

Modelado numérico de la inyección de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en un  
proceso de Combustión *In-Situ*

Néstor Javier Castro Parra

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Director:

Samuel Fernando Muñoz Navarro

M. Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Co-directores:

Adán Yovani León Bermúdez

Ph. D. Ingeniería Química

Yohan Harley Pabón Acevedo

M. Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Alberto Raúl Pinzón Díaz

M. Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

Bucaramanga

2022

**Dedicatoria**

*“Success will not be achieved only with special qualities, it is above all a work of constancy, method and organization.” – Jean-Pierre Sergent*

*A Dios, por brindarme todas las oportunidades, las capacidades, los recursos y la mentalidad necesaria para superarme día a día, permitiéndome llegar cada vez más lejos por su camino.*

*A mi padre, Néstor, y a mi madre, Magda, quienes son lo más importante en mi vida y mi mayor motivación para lograr metas importantes, a quienes les debo todo lo que tengo y he tenido, y que espero poder retribuir por todo el amor y apoyo que incondicionalmente me han brindado.*

### **Agradecimientos**

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado, especialmente al profesor Samuel Muñoz, por haber confiado en mí desde el primer momento, acompañándome en el desarrollo de esta investigación.

A los codirectores Adán León, Yohan Pabón y Raúl Pinzón, por brindar las orientaciones y asesorías necesarias en los momentos justos para madurar el plan de investigación y ejecutar la misma.

A la familia GRM, resaltando a Ana Paula Villaquirán, Paola Dávila, Paola León, María Isabel Sandoval, Javier Guerrero, Humberto Martínez, Jaime Martínez y Christian Patiño, por sus consejos y comentarios durante el desarrollo de la investigación.

Al personal de la Coordinación de Posgrados de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por su entrega y compromiso para el crecimiento constante del programa de Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos.

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción .....	20
1. Objetivos .....	23
1.1. Objetivo general .....	23
1.2. Objetivos específicos .....	23
2. Descripción de la inyección de peróxido de hidrógeno como método de recobro térmico .....	24
2.1. Generalidades de la Combustión <i>In-Situ</i> convencional .....	24
2.2. Propiedades fisicoquímicas del peróxido de hidrógeno .....	27
2.3. Descomposición del peróxido de hidrógeno .....	28
2.4. Inyección de peróxido de hidrógeno como método de recobro térmico .....	28
2.5. Esquemas de reacción para representar la inyección de peróxido de hidrógeno .....	34
3. Caracterización cinética de la oxidación del crudo pesado .....	38
3.1. Cinética de reacción .....	38
3.2. Generalidades del procedimiento y análisis de resultados de pruebas RTO .....	40
3.3. Determinación de los parámetros cinéticos a partir de resultados de pruebas RTO .....	46
4. Modelado numérico de procesos de Combustión <i>In-Situ</i> a escala de pruebas RTO .....	50
4.1. Descripción del sistema en estudio .....	51
4.2. Ecuaciones fundamentales .....	51

4.2.1. Ecuación de balance de volumen .....	52
4.2.2. Ecuación de balance de energía .....	53
4.2.3. Ecuación de balance de materia.....	55
4.2.4. Cálculo del Equilibrio de Fases: Fase Acuosa – Fase Gaseosa .....	56
4.2.5. Cálculo del Equilibrio de Fases: Fase Oleica – Fase Gaseosa.....	57
4.3. Solución del modelo propuesto para inyección de aire .....	58
4.4. Validación y ajuste para la inyección de aire.....	63
4.5 Solución del modelado numérico para inyección de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	69
4.6. Comparación de resultados de simulación de pruebas RTO mediante inyección de aire y peróxido de hidrógeno .....	74
4.6.1. Temperatura interna y energía liberada .....	74
4.6.2. Presión parcial del oxígeno.....	76
4.6.3. Combustible y óxidos de carbono en el sistema .....	78
5. Etapa de ignición de un proceso de Combustión <i>In-Situ</i> mediante inyección de aire y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..	82
5.1. Descripción del sistema modelado.....	82
5.2. Análisis de resultados .....	84
5.2.1. Distribución de temperatura evaluada en el tiempo de ignición.....	85
5.2.2. Distribución de la presión parcial del oxígeno evaluada en el tiempo de ignición.....	87
5.2.3. Energía liberada por las reacciones.....	88
6. Conclusiones .....	89

7. Recomendaciones .....	90
Referencias Bibliográficas .....	92
Apéndices.....	101

**Lista de tablas**

	Pág.
Tabla 1. Principales propiedades del peróxido de hidrógeno. Tomado de: Jones & Clark (1999). .....	27
Tabla 2. Propiedades de una solución de peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones en peso. Tomado de: Solvay Chemicals (2015). .....	28
Tabla 3. Esquemas de reacción que caracterizan al aceite como un único pseudocomponente. ..	35
Tabla 4. Esquemas de reacción basados en las fracciones de maltenos y asfaltenos para caracterizar el aceite. ....	35
Tabla 5. Esquemas de reacción basados en las fracciones SARA para caracterizar el aceite. ....	36
Tabla 6. Condiciones experimentales de las pruebas RTO ejecutadas por Pabón Acevedo (2018), que fueron usadas en esta investigación. Tomado de: Pabón Acevedo (2018). ....	47
Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados para la oxidación del sistema roca-fluido de crudo pesado en estudio. ....	50
Tabla 8. Consideraciones tomadas para la solución del sistema de ecuaciones propuesto. ....	59
Tabla 9. Coeficientes estequiométricos y entalpías de reacción para representar la oxidación del crudo pesado en estudio. Tomado de: Pabón Acevedo (2018). ....	60
Tabla 10. Capacidad calorífica a presión constante de los gases. Tomado de: Çengel et al. (2019). .....	60
Tabla 11. Listado de parámetros cinéticos usados por diferentes autores para realizar el ajuste histórico de las pruebas RTO. ....	63

Tabla 12. Comportamiento del R<sup>2</sup> durante el ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire. .... 65

Tabla 13. Comportamiento del Error Cuadrático Medio (RMSE) durante el ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire. .... 66

Tabla 14. Parámetros de entrada finales obtenidos para representar el comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido de crudo pesado en la simulación de inyección de aire..... 67

Tabla 15. Cinética de la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tomado de: Hiroki & LaVerne (2005). ..... 69

Tabla 16. Propiedades del yacimiento modelado para el estudio de la ignición. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019). .... 83

**Lista de figuras**

	Pág.
Figura 1. Proyectos de recobro mejorado a escala comercial en Estados Unidos a finales de 2017. Tomado de: International Energy Agency (2019). .....	20
Figura 2. Comparación del perfil de desplazamiento vertical de la inyección de aire (izquierda) y el perfil ideal de la inyección de peróxido de hidrógeno ideal (derecha). Tomado de: Bayless (1997).....	21
Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de Combustión In-Situ. Tomado de: Cinar (2011), Sarathi (1999).....	25
Figura 4. Perfil conceptual de consumo de oxígeno en función de la temperatura. Tomado de: Sarathi (1999).....	26
Figura 5. Rango de aplicación de múltiples métodos de recobro mejorado en función de la profundidad del yacimiento y la viscosidad del aceite. Tomado de: Val Brock et al. (Well Recovered, World Expro, pág 119, s.f., modificado por Rodríguez, 2015). .....	26
Figura 6. Descomposición del peróxido de hidrógeno en función del pH de la solución acuosa. Tomado de: Bayless & Williams (1989). .....	31
Figura 7. Volumen de oxígeno liberado por la descomposición del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función de su concentración en peso. Tomado de: Moss Jr. & Moss (1994).....	32
Figura 8. Energía liberada por la reacción de descomposición y las reacciones LTO al interactuar el peróxido de hidrógeno y un crudo pesado. Tomado de: Moss Jr. & Moss (1994).....	33
Figura 9. Diagrama esquemático del montaje experimental de un equipo RTO. Tomado de: Cinar (2011), Pabón Acevedo (2018). .....	40

Figura 10. Esquema conceptual de resultados de pruebas RTO. Tomado de: Sarathi (1999)..... 41

Figura 11. Gráfica esquemática resultante de la linealización de la Ecuación de Arrhenius para el análisis convencional de pruebas RTO. Tomado de: Hill Jr. (1977)..... 42

Figura 12. Representación gráfica de la conversión del oxígeno. Tomado de: Padilla Reyes (2016). ..... 43

Figura 13. Gráfica para la obtención de la energía de activación para distintos valores de conversión. Tomado de: Padilla Reyes (2016). ..... 45

Figura 14. Gráfica esquemática de la interpretación del fingerprint isoconversional. Tomado de: Cinar (2011), Padilla Reyes (2016). ..... 45

Figura 15. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 2 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018). ..... 48

Figura 16. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 3 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018). ..... 48

Figura 17. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 5 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018). ..... 49

Figura 18. Fingerprint Isoconversional del sistema roca-fluido en estudio..... 50

Figura 19. Representación gráfica de los sistemas en estudio de inyección de aire (izquierda) y solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha) a escala de pruebas RTO..... 51

Figura 20. Procedimiento para la solución de las ecuaciones que describen un proceso de flujo térmico y composicional de inyección de aire Tomado de: (Younis & Gerritsen, 2006, modificado por Kristensen, 2008)..... 52

Figura 21. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]..... 61

Figura 22. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]..... 62

Figura 23. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]..... 62

Figura 24. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]..... 67

Figura 25. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]..... 68

Figura 26. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]..... 68

Figura 27. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 71

Figura 28. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 71

Figura 29. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 72

Figura 30. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 72

Figura 31. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 73

Figura 32. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 73

Figura 33. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 75

Figura 34. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 75

Figura 35. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 76

Figura 36. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 77

Figura 37. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 77

Figura 38. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 78

Figura 39. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 79

Figura 40. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 79

Figura 41. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 80

Figura 42. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min]. ..... 80

Figura 43. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min]. ..... 81

Figura 44. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min]. ..... 81

Figura 45. Ilustración del modelo de simulación desarrollado para estudiar la ignición. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019). ..... 83

Figura 46. Refinamiento del tamaño de celda en los alrededores del pozo inyector. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019). ..... 84

Figura 47. Comparación del tiempo y la distancia de ignición al inyectar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y aire. .... 85

Figura 48. Distribución de temperatura [°F] de la inyección de aire evaluada en el tiempo de ignición (87 horas). ..... 86

Figura 49. Distribución de temperatura [°F] de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> evaluada en el tiempo de ignición (19.5 horas). ..... 86

Figura 50. Distribución de P<sub>O2</sub> [psi] de la inyección de aire evaluada en el tiempo de ignición (87 horas)..... 87

Figura 51. Distribución de P<sub>O2</sub> [psi] de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> evaluada en el tiempo de ignición (19.5 horas). ..... 88

Figura 52. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la inyección de aire. .... 89

**Lista de apéndices**

	Pág.
Apéndice A. Detalle del proceso de ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire. ....	101

**Nomenclatura**

$Q^{ext}$	Calor suministrado o retirado por una fuente externa de calentamiento o enfriamiento.
$C_p^j$	Capacidad calorífica a presión constante de la fase j.
$C_v^j$	Capacidad calorífica a volumen constante de la fase j.
$C_{vol}$	Capacidad calorífica volumétrica del sistema.
$u_a$	Coefficiente global de transferencia de calor.
$C$	Concentración molar.
$C_o$	Concentración molar inicial.
$C_i$	Concentración molar total del componente i.
$c_i^j$	Concentración molar del componente i en la fase j.
$k_\gamma$	Constante de velocidad de la reacción $\gamma$ .
$R$	Constante universal de los gases.
$i$	Contador e indicador de componentes.
$\gamma$	Contador e indicador de reacciones.
$X$	Conversión.
$\rho_{sand}$	Densidad de la arena.
$\xi^j$	Densidad molar de la fase j.
$E_{a\gamma}$	Energía de activación de la reacción $\gamma$ .
$U$	Energía interna del sistema.
$Q^{ext}$	Energía liberada/consumida por controlador externo de temperatura.
$H$	Entalpía.
$\Delta H_\gamma^r$	Entalpía de la reacción $\gamma$ .

