pioneros de la utilización del PDMS como espesantes de  $CO_2$ [51]. Para mezclar el aditivo en el dióxido de carbono, las muestras se dejaron en el aparato de *Rolling Ball* hasta por 3 días, se calentaron a 80-90 °C, y se agitaron ocasionalmente meciendo el aparato para estabilizar la mezcla y obtener medidas de viscosidad consistentes.

Tabla 7.1: Siliconas

Silicona (tipo)	Viscosidad (Cp)	PM	Grupo Sustituyente	Grado de reticulación	Grupo funcional principal	Contenido de SiO <sub>2</sub>
Silres AK 60000	60000	~63500	Metilo	-	-	-
Silres AK 12500	12500	~39500	Metilo	-	-	-
Silres KX	6-12 (50% m/m en Xileno)	8000- 15000	Metilo	71%	Etoxi/silanol	88%

Tabla 7.2: Propiedades de nanopartículas

Tipo de NP	Tamaño (nm)	Revestimiento	Tipo de revestimiento
Sílice	14	PDMS	Químicamente adherido

## 7.2 Resultados del impacto de los aditivos en la viscosidad del CO<sub>2</sub> mediante ensayos de *Rolling Ball*

La solubilidad en scCO<sub>2</sub> y la mejora de la viscosidad son las dos propiedades fundamentales que se buscan en los espesantes de CO<sub>2</sub>. Se pueden utilizar métodos computacionales para comprender la solvatación y la solubilidad con el fin de realizar un *screening* rápido. Desafortunadamente, los cálculos de viscosidad computacionales (dinámica molecular) de última generación para este tipo de sistemas no son tan confiables. Por lo tanto, las viscosidades de los candidatos resultantes del *screening* se midieron directamente en el laboratorio a través de experimentos de *Rolling Ball*, que no solo brindan mediciones directas de la viscosidad, sino también información cualitativa indirecta de la solubilidad y rapidez de la mezcla de soluto-solvente a mediante el tiempo necesario para estabilizar las mediciones.

Como se indicó anteriormente por el *screening* de solubilidad, las siliconas con estructuras ramificadas/ en forma de jaula con grupos sustituyentes metilo parecen ser los candidatos más prometedores. Continuamos midiendo la viscosidad de la mezcla de CO<sub>2</sub> con resina de metil silicona y lo comparamos con nanofluidos basados en PDMS. Para comparar la capacidad espesante, preparamos nanofluidos con dos siliconas lineales de diferente PM y concentraciones crecientes de nanopartículas de sílice hidrófoba (tabla 7.3). Las medidas de viscosidad de resina de silicona comercial y PDMS (con y sin nanopartículas) dispersas en scCO<sub>2</sub> se probaron en un aparato de *Rolling Ball* a 180 bar y 55 ° C, y se calcularon usando la ecuación 7.2.

Tabla 7.3: Viscosidad de CO<sub>2</sub> espesado medido a 180 bar y 55 ° C

Aditivo	(tipo)	Silicona (mg)	NP (mg)	Relación NP:silicona (m/m)	Concentración (NP y silicona) en CO <sub>2</sub> (m/m%)	Viscosidad (cp)
1	CO <sub>2</sub> puro	-	-	-	-	0,06[127]
2	AK 12500	720	80	0,11	5,60%	0,3
3	AK 12500	560	240	0,43	5,60%	Inestable
4	AK 60000	800	0	0	5,60%	0,27
5	AK 60000	760	40	0,05	5,60%	0,38
6	AK 60000	720	80	0,11	5,60%	0,54
7	AK 60000	560	240	0,43	5,60%	Inestable
8	AK 60000 (sin Tolueno)	950	50	0,05	6,90%	0,5
9	KX Resin	1000	0	0	6,90%	0,25
10	KX Resin	900	100	0,11	6,90%	0,24
11	NPs (con Tolueno)	0	650	-	4,50%	Inestable

Dentro del rango de PM de estos experimentos, la viscosidad del nanofluido de base CO<sub>2</sub> aumentó con el PM del polímero lineal, así como con la concentración de nanopartículas. En el caso de las resinas, la adición de nanopartículas tuvo un efecto opuesto sobre la viscosidad. Esto podría deberse a la reducción de la concentración total de resina. Las nanopartículas solas, sin la adición de polímeros, no aumentaban significativamente la viscosidad de la mezcla y eran inestables. Parece que, si bien las nanopartículas no tienen un efecto directo sobre la viscosidad de la solución, mejoran la capacidad de espesamiento del PDMS al ayudar a la creación de redes de polímeros capaces de aumentar aún más la viscosidad. Debido a la estructura de las resinas, las nanopartículas parecen no ayudar a la formación de redes y no

tienen un efecto significativo sobre la viscosidad.

Todas las mediciones de siliconas lineales con y sin nanopartículas (aditivos 2-8, tabla 7.3) requirieron horas o incluso días de mezcla mediante oscilación del aparato a altas temperaturas (80-90 °C para la mezcla, que luego se redujo para alcanzar las condiciones experimentales) para estabilizarse, incluso con grandes concentraciones de co-solvente. El aumento del PM de los polímeros y la mayor concentración de nanopartículas también generó dificultades en la estabilización de las mediciones. Dado que los aditivos PDMS requirieron un tiempo tan prolongado para estabilizarse, aunque algunos finalmente mostraron lecturas estables, su estabilidad a largo plazo debe estudiarse más a fondo. Además, la adición de nanofluidos formó grumos en el aparato cuando se liberó el gas y se disminuyó la presión, lo que generó dudas sobre su estabilidad a presiones más bajas (por ejemplo, dentro de los pozos productores o sus alrededores). Las concentraciones más grandes de nanopartículas conducen a una mayor formación de grumos en el aparato. Esto puede deberse a que mayores concentraciones de nanopartículas aumentan la probabilidad de agregación[128].

Por otro lado, en el caso de las resinas de silicona [aditivos 9 y 10 (tabla 7.3), que son análogos del compuesto 11 (tabla 6.4)], las mediciones de viscosidad se estabilizaron muy rápido (en segundos) sin la necesidad de mezclar o aumentar la temperatura y no mostró signos de aglutinación cuando el gas se ventió del aparato. Como las resinas de silicona se estabilizaron significativamente más rápido que el PDMS lineal, incluso con una concentración de co-solvente menor, cualitativamente implica que se mezclan más rápidamente y son significativamente más solubles en scCO<sub>2</sub> que el PDMS lineal. Esto está alineado con los hallazgos de las simulaciones QM, donde el mayor grado de enlaces Si-O redujo la energía libre de solvatación de las resinas de silicona, mientras que los grupos metil / metil-siloxi externos ayudan a la repulsión intermolecular mejorando su solubilidad. También es notable que la resina de silicona mostró un incremento de viscosidad similar al de las siliconas lineales (AK 60000) mientras que tenía un PM cinco veces menor. Además, el efecto de viscosidad del PDMS y las nanopartículas (Aditivo 5) disminuyó con la temperatura alcanzando 0,27cp y 0,23cp a 68°C y 90°C respectivamente. Por otro lado, la viscosidad del CO<sub>2</sub> espesado con resina mostró buena estabilidad con la temperatura, disminuyendo solo a 0,23 cp a 135°C desde (figura 7.2).

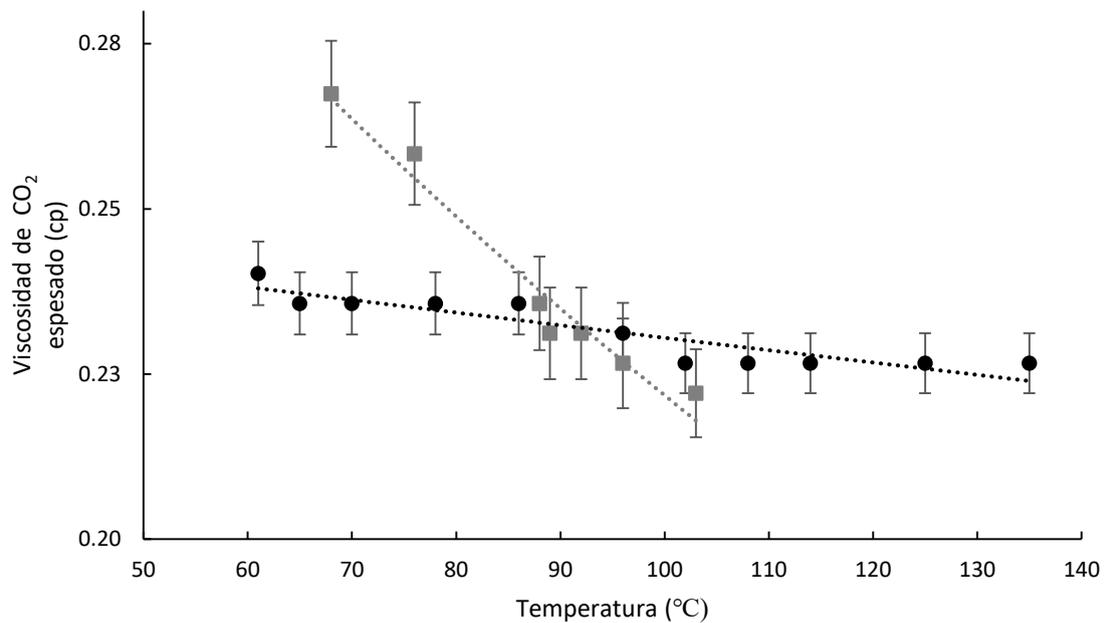


Figura 7.2: Viscosidad del CO<sub>2</sub> espesado con nanofluidos y resinas a diferentes temperaturas. (●) representa resinas de silicona (aditivo 9 como se numera en la tabla 7.3) y (■) representan PDMS con 5% de NP (aditivo 5 como se numera en la tabla 7.3)

Por lo tanto, las resinas alcanzaron el rango de viscosidades objetivo, analizadas en la sección previa, lo que garantizaría condiciones miscibles (con una caída de presión moderada) y optimizaría la eficiencia del barrido volumétrico. Viscosidades de CO<sub>2</sub> más altas que las previstas conducirían a una caída de presión significativa en el reservorio que podría poner en peligro la eficiencia del barrido microscópico a medida que el sistema cae por debajo de la presión mínima de miscibilidad. Las buenas propiedades reológicas, incluso a altas temperaturas, y la solubilidad mejorada de las resinas de silicona confirman que son mejores espesantes de CO<sub>2</sub> que el PDMS (incluso cuando se agregan nanopartículas a las siliconas lineales).

Al usar resinas, es aconsejable considerar su tamaño en comparación con el diámetro de la garganta poral de las rocas del yacimiento. El PM relativamente bajo de la resina Silres KX garantizaría la compatibilidad con la mayoría de las rocas del yacimiento y lograría incrementos de viscosidad apropiados para los yacimientos de permeabilidad baja a media. No obstante, se

pueden usar resinas de silicona de mayor peso molecular en reservorios de mayor permeabilidad, donde se puede requerir un CO<sub>2</sub> más viscoso, ya que tienen diámetros de garganta poral más grandes.

Las resinas también pueden tener un impacto significativo en los yacimientos *tight* y *shale* (Shale EOR y dry-fracking) donde el fluido viscoso debe viajar a través de fracturas y los diámetros de gargantas porales pequeñas no son una limitación. Por lo tanto, se pueden utilizar polímeros de resinas de silicona de mayor peso molecular ya que el tamaño de la resina no sería un problema. En el caso de EOR no convencional, el gas espesado podría mejorar la conformidad a través de la red de fracturas, mientras que solo el CO<sub>2</sub> puro (sin polímero) entraría en la matriz.

Si bien la bibliografía sugiere el uso de un co-solvente para aumentar la solubilidad de PDMS[51], observamos que el PDMS y las nanopartículas utilizados eran suficientemente solubles en scCO<sub>2</sub> (aditivo 8, tabla 7.3). Esto puede deberse al uso de una silicona de menor peso molecular que la utilizada anteriormente en otros artículos. Aunque, como con todos los aditivos PDMS lineales, requirió ser mezclado durante largos períodos a altas temperaturas para estabilizarse.

A diferencia de las resinas, encontramos que las nanopartículas en altas concentraciones, tanto en tolueno como en PDMS, eran inestables. Si bien la viscosidad del fluido aparentemente aumentó, las lecturas no fueron uniformes y, por lo tanto, no fueron confiables. Más tarde se confirmó que las nanopartículas se aglutinaron y aglomeraron formando un fluido similar a un gel que obstruyó el tubo interno del viscosímetro. En contraste, las resinas de siliconas siempre exhibieron estabilidad de forma inmediata y no mostraron ninguna señal de aglomeración, incluso después de ventear el CO<sub>2</sub>.