$\omega_i$	Factor acéntrico del componente i.
$Z^g$	Factor de compresibilidad del gas.
$A_\gamma$	Factor de frecuencia de la reacción $\gamma$ .
$a_{i\gamma}$	Factor estequiométrico del componente i en la reacción $\gamma$ .
$K_i$	Factor que relaciona la fracción molar del gas y del líquido del componente i.
$H^{in}$	Flujo de entalpía que entra a la celda.
$H^{out}$	Flujo de entalpía que sale de la celda.
$F_i^{in}$	Flujo molar del componente i que entra a la celda.
$F_i^{out}$	Flujo molar del componente i que sale de la celda.
$x_i^j$	Fracción molar del componente i en la fase j.
$L$	Fracción molar de líquido en el sistema (Moles de líquido/moles totales).
$f_i^j$	Fugacidad del componente i en la fase j.
$j$	Indicador de fase.
$\Delta t$	Intervalo de tiempo.
$m_{sand}$	Masa de la arena.
$n_i$	Moles del componente i.
$n_i^{g-eq}$	Moles del componente i en equilibrio en la fase gaseosa.
$n_c$	Número total de componentes.
$n_{i\gamma}$	Orden de reacción del componente i.
$M_i$	Peso molecular del componente i.
$\phi$	Porosidad.

$\phi_f$	Porosidad ocupada por los fluidos.
$P_{c_i}$	Presión crítica del componente i.
$p^{vap}$	Presión de vapor de la mezcla.
$P_i^{Vapo}$	Presión de vapor del componente i como sustancia pura.
$P$	Presión del sistema.
$P_i^g$	Presión parcial del componente i en la fase gaseosa.
$S^j$	Saturación en la fase j.
$T$	Temperatura.
$T_{c_i}$	Temperatura crítica del componente i.
$T^{ext}$	Temperatura externa.
$t$	Tiempo.
$R_{C_\gamma}$	Velocidad de la reacción $\gamma$ .
$V$	Volumen.
$V^{Sand}$	Volumen ocupado por la arena.
$V_p$	Volumen poroso.
$V^G$	Volumen poroso ocupado por el gas.
$V^L$	Volumen poroso ocupado por el líquido.
$V^f$	Volumen poroso ocupado por pseudocomponentes líquidos y gaseosos.
$V^s$	Volumen poroso ocupado por pseudocomponentes sólidos.
$V_T$	Volumen total de la celda.

## RESUMEN

**TÍTULO:** MODELADO NUMÉRICO DE LA INYECCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO AGENTE OXIDANTE EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN-SITU*\*

**AUTOR:** NÉSTOR JAVIER CASTRO PARRA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Combustión *In-Situ*, Recobro Mejorado, Peróxido de Hidrógeno, Modelado Numérico, Cinética, Ignición.

### DESCRIPCIÓN:

En la presente investigación se estudió la inyección de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en un proceso de Combustión *In-Situ*, para comprender los fenómenos que involucra y sus principales diferencias con respecto al proceso convencional de inyección de aire, mediante la simulación numérica de las mismas en dos escalas: Laboratorio, mediante pruebas RTO, y en los alrededores de un pozo inyector durante la etapa de ignición.

El modelo numérico a escala de laboratorio fue desarrollado en MATLAB®®, partiendo de balances de materia y energía, y permitiendo: ajustar parámetros cinéticos estimados para representar la oxidación del crudo pesado, y comparar el comportamiento en pruebas RTO al inyectar aire y peróxido de hidrógeno. Durante la inyección de este último se observó una mayor liberación de energía provista, en parte, por la descomposición de dicho reactivo, y mayor velocidad en el desarrollo de las reacciones de oxidación del crudo pesado en estudio.

Asimismo, la simulación conceptual de la ignición se realizó en un simulador comercial y como continuidad a una investigación previa, enfocada en el estudio de esta etapa clave mediante inyección de aire, apreciando que la inyección de peróxido de hidrógeno favorece las condiciones de ocurrencia de ésta a través de una mejora la distribución de la temperatura en el yacimiento, una mayor presión parcial del oxígeno y un incremento de la energía liberada en el yacimiento.

Los resultados obtenidos demostraron que la inyección de peróxido de hidrógeno es una alternativa técnicamente más eficiente que la inyección convencional, considerando la energía adicional liberada en el proceso de descomposición del fluido inyectado y la disminución de la segregación gravitacional, proporcionando información sobre dicho proceso de inyección.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.  
Director: M. Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.  
Co-director: Ph. D. Adán Yovani León Bermúdez.  
Co-director: M. Sc. Yohan Harley Pabón Acevedo.  
Co-director: M. Sc. Alberto Raúl Pinzón Díaz.

**ABSTRACT**

**TITLE:** NUMERICAL MODELLING OF HYDROGEN PEROXIDE INJECTION AS AN OXIDIZING AGENT IN AN *IN-SITU* COMBUSTION PROCESS\*

**AUTHOR:** NÉSTOR JAVIER CASTRO PARRA\*\*

**KEYWORDS:** *In-Situ* Combustion, Enhanced Oil Recovery, Hydrogen Peroxide, Numerical Modelling, Kinetics, Ignition.

**DESCRIPTION:**

In this research, the injection of an aqueous solution of hydrogen peroxide as an oxidizing agent in an *In-Situ* Combustion process was studied to understand the phenomena involved and its main differences with respect to the conventional air injection process, by numerically simulating them at two scales: Laboratory, through RTO tests, and in the surroundings of an injector well during the ignition stage.

The numerical model at laboratory scale was developed in MATLAB®, starting from material and energy balances, and allowing: to adjust estimated kinetic parameters to represent the oxidation of heavy crude oil, and to compare the behavior in RTO tests when injecting air and hydrogen peroxide. During the injection of the latter, a greater release of energy was observed, partly provided by the decomposition of this reagent, and a greater speed in the development of the oxidation reactions of the heavy crude under study.

Likewise, the conceptual simulation of ignition was carried out in a commercial simulator, and as a continuity to previous research, focused on the study of this key stage through air injection, appreciating that the injection of hydrogen peroxide favors the conditions for its occurrence through an improvement in the temperature distribution in the reservoir, a higher partial pressure of oxygen and an increase in the energy released in the reservoir.

The results obtained showed that hydrogen peroxide injection is a technically more efficient alternative to conventional injection, considering the additional energy released in the decomposition process of the injected fluid and the decrease of gravity segregation, providing information about the injection process.

---

\* Graduate Project thesis.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering.

Director: M. Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

Co-director: Ph. D. Adán Yovani León Bermúdez.

Co-director: M. Sc. Yohan Harley Pabón Acevedo.

Co-director: M. Sc. Alberto Raúl Pinzón Díaz.

### Introducción

La Combustión *In-Situ* es una técnica de recobro mejorado que busca aprovechar la energía liberada por reacciones químicas que ocurren en el yacimiento para lograr un aumento de temperatura del sistema roca-fluido, la disminución de viscosidad del crudo, el incremento en su movilidad y el número capilar, llevando a un incremento en el volumen final producido y, en consecuencia, un incremento en el factor de recobro.

No obstante, según datos reportados por la *International Energy Agency* (2019), esta técnica tan sólo ha sido aplicada en 8 proyectos de recobro mejorado a escala comercial en Estados Unidos, lo que corresponde a tan sólo el 5.97%, tal como se exhibe en la Figura 1. Proyectos de recobro mejorado a escala comercial en Estados Unidos a finales de 2017. Tomado de: *International Energy Agency* (2019).. Esto se debe a que, entre sus principales limitantes, se encuentran una baja eficiencia de barrido vertical, un costo de operación y mantenimiento, entre otros (Bayless, 1997; Sarathi, 1999).

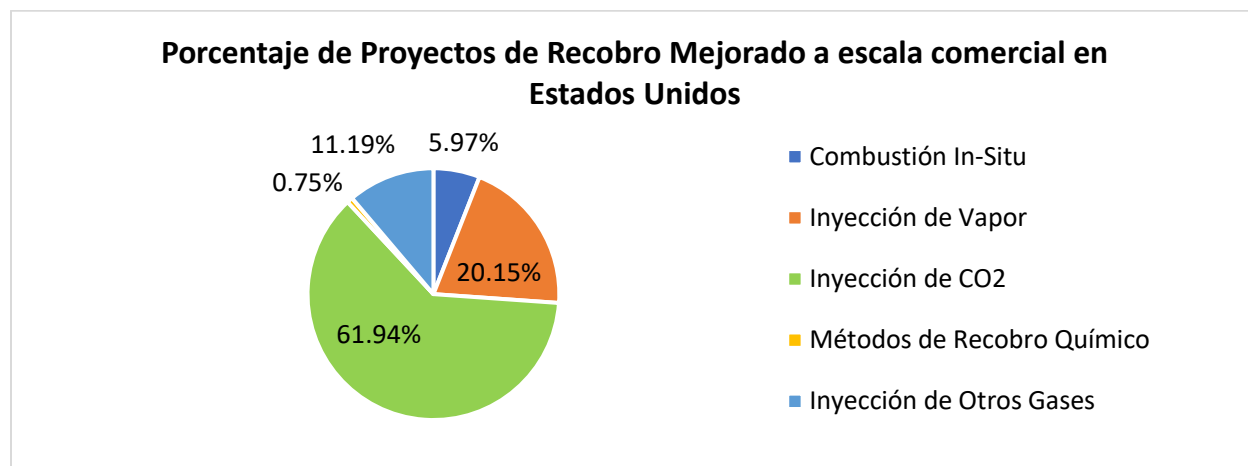


Figura 1. Proyectos de recobro mejorado a escala comercial en Estados Unidos a finales de 2017. Tomado de: *International Energy Agency* (2019).

Ahora bien, la baja eficiencia de barrido vertical de la Combustión *In-Situ* es causada porque aproximadamente el 79% del aire está compuesto por nitrógeno: un fluido que se ve altamente afectado por la segregación gravitacional, acumulándose cerca al tope de la formación y generando un canal preferencial de flujo entre pozos inyectoros y pozos productores. Esto, a su vez, impide que el oxígeno pueda contactar todo el espesor del yacimiento y ocasiona su irrupción temprana en pozos productores.

Para enfrentar esta dificultad, diferentes autores han propuesto la inyección de peróxido de hidrógeno como una alternativa, ya que este compuesto se descompondría a condiciones de yacimiento liberando oxígeno, que es el reactivo limitante de las reacciones de oxidación que allí ocurren, y agua, que favorece la transferencia de energía desde la zona quemada hacia zonas posteriores al frente de combustión y, por lo tanto, sería posible obtener una mayor eficiencia de barrido vertical que durante la inyección de aire (Bayless, 1997; Bayless & Williams, 1989; Daniel, 2016; Hujsak, 1966; Meier, 1973; Moss Jr. & Moss, 1994; Pusch & Gedenk, 1977), tal como se exhibe en la Figura 2:

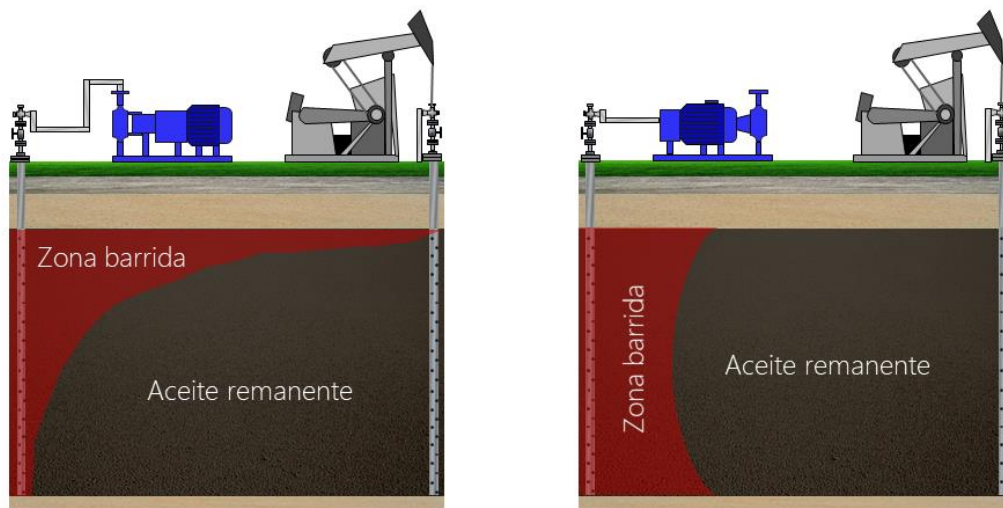


Figura 2. Comparación del perfil de desplazamiento vertical de la inyección de aire (izquierda) y el perfil ideal de la inyección de peróxido de hidrógeno ideal (derecha). Tomado de: Bayless (1997).

Pese a la posible mejora en la eficiencia vertical que podría proveer la inyección de peróxido de hidrógeno, Bayless (1997) afirmó que hasta ese momento se desconocían los fenómenos involucrados durante la interacción entre el peróxido de hidrógeno y el sistema roca-fluido de crudo pesado, por lo que recomendó realizar un estudio numérico detallado para comprender plenamente esta técnica de recobro térmico.