El desarrollo de compuestos CO<sub>2</sub>-fílicos no se ve limitado al diseño de espesantes. La presión mínima de miscibilidad es otro de los parámetros limitantes a la implementación de CO<sub>2</sub> EOR a nivel nacional e internacional.

## Capítulo 8

# Octatrimetilsiloxi POSS como reductores de presión de miscibilidad

---

Los proyectos de EOR miscibles requieren operar a presiones mayores a la MMP, lo cual no es siempre posible y depende de las características del crudo y del reservorio. Los compuestos de silicona con estructuras tridimensionales, además de tener la capacidad de aumentar la viscosidad del CO<sub>2</sub>, pueden actuar como nanopartículas reduciendo las tensiones interfaciales y la MMP. Se prosiguió a estudiar estos aditivos mediante técnicas de modelado de dinámica molecular.

### 8.1 Modelo de VIT mediante dinámica molecular y determinación de parámetros de los campos de fuerza

Se simularon experimentos de VIT usando dinámica molecular para determinar la MMP de una muestra de petróleo con solvente. Todas las simulaciones de MD se ejecutaron con GROMACS[129] con condiciones de contorno periódicas y PME. Se utilizó un integrador SD en todas las simulaciones con una temperatura de 324 °K (50,85 °C). El tamaño de la caja es fijo y la presión del sistema se incrementó mediante la adición de moléculas de solvente (CO<sub>2</sub>

con y sin aditivos) en simulaciones posteriores. La simulación se estableció en una caja con  $L_x = L_y = 10$  nm y  $L_z = 30$  nm (figura 8.1) con moléculas de petróleo colocadas en el centro y rodeadas de moléculas de  $\text{CO}_2$  y sus respectivos aditivos (cuando corresponda).

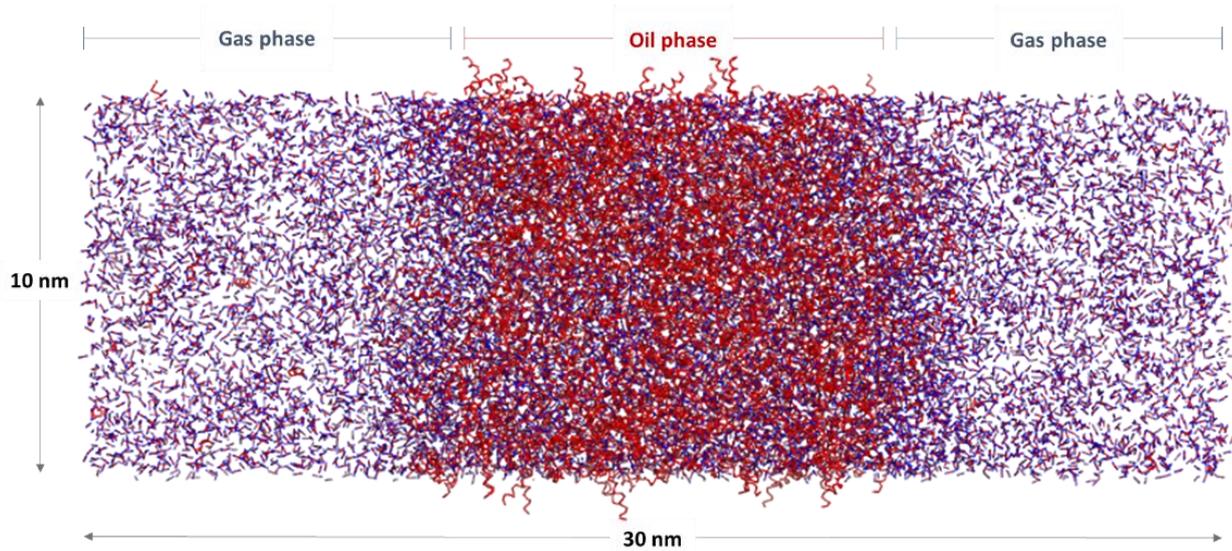


Figura 8.1: Características de la caja de simulación

El petróleo estudiado está compuesto por 1724 moléculas (distribución de composición mostrada en la figura 8.2), reproduciendo el petróleo liviano de la Cuenca Neuquina. La fracción pesada del petróleo se representó utilizando moléculas de eicosano.

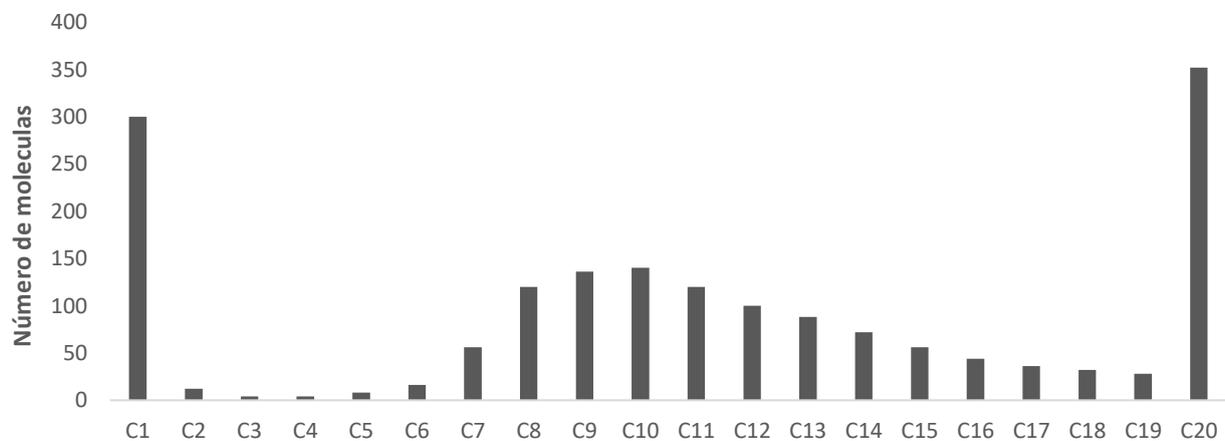


Figura 8.2: Composición del petróleo expresado en número de moléculas

Se usaron diferentes campos de fuerza (ecuación 8.1) para describir el comportamiento de las distintas familias de moléculas en el sistema. Las moléculas de hidrocarburo se modelaron usando el campo de fuerza de átomos unidos (el cual combina a los átomos de hidrógeno con los de carbono) TraPPE[130], ya que es uno de los campos de fuerza más precisos para las simulaciones de alcanos largos, superando a los campos de fuerza generales[131]. El campo de fuerza de Cygan[132], que es un refinamiento del campo de fuerza de Zhu[133], se utilizó para modelar moléculas de CO<sub>2</sub>. Mientras que los parámetros relacionados con enlaces moleculares ( $E_{bonded}$ ) pueden variar a través de los campos de fuerza, todos los parámetros usados no relacionados con los enlaces entre átomos ( $E_{non-bonded}$ ) fueron representados por el modelo Lennard-Jones 6-12 e interacciones electrostáticas (ecuación 8.2).

$$E_{total} = E_{bonded} + E_{non-bonded} \quad (8.1)$$

$$E_{non-bonded} = E_{LJ} + E_{electrostatic} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (8.2)$$

Donde  $\epsilon$  y  $\sigma$  son los parámetros de Lennard Jones,  $q$  es la carga atómica de un átomo,  $r_{ij}$  es la distancia entre átomos y  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica.

El sistema inicial tenía 8000 moléculas de dióxido de carbono y el número de moléculas de CO<sub>2</sub> se incrementa en 2000 molecular en las subsiguientes simulaciones. La sexta simulación se incrementó la cantidad de moléculas de solvente en 3000. Todos los sistemas se simularon primero durante 5 ns con *timesteps* de 2 ps para la estabilización, y luego se realizó una simulación de producción de 17,5 ns con *timesteps* de 3,5 ps para obtener valores TIFs. Las TIFs en MD se pueden obtener utilizando la ecuación 8.3[21], [134]:

$$\gamma = \frac{1}{n} \int_0^{L_z} P_{zz}(z, t) - \frac{P_{xx}(z, t) + P_{yy}(z, t)}{2} dz = \frac{L_z}{n} \left( P_{zz}(t) - \frac{P_{xx}(t) + P_{yy}(t)}{2} \right) \quad (8.3)$$

Donde  $\gamma$  es la TIF,  $n$  es el número de superficies ( $n=2$ ),  $L_z$  es la altura de la caja y  $P_{zz}$ ,  $P_{yy}$  y  $P_{xx}$  son las presiones en las direcciones  $z$ ,  $y$ ,  $x$  respectivamente.

Al principio, las TIF entre el CO<sub>2</sub> y el petróleo decrece rápidamente con la presión, y luego

decrece lentamente debido al efecto de los componentes pesados en los crudos[135]. Cuando las TIFs se grafican en función de los valores de presión del solvente ( $P_{zz}$ ), dentro de la primera región donde las TIF disminuyen rápidamente con la presión, la línea de tendencia se extrapola a cero TIFs para determinar la MMP.

En el caso del aditivo octatrimetilsiloxi POSS (figura 8.3), adaptamos las cargas del campo de fuerza de poli(dimetilsiloxano) de Makrodimitri[136] para que se ajusten a la molécula octatrimetilsiloxi POSS. Para determinar la distribución de carga, se simuló el octatrimetilsiloxi POSS en el software de mecánica cuántica ORCA[114], [115] utilizando el nivel de density functional theory BP86. La molécula se modeló usando un modelo continuo polarizable similar a un conductor (CPCM) para representar implícitamente el solvente ( $\text{CO}_2$ ). Se utilizó una constante dieléctrica de 1,215 representativa de  $\text{scCO}_2$  basada en estudios previos[112], [137].

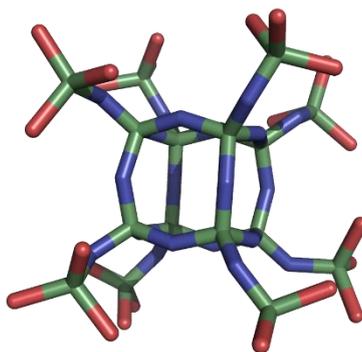


Figura 8.3: Molécula de octatrimetilsiloxi POSS, donde el silicio está representado en verde, el oxígeno en azul y metilo en rojo

El ajuste de carga se hizo utilizando el método RESP *charge fitting* [138] utilizando el software Multiwfn[139]. Se utilizaron restricciones en el ajuste RESP, donde la molécula tenía una carga neta de cero (ecuación 8.4) y la suma de las cargas de los grupos metilo también tenía carga cero (ecuación 8.5):

$$\sum q_i = 0 \quad (8.4)$$

$$\sum q_{(\text{carbono})i} + q_{(\text{hidrogeno})i} = 0 \quad (8.5)$$

Donde  $q_j$  representa las cargas de cada átomo de la molécula,  $q_{(carbono)i}$  las cargas de los átomos de carbono y  $q_{(hidrogeno)i}$  la carga de los átomos de hidrógeno. RESP agrega una función de penalización ( $\chi_{rstr}^2$ ) al procedimiento de ajuste de cargas mediante el potencial electrostático (ESP) basado en la minimización de mínimos cuadrados ( $\chi_{esp}^2$ ), donde  $\chi^2$  se define como:

$$\chi^2 = \chi_{esp}^2 + \chi_{rstr}^2 = \sum_i \left( V_i - \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \right)^2 + a \sum_j \left( (q_j^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} - b \right) \quad (8.6)$$

Donde  $V_i$  es el potencial electrostático calculado en base a la función de onda,  $q_j$  es la carga atómica del átomo  $j$ ,  $r_{ij}$  es la distancia desde el punto  $i$  al átomo  $j$ ,  $a$  es un factor de escala y  $b$  determina "cuan ajustada" es la hipérbola alrededor de su mínimo. Cuando las restricciones de las ecuaciones 8.4 y 8.5, multiplicadas por multiplicadores lagrangianos  $\lambda$  y  $\lambda'$  respectivamente, se incluyen en la ecuación 8.6, obtenemos la siguiente formula:

$$\chi_c^2 = \chi^2 + \lambda \sum q_i + \lambda' \sum (q_{(carbono)i} + q_{(hidrogeno)i}) \quad (8.7)$$

Donde la condición para el valor mínimo de la nueva función de penalización  $\chi_c^2$  viene dada por:

$$\frac{d\chi_c^2}{dq_j} = 0 \quad (8.8)$$

$$\frac{d\chi_c^2}{d\lambda} = 0 \quad (8.9)$$

$$\frac{d\chi_c^2}{d\lambda'} = 0 \quad (8.10)$$

Derivando en la siguiente ecuación matricial dónde los componentes del 1 al N-1 representan a los átomos de silicio y oxígeno y los componentes de N a M representan a los átomos de los grupos metilo:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} & \dots & A_{1M} & 1 & 0 \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} & \dots & A_{2M} & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} & \dots & A_{NM} & 1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{M1} & A_{M2} & \dots & A_{MN} & \dots & A_{MM} & 1 & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_N \\ \vdots \\ q_M \\ \lambda \\ \lambda' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_N \\ \vdots \\ B_M \\ q_{total} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

Donde:

$$A_{jk} = \sum_i \frac{1}{r_{ij} r_{jk}} \quad (8.12)$$

$$A_{jj} = \sum_i \frac{1}{r_{ij}^2} + a q_j (q_j^2 + b^2)^{-1/2} \quad (8.13)$$

$$B_j = \sum_i \frac{V_i}{r_{ij}^2} + q_0 a q_j (q_j^2 + b^2)^{-1/2} \quad (8.14)$$

Los parámetros electrostáticos utilizados para octatrimetilsiloxi POSS, derivados del ajuste de carga RESP y el campo de fuerza de Makrodimitri[136] se encuentran en la tabla 8.1.

Tabla 8.1: Propiedades del campo de fuerzas del octatrimetilsiloxi POSS no relacionadas con los enlaces entre átomos

<b>Parámetros non bonded</b>			
		$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
<b>Lennard-Jones 6-12</b>	Si	3,385	0,585
	O	2,955	0,203
	CH <sub>3</sub>	4,170	0,160
			q (e)
<b>Electrostáticos</b>	Si (siloxo)		0,191
	Si (POSS)		0,989
	O (siloxo)		-0,376
	O (POSS)		-0,536
	CH <sub>3</sub>		0

En las simulaciones de MD con octatrimetilsiloxi POSS, las moléculas del aditivo se colocaron inicialmente en la vecindad (dentro de 5 nm) de la fase oleosa y luego se agregaron las moléculas de CO<sub>2</sub> en el sistema. Debido al tamaño del aditivo, no fue posible agregar moléculas

nuevas sobre las simulaciones anteriores (como en el sistema anterior de CO<sub>2</sub>-petróleo). El octatrimetilsiloxi POSS se añadió en una concentración de 5% m/m con relación al CO<sub>2</sub>. La concentración se eligió para poder tener suficientes moléculas de aditivo en la simulación, que es un sistema significativamente más pequeño en comparación con la escala de laboratorio, por lo que los requisitos de concentración pueden variar. Las simulaciones con aditivos tardaron más en estabilizar las mediciones TIFs, por lo tanto, se realizaron múltiples (3-4) ciclos de simulaciones de producción de 17,5 ns.

Comparativamente se simuló el aditivo C<sub>i</sub>PO<sub>j</sub>, cual es un surfactante no-iónico constituido por una cola de hidrocarburo (C<sub>i</sub>) y una cabeza de oxipropileno (PO<sub>j</sub>) reportado en la bibliografía como un reductor de MMP eficiente[87]. Este logró la mayor reducción en la presión de miscibilidad reportada hasta ahora[74]. La molécula de C<sub>i</sub>PO<sub>j</sub> utilizada en los experimentos contiene una cola de hidrocarburo de 12 unidades y cabeza de grupos oxipropileno de 6 unidades (C<sub>12</sub>PO<sub>6</sub>) como se muestra en la figura 8.4. Para las simulaciones se utilizó SwissParam[140] para generar el campo de fuerza aplicado al C<sub>i</sub>PO<sub>j</sub>. Al igual que con octatrimetilsiloxi POSS, las moléculas del aditivo se colocaron inicialmente en la vecindad de la fase oleosa y luego se añadieron las moléculas de CO<sub>2</sub>. Al igual que en el caso anterior, la concentración del aditivo en el CO<sub>2</sub> es de 5% m/m y se realizaron múltiples ciclos de simulaciones de producción de 17,5 ns.

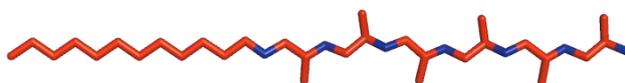


Figura 8.4: Molécula de C<sub>12</sub>PO<sub>6</sub>, donde el oxígeno está representado en azul y carbono en rojo

## 8.2 Resultados de la MMP del petróleo sin aditivos

La MMP se determinó con éxito usando MD mediante el cálculo de TIF para 6 simulaciones de sistemas petróleo-CO<sub>2</sub>, que corresponden a la región VIT donde la TIF cae rápidamente en función de la presión. La MMP se obtuvo por extrapolación de los valores de TIFs en función de la presión, como se muestra en la figura 8.5, que mide a una MMP de 112 bar.

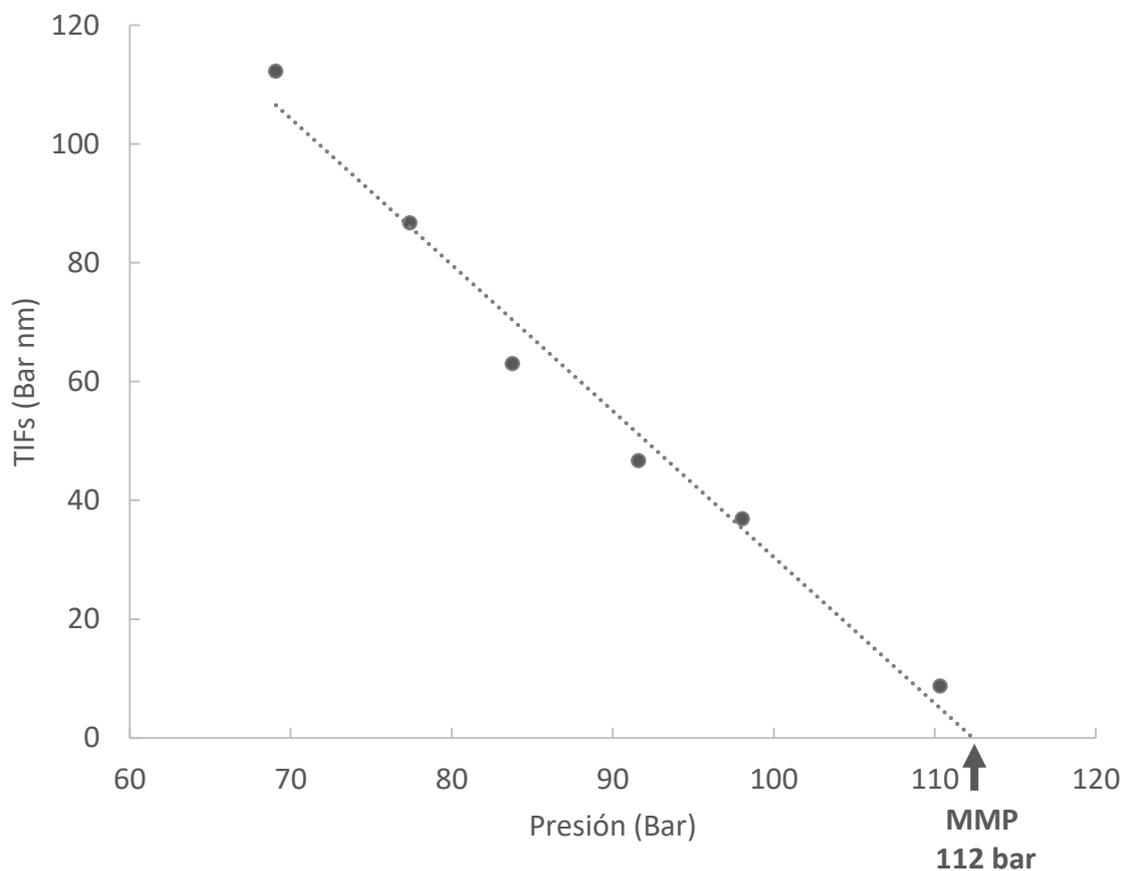


Figura 8.5: TIFs en función de la presión en un sistema CO<sub>2</sub>-petróleo

En la figura 8.6 se observa que, dentro del rango de la MMP, la distribución de densidad de los componentes del petróleo más pesado (C<sub>20</sub>) permaneció en el centro del sistema, aunque tuvo una distribución más amplia que a presiones más bajas. Por otro lado, los componentes

del petróleo medio-liviano ( $C_3-C_6$ ) presentaron la distribución de densidad más alta en la interfase y mostraron una concentración significativa en la fase gaseosa. Esto indica que cerca de la MMP, los componentes del petróleo más liviano son parcialmente extraídos por el  $CO_2$ , lo que indica que es posible un proceso de miscibilidad por contacto múltiple. Además, los componentes ligeros se concentran en la interfase ayudando a la reducción de la TIF.

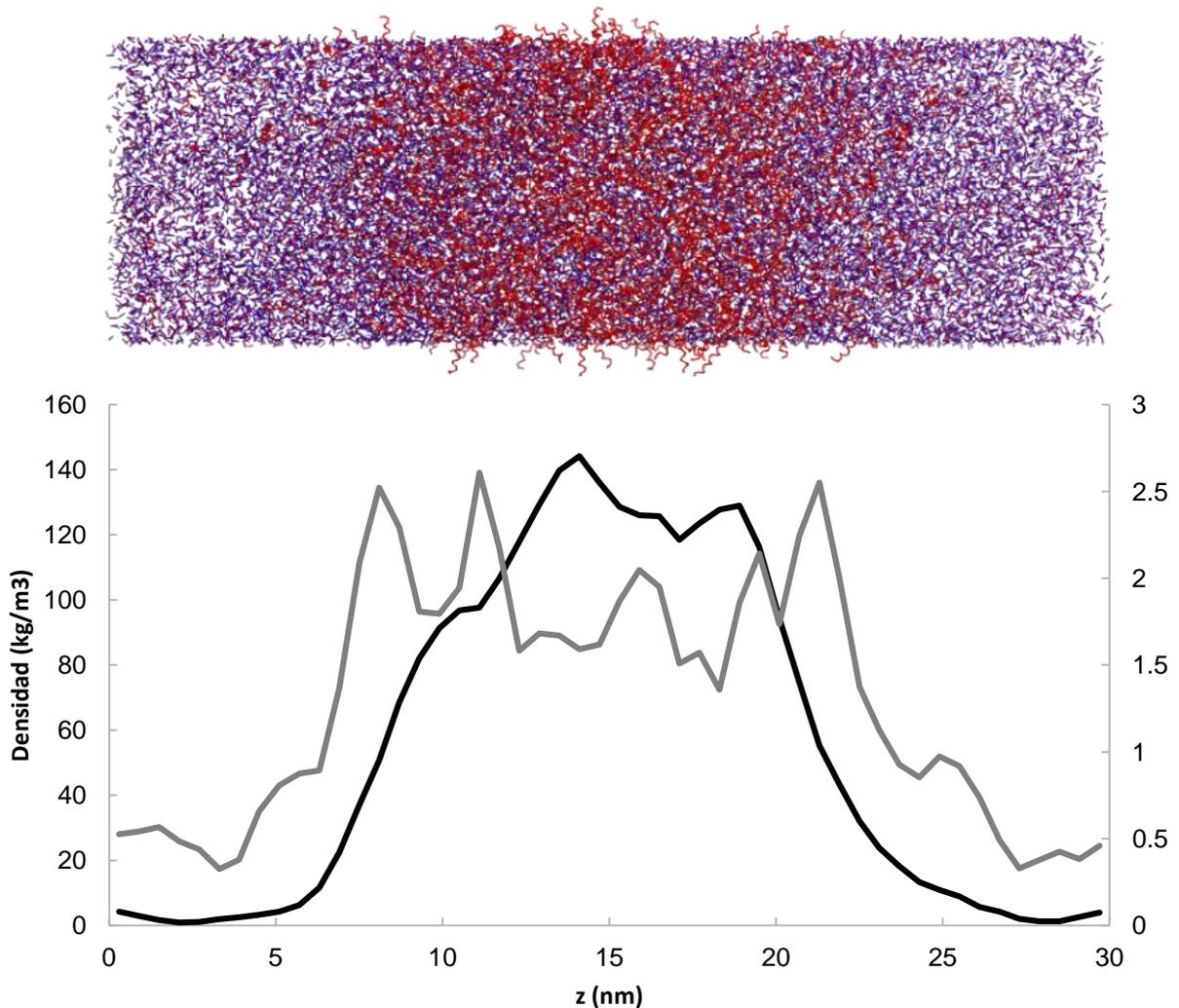


Figura 8.6: Perfil de densidad del sistema  $CO_2$ -petróleo a 106 bar. La línea negra representa la distribución  $C_{20}$  mientras que la línea gris representa la distribución  $C_3-C_6$  que se muestra en el eje derecho

La figura 8.7 muestra el comportamiento de las moléculas de los componentes livianos y componentes pesados a 130 bar, en la región de TIFs cercana a cero. Se observa que los

componentes del petróleo livianos-medianos ( $C_3$ - $C_6$ ) tenían una distribución de densidad mucho más alta en la interfaz a 130 bar que a 106 bar. Los componentes  $C_3$ - $C_6$  también tuvieron una distribución de baja densidad en el centro de la fase oleosa, contrario a lo observado a presiones más bajas. Además, los componentes pesados ( $C_{20}$ ) tenían un pico de menor densidad y una distribución más dispersa. Si bien los componentes pesados no eran totalmente miscibles con el  $CO_2$ , los componentes del petróleo livianos-medianos parecen tener un efecto significativo en las TIFs.