Sin embargo, lograr tal cometido no es una tarea sencilla, ya que la Combustión *In-Situ* involucra balances de materia y energía complejos, cambios de fase, y una gran cantidad de reacciones químicas ocurriendo en serie y en paralelo, entre otros fenómenos fisicoquímicos que ocasionan que este sea un proceso difícil de predecir y de modelar (Cinar, 2011; Zhu, 2011).

Igualmente, se debe tener en cuenta que la Combustión *In-Situ* debe ser estudiada a diferentes escalas, iniciando con un estudio cinético en laboratorio, seguido de estudios de desempeño en la misma escala y a escala piloto en campo. De estos, el estudio cinético a escala de laboratorio tiene un rol crucial, no sólo por ser el primero en realizar, sino porque el rendimiento del proceso es controlado por la velocidad a la que ocurren las reacciones, así que si no se caracteriza correctamente la cinética no será posible predecir apropiadamente el proceso (Bo Chen, 2012).

Por lo tanto, tomando en consideración estos aspectos mencionados, se llega al problema que busca enfrentar esta investigación el cual es la carencia de un modelo numérico que pueda ser usado como herramienta predictiva del comportamiento oxidativo de un sistema roca-fluido de crudo pesado durante un proceso de Combustión *In-Situ* mediante inyección de peróxido de hidrógeno.

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo numérico de la inyección de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en un proceso de Combustión *In-Situ*.

### 1.2. Objetivos específicos

- Seleccionar un esquema de reacción que represente los fenómenos involucrados durante la interacción entre el peróxido de hidrógeno y un sistema roca-fluido de crudo pesado en un proceso de Combustión *In-Situ*.
- Determinar los parámetros cinéticos para las reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno y oxidación del crudo pesado a partir de datos de literatura y del análisis isoconversional de resultados de pruebas de oxidación con rampa de temperatura, respectivamente.
- Proponer un sistema de ecuaciones diferenciales basado en balances de materia y energía que modele el cambio en la concentración de gases efluentes como una función de la temperatura.
- Validar el sistema de ecuaciones propuesto para la inyección de peróxido de hidrógeno a partir de su solución numérica y comparación con la curva experimental de oxígeno consumido de la inyección de aire.

## **2. Descripción de la inyección de peróxido de hidrógeno como método de recobro térmico**

En este capítulo, inicialmente, se presentan las características esenciales de la Combustión *In-Situ* mediante inyección de aire, exponiendo sus ventajas y limitaciones. Posteriormente, se examinan las principales propiedades fisicoquímicas del peróxido de hidrógeno, siendo éstas los motivos por los cuales diferentes autores han propuesto la inyección de este componente como una alternativa al aire como agente oxidante para el desarrollo de un proceso de Combustión *In-Situ*. Igualmente, se revisan algunos esquemas de reacción que podrían describir dicho proceso, seleccionando uno de estos para tal fin.

### **2.1. Generalidades de la Combustión *In-Situ* convencional**

Convencionalmente, la Combustión *In-Situ* inicia con una inyección de aire para que ocurra la ignición, como consecuencia de un calentamiento inicial del yacimiento; esto puede efectuarse de forma espontánea, dependiendo de las condiciones del yacimiento y de la reactividad del aceite, o de forma artificial, mediante la inyección de un fluido pirofórico o del uso de un calentador eléctrico o un quemador de gas. Tras ocurrir la ignición, se continúa la inyección de aire para permitir que se desplace el frente de combustión y, mientras esto sucede, aparecen diferentes zonas en el yacimiento, tal como se muestra en la Figura 3, las cuales son: la zona quemada (1), la zona de combustión (2), la zona de coque (3), la zona de gases (4), la zona de condensación (5), el banco de agua (6), la zona de aceite (7) y la zona nativa (8).

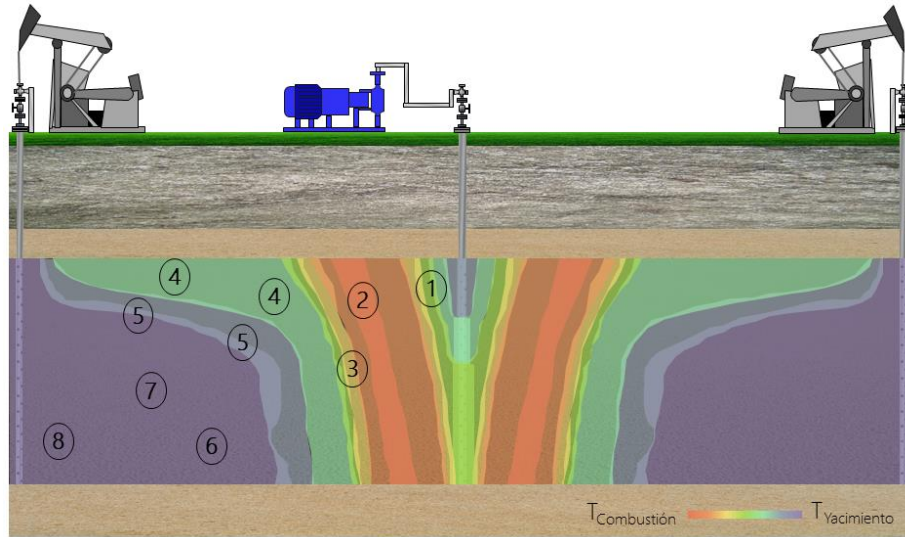


Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de Combustión *In-Situ*. Tomado de: Cinar (2011), Sarathi (1999).

Debido a las diferentes temperaturas que se presentan en el yacimiento, ocurren diferentes tipos de reacciones los cuales son clasificados, tal como se expone en la Figura 4, según el rango de temperatura en el que predominan y el consumo de oxígeno en:

- Reacciones de oxidación a bajas temperaturas (LTO): Son heterogéneas y exotérmicas, e incluyen las reacciones de adición de oxígeno entre el aceite y dicho reactivo las cuales producen ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes y peróxidos. Éstas proveen el calentamiento inicial del yacimiento durante la etapa de ignición del proceso.
- Reacciones a temperaturas intermedias (IT): Son homogéneas y endotérmicas, las cuales involucran procesos de deshidrogenación, craqueo y condensación que producen coque.
- Reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO): Son heterogéneas y exotérmicas, en las que el coque producido durante las reacciones IT se oxida, produciendo agua y óxidos de carbono. La energía liberada por este tipo de reacciones es aprovechada principalmente para la disminución de la viscosidad del aceite y, por ende, aumentar su producción.

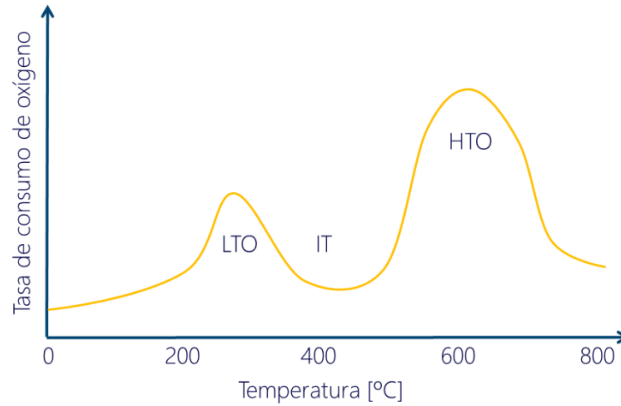


Figura 4. Perfil conceptual de consumo de oxígeno en función de la temperatura. Tomado de: Sarathi (1999).

Entre sus principales ventajas se destaca que es la técnica térmicamente más eficiente ya que la energía se libera en el yacimiento, provee la mayor eficiencia de desplazamiento y una gran variedad de mecanismos de desplazamiento de aceite, y es aplicable tanto en yacimientos someros como profundos de crudos livianos o pesados, tal como se observa en la Figura 5. Se aclara que, si se considera la inyección de aire como una técnica global, ésta también incluiría la técnica HPAI (*High Pressure Air Injection*), siendo aplicable en yacimientos de mayor profundidad que contengan crudos livianos.

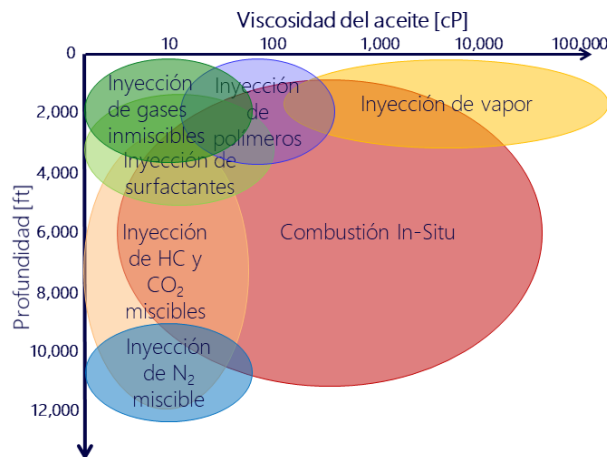


Figura 5. Rango de aplicación de múltiples métodos de recobro mejorado en función de la profundidad del yacimiento y la viscosidad del aceite. Tomado de: Val Brock et al. (Well Recovered, World Expro, pág 119, s.f., modificado por Rodríguez, 2015).

## 2.2. Propiedades fisicoquímicas del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno fue descubierto en 1818 por Louis-Jacques Thénard, y ha sido manufacturado y usado en una amplia variedad de procesos industriales desde 1885 (Rarata & Surmacz, 2011). Actualmente, es utilizado para tratamientos de agua, para la producción de espuma de caucho, para la producción de glicerol, y es ampliamente aplicado en la medicina y en las industrias textil, metalúrgica, de alimentos, naval y aeroespacial (Pędziwiatr et al., 2018).

Su fórmula química es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y es un compuesto altamente oxidante que, en estado puro y a condiciones ambiente, es un líquido de color azul pálido con una viscosidad ligeramente superior a la del agua (Pędziwiatr et al., 2018), cuyas propiedades principales son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales propiedades del peróxido de hidrógeno. Tomado de: Jones & Clark (1999).

Propiedad	Valor		
Gravedad específica []	1.4700 @ 0°C	1.4500 @ 20°C	1.4425 @ 25°C
Punto de fusión [°C]	-0.43		
Punto de ebullición [°C]	150.2		
Calor específico [J/(g*K)]	2.629 @ 25°C		
Viscosidad [cP]	1.819 @ 0°C	1.249 @ 20°C	
Temperatura crítica [°C]	457		
Presión crítica [MPa]	20.99		

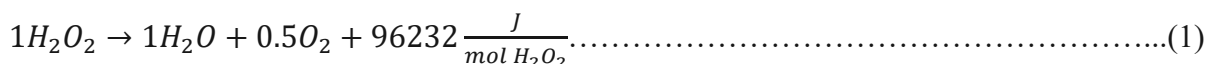
Igualmente, puede encontrarse en una solución diluida en agua la cual, a condiciones ambiente, es una mezcla incolora, de olor débil, que no se ioniza totalmente en el agua y es un ácido débil (Pędziwiatr et al., 2018). Es común encontrarlo en concentraciones en peso de 35%, 50% y 70%, y sus propiedades son expuestas en la Tabla 2.

Tabla 2. *Propiedades de una solución de peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones en peso. Tomado de: Solvay Chemicals (2015).*

Propiedad	35% en peso	50% en peso	70% en peso
Gravedad específica []	1.13	1.20	1.29
Punto de fusión [°C]	-33	-52	-40
Punto de ebullición [°C]	108	114	125
Viscosidad [cP]	1.11	1.17	1.24

### 2.3. Descomposición del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un compuesto endotérmico, ya que su entalpía de formación es positiva y, por ende, es capaz de descomponerse de forma exotérmica autosostenida (Chaumeix et al., 2011); los productos de la reacción son agua y oxígeno, como se presenta en la Ecuación 1 (Bayless & Williams, 1989), por lo cual este compuesto es utilizado en diferentes industrias. Además, ésta es una reacción autosostenida ya que su ocurrencia aumenta la temperatura, y esto incrementa la velocidad de reacción (Mok et al., 2005).



Gracias a esta reacción, el peróxido de hidrógeno es usado como monopropelente en la industria aeroespacial, por lo que su cinética ha sido estudiada en otros trabajos (Corpening et al., 2004; McDevitt & Hitt, 2014; Sanjay Vasanth et al., 2018).

### 2.4. Inyección de peróxido de hidrógeno como método de recobro térmico

Una de las primeras propuestas de aplicación del peróxido de hidrógeno en la ingeniería de hidrocarburos fue presentada por Hujsak (1966), quien patentó un método para suministrar energía

a una formación de crudo pesado o de arenas bituminosas de forma económica y eficiente. Ésta consiste en inyectar un fluido que se descomponga a condiciones de yacimiento para producir la energía requerida para el calentamiento. Uno de los fluidos propuestos en dicha patente fue el peróxido de hidrógeno en una concentración entre 40% y 60% en la solución acuosa ya que se ha observado que la energía liberada por su descomposición puede disolver precipitados orgánicos; debido a esto, según propuso el autor, esta tecnología podría ser usada para la remoción de incrustaciones en el pozo o para facilitar la ignición de un proceso de Combustión *In-Situ*.

Meier (1973) patentó una tecnología para asegurar que se alcance la temperatura de ignición mediante la inyección de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en concentración entre el 10% y el 20% acompañada de alguna sustancia que favorezca su descomposición, la cual puede ser un catalizador sólido con alta área superficial (como dióxido de magnesio, sales ferrosas o platino), un agente oxidante (como permanganatos) o un agente reductor líquido (como hidracina, hidroxilamina y sus derivados). Adicionalmente a la energía producto de la descomposición, sus productos también son aprovechados para el desplazamiento del frente de combustión tras ocurrir la ignición, ya que el oxígeno es consumido para evitar la extinción de éste y el agua proporciona un empuje adicional para la recuperación de aceite.

De igual forma, Pusch & Gedenk (1977) propusieron un método para facilitar la ignición de un crudo en la formación. En esta patente planteó inyectar una mezcla de:

- Un agente inicial de la ignición: Fluido con una temperatura de ignición menor a la del aceite contenido en la formación, el cual puede ser un hidrocarburo insaturado oleofínico (como etileno, propileno, butileno o butadieno) o ácidos grasos insaturados (como aceite de linaza).

- Un agente iniciador: Para iniciar la oxidación del agente inicial de la ignición. Puede ser peróxido de hidrógeno o una mezcla de éste con algunos de sus derivados (como peroxi-ésteres o peroxi-cetonas).
- Un agente activador: Para favorecer u ocasionar la descomposición del agente iniciador a bajas temperaturas. Podrían usarse sales metálicas pesadas como, por ejemplo, oxiclورو de vanadio u octoato de cobalto.

Bayless & Williams (1989), a diferencia de las patentes previas, manifestaron que el uso de la inyección de peróxido de hidrógeno podría ir más allá de facilitar la ignición, sino que podría ser usado como un método para aumentar la recuperación de crudo pesado mediante la reducción de viscosidad en el yacimiento. Ésta contempla la inyección de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en las siguientes modalidades:

- Inyección cíclica: Para estimular un solo pozo, inyectando peróxido de hidrógeno en concentración alrededor de 30% en la solución acuosa, aunque podrían usarse concentraciones entre 10% y 90%.
- Inyección continua: Para desarrollar el proceso de Combustión *In-Situ* a escala de yacimiento, inyectando entre 0.5 y 0.75 volúmenes porosos de solución acuosa de peróxido de hidrógeno en una concentración entre 5% y 90%, aunque se recomienda que sea entre 10% y 30%; posteriormente se inyecta agua para desplazar el volumen de peróxido de hidrógeno inyectado.

Los mecanismos de recuperación de esta técnica incluyen reducción de viscosidad por el aumento de temperatura producto de las reacciones exotérmicas que ocurren en el yacimiento, reducción de viscosidad por solubilidad del dióxido de carbono en las zonas frías del yacimiento, y desplazamiento inmisible por empuje de vapor de agua y agua líquida.

Igualmente, Bayless & Williams (1989) recomendaron producir el peróxido de hidrógeno en la locación, como parte de un sistema continuo, para disminuir costos de transporte y almacenamiento, usando gas natural, aceite, coque y agua como materias primas.

Tras ser producido, el peróxido de hidrógeno es inyectado al yacimiento, buscando que su descomposición ocurra allí. Esta reacción puede ser controlada mediante la variación de propiedades de la solución acuosa como su concentración, temperatura, uso y tipo de catalizadores, o pH de la solución; el efecto de esta última condición sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno es presentado en la Figura 6. Si se busca que la descomposición ocurra cerca al pozo inyector, se recomienda que el pH de la solución sea mayor a 7 y usar catalizadores como sales de hierro, níquel, cobalto y manganeso; por su parte, si se busca que ésta ocurra lejos del pozo inyector, la solución debe tener un pH menor a 3 e inyectarse junto con estabilizadores.

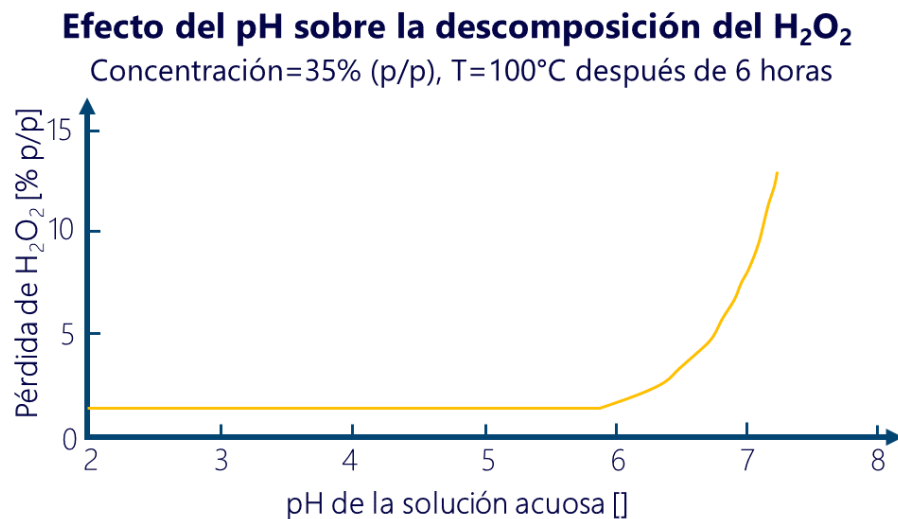


Figura 6. Descomposición del peróxido de hidrógeno en función del pH de la solución acuosa. Tomado de: Bayless & Williams (1989).

Moss Jr. & Moss (1994) notaron que la patente desarrollada por Bayless & Williams (1989) podría ser atractiva ya que ésta tiene el potencial de combinar los aspectos más favorables de la inyección de vapor, la inyección de aire y la inyección de dióxido de carbono, ya que

descomposición del peróxido de hidrógeno produce agua y oxígeno que son compuestos amigables con el medio ambiente y efectivos en la recuperación de aceite. Igualmente, afirmaron que esta técnica podría ser aplicada como método de recobro térmico tanto en yacimientos someros como profundos, y que el sistema de inyección es más simple que el usado en procesos de inyección de vapor o de aire.

Gracias a estos beneficios, realizaron una serie de experimentaciones para comprender la técnica de mejor forma, aunque recomendaron la realización de más pruebas experimentales para comprenderla completamente. En medio de sus experimentaciones encontraron que, al hacer parte de una solución diluida, el volumen de oxígeno producido por la descomposición es función de la concentración, tal como se presenta en la Figura 7.

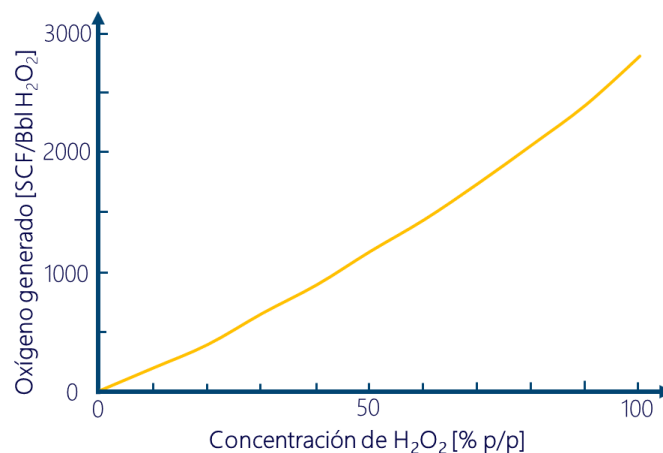


Figura 7. Volumen de oxígeno liberado por la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función de su concentración en peso. Tomado de: Moss Jr. & Moss (1994).

Del mismo modo, analizaron la energía liberada durante la descomposición del peróxido de hidrógeno es función de su concentración en la solución acuosa, tal como se expone en la Figura 8, en la cual también se compara dicha energía con la energía liberada por las reacciones LTO que ocurrirán cuando el oxígeno reaccione con el aceite del yacimiento, observando que la descomposición libera aproximadamente el 50% de la energía producto de las reacciones LTO y,

por lo tanto, al utilizar el peróxido de hidrógeno como agente oxidante en un proceso de Combustión *In-Situ* se libera un 50% de energía adicional en comparación a la inyección de aire.

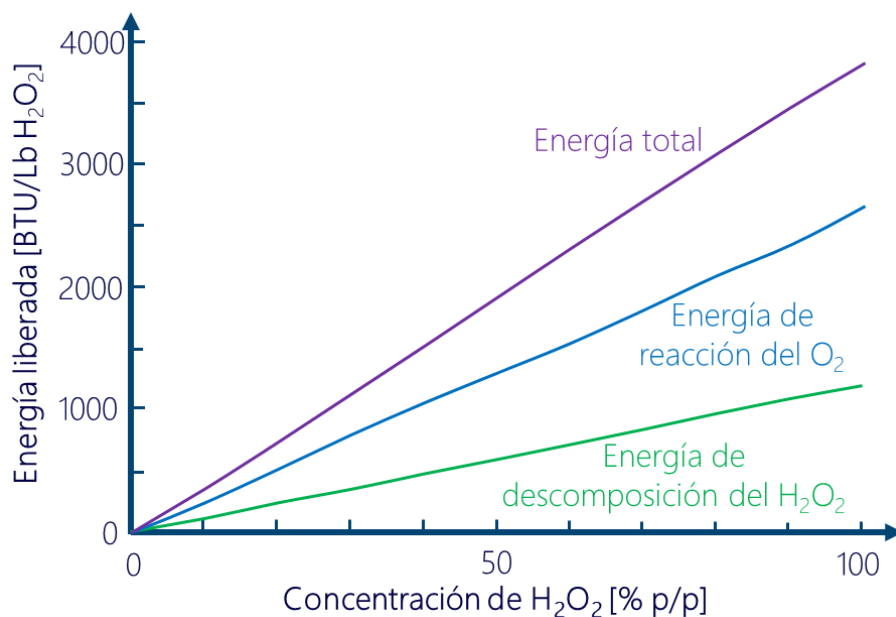


Figura 8. Energía liberada por la reacción de descomposición y las reacciones LTO al interactuar el peróxido de hidrógeno y un crudo pesado. Tomado de: Moss Jr. & Moss (1994).

Bayless (1997) continuó la investigación sobre los usos de la inyección de peróxido de hidrógeno a partir de la energía liberada y los productos de su descomposición, exponiendo que puede ser implementada para reparación del daño a la formación, estimulación cíclica de pozo e inyección continua en el yacimiento. De esta última afirmó que, como se presentó previamente en la Figura 2, la eficiencia de barrido vertical de los procesos de inyección de aire es baja debido a la irrupción temprana de oxígeno en los pozos productores, mientras que en la inyección de peróxido de hidrógeno no hay irrupción temprana del reactivo limitante de las reacciones de oxidación que ocurren en el yacimiento y se alcanza una eficiencia de barrido vertical superior; no obstante, recomendó el desarrollo de un estudio numérico detallado para comprender completamente este uso del peróxido de hidrógeno.

Daniel (2016) propuso una patente sobre la tecnología DEEPGAD (*Direct Extraction & Enhanced Production Gravity Drainage*), la cual es un proceso equivalente al SAGD (*Steam-Assisted Gravity Drainage*), cambiando el vapor por una solución acuosa que contiene un agente oxidante, entre los que se menciona el peróxido de hidrógeno, al menos un surfactante, un inhibidor, y agua. La mezcla es preparada en superficie e inyectada usando bombas hacia la formación que almacena bitumen. Al llegar a la formación, dicha solución se descompondrá y reaccionará con el bitumen produciendo agua, energía y dióxido de carbono. Posteriormente, se continúa con la inyección de la solución acuosa para que la descomposición siga ocurriendo y el hidrocarburo sea desplazado. El aceite alterado por el proceso se desplaza hacia un pozo productor horizontal ubicado bajo el pozo inyector, aprovechando así las fuerzas gravitacionales. Este proceso es especialmente útil en yacimientos profundos.

## **2.5. Esquemas de reacción para representar la inyección de peróxido de hidrógeno**

Gutiérrez, Moore, Ursenbach, & Mehta (2012) definieron al modelo cinético como la representación del comportamiento oxidativo del aceite mediante un conjunto de reacciones químicas, con sus respectivos parámetros cinéticos; por lo tanto, un modelo cinético adecuado logrará representar correctamente los cambios composicionales del aceite y la energía liberada. En este sentido, y aplicando la definición mencionada a esta investigación, será necesario incluir también la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno, presentada previamente en la Ecuación 1, el cual será el agente aportante de oxígeno durante el proceso de Combustión *In-Situ*.