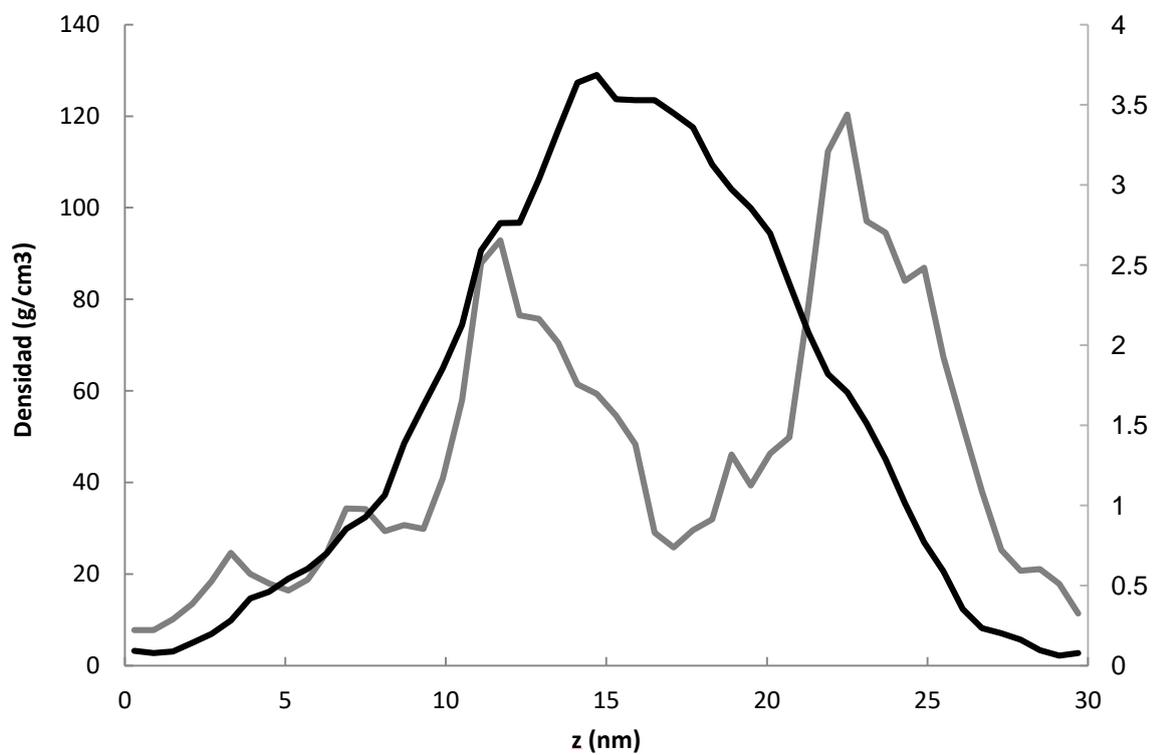


Figura 8.7: Perfil de densidad del sistema  $CO_2$ -petróleo a 130 bar. La línea negra representa la distribución  $C_{20}$  mientras que la línea gris representa la distribución  $C_3$ - $C_6$  que se muestra en el eje derecho

### 8.3 Resultados de la MMP del petróleo con aditivos:

octatrimetilsiloxi POSS y  $C_iPO_j$

Se realizaron simulaciones de MD con octatrimetilsiloxi POSS agregado para comprender su efecto en el MMP. Al igual que con el sistema  $CO_2$ -petróleo, se realizaron múltiples simulaciones para calcular las TIFs a diferentes presiones. Cerca del MMP, los sistemas con el aditivo de octatrimetilsiloxi POSS tardaron más en estabilizarse y requirieron de múltiples ciclos de simulaciones. El aditivo octatrimetilsiloxi POSS tuvo un efecto significativo en las TIFs, reduciendo la MMP un 13% de 112 bar a 97 bar (figura 8.8).

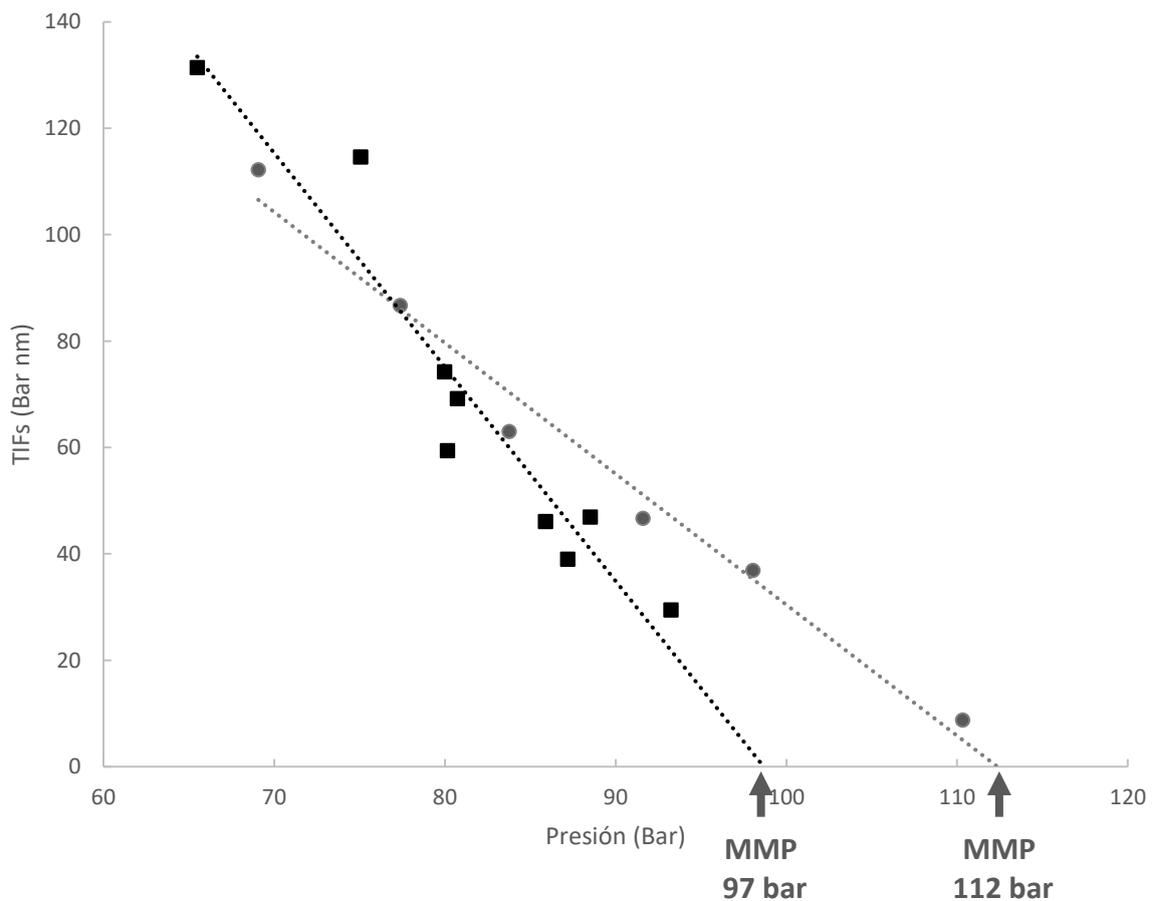


Figura 8.8: TIFs en función de la presión. Los cuadrados negros representan el sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS, mientras que los círculos grises representan el sistema sin aditivos.

Dado que la eficiencia de los reductores de MMP depende de la muestra de petróleo analizada además del tipo y las condiciones de los ensayos, se prosiguió a simular un sistema con aditivo  $C_iPO_j$  como modelo de comparación del octatrimetilsiloxi POSS. Se optó por al  $C_iPO_j$  para contrastar dado que es uno de los reductores de MMP más eficientes reportados en la bibliografía[74], [87]. Aunque en las simulaciones el  $C_iPO_j$  redujo la MMP un 6%, el octatrimetilsiloxi POSS mostró ser un mejor aditivo reduciendo la MMP un 13% (figura 8.9).

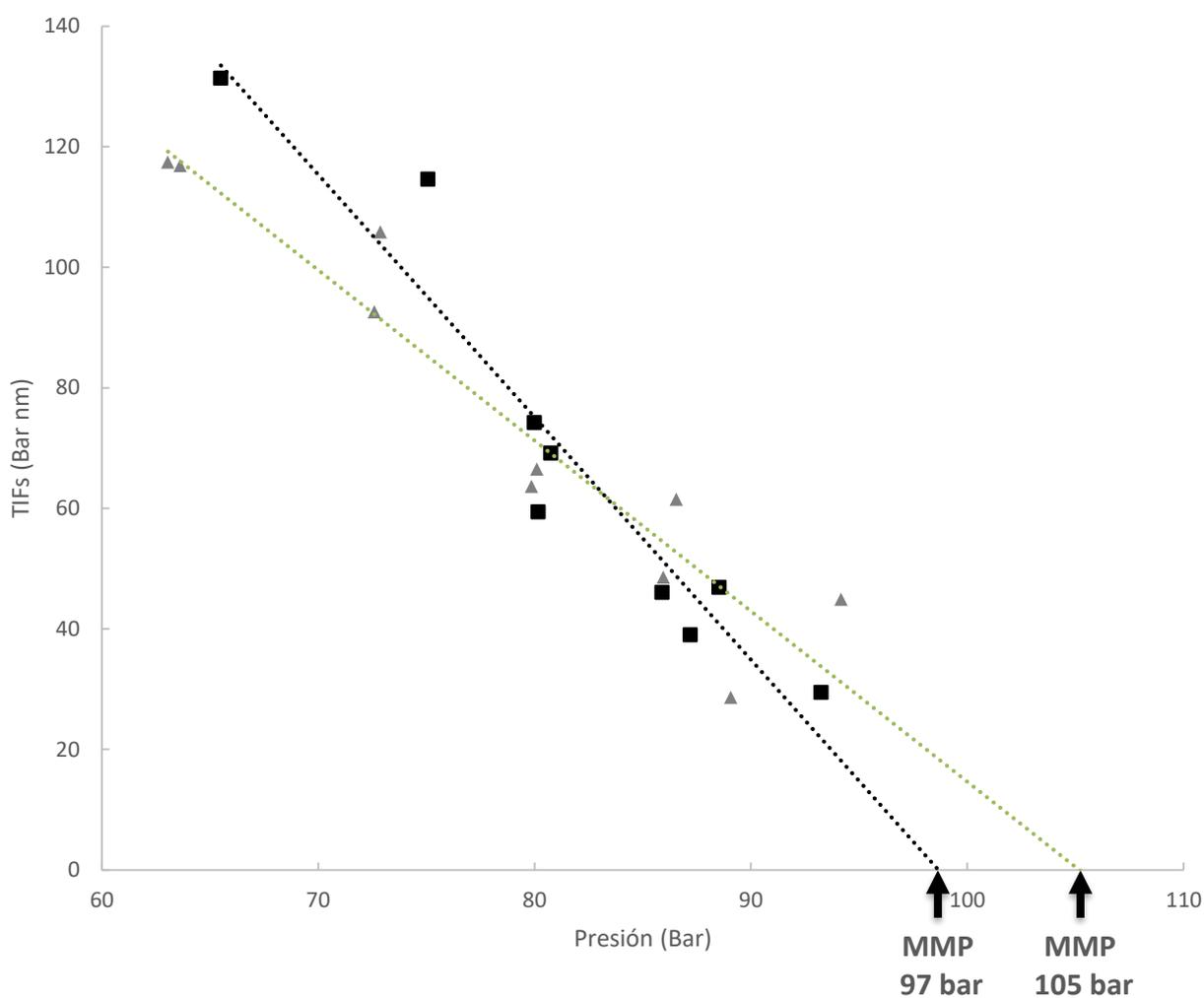


Figura 8.9: TIFs en función de la presión. Los cuadrados negros representan el sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS, mientras que los triángulos grises representan el sistema con  $C_iPO_j$ .