Por su parte, el comportamiento oxidativo del crudo ha sido ampliamente estudiado por diferentes autores, quienes han propuesto diversos esquemas de reacción compuestos

caracterizando el aceite a partir de múltiples pseudocomponentes. En las Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5, se presentan algunos de los esquemas de reacción existentes.

Tabla 3. Esquemas de reacción que caracterizan al aceite como un único pseudocomponente.

Autor	Esquema de reacción
Déchelette et al. (2006)	$Aceite + O_2 \rightarrow Coque1$
	$Coque1 + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O + Coque2$
	$Coque2 + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$
Cinar (2011)	$Aceite + O_2 \rightarrow Coque1 + H_2O$
	$Coque1 + O_2 \rightarrow CO + CO_2$
	$Coque1 \rightarrow Coque2$
	$Coque2 + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$

Tabla 4. Esquemas de reacción basados en las fracciones de maltenos y asfaltenos para caracterizar el aceite.

Autor	Esquema de reacción
Belgrave et al. (1993)	$Maltenos + O_2 \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos + O_2 \rightarrow Coque$
	$Maltenos \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos \rightarrow Coque$
	$Asfaltenos \rightarrow Gas$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$
Ruiz Cañas (2013)	$Maltenos + O_2 \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos + O_2 \rightarrow Coque$
	$Maltenos \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos \rightarrow Coque$
	$Asfaltenos \rightarrow Coque + Gas + H_2S$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$

Tabla 5. Esquemas de reacción basados en las fracciones SARA para caracterizar el aceite.

Autor	Esquema de reacción
Kristensen (2008)	$Asfaltenos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + AsfaltenosOxidados$
	$Resinas + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + ResAromOxidados$
	$Aromáticos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + ResAromOxidados$
	$Saturados + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + SaturadosOxidados$
	$Aromáticos \rightarrow Asfaltenos + Livianos$
	$Resinas \rightarrow H_2O + Asfaltenos + Aromáticos + Saturados + Livianos$
	$Asfaltenos \rightarrow H_2O + Coque + Aromáticos + Saturados + Livianos$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$AsfaltenosOxidados + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$ResAromOxidados + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$SaturadosOxidados + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Asfaltenos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Resinas + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Aromáticos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Eguono (2010)	$Aromáticos + O_2 \rightarrow Resinas$
	$Resinas + O_2 \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos + O_2 \rightarrow Saturados + Coque + Gas$
	$Saturados + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Aromáticos \rightarrow Asfaltenos$
	$Resinas \rightarrow Asfaltenos$
	$Asfaltenos \rightarrow Coque$
	$Asfaltenos \rightarrow Coque + Saturados$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$
	$Gas + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$

---

	$Metano + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Aromáticos + O_2 \rightarrow AromOxid + Aromáticos$
	$Aromáticos + AromOxid + O_2 \rightarrow Asfaltenos + CO_2 + H_2O$
	$Resinas + AromOxid + O_2 \rightarrow Asfaltenos + CO_2 + H_2O$
X. Chen et al. (2014)	$Resinas \rightarrow Asfaltenos + Aromáticos + Saturados$
	$Asfaltenos \rightarrow Saturados + Coque + CO_2$
	$Aromáticos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
	$Aromáticos + O_2 \rightarrow AromOxid + Aromáticos$
	$Aromáticos + AromOxid + O_2 \rightarrow Asfaltenos + CO_2 + H_2O$
	$Resinas + AromOxid + O_2 \rightarrow Asfaltenos + CO_2 + H_2O$
Yang et al. (2017)	$Saturados \rightarrow AceiteLiviano$
	$Asfaltenos \rightarrow Saturados + Coque + CO_2 + Gas$
	$AceiteLiviano + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$
	$Gas + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$
	$Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$

---

De estos esquemas de reacción consultados, se destaca el propuesto por Cinar (2011) ya que ha sido usado para en diferentes investigaciones logrando describir correctamente la Combustión *In-Situ*, representando correctamente los dos picos de consumo de oxígeno donde predominan las reacciones de oxidación y la zona de gradiente negativo de temperatura; además, facilita la simulación numérica ya que cuenta con tan solo 7 componentes y 4 reacciones para representar un proceso de Combustión *In-Situ* (Anto-Darkwah & Cinar, 2016; Cinar, 2011; Ogunbanwo et al., 2018; Pabón Acevedo, 2018; Padilla Reyes, 2016; Trujillo et al., 2018).

A partir de esta revisión y para representar la Combustión *In-Situ* mediante inyección de peróxido de hidrógeno, se toma la Ecuación 1 para describir la descomposición del peróxido de

hidrógeno y se complementa con el esquema de reacción de Cinar (2011) para representar la oxidación del crudo pesado, requiriendo de un total de 8 componentes y 5 reacciones para estudiar el proceso en estudio.

### 3. Caracterización cinética de la oxidación del crudo pesado

En este capítulo se exponen los fundamentos de la cinética aplicados al estudio de la Combustión *In-Situ*, haciendo un énfasis especial en el estudio de pruebas de *Ramped Temperature Oxidation* (RTO). Posteriormente, se determina la cinética de un sistema roca-fluido de crudo pesado mediante el análisis isoconversional de resultados de ese tipo de pruebas tomado de literatura; este sistema será el foco de estudio de este trabajo de investigación.

#### 3.1. Cinética de reacción

La cinética es la ciencia que estudia las reacciones y la velocidad con la que ocurren. Ésta juega un papel fundamental en la Combustión *In-Situ*, permitiendo determinar la reactividad del aceite, la naturaleza del coque, las condiciones de ignición y los parámetros cinéticos, los cuales incluyen la energía de activación (que es la mínima energía requerida para que ocurra la reacción), el factor de frecuencia (que representa una medida de qué tan efectivas son las colisiones entre los reactivos para formar los productos) y los órdenes de reacción (Castro Parra et al., 2018; Sarathi, 1999; Vyazovkin, 2016; A. J. Yatte Garzon et al., 2012).

La velocidad de reacción suele ser representada mediante la ecuación de Arrhenius, presentada en la Ecuación 2, la cual consta de dos términos. El primero de estos, dependiente de la

concentración y el orden de reacción de cada uno de los reactivos. Entre tanto, el segundo término, mejor conocido como la constante de velocidad, expuesta en la Ecuación 3, es función de la temperatura del sistema, de la energía de activación y el factor de frecuencia (Hill Jr., 1977; Mamora, 1993; Missen et al., 1999; Robson Wright, 2004; Sarathi, 1999; Vyazovkin, 2016).

$$R_c = -\frac{dC}{dt} = f(C_i, n_i) * k(T) \dots \dots \dots (2)$$

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \dots \dots \dots (3)$$

Experimentalmente, la cinética puede ser estudiada cualitativa o cuantitativamente. Las pruebas cualitativas se basan en la medición de parámetros como el cambio de masa o de temperatura con respecto a un valor de referencia y, así, estimar indirectamente los parámetros cinéticos. Dentro de esta categoría, se encuentran el *Thermogravimetric Analyzer (TGA)*, el *Differential Thermal Analyzer (DTA)*, el *Differential Scanning Calorimeter (DSC)*, y el *Accelerating Rate Calorimeter (ARC)* (Castañeda Villamarin et al., 2014; Sarathi, 1999; F. C. Yatte Garzon & Muñoz Navarro, 2011).

Paralelamente, los experimentos cuantitativos miden directamente el cambio de concentración de los reactivos y los productos en función de la temperatura, permitiendo así estudiar el comportamiento oxidativo del crudo bajo condiciones controladas, además de requerir el uso de muestras representativas del sistema roca-fluido en estudio y, en consecuencia, ofrecen estimaciones más precisas de la cinética de reacción. Dentro de éstas se destacan las pruebas de celda isotérmica y las pruebas de Oxidación con Rampa de Temperatura o *Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. Estas últimas, ampliamente usadas para el estudio de la cinética de los tres regímenes de reacción, consisten en un calentamiento controlado y predefinido de una muestra representativa del sistema roca-fluido en estudio (Castañeda Villamarin et al., 2014; Cinar, 2011;

Mallory et al., 2018; Padilla Reyes, 2016; Sarathi, 1999; F. C. Yatte Garzon & Muñoz Navarro, 2011).

### 3.2. Generalidades del procedimiento y análisis de resultados de pruebas RTO

En la Figura 9, se ilustra el montaje experimental de una prueba RTO, que consta de 8 elementos: sistema de almacenamiento (1), controlador de flujo másico (2), horno (3), celda cinética (4), sistema de termocuplas (5), válvula *back-pressure* (6), analizador de gases efluentes (7) y computador (8) (Cinar, 2011; Pabón Acevedo, 2018).

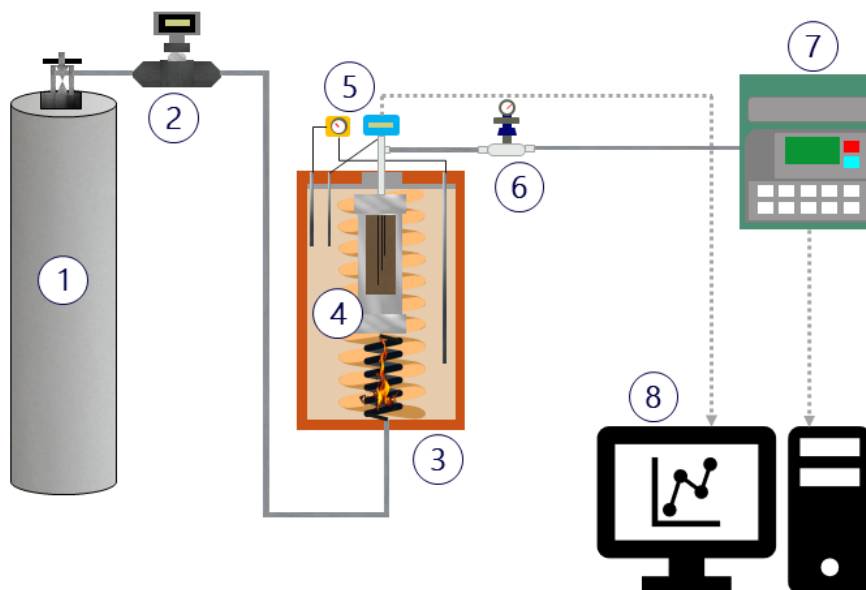


Figura 9. Diagrama esquemático del montaje experimental de un equipo RTO. Tomado de: Cinar (2011), Pabón Acevedo (2018).

La prueba inicia con el flujo de aire, contenido en el sistema de almacenamiento (1), hacia la celda cinética (4) ubicada dentro del horno (3), verificando que la tasa sea constante con ayuda del controlador de flujo másico (2). La celda cinética (4), cuya presión es controlada por una válvula *back-pressure* (6), contiene matriz de roca, saturada con una cantidad mínima de aceite de modo

que se asegure que éste no fluirá durante la prueba y que la energ  liberada por las reacciones no ocasione desviaciones significativas en la tasa de calentamiento predefinida, la cual es controlada por un sistema de termocuplas (5) que miden y registran la temperatura en diferentes posiciones del horno (3) y de la celda cinética (4). Los gases producidos durante el proceso salen por la parte superior del reactor, son llevados hacia un analizador de gases efluentes (7) para estudiar los cambios de composición de éste durante el tiempo total de la prueba. Finalmente, los registros tomados por el sistema de termocuplas (5) y el analizador de gases efluentes (7) son expuestos en un computador (8), donde se obtendrá una gráfica como la presentada en la Figura 10, a partir de la cual se estiman los parámetros cinéticos a través de métodos convencionales o isoconversionales (Cinar, 2011; Pabón Acevedo, 2018; Sarathi, 1999).

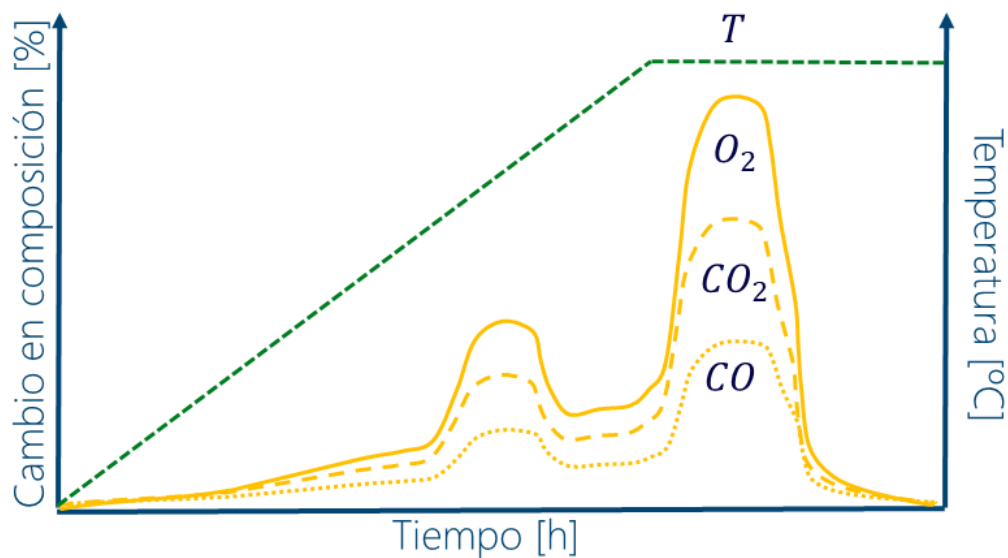


Figura 10. Esquema conceptual de resultados de pruebas RTO. Tomado de: Sarathi (1999).

En el método convencional, usado inicialmente por Bousaid & Ramey Jr. (1968) para analizar pruebas de celda isotérmica y posteriormente aplicado por Fassihi (1981) para estudiar pruebas RTO, se aplica una linealización de la Ecuación de Arrhenius, obtenida mediante la aplicación del logaritmo natural en ambos lados de la ecuación, obteniendo la Ecuación 4:

$$\ln(R_c) = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A * f(C_i, n_i)) \dots \dots \dots (4)$$

Para obtener el valor de los parámetros cinéticos, se estima la velocidad de reacción aplicando la definición de que ésta corresponde al cambio de concentración de un compuesto en función del tiempo a una temperatura determinada. Este cálculo se realiza a diferentes temperaturas y, posteriormente, se construye una gráfica del inverso de la temperatura en el eje de las abscisas y del logaritmo natural de la velocidad de reacción en el eje de las ordenadas, tal como se ilustra en la Figura 11. Como se puede observar, el comportamiento obtenido es el de una recta; a partir del valor de su pendiente, se calcula la velocidad de reacción, y con el valor del punto de corte con el eje de las ordenadas se estiman el factor de frecuencia y el orden de reacción (Fassihi, 1981; Hill Jr., 1977; Mamora, 1993; Missen et al., 1999; Robson Wright, 2004).

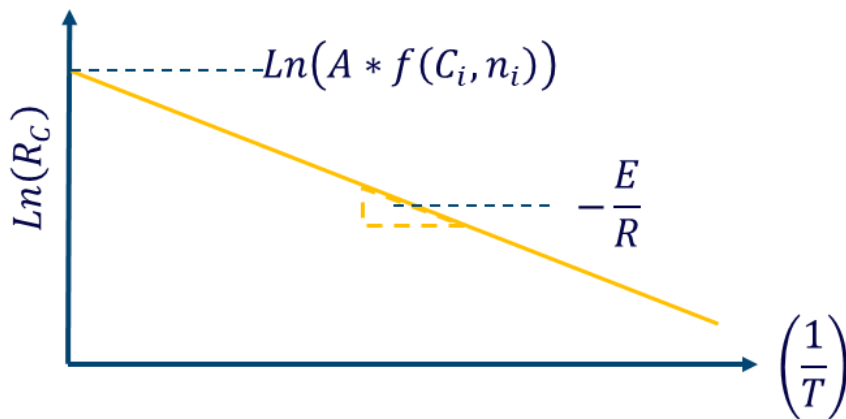


Figura 11. Gráfica esquemática resultante de la linealización de la Ecuación de Arrhenius para el análisis convencional de pruebas RTO. Tomado de: Hill Jr. (1977).

No obstante, la aplicación de la metodología convencional requiere suponer un esquema de reacción previo al análisis de resultados, siendo esta una posible fuente de error, y únicamente usa una rampa de temperatura que no llegaría a representar la gran variedad de tasas de calentamiento presentes en el yacimiento y, por consiguiente, los parámetros cinéticos estimados no permitirían

describir correctamente las reacciones que ocurren en el medio poroso (Cinar, 2011; Padilla Reyes, 2016).

Para enfrentar dichas dificultades, Cinar (2011) propuso la aplicación del análisis isoconvorsional de los resultados de pruebas RTO para obtener parámetros cinéticos que representen de mejor forma el comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido en estudio. A diferencia del método convencional, basado en el estudio del cambio de concentración con respecto al tiempo, el análisis isoconvorsional se basa en el estudio de la conversión en función del tiempo, la cual es definida como la relación entre la cantidad de reactivo de ha sido consumido con respecto a su cantidad inicial (B Chen et al., 2014; Cinar, 2011; Pabón Acevedo, 2018; Padilla Reyes, 2016), tal como se expresa matemáticamente en la Ecuación 5 y gráficamente en la Figura 12:

$$X = 1 - \frac{c}{c_0} \dots\dots\dots(5)$$

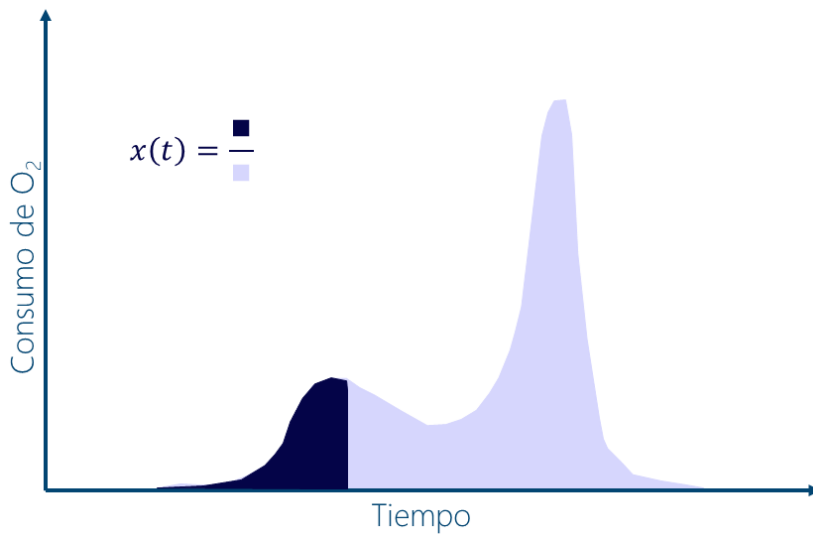


Figura 12. Representación gráfica de la conversión del oxígeno. Tomado de: Padilla Reyes (2016).

Al aplicar el uso de la conversión, se describe la velocidad de reacción a partir de la constante de reacción y de una función de la conversión, tal como se presenta en la Ecuación 6; al realizarlo,

se elimina la dependencia entre la concentración y la temperatura y, por ende, no es necesario suponer el valor de los órdenes de reacción (B Chen et al., 2014).

$$-\frac{dX}{dt} = f(X) * k(T) = f(X) * A * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \dots\dots\dots(6)$$

Para desarrollar el análisis isoconversional, permitiendo obtener los parámetros cinéticos a partir de la Ecuación 6, se requiere el uso de al menos 3 tasas de calentamiento y de la implementación de métodos de análisis de datos, los cuales son clasificados en diferenciales e integrales. Para el caso de la aplicación en la evaluación de pruebas RTO, Cinar (2011) observó que el modelo diferencial de Friedman (1964) permite obtener resultados exactos y su aplicación no es tan compleja. En este, inicialmente, se aplica logaritmo natural en ambos lados de la Ecuación 6, y se considera que f(X) es función únicamente de la conversión, lo que implica que los valores de ln[f(X)] y ln(A) (Ecuación 7) sean constantes para un valor determinado de conversión (B Chen et al., 2014; Cinar, 2011; Pabón Acevedo, 2018; Padilla Reyes, 2016), y se obtiene la Ecuación 7:

$$\ln\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \ln(A) + \ln[f(X)] - \frac{E_a}{R*T} \dots\dots\dots(7)$$

Al graficar el término de la izquierda de la Ecuación 7 en función del inverso de la temperatura para múltiples valores de conversión, se elabora la Figura 13; la energía de activación aparente para cada conversión es estimada a partir de la pendiente de la recta correspondiente.

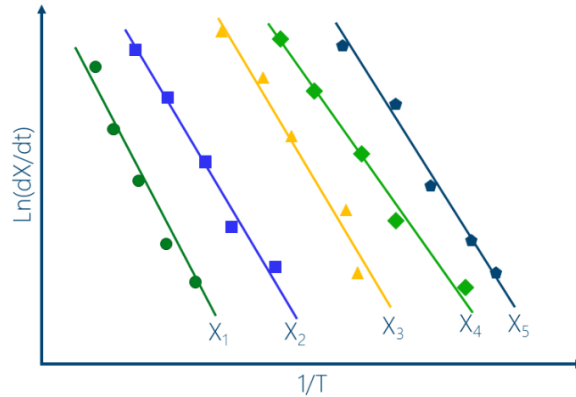


Figura 13. Gráfica para la obtención de la energía de activación para distintos valores de conversión. Tomado de: Padilla Reyes (2016).

Tras obtener los valores de energía de activación, éstos son graficados en función de su respectivo valor de conversión; la curva obtenida es conocida como el *fingerprint* isoconversional, dado que es propio del comportamiento oxidativo de cada crudo. En esta gráfica se observa que la energía de activación se estabiliza ciertas zonas, donde se identifica que allí está ocurriendo algún tipo de reacción dominante característica del proceso de Combustión *In-Situ* y, si se analiza junto con el perfil de consumo de oxígeno, es posible definir qué tipo de reacción es, tal como se ilustra en la Figura 14.

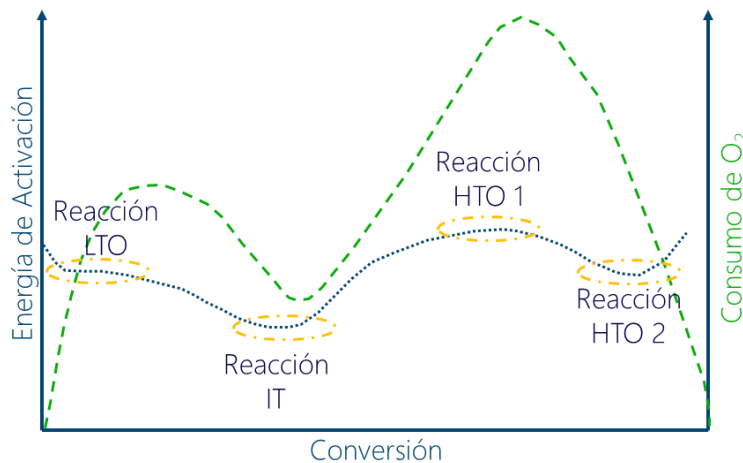


Figura 14. Gráfica esquemática de la interpretación del *fingerprint* isoconversional. Tomado de: Cinar (2011), Padilla Reyes (2016).

La obtención y uso del *fingerprint* isoconversional permite definir un esquema de reacciones adecuado para el estudio del comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido, suprimiendo así la necesidad de suponerlo previamente al análisis de resultados. Por lo tanto, la única fuente de error restante, en caso tal de implementar el método isoconversional para el análisis de resultados de pruebas RTO, es aquella inherente a la precisión de los equipos de medición y al error humano durante el desarrollo de las experimentaciones (Cinar, 2011).

### **3.3. Determinación de los parámetros cinéticos a partir de resultados de pruebas RTO**

Pabón Acevedo (2018) realizó una extensa investigación a escala de pruebas RTO para analizar el efecto de la presión sobre la Combustión *In-Situ* en un sistema roca-fluido de crudo pesado colombiano, incluyendo la ejecución de 25 pruebas experimentales, verificando su repetibilidad y corrigiendo los resultados por el tiempo muerto (tiempo que tardan los gases desde su producción en el reactor hasta el analizador de gases efluentes). En el presente trabajo de investigación se hizo uso de 3 de sus resultados, que fueron seleccionadas según su similitud a las condiciones de yacimiento actuales, y que permitan identificar con claridad las regiones LTO, IT y HTO en sus resultados; sus condiciones experimentales se indican en la Tabla 6:

Tabla 6. *Condiciones experimentales de las pruebas RTO ejecutadas por Pabón Acevedo (2018), que fueron usadas en esta investigación. Tomado de: Pabón Acevedo (2018).*

Propiedad	Valor
Masa de afloramiento [g]	15
Masa de aceite [g]	0.15
Masa de agua [g]	0.30
Densidad del aceite @ 15°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1.011
Gas de inyección []	Aire
Fracción molar de O <sub>2</sub> en el aire [%]	20.94
Caudal de aire [L(S)/h]	12.83
Presión de operación [psi]	1,000
Tasas de calentamiento [°C/min]	2; 3; 5

Para el análisis de resultados se empleó el *software* “Calculadora Cinética” del Grupo de Investigación Recobro Mejorado, desarrollado por López & Rincón (2017). En las Figura 15, Figura 16 y Figura 17 se presentan los resultados obtenidos del consumo de oxígeno y perfil de temperatura en función del tiempo, de los cuales se observa que los resultados de las pruebas seleccionadas:

- Permiten identificar con claridad los picos de consumo de oxígeno donde predominan las reacciones LTO y HTO, y la disminución en su consumo en medio de los dos picos, donde predominan las reacciones IT.
- Cumplen el calentamiento lineal programado para la ejecución de cada prueba.