Por encima de la MMP, el octatrimetilsiloxi POSS se concentra en la interfaz  $\text{CO}_2$ -petróleo reduciendo las TIFs a valores cercanos a cero (figura 8.10). En este rango de presiones, las TIFs son bajas y tienen valores por debajo del error contemplado en la simulación. En comparación a las figuras 56 y 57, se observa que los componentes más pesados en presencia de octatrimetilsiloxi POSS se encuentran mejor distribuidos. Con el aditivo, los picos de densidad del  $\text{C}_{20}$  son menores y las moléculas de hidrocarburos pesados están más distribuidas a lo largo de la caja de simulación.

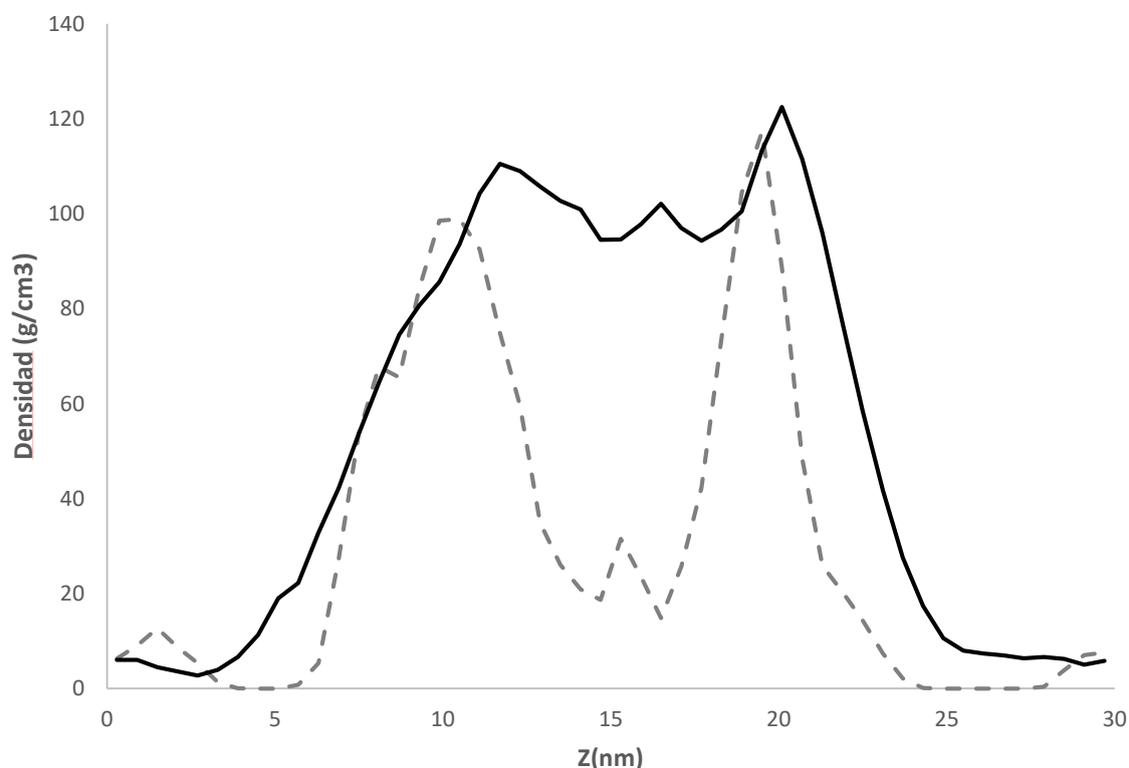


Figura 8.10: Perfil de densidad del sistema con aditivo octatrimetilsiloxi POSS a 117 bar. La línea negra representa la distribución  $\text{C}_{20}$  mientras que la línea gris punteada representa la distribución octatrimetilsiloxi POSS

El octatrimetilsiloxi POSS se observa como un aditivo altamente soluble en  $\text{scCO}_2$  y con capacidad de disminuir significativamente las TIFs. La capacidad de reducir la MMP del octatrimetilsiloxi POSS es mayor a la del mejor aditivo reportado en la bibliografía hasta ahora. Adicionalmente, los compuestos basados en POSS son muy versátiles admitiendo

modificaciones que permitan la optimización de las propiedades estudiadas. Al poder disminuir las TIFs y mejorar las propiedades de scCO<sub>2</sub> como solvente, las aplicaciones de octatrimetilsiloxi POSS como aditivo abarcan potencialmente numerosas industrias sin estar limitadas al petróleo.

## Capítulo 9

# Conclusiones

---

### 9.1 CO<sub>2</sub> EOR: técnicamente viable a nivel nacional y prometedor económicamente mediante la utilización de oxidcombustión

- Se demostró mediante simulaciones composicionales de reservorio, que los proyectos de CO<sub>2</sub> EOR tienen la capacidad de aumentar la producción y recuperación de petróleo de manera significativa y que su potencial a nivel nacional condice con los datos de experiencias internacionales.
- Se demostró la viabilidad de la utilización de métodos no convencionales de captura de CO<sub>2</sub>, como la oxidcombustión, mostrando desempeño económico prometedor para proyectos CO<sub>2</sub> EOR, incluso en condiciones económicas desfavorables.
- La oxidcombustión puede proporcionar CO<sub>2</sub> de costo moderado en condiciones para EOR. Con esta tecnología, el CO<sub>2</sub> EOR puede ser posible sin una fuente de CO<sub>2</sub> puro, mientras que los gases de bajo btu pueden ser utilizados generando valor y reduciendo los costos de captura.

- Se observaron márgenes de ganancias superiores a cualquier gasto adicional que se pudiera considerar, como instalaciones de tratamiento de gas y costos adicionales relacionados con la corrosión.
- Se recomienda que para la ejecución de estos proyectos se procure obtener precios moderados del CO<sub>2</sub> y negociar descuentos en regalías para preservar la viabilidad económica de los proyectos en diversos escenarios.
- Se demostró el impacto de la implementación temprana de estos proyectos, mostrando resultados económicos son significativamente mejores. La implementación temprana, considerando mayores saturaciones de petróleo en el reservorio, muestra un aumento significativo en la producción y un mayor retorno económico.
- La respuesta en la producción de petróleo con CO<sub>2</sub> EOR es mucho más rápida (dentro de los 6-12 meses) que en otros proyectos de EOR y recuperación secundaria. En las condiciones de América Latina, el tiempo de respuesta es crucial y los proyectos deben generar ganancias lo más rápido posible. El CO<sub>2</sub> EOR podría ser económicamente más beneficioso (en comparación a otros métodos de EOR) en los países emergentes debido a sus altas tasas de descuento y bajos tiempos de pago.
- La optimización de los esquemas de inyección de gas (por ejemplo, la relación WAG y el tamaño de los colchones de CO<sub>2</sub>) tiene impacto tanto en la producción (relación gas-petróleo y recuperación final de petróleo) como en la economía (qué tan rápido se recupera el petróleo)

## 9.2 Mejora del CO<sub>2</sub> EOR mediante la optimización de la viscosidad del CO<sub>2</sub> espesado esquemas de inyección

- Se observó que la utilización de espesantes mejora la eficiencia de barrido y optimiza la utilización del dióxido de carbono en proyectos de CO<sub>2</sub> EOR
- El CO<sub>2</sub> espesado inyectado de forma continua y alternada con CO<sub>2</sub> puro mejora la conformidad y la utilización del gas en los proyectos CO<sub>2</sub> EOR.
- El CO<sub>2</sub> EOR con espesantes en reservorio de petróleo liviano requiere un aumento moderado de la viscosidad del gas para mejorar la eficiencia de barrido y garantizar la miscibilidad.
- La inyección alternada de gas espesado con gas puro mejora la eficiencia volumétrica de barrido y la utilización del gas, contemplando ahorros sustanciales en los costos comparado con la inyección continua de CO<sub>2</sub> espesado.
- La implementación de colchones de gas espesado dentro de un esquema WAG mejora la eficiencia volumétrica de barrido y controla la producción de gas. Este esquema de inyección permite utilizar colchones de CO<sub>2</sub> de mayor volumen mejorando las eficiencias de barrido del WAG.
- La flexibilidad de esta técnica con respecto a la viscosidad del CO<sub>2</sub>, el tamaño de los colchones de gas espesado y la alternancia de agua provee mayor cantidad de parámetros para la optimización técnica y económica de los proyectos.

### 9.3 Diseño de espesantes de CO<sub>2</sub> mediante métodos computacionales y de laboratorio

- Se demostró que el modelo de solvatación QM es un método adecuado para la detección rápida de candidatos solubles, al determinar la solubilidad relativa en scCO<sub>2</sub> previo a las pruebas de laboratorio, reduciendo significativamente el tiempo de diseño del polímero.
- Los métodos computacionales permiten flexibilidad en el diseño molecular y no requieren la síntesis de todos los candidatos. Las solubilidades de los candidatos pueden comprenderse y compararse mejor utilizando datos disponibles de polímeros / monómeros.
- Se introdujo un método para estimar la solubilidad del polímero en CO<sub>2</sub> calculando  $\Delta G_{sol}$  y la energía libre de solvatación del candidato en sí mismo ( $\Delta G_1^{\circ}$ ). Este método es particularmente útil para calcular solubilidades de candidatos sin valores de presiones de vapor fiables.
- Diferentes polímeros de silicona (con la adición de tolueno) pueden servir como aditivos de CO<sub>2</sub> ayudando a dispersar nanopartículas de sílice recubiertas de PDMS. Las nanopartículas parecen mejorar la capacidad del PDMS para espesar el CO<sub>2</sub>, aunque no se observaron los mismos resultados cuando se agregaron a las resinas de silicona.
- Se encontró que las resinas de silicona son espesantes de CO<sub>2</sub> eficientes siendo más solubles y mostrando mejores propiedades reológicas que el PDMS lineal. Tienen un mayor impacto en la viscosidad de la solución que los PDMS lineales, logrando viscosidades objetivo a un peso molecular más bajo y en un amplio rango de temperaturas.
- Las resinas de silicona no solo son mejores espesantes, sino que tienen bajo costo y se encuentran comercialmente disponibles, lo que las convierte en una solución económicamente viable.

## 9.4 Eficiencia del octatrimetilsiloxi POSS como reductor de MMP

- Se demostró que los modelos de MD son adecuados para la determinación de MMP mediante cálculos de TIFs y pueden modelar sistemas complejos de mezclas de hidrocarburos
- Se demostró que los modelos de TIFs de MD son adecuados para el diseño y prueba de reductores de MMP
- Los octatrimetilsiloxi POSS, además de ser solubles en  $scCO_2$ , son reductores de MMP eficientes logrando una disminución del 13% de la MMP del sistema modelado
- El octatrimetilsiloxi POSS logró reducir la MMP más que el  $C_iPO_j$ , uno de los reductores de MMP más eficientes encontrados en la bibliografía
- A presiones superiores a la MMP, los octatrimetilsiloxi POSS tienden a ubicarse en la interfase gas-petróleo reduciendo las TIF a valores cercanos a cero
- La capacidad del octatrimetilsiloxi POSS de mejorar las capacidades de solvente del  $scCO_2$  lo hace interesante para aplicaciones dentro y fuera de la industria del petróleo

## 9.5 Conclusiones generales y propuestas para futuros estudios

- El CO<sub>2</sub> EOR en la cuenca neuquina es prometedor tanto técnica como económicamente (incluso con costos de CO<sub>2</sub> elevados como el de la oxidación), futuros estudios con mayor detalle del reservorio e historia de producción en cooperación con empresas operadoras podrán cuantificar más en detalle su potencial
- Se encontró que las moléculas de silicona con estructuras tridimensionales, son más solubles en scCO<sub>2</sub> que los compuestos no fluorizados estudiados hasta hoy en día
- Dada la solubilidad superior de estos compuestos en scCO<sub>2</sub>, estos pueden ser utilizados como aditivos para modificar las propiedades reológicas y las TIFs de los sistemas CO<sub>2</sub>-petróleo
- El estudio futuro de los efectos en las variaciones de las estructuras de las moléculas, adición de grupos funcionales y peso molecular es necesario para entender el potencial de este grupo de aditivos
- Futuros ensayos a escala laboratorio son necesarios para entender el efecto de estos aditivos en un medio poroso y su efecto en las propiedades termodinámicas del CO<sub>2</sub>
- Los efectos espesantes y de reducción de TIFs del CO<sub>2</sub> tienen utilidad en implementaciones fuera de la industria del petróleo. Futuras implementaciones de esta familia de compuestos en otras industrias y/o aplicaciones que utilicen scCO<sub>2</sub> podrían ser estudiadas dada su solubilidad superior