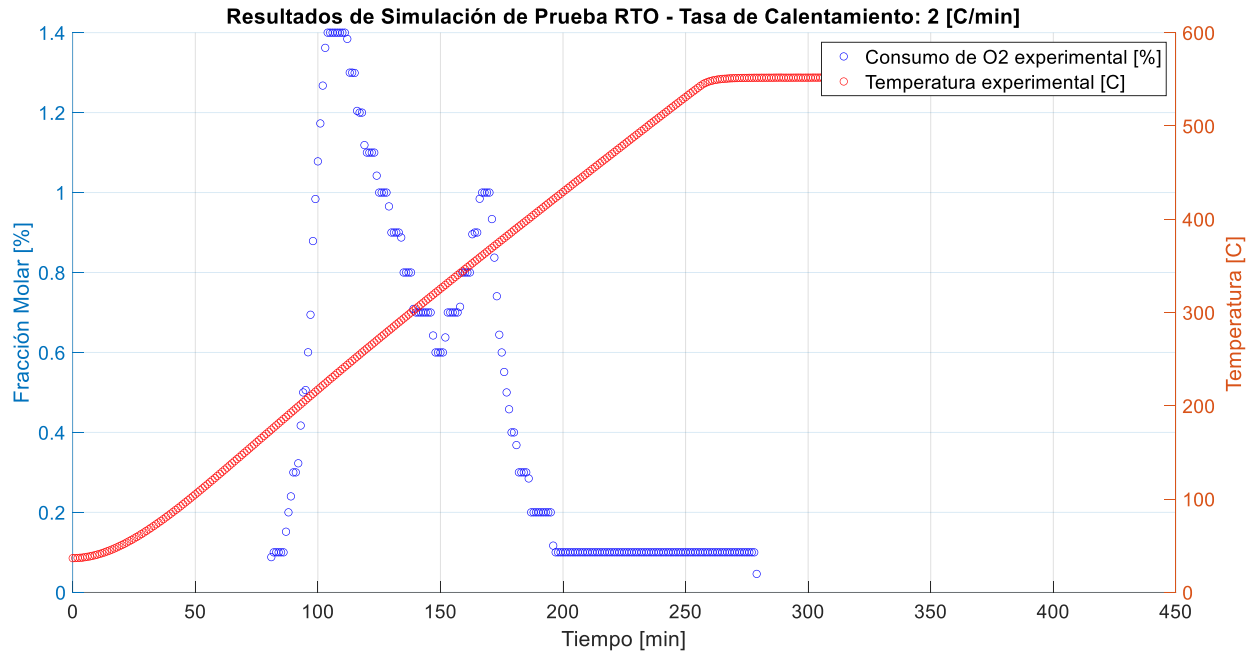


Figura 15. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 2 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018).

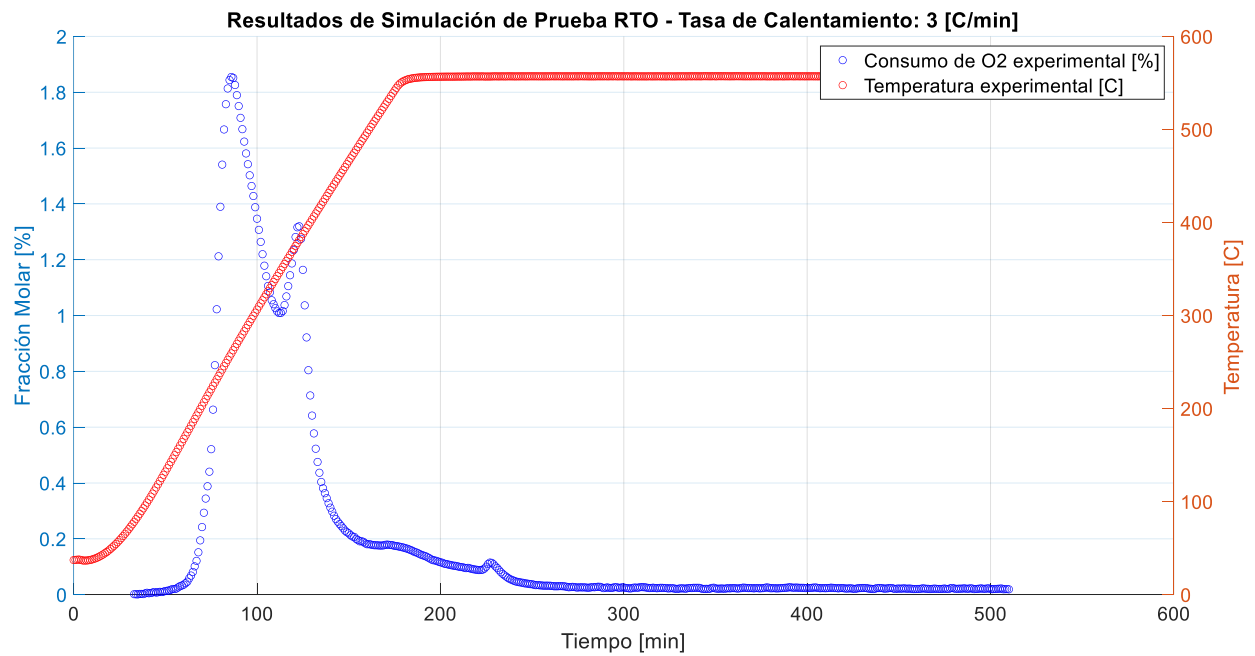


Figura 16. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 3 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018).

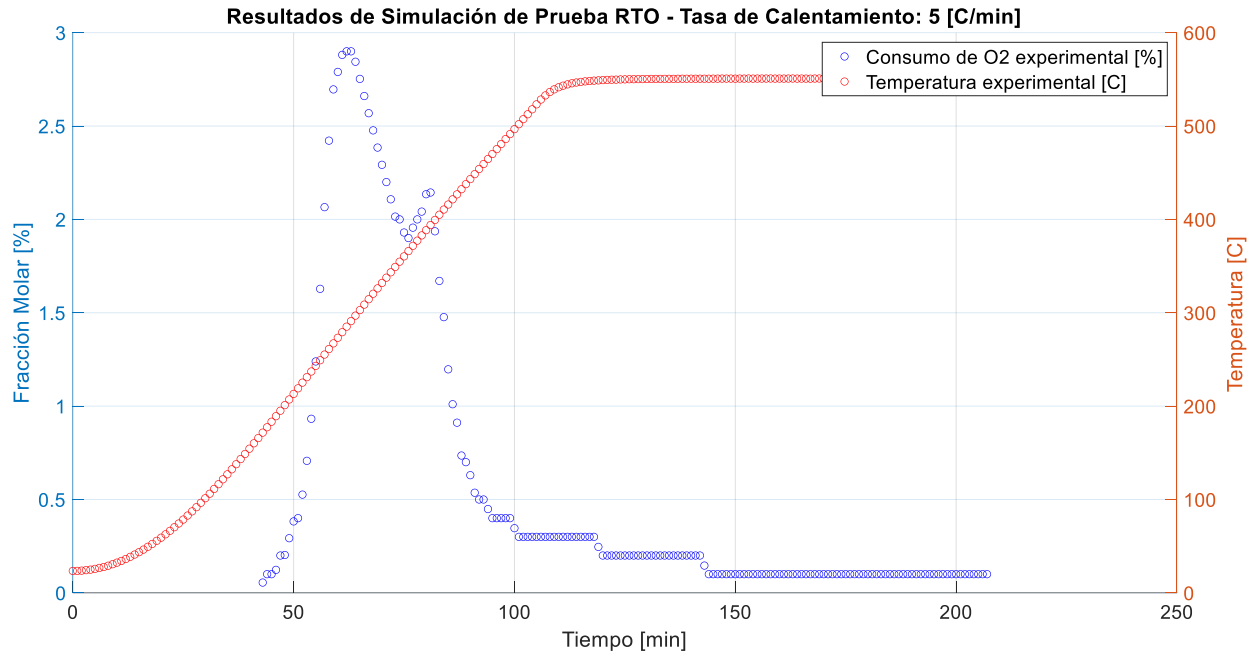


Figura 17. Resultado de la prueba RTO con tasa de calentamiento de 5 [°C/min] a 1,000 [psi]. Tomado de: Pabón Acevedo (2018).

Tomando estos resultados como punto de partida, el software empleado sigue el procedimiento de análisis indicado en la Sección 3.2. Generalidades del procedimiento y análisis de resultados de pruebas RTO, logrando calcular el *Fingerprint* Isoconvensional del sistema en estudio; al contrastarlo, con los perfiles de consumo de oxígeno, se logra identificar las regiones donde ocurren las reacciones del proceso de Combustión *In-Situ* y, por lo tanto, realizar la estimación inicial de su energía de activación y su factor de frecuencia. En la Figura 18 se contrasta el *Fingerprint* Isoconvensional con el perfil de consumo de oxígeno y en la Tabla 7 se sintetizan los resultados de los parámetros cinéticos.

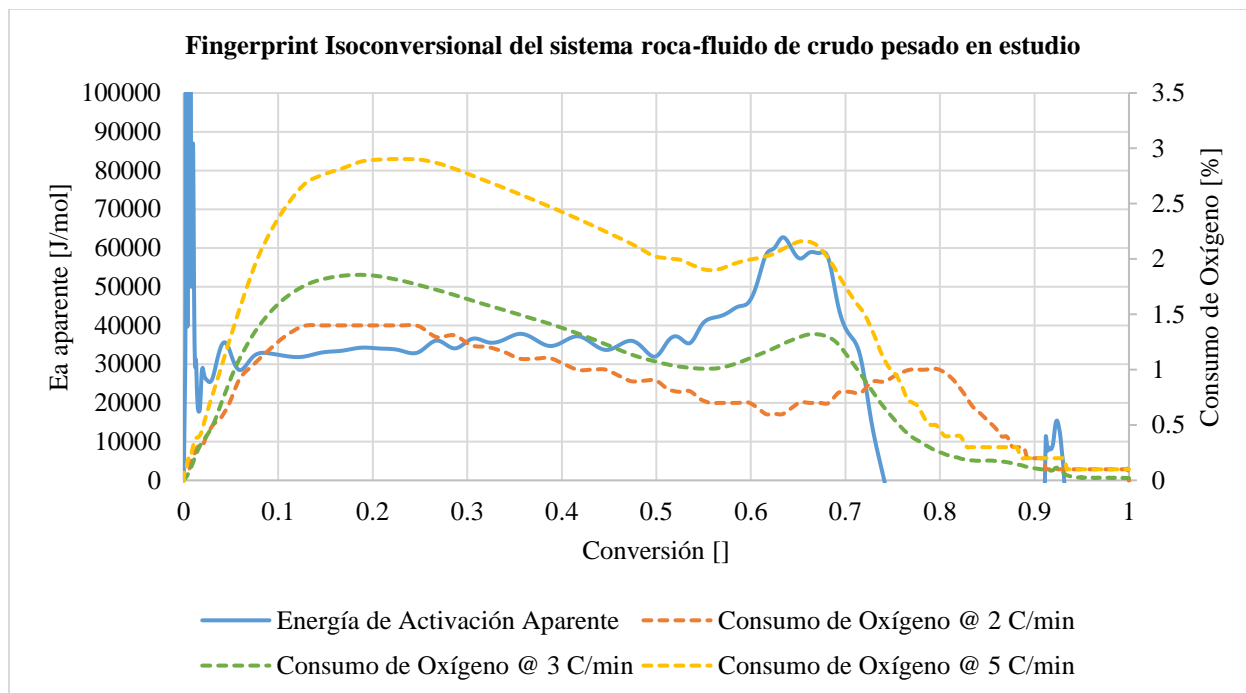


Figura 18. Fingerprint Isoconversional del sistema roca-fluido en estudio.

Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados para la oxidación del sistema roca-fluido de crudo pesado en estudio.