## Listado de publicaciones derivadas de la tesis

---

### Revistas:

- G. Gallo, E. Erdmann, y C. N. Cavasotto, «Evaluation of Silicone Fluids and Resins as CO<sub>2</sub> Thickeners for Enhanced Oil Recovery Using a Computational and Experimental Approach», ACS Omega, vol. 6, n.o 38, pp. 24803-24813, sep. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c03660.
- G. Gallo, R. Puliti, R. Torres, y E. Erdmann, «CO<sub>2</sub> EOR with in-situ CO<sub>2</sub> capture, a Neuquina basin oxycombustion case study», CTF - Cienc. Tecnol. Futuro, vol. 10, n.º 2, Art. n.º 2, dic. 2020, doi: 10.29047/01225383.250

### Congresos:

- G.Gallo, E. Erdmann, «Potencialidad del EOR con CO<sub>2</sub> en reservorios de baja permeabilidad de la cuenca Neuquina», presentado en 6to congreso de producción y desarrollo de reservas de hidrocarburos, IAPG, oct. 2016
- G. Gallo, and E. Erdmann, «Simulation of Viscosity Enhanced CO<sub>2</sub> Nanofluid Alternating Gas in Light Oil Reservoirs.», presentado en el SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina, May 2017. doi: 10.2118/185607-MS

---

## Bibliografía

---

- [1] G. Gallo, E. Erdmann, «Potencialidad del EOR con CO<sub>2</sub> en reservorios de baja permeabilidad de la cuenca Neuquina», presentado en 6to congreso de producción y desarrollo de reservas de hidrocarburos, IAPG, oct. 2016.
- [2] N. A. Azzolina *et al.*, «How green is my oil? A detailed look at greenhouse gas accounting for CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery (CO<sub>2</sub>-EOR) sites», *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 51, pp. 369-379, ago. 2016, doi: 10.1016/j.ijggc.2016.06.008.
- [3] Karolina Novak Mavar, Nediljka Gaurina-Međimurec, and Lidia Hrnčević, «Significance of Enhanced Oil Recovery in Carbon Dioxide Emission Reduction», *Sustainability*, vol. 13, n.º 4, p. 1800, feb. 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/su13041800>.
- [4] Q. Qiao, F. Zhao, Z. Liu, X. He, y H. Hao, «Life cycle greenhouse gas emissions of Electric Vehicles in China: Combining the vehicle cycle and fuel cycle», *Energy*, vol. 177, pp. 222-233, jun. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.04.080.
- [5] D. C. Holzman, «The Carbon Footprint of Biofuels: Can We Shrink It Down to Size in Time?», *Environ. Health Perspect.*, vol. 116, n.º 6, pp. A246-A252, jun. 2008, doi: 10.1289/ehp.116-a246.
- [6] C. Cao, H. Liu, Z. Hou, F. Mehmood, J. Liao, y W. Feng, «A Review of CO<sub>2</sub> Storage in View of Safety and Cost-Effectiveness», *Energies*, vol. 13, n.º 3, Art. n.º 3, ene. 2020, doi: 10.3390/en13030600.
- [7] G. Gallo, R. Puliti, R. Torres, y E. Erdmann, «CO<sub>2</sub> EOR with in-situ CO<sub>2</sub> capture, a Neuquina basin oxycombustion case study», *CTF - Cienc. Tecnol. Futuro*, vol. 10, n.º 2, Art. n.º 2, dic. 2020, doi: 10.29047/01225383.250.
- [8] Redacción Agrovoz, «En una década, el biodiésel argentino ahorró el CO<sub>2</sub> de 4,2 millones de autos», *La Voz del Interior*, julio de 2018. Accedido: 16 de septiembre de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.lavoz.com.ar/agro/actualidad/en-una-decada-el-biodiesel-argentino-ahorro-el-co2-de-42-millones-de-autos/>
- [9] M. S. A. Perera, R. P. Gamage, T. D. Rathnaweera, A. S. Ranathunga, A. Koay, y X. Choi, «A Review of CO<sub>2</sub>-Enhanced Oil Recovery with a Simulated Sensitivity Analysis», *Energies*, vol. 9, n.º 7, Art. n.º 7, jul. 2016, doi: 10.3390/en9070481.
- [10] F. B. Thomas, A. Erian, M. Chan, D. B. Bennion, D. W. Bennion, y T. Okazawa, «Does Miscibility Matter In Gas Injection?», presentado en Annual Technical Meeting, jun. 1995. doi: 10.2118/95-51.
- [11] F. I. Stalkup, «Displacement Behavior of the Condensing/Vaporizing Gas Drive Process», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, sep. 1987. doi: 10.2118/16715-MS.
- [12] G. Fan, Y. Zhao, X. Zhang, Y. Li, y H. Chen, «Research on Minimum Miscible Pressure Between Crude Oil and Supercritical Carbon Dioxide System in Ultra-Low Permeability Reservoir by the

- Long-Slim-Tube Experiment Method», *Front. Earth Sci.*, vol. 9, p. 865, 2021, doi: 10.3389/feart.2021.694729.
- [13] F. Delforouz, M. R. Khorsand Movaghar, y S. Shariaty, «New empirical correlations for predicting Minimum Miscibility Pressure (MMP) during CO<sub>2</sub> injection; implementing the Group Method of Data Handling (GMDH) algorithm and Pitzer's acentric factor», *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 74, ene. 2019, doi: 10.2516/ogst/2019035.
- [14] Y. Gu, P. Hou, y W. Luo, «Effects of Four Important Factors on the Measured Minimum Miscibility Pressure and First-Contact Miscibility Pressure», *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, n.º 5, pp. 1361-1370, may 2013, doi: 10.1021/je4001137.
- [15] M. Ghorbani, A. Momeni, S. Safavi, y A. Gandomkar, «Modified vanishing interfacial tension (VIT) test for CO<sub>2</sub>-oil minimum miscibility pressure (MMP) measurement», *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 20, pp. 92-98, sep. 2014, doi: 10.1016/j.jngse.2014.06.006.
- [16] A. M. Elsharkawy, F. H. Poettmann, y R. L. Christiansen, «Measuring Minimum Miscibility Pressure: Slim-Tube or Rising-Bubble Method?», presentado en SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, abr. 1992. doi: 10.2118/24114-MS.
- [17] D. N. Rao y J. I. Lee, «Evaluation of Minimum Miscibility Pressure and Composition for Terra Nova Offshore Project Using the New Vanishing Interfacial Tension Technique», presentado en SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, abr. 2000. doi: 10.2118/59338-MS.
- [18] C. L. Voon y M. Awang, «Comparison of MMP Between Slim Tube Test and Vanishing Interfacial Tension Test», en *ICIPEG 2014*, Singapore, 2015, pp. 137-144. doi: 10.1007/978-981-287-368-2\_13.
- [19] L. S. de Lara, M. F. Michelon, y C. R. Miranda, «Molecular Dynamics Studies of Fluid/Oil Interfaces for Improved Oil Recovery Processes», *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n.º 50, pp. 14667-14676, dic. 2012, doi: 10.1021/jp310172j.
- [20] A. Mejía, M. Cartes, H. Segura, y E. A. Müller, «Use of Equations of State and Coarse Grained Simulations to Complement Experiments: Describing the Interfacial Properties of Carbon Dioxide + Decane and Carbon Dioxide + Eicosane Mixtures», *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, n.º 10, pp. 2928-2941, oct. 2014, doi: 10.1021/je5000764.
- [21] F. Peng, R. Wang, Z. Guo, y G. Feng, «Molecular dynamics simulation to estimate minimum miscibility pressure for oil with pure and impure CO<sub>2</sub>», *J. Phys. Commun.*, vol. 2, n.º 11, p. 115028, nov. 2018, doi: 10.1088/2399-6528/aaf090.
- [22] D. Li, S. Xie, X. Li, Y. Zhang, H. Zhang, y S. Yuan, «Determination of Minimum Miscibility Pressure of CO<sub>2</sub>-Oil System: A Molecular Dynamics Study», *Molecules*, vol. 26, n.º 16, p. 4983, ago. 2021, doi: 10.3390/molecules26164983.
- [23] S. Zhu, H. Yu, G. Yan, J. Li, A. Cao, y C. Sun, «Miscibility Process of Hydrocarbon Mixture Gas and Crude Oil: Insights from Molecular Dynamics», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, n.º 37, pp. 13710-13718, sep. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c01392.
- [24] J. Pu *et al.*, «Molecular Modeling of CO<sub>2</sub> and n-Octane in Solubility Process and  $\alpha$ -Quartz Nanoslit», *Energies*, vol. 11, n.º 11, Art. n.º 11, nov. 2018, doi: 10.3390/en11113045.
- [25] A. Choubineh, A. Helalizadeh, D. Wood, y P. Science, «The impacts of gas impurities on the minimum miscibility pressure of injected CO<sub>2</sub> -rich gas-crude oil systems and enhanced oil recovery potential», *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 6997-7008, jul. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1841>.
- [26] N. Abdullah y N. Hasan, «Effects of miscible CO<sub>2</sub> injection on production recovery», *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, vol. 11, n.º 9, pp. 3543-3557, sep. 2021, doi: 10.1007/s13202-021-01223-0.
- [27] J. Qin, H. Han, y X. Liu, «Application and enlightenment of carbon dioxide flooding in the United States of America», *Pet. Explor. Dev.*, vol. 42, n.º 2, pp. 232-240, abr. 2015, doi: 10.1016/S1876-3804(15)30010-0.
- [28] S. Soroush, P. Pourafshary, y M. Vafaie-Sefti, «A Comparison of Asphaltene Deposition in Miscible and Immiscible Carbon Dioxide Flooding in Porous Media», presentado en SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, mar. 2014. doi: 10.2118/169657-MS.

- [29] S. Fakher y A. Imqam, «A data analysis of immiscible carbon dioxide injection applications for enhanced oil recovery based on an updated database», *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n.º 3, p. 448, feb. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2242-1.
- [30] R. Rommerskirchen, P. Nijssen, H. Bilgili, y T. Sottmann, «Additives for CO<sub>2</sub> EOR Applications», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, sep. 2016. doi: 10.2118/181304-MS.
- [31] A. Weber, R. Darling, y J. Newmann, «Modeling two-phase behavior in PEFCs», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, ene. 2004, doi: 10.1149/1.1792891.
- [32] D. L. Tiffin y W. F. Yellig, «Effects of Mobile Water on Multiple-Contact Miscible Gas Displacements», *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 23, n.º 03, pp. 447-455, jun. 1983, doi: 10.2118/10687-PA.
- [33] E. C. Lin y E. T. S. Huang, «The Effect of Rock Wettability on Water Blocking During Miscible Displacement», *SPE Reserv. Eng.*, vol. 5, n.º 02, pp. 205-212, may 1990, doi: 10.2118/17375-PA.
- [34] J.-G. J. Shyeh-Yung, «Mechanisms of Miscible Oil Recovery: Effects of Pressure on Miscible and Near-Miscible Displacements of Oil by Carbon Dioxide», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, ene. 1991. doi: 10.2118/22651-MS.
- [35] D. Stern, «Mechanisms of Miscible Oil Recovery: Effects of Pore-Level Fluid Distribution», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, ene. 1991. doi: 10.2118/22652-MS.
- [36] J. L. Shelton y F. N. Schneider, «The Effects of Water Injection on Miscible Flooding Methods Using Hydrocarbons and Carbon Dioxide», *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 15, n.º 03, pp. 217-226, jun. 1975, doi: 10.2118/4580-PA.
- [37] J. D. Rogers y R. B. Grigg, «A Literature Analysis of the WAG Injectivity Abnormalities in the CO<sub>2</sub> Process», presentado en SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, ene. 2000. doi: 10.2118/59329-MS.
- [38] P. M. Jarrell, *Practical Aspects of CO<sub>2</sub> Flooding*. Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [39] R. Vivek y G. Suresh Kumar, «An improved brine-relative permeability model with hysteresis and its significance to sequestered CO<sub>2</sub> in a deep saline aquifer», *Environ. Earth Sci.*, vol. 78, n.º 5, p. 151, feb. 2019, doi: 10.1007/s12665-019-8174-7.
- [40] R. M. Brush, H. J. Davitt, O. B. Aimar, J. Arguello, y J. M. Whiteside, «Immiscible CO<sub>2</sub> Flooding for Increased Oil Recovery and Reduced Emissions», presentado en SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, abr. 2000. doi: 10.2118/59328-MS.
- [41] E. F. Righi, J. Royo, P. Gentil, R. Castelo, A. Del Monte, y S. Bosco, «Experimental Study of Tertiary Immiscible WAG Injection», presentado en SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, abr. 2004. doi: 10.2118/89360-MS.
- [42] E. Fernandez Righi y M. R. Pascual, «Water-Alternating-Gas Pilot in the Largest Oil Field in Argentina: Chihuido de la Sierra Negra, Neuquen Basin», presentado en Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, abr. 2007. doi: 10.2118/108031-MS.
- [43] J. P. Gutiérrez, T. S. Sosa, L. A. Ruiz, A. R. Zapata, y E. Erdmann, «Diseño del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural. Simulación y Comparación.», presentado en VII CAIQ 2013 y 2das JASP, 2013.
- [44] J. P. Gutierrez, E. Erdmann, y D. Manca, «Optimal Design of a Carbon Dioxide Separation Process with Market Uncertainty and Waste Reduction», *Processes*, vol. 7, n.º 6, Art. n.º 6, jun. 2019, doi: 10.3390/pr7060342.
- [45] F. B. Torres, J. P. Gutierrez, L. A. Ruiz, M. A. Bertuzzi, y E. Erdmann, «Comparative analysis of absorption, membrane, and hybrid technologies for CO<sub>2</sub> recovery», *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 94, p. 104082, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jngse.2021.104082.
- [46] Mahdi Fasihi, Olga Efimova, y Christian Breyer, «Techno-economic assessment of CO<sub>2</sub> direct air capture plants», *J. Clean. Prod.*, n.º 224, pp. 957-980, jul. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.086>.
- [47] Gabriele Discepoli, Giovanni Cinti, Umberto Desideri, Daniele PENCHINI, y Stefania Proietti, «Carbon capture with molten carbonate fuel cells: Experimental tests and fuel cell performance

- assessment», *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 9, pp. 372-384, jul. 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.002>.
- [48] Luca Mastropasqua, Lorenzo Pierangelo, Maurizio Spinelli, Matteo C. Romano, Stefano Campanari, y Stefano Consonni, «Molten Carbonate Fuel Cells retrofits for CO<sub>2</sub> capture and enhanced energy production in the steel industry», *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 88, pp. 195-208, sep. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.033>.
- [49] Abdelghani Henni, «Technology Could Cut CO<sub>2</sub> Cost Sharply for Enhanced Oil Recovery», *Journal of Petroleum Technology*, mayo de 2014. Accedido: 27 de septiembre de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://jpt.spe.org/technology-could-cut-co2-cost-sharply-enhanced-oil-recovery>
- [50] R. M. Enick, D. K. Olsen, J. R. Ammer, y W. Schuller, «Mobility and Conformance Control for CO<sub>2</sub> EOR via Thickeners, Foams, and Gels -- A Literature Review of 40 Years of Research and Pilot Tests», presentado en SPE Improved Oil Recovery Symposium, ene. 2012. doi: 10.2118/154122-MS.
- [51] J. H. Bae y C. A. Irani, «A Laboratory Investigation of Viscosified CO<sub>2</sub> Process», *SPE Adv. Technol. Ser.*, vol. 1, n.º 01, pp. 166-171, abr. 1993, doi: 10.2118/20467-PA.
- [52] C. Dai *et al.*, «Impairment mechanism of thickened supercritical carbon dioxide fracturing fluid in tight sandstone gas reservoirs», *Fuel*, vol. 211, pp. 60-66, ene. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.041.
- [53] M. O'Brien *et al.*, «Anthraquinone Siloxanes as Thickening Agents for Supercritical CO<sub>2</sub>», *Energy Fuels*, vol. 30, jun. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00946.
- [54] M. D. Doherty *et al.*, «Small Molecule Cyclic Amide and Urea Based Thickeners for Organic and sc-CO<sub>2</sub>/Organic Solutions», *Energy Fuels*, vol. 30, n.º 7, pp. 5601-5610, jul. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00859.
- [55] Y. Wang *et al.*, «Effect of different factors on the yield of epoxy-terminated polydimethylsiloxane and evaluation of CO<sub>2</sub> thickening», *RSC Adv.*, vol. 8, n.º 70, pp. 39787-39796, nov. 2018, doi: 10.1039/C8RA06430J.
- [56] Q. Li *et al.*, «An application of thickener to increase viscosity of liquid CO<sub>2</sub> and the assessment of the reservoir geological damage and CO<sub>2</sub> utilization», *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 41, pp. 368-377, feb. 2019, doi: 10.1080/15567036.2018.1518355.
- [57] Q. Li *et al.*, «Effect of a Modified Silicone as a Thickener on Rheology of Liquid CO<sub>2</sub> and Its Fracturing Capacity», *Polymers*, vol. 11, n.º 3, mar. 2019, doi: 10.3390/polym11030540.
- [58] Y. Zhang, Z. Zhu, y J. Tang, «Investigation on modified polyether as efficient CO<sub>2</sub> thickener», *New J. Chem.*, jul. 2020, doi: 10.1039/D0NJ02442B.
- [59] J. Xu y R. M. Enick, «Thickening Carbon Dioxide with the Fluoroacrylate-Styrene Copolymer», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, ene. 2001. doi: 10.2118/71497-MS.
- [60] Z. Huang, C. Shi, J. Xu, S. Kilic, R. M. Enick, y E. J. Beckman, «Enhancement of the Viscosity of Carbon Dioxide Using Styrene/Fluoroacrylate Copolymers», *Macromolecules*, vol. 33, n.º 15, pp. 5437-5442, jul. 2000, doi: 10.1021/ma992043+.
- [61] M. Zhou *et al.*, «Synthesis of an oligomeric thickener for supercritical carbon dioxide and its properties», *J. Mol. Liq.*, vol. 312, p. 113090, ago. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113090.
- [62] H. Yousefvand y A. Jafari, «Stability and flooding analysis of nanosilica/ NaCl /HPAM/SDS solution for enhanced heavy oil recovery», *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 162, dic. 2017, doi: 10.1016/j.petrol.2017.09.078.
- [63] R. D. Shah, «Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils», presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, ene. 2009. doi: 10.2118/129539-STU.
- [64] S. I. Hashemi, B. Fazelabdolabadi, S. Moradi, A. M. Rashidi, A. Shahrabadi, y H. Bagherzadeh, «On the application of NiO nanoparticles to mitigate in situ asphaltene deposition in carbonate porous matrix», *Appl. Nanosci.*, vol. 6, n.º 1, pp. 71-81, ene. 2016, doi: 10.1007/s13204-015-0410-1.
- [65] S. Jafari, A. Khezarnejad, O. Shahrokhi, M. H. Ghazanfari, y M. Vossoughi, «Experimental investigation of heavy oil recovery by continuous/WAG injection of CO<sub>2</sub> saturated with silica

- nanoparticles», *Int. J. Oil Gas Coal Technol.*, vol. 9, n.º 2, p. 169, 2015, doi: 10.1504/IJOGCT.2015.067494.
- [66] M. G. Dezfuli, A. Jafari, y R. Gharibshahi, «Optimum volume fraction of nanoparticles for enhancing oil recovery by nanosilica/supercritical CO<sub>2</sub> flooding in porous medium», 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106599.
- [67] A. Gandomkar y M. Sharif, «Nano composites performance as direct thickeners for gas based enhanced oil recovery, a new approach», *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 194, p. 107491, nov. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107491.
- [68] P. C. Lemaire, A. Alenzi, J. J. Lee, E. J. Beckman, y R. M. Enick, «Thickening CO<sub>2</sub> with Direct Thickeners, CO<sub>2</sub>-in-Oil Emulsions, or Nanoparticle Dispersions: Literature Review and Experimental Validation», *Energy Fuels*, vol. 35, n.º 10, pp. 8510-8540, may 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00314.
- [69] N. M. Al Hinai, A. Saeedi, C. D. Wood, R. Valdez, y L. Esteban, «Experimental Study of Miscible Thickened Natural Gas Injection for Enhanced Oil Recovery», *Energy Fuels*, vol. 31, n.º 5, pp. 4951-4965, may 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00314.
- [70] N. M. Al Hinai *et al.*, «Experimental Evaluations of Polymeric Solubility and Thickeners for Supercritical CO<sub>2</sub> at High Temperatures for Enhanced Oil Recovery», *Energy Fuels*, vol. 32, n.º 2, pp. 1600-1611, feb. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03733.
- [71] J. Lee *et al.*, «Polymeric and Small Molecule Thickeners for CO<sub>2</sub>, Ethane, Propane and Butane for Improved Mobility Control», presentado en SPE Improved Oil Recovery Conference, abr. 2016. doi: 10.2118/179587-MS.
- [72] N. Al Hinai, M. Myers, C. Wood, y A. Saeedi, «Direct Gas Thickener», en *Enhanced Oil Recovery Processes - New Technologies*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.88083.
- [73] O.A. Kazantsev, et al., «Synthesis of Polyacryl Thickeners by Radical Precipitation Polymerization», *Bull. South Ural State Univ. Ser Chem.*, vol. 7, n.º 4, pp. 52-58, sep. 2015, doi: 10.14529/chem150407.
- [74] M. Almobarak, Z. Wu, D. Zhou, K. Fan, Y. Liu, y Q. Xie, «A review of chemical-assisted minimum miscibility pressure reduction in CO<sub>2</sub> injection for enhanced oil recovery», *Petroleum*, vol. 7, n.º 3, pp. 245-253, sep. 2021, doi: 10.1016/j.petlm.2021.01.001.
- [75] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, C. B. Grabanski, y L. Jin, «Experimental Determinations of Minimum Miscibility Pressures Using Hydrocarbon Gases and CO<sub>2</sub> for Crude Oils from the Bakken and Cut Bank Oil Reservoirs», *Energy Fuels*, vol. 34, n.º 5, pp. 6148-6157, may 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00570.
- [76] J. Liu, L. Sun, Z. Li, y X. Wu, «Experimental Study on Reducing CO<sub>2</sub>-Oil Minimum Miscibility Pressure with Hydrocarbon Agents», *Energies*, vol. 12, p. 1975, may 2019, doi: 10.3390/en12101975.
- [77] Y. Yang, X. Li, P. Guo, Y. Zhuo, y Y. Sha, «Improving oil recovery in the CO<sub>2</sub> flooding process by utilizing nonpolar chemical modifiers», *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 5, n.º 24, pp. 646-650, 2016, doi: 10.1016/j.cjche.2015.12.002.
- [78] A. Novriansyah, W. Bae, C. Park, A. K. Permadi, y S. Sri Riswati, «Ketone Solvent to Reduce the Minimum Miscibility Pressure for CO<sub>2</sub> Flooding at the South Sumatra Basin, Indonesia», *Processes*, vol. 8, n.º 3, Art. n.º 3, mar. 2020, doi: 10.3390/pr8030360.
- [79] Z. Yang, W. Wu, Z. Dong, M. Lin, S. Zhang, y J. Zhang, «Reducing the minimum miscibility pressure of CO<sub>2</sub> and crude oil using alcohols», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 568, pp. 105-112, may 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.004.
- [80] S. Rudyk, S. Hussain, y P. Spirov, «Supercritical extraction of crude oil by methanol- and ethanol-modified carbon dioxide», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 78, pp. 63-69, jun. 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2013.03.006.
- [81] B. Moradi, M. Awang, A. Bashir, y K. M. Sabil, «Effects of alcohols on interfacial tension between carbon dioxide and crude oil at elevated pressures and temperature», *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 121, pp. 103-109, sep. 2014, doi: 10.1016/j.petrol.2014.06.017.

- [82] Aminah Qayyimah Mohd Aji, Mariyamni Awang, y Suzana Yusup, «Fatty Acid Methyl Ester from Rubber Seed Oil as Additives in Reducing the Minimum Miscibility Pressure of CO<sub>2</sub> and Crude Oil», *J. Appl. Sci.*, vol. 16, n.º 11, pp. 542-548, 2016, doi: 10.3923/jas.2016.542.548.
- [83] C. L. Voon y M. Awang, «Reduction of MMP Using Oleophilic Chemicals», *Int. J. Chem. Mol. Eng.*, vol. 8, n.º 4, pp. 351-353, jul. 2014, doi: 10.5281/zenodo.1094317.
- [84] G. Fan, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, y H. Chen, «Research for reducing the Minimum Miscible Pressure of crude oil and carbon dioxide by injecting citric acid isobutyl ester», *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.*, vol. 76, p. 30, 2021, doi: 10.2516/ogst/2021007.
- [85] Y. Zhao, G. Fan, Y. Li, X. Zhang, H. Chen, y H. Sun, «Research for reducing minimum miscible pressure of crude oil and carbon dioxide and miscible flooding experiment by injecting citric acid isopentyl ester», *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n.º 12, pp. 9207-9215, dic. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.11.005.
- [86] C. James y J. Eastoe, «Ion specific effects with CO<sub>2</sub>-philic surfactants», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 18, n.º 1, pp. 40-46, feb. 2013, doi: 10.1016/j.cocis.2012.12.004.
- [87] H. Luo, Y. Zhang, W. Fan, G. Nan, y Z. Li, «Effects of the Non-ionic Surfactant (CiPOj) on the Interfacial Tension Behavior between CO<sub>2</sub> and Crude Oil», *Energy Fuels*, vol. 32, n.º 6, pp. 6708-6712, jun. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01082.
- [88] P. Guo *et al.*, «Use of oil-soluble surfactant to reduce minimum miscibility pressure», *Pet. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 4, pp. 345-350, feb. 2017, doi: 10.1080/10916466.2016.1259630.
- [89] R. Rommerskirchen, P. Nijssen, H. Bilgili, y T. Sottmann, «Reducing the Miscibility Pressure in Gas Injection Oil Recovery Processes», presentado en Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, nov. 2016. doi: 10.2118/183389-MS.
- [90] M. Ding, Y. Wang, W. Wang, H. Zhao, D. Liu, y M. Gao, «Potential to enhance CO<sub>2</sub> flooding in low permeability reservoirs by alcohol and surfactant as co-solvents», *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 182, p. 106305, jul. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.106305.
- [91] N. Kuang *et al.*, «Study on Oil and Gas Amphiphilic Surfactants Promoting the Miscibility of CO<sub>2</sub> and Crude Oil», *ACS Omega*, vol. 6, n.º 41, pp. 27170-27182, oct. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c03822.
- [92] M. Almobarak, S. Holmes, C. D. Wood, M. B. Myers, A. Saeedi, y Q. Xie, «Effect of Functional Groups on Chemical-Assisted MMP Reduction of a Methane-Oil System», *Energy Fuels*, vol. 35, n.º 18, pp. 14519-14526, sep. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01479.
- [93] M. Almobarak *et al.*, «Chemical-assisted minimum miscibility pressure reduction between oil and methane», *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 196, p. 108094, ene. 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2020.108094.
- [94] B. Kanya y C. Dilek, «Effects of functional groups on the solubilities of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) in supercritical carbon dioxide», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 102, pp. 17-23, jul. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.03.024.
- [95] C. Demirtas y C. Dilek, «Enhanced solubility of siloxy-modified polyhedral oligomeric silsesquioxanes in supercritical carbon dioxide», *J. Supercrit. Fluids*, vol. 143, pp. 358-364, ene. 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2018.09.015.
- [96] M. Ozkutlu, G. Bayram, y C. Dilek, «Controlling the foam morphology of supercritical CO<sub>2</sub>-processed poly(methyl methacrylate) with CO<sub>2</sub>-philic hybrid nanoparticles», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, n.º 33, p. 50814, 2021, doi: 10.1002/app.50814.
- [97] H. Hou *et al.*, «Interfacial Activity of Amine-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS): A Simple Strategy To Structure Liquids», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, n.º 30, pp. 10142-10147, 2019, doi: 10.1002/anie.201903420.
- [98] I. Masalova, N. N. Tshilumbu, E. Mamedov, E. Kharatyan, y J. K. Katende, «Stabilisation of highly concentrated water-in-oil emulsions by polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomolecules», *J. Mol. Liq.*, vol. 279, pp. 351-360, abr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.104.
- [99] V. M. Anisimov y C. N. Cavasotto, «Hydration Free Energies Using Semiempirical Quantum Mechanical Hamiltonians and a Continuum Solvent Model with Multiple Atomic-Type Parameters», *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n.º 24, pp. 7896-7905, jun. 2011, doi: 10.1021/jp203885n.

- [100] A. Bordner, C. Cavasotto, y R. Abagyan, «Accurate Transferable Model for Water, n-Octanol, and n-Hexadecane Solvation Free Energies», *J. Phys. Chem. B - J PHYS CHEM B*, vol. 106, oct. 2002, doi: 10.1021/jp0264477.
- [101] E. S. H. Gwee, Z. L. Seeger, D. R. T. Appadoo, B. R. Wood, y E. I. Izgorodina, «Influence of DFT Functionals and Solvation Models on the Prediction of Far-Infrared Spectra of Pt-Based Anticancer Drugs: Why Do Different Complexes Require Different Levels of Theory?», *ACS Omega*, vol. 4, n.º 3, pp. 5254-5269, mar. 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03455.
- [102] Y. Takano y K. N. Houk, «Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules», *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, n.º 1, pp. 70-77, ene. 2005, doi: 10.1021/ct049977a.
- [103] R. E. Skyner, J. L. McDonagh, C. R. Groom, T. van Mourik, y J. B. O. Mitchell, «A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n.º 9, pp. 6174-6191, feb. 2015, doi: 10.1039/C5CP00288E.
- [104] C. Burak Yildiz y A. Azizoglu, «Substituent and Solvent Effects on the Electronic and Structural Properties of Silacyclopropylidenoids», *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 59, n.º 1, pp. 24-28, mar. 2015.
- [105] Paul Winget, Gregory D. Hawkins, Christopher J. Cramer, y Donald G. Truhlar, «Prediction of Vapor Pressures from Self-Solvation Free Energies Calculated by the SM5 Series of Universal Solvation Models», *J Phys Chem B*, vol. 104, n.º 19, pp. 4726-4734, abr. 2000, doi: 10.1021/jp992435i.
- [106] J. D. Thompson, C. J. Cramer, y D. G. Truhlar, «Predicting aqueous solubilities from aqueous free energies of solvation and experimental or calculated vapor pressures of pure substances», *J. Chem. Phys.*, vol. 119, n.º 3, pp. 1661-1670, jul. 2003, doi: 10.1063/1.1579474.
- [107] J. Peach y J. Eastoe, «Supercritical carbon dioxide: a solvent like no other», *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 10, n.º 1, pp. 1878-1895, ago. 2014, doi: 10.3762/bjoc.10.196.
- [108] M. Cossi y V. Barone, «Separation between Fast and Slow Polarizations in Continuum Solvation Models», *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n.º 46, pp. 10614-10622, nov. 2000, doi: 10.1021/jp000997s.
- [109] V. Barone y M. Cossi, «Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model», *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n.º 11, pp. 1995-2001, mar. 1998, doi: 10.1021/jp9716997.
- [110] T. N. Truong y E. V. Stefanovich, «A new method for incorporating solvent effect into the classical, ab initio molecular orbital and density functional theory frameworks for arbitrary shape cavity», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 240, n.º 4, pp. 253-260, jun. 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00541-B.
- [111] C. N. Cavasotto, M. G. Aucar, y N. S. Adler, «Computational chemistry in drug lead discovery and design», *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 119, n.º 2, p. e25678, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/qua.25678>.
- [112] T. Moriyoshi, T. Kita, y Y. Uosaki, «Static Relative Permittivity of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide up to 30 MPa», *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 97, n.º 4, pp. 589-596, 1993, doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970409>.
- [113] A. Klamt, C. Moya, y J. Palomar, «A Comprehensive Comparison of the IEFPCM and SS(V)PE Continuum Solvation Methods with the COSMO Approach», *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, n.º 9, pp. 4220-4225, sep. 2015, doi: 10.1021/acs.jctc.5b00601.
- [114] F. Neese, «The ORCA program system», *WIREs Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, n.º 1, pp. 73-78, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [115] F. Neese, «Software update: the ORCA program system, version 4.0», *WIREs Comput. Mol. Sci.*, vol. 8, n.º 1, p. e1327, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- [116] F. Rindfleisch, T. P. DiNoia, y M. A. McHugh, «Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>», *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n.º 38, pp. 15581-15587, ene. 1996, doi: 10.1021/jp9615823.
- [117] PubChem, «Tetramethoxysilane». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12682> (accedido 27 de noviembre de 2020).
- [118] PubChem, «Tetramethylsilane». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6396> (accedido 27 de noviembre de 2020).

- [119] T. Gunji, T. Tozune, H. Kaburaki, K. Arimitsu, y Y. Abe, «Preparation of copolyethyl(alkoxy)siloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic copolycondensation of methyl(trialkoxysilane and tetraalkoxysilane», *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 51, n.º 22, pp. 4732-4741, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.26904>.
- [120] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999.
- [121] «POLY(DIETHOXYSILOXANE) ,68412-37-3», *chemcd.com*.  
<http://www.chemcd.com/prodetailCCD00051506.html> (accedido 2 de mayo de 2021).
- [122] H. Watanabe y T. Miyauchi, «Determination of Solubility Parameter for Siloxane Segment», *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 6, n.º 2, pp. 109-114, 1973, doi: 10.1252/jcej.6.109.
- [123] Y. Marcus, «Solubility Parameter of Carbon Dioxide—An Enigma», *ACS Omega*, vol. 3, n.º 1, pp. 524-528, ene. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01665.
- [124] Z. Ahmad, «Polymer Dielectric Materials», *Dielectr. Mater. IntechOpen*, 2012, doi: 10.5772/50638.
- [125] J. Cherunilam, K. Rajani, A. McCoy, A. Heise, y S. Daniels, «Investigation of O2 and SF6 plasma interactions on thermally stable damage resistant poly phenyl-methyl silsesquioxane low-k films», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 105204, feb. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/10/105204.
- [126] «17865-85-9 CAS MSDS (Octamethylsilsesquioxane) Melting Point Boiling Point Density CAS Chemical Properties».  
[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB6500269.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB6500269.aspx) (accedido 27 de noviembre de 2020).
- [127] A. Fenghour, W. A. Wakeham, y V. Vesovic, «The Viscosity of Carbon Dioxide», *J Phys Chem Ref Data*, vol. 27, n.º 1, p. 15, 1998, doi: 10.1063/1.556013.
- [128] D. Rosická y J. Šembera, «Changes in the nanoparticle aggregation rate due to the additional effect of electrostatic and magnetic forces on mass transport coefficients», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, n.º 1, p. 20, ene. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-20.
- [129] M. J. Abraham *et al.*, «GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers», *SoftwareX*, vol. 1-2, pp. 19-25, sep. 2015, doi: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
- [130] M. G. Martin y J. I. Siepmann, «Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes», *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n.º 14, pp. 2569-2577, abr. 1998, doi: 10.1021/jp972543+.
- [131] A. D. Glova, I. V. Volgin, V. M. Nazarychev, S. V. Larin, S. V. Lyulin, y A. A. Gurtovenko, «Toward realistic computer modeling of paraffin-based composite materials: critical assessment of atomic-scale models of paraffins», *RSC Adv.*, vol. 9, n.º 66, pp. 38834-38847, 2019, doi: 10.1039/C9RA07325F.
- [132] R. T. Cygan, V. N. Romanov, y E. M. Myshakin, «Molecular Simulation of Carbon Dioxide Capture by Montmorillonite Using an Accurate and Flexible Force Field», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 24, pp. 13079-13091, jun. 2012, doi: 10.1021/jp3007574.
- [133] ZHU Aimei, ZHANG Xinbo, Qinglin LIU, y Qiugen ZHANG, «A Fully Flexible Potential Model for Carbon Dioxide», *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 17, n.º 2, pp. 268-272, abr. 2009, doi: 10.1016/S1004-9541(08)60204-9.
- [134] M. Jacobs, H. Liang, B. Pugnet, y A. V. Dobrynin, «Molecular Dynamics Simulations of Surface and Interfacial Tension of Graft Polymer Melts», *Langmuir*, vol. 34, n.º 43, pp. 12974-12981, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02876.
- [135] Z. Yang *et al.*, «Interfacial tension of CO2 and crude oils under high pressure and temperature», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 482, pp. 611-616, oct. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.058.
- [136] Z. A. Makrodimitri, R. Dohrn, y I. G. Economou, «Atomistic Simulation of Poly(dimethylsiloxane): Force Field Development, Structure, and Thermodynamic Properties of Polymer Melt and Solubility of n-Alkanes, n-Perfluoroalkanes, and Noble and Light Gases», *Macromolecules*, vol. 40, n.º 5, pp. 1720-1729, mar. 2007, doi: 10.1021/ma062453f.

- 
- [137] G. Gallo, E. Erdmann, y C. N. Cavasotto, «Evaluation of Silicone Fluids and Resins as CO<sub>2</sub> Thickeners for Enhanced Oil Recovery Using a Computational and Experimental Approach», *ACS Omega*, vol. 6, n.º 38, pp. 24803-24813, sep. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c03660.
- [138] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, y P. A. Kollman, «A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model», *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n.º 40, pp. 10269-10280, oct. 1993, doi: 10.1021/j100142a004.
- [139] T. Lu y F. Chen, «Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer», *J. Comput. Chem.*, vol. 33, n.º 5, pp. 580-592, 2012, doi: 10.1002/jcc.22885.
- [140] V. Zoete, M. A. Cuendet, A. Grosdidier, y O. Michielin, «SwissParam: A fast force field generation tool for small organic molecules», *J. Comput. Chem.*, vol. 32, n.º 11, pp. 2359-2368, 2011, doi: 10.1002/jcc.21816.