Tipo de reacción	Rango de conversión evaluado []	$E_a$ estimada [J/mol]	A estimado [1/min]
Adición de oxígeno	0-0.121	40,663.15	2.42E+13
Combustión LTO	0.144-0.234	33,743.58	8.64E+01
Reacción IT	0.550-0.600	43,439.47	1.83E+02
Combustión IT	0.620-0.680	59,483.04	4.05E+03

#### 4. Modelado numérico de procesos de Combustión *In-Situ* a escala de pruebas RTO

Tras comprender los fundamentos de las pruebas RTO y obtener una estimación de los parámetros cinéticos iniciales de las reacciones de oxidación del crudo pesado en estudio, en este capítulo se presenta el modelado numérico del proceso de Combustión *In-Situ*. Inicialmente, se expone el procedimiento y análisis de resultados de la inyección de aire, ajustando los parámetros

cinéticos estimados logrando representar los resultados experimentales, y se expone el modelado del proceso de inyección de peróxido de hidrógeno conceptual a escala de pruebas RTO.

#### 4.1. Descripción del sistema en estudio

El sistema en estudio es el reactor que es usado durante pruebas RTO, que contiene los sistemas presentados en la Figura 19 durante un programa de calentamiento predefinido. Cabe resaltar que, dado su tamaño, el sistema puede ser representado como una única celda con flujo unidireccional (Gerritsen & Kavscek, 2008; Kristensen, 2008).

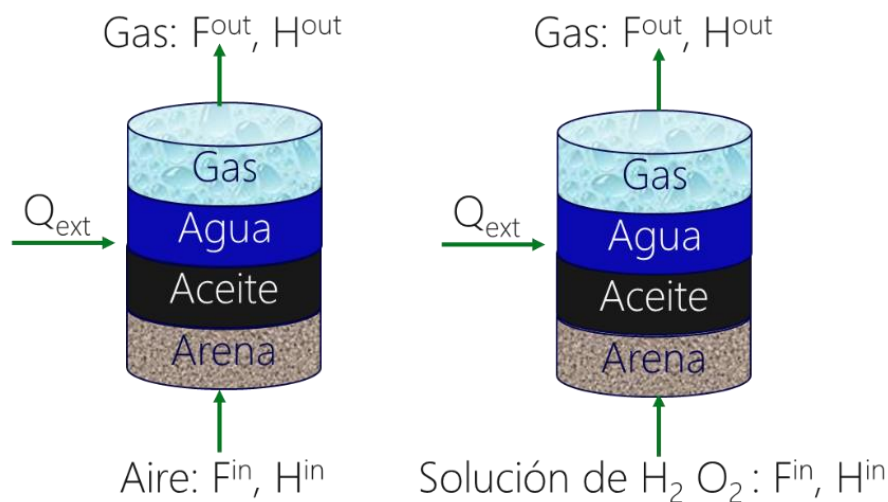


Figura 19. Representación gráfica de los sistemas en estudio de inyección de aire (izquierda) y solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha) a escala de pruebas RTO.

#### 4.2. Ecuaciones fundamentales

Younis & Gerritsen (2006) propusieron una serie de pasos que deberían seguirse en el algoritmo para el modelado numérico de inyección de aire, el cual se ilustra en la Figura 20. Al inicio de los cálculos de cada paso de tiempo, se parte de datos conocidos de presión, temperatura y composición. La primera ecuación por solucionar es el balance de volumen, para estimar la presión

en el siguiente paso de tiempo. Posteriormente, y usando la nueva presión calculada, se procede a resolver la ecuación de balance de energía, obteniendo una nueva temperatura. De forma homologa, se avanza a la determinación de la nueva concentración total de cada componente del sistema, aplicando la ecuación de balance de materia y, finalmente, se distribuyen las moles de éstos mediante el cálculo del equilibrio de fases.

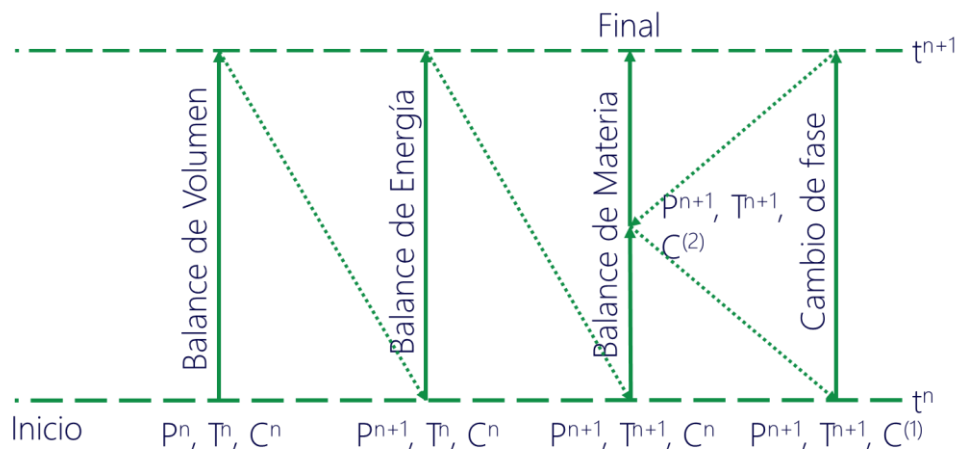


Figura 20. Procedimiento para la solución de las ecuaciones que describen un proceso de flujo térmico y composicional de inyección de aire Tomado de: (Younis & Gerritsen, 2006, modificado por Kristensen, 2008).

A continuación, se presenta el desarrollo de las ecuaciones usadas en esta investigación para modelar la Combustión *In-Situ*, el cual fue basado en los trabajos de Gerritsen & Kovsky (2008), Kristensen (2008), Hincapié Álvarez (2016) y Kumar & Reddy (2017).

#### 4.2.1. Ecuación de balance de volumen

La ecuación de balance de volumen es usada para calcular la presión de la celda en cada paso de tiempo evaluado. Éste se expone en la Ecuación 8, donde la única variable desconocida es el

volumen del gas (V<sup>G</sup>); las demás son datos de entrada y/o son calculados con datos que varían con el tiempo como la cantidad de moles de algún componente en particular.

$$V_T = V^{Sand} + V^S + V^L + V^G \dots\dots\dots(8)$$

Tras el cálculo de la variable mencionada, se procede a estimar la presión parcial de cada componente en la fase gaseosa empleando, por ejemplo, alguna de las siguientes ecuaciones de estado: van der Waals (1873), Redlich & Kwong (1948), Soave (1972) y Peng & Robinson (1976).

Por último, se calcula la presión total del sistema, aplicando la Ley de Dalton (1802), exhibida en la Ecuación 9:

$$P = \sum_i P_i^g \dots\dots\dots(9)$$

Ahora bien, para el caso de estudio es importante considerar que la presión del sistema es controlada por una válvula *back-pressure*. Por este motivo, en esta investigación se consideró que la presión se mantiene constante y que la variación en los volúmenes de las fases es despreciable.

**4.2.2. Ecuación de balance de energía**

La ecuación de balance de energía es usada para estimar la temperatura de la celda en cada uno de los tiempos de evaluación. La Ecuación 10 se usa como punto de partida para el balance de energía dentro de la celda en un intervalo de tiempo Δt:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{entra por} \\ \text{convección} \end{array} \right]_{\Delta t} - \left[ \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{sale por} \\ \text{convección} \end{array} \right]_{\Delta t} + \left[ \begin{array}{l} \text{Energía liberada} \\ \text{por reacciones} \\ \text{exotérmicas} \end{array} \right]_{\Delta t} \pm \left[ \begin{array}{l} \text{Energía liberada/consumida} \\ \text{por el controlador externo} \\ \text{de temperatura} \end{array} \right]_{\Delta t} = \left[ \begin{array}{l} \text{Energía interna} \\ \text{que se acumula} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right]_{\Delta t} \dots\dots\dots(10)$$

Representando matemáticamente la Ecuación 10, se obtiene la Ecuación 11:

$$H^{in} * \Delta t - H^{out} * \Delta t + \Delta t * \sum_r (\Delta H_V^r * R_{C,r}) + \Delta t * Q^{ext} = (U)|_{t+\Delta t} - (U)|_t \dots\dots\dots(11)$$

Donde Q<sup>ext</sup> es definido como:

$$Q^{ext} = -u_a * V_T * (T - T^{ext}) \dots \dots \dots (12)$$

Por su parte, R<sub>C<sub>γ</sub></sub> está definido por la Ecuación 13:

$$R_{C_\gamma} = k_\gamma * \prod_{i=1}^{n_c} (c_i^j)^{n_{i\gamma}} \dots \dots \dots (13)$$

A su vez, k<sub>γ</sub> se estima mediante la Ecuación 14:

$$k_\gamma = A_\gamma * e^{-\frac{E_{a\gamma}}{R*T}} \dots \dots \dots (14)$$

Dividiendo en Δt ambos lados de la Ecuación 11:

$$H^{in} - H^{out} + \sum_r (\Delta H_\gamma^r * R_{C_r}) + Q^{ext} = \frac{1}{\Delta t} * [U|_{t+\Delta t} - U|_t] \dots \dots \dots (15)$$

Agrupando términos y aplicando límites cuando Δt→0:

$$H^{in} - H^{out} + Q^{ext} + \sum_r (\Delta H_\gamma^r * R_{C_r}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\Delta t} * [U|_{t+\Delta t} - U|_t] \right) \dots \dots \dots (16)$$

Posteriormente, aplicando la definición de derivada, se llega a la Ecuación 17, la cual debe ser solucionada implícitamente para estimar el cambio de temperatura interna de la celda en un paso de tiempo determinado:

$$H^{in} - H^{out} + Q^{ext} + \sum_r (\Delta H_\gamma^r * R_{C_r}) = \frac{dU}{dt} \dots \dots \dots (17)$$

Tomando en cuenta la Primera Ley de la Termodinámica, presentada en la Ecuación 18, y derivando esta ecuación con respecto al tiempo, se obtiene la Ecuación 19:

$$H = U + P * V \dots \dots \dots (18)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dU}{dt} + V * \frac{dP}{dt} + P * \frac{dV}{dt} \dots \dots \dots (19)$$

Considerando que en el balance de volumen se estableció que la presión del sistema se mantiene constante y que los cambios de volumen son despreciables, la Ecuación 19 se convierte en la Ecuación 20:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dU}{dt} \dots\dots\dots(20)$$

Asimismo, el cambio de entalpía puede definirse en función del calor específico a presión constante del sistema, como se indica en la Ecuación 21:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots(21)$$

A su vez, la capacidad calorífica del sistema puede ser definida en función del volumen, como se ilustra en la Ecuación 22:

$$C_p = C_{vol} * V_T \dots\dots\dots(22)$$

Al reemplazar las Ecuaciones 20, 21 y 22 en la Ecuación 17 se obtiene:

$$C_{vol} * V_T \frac{dT}{dt} = H^{in} - H^{out} + Q^{ext} + \sum_r(\Delta H_r^r * R_{C_r}) \dots\dots\dots(23)$$

Finalmente, asumiendo un C<sub>p</sub> constante tal como lo aplicó Bo Chen (2012), se despeja el cambio de temperatura en función del tiempo como se ilustra en la Ecuación 24, y facilitando la solución numérica del balance de energía.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_{vol}*V_T} * [H^{in} - H^{out} + Q^{ext} + \sum_r(\Delta H_r^r * R_{C_r})] \dots\dots\dots(24)$$

**4.2.3. Ecuación de balance de materia**

La ecuación de balance de materia es usada para calcular el cambio de la concentración molar de cada componente en función del tiempo.

Efectuando el balance de materia dentro de la celda en estudio durante un intervalo de tiempo Δt, se obtiene la Ecuación 25:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Cantidad} \\ \text{de moles} \\ \text{que entran} \end{array} \right]_{\Delta t} - \left[ \begin{array}{l} \text{Cantidad} \\ \text{de moles} \\ \text{que salen} \end{array} \right]_{\Delta t} + \left[ \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{moles que se} \\ \text{producen} \end{array} \right]_{\Delta t} - \left[ \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{moles que se} \\ \text{consumen} \end{array} \right]_{\Delta t} =$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{moles que se} \\ \text{acumulan} \end{array} \right]_{\Delta t} \dots\dots\dots(25)$$

Representando matemáticamente la Ecuación 25:

$$(F_i * \Delta t)|_{in} - (F_i * \Delta t)|_{out} + \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r} * \Delta t)|_{Prod} - \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r} * \Delta t)|_{Cons} = n_i|_{t+\Delta t} -$$

$$n_i|_t \dots\dots\dots(26)$$

Dividiendo en Δt ambos lados de la Ecuación 26, y agrupando términos:

$$(F_i^{in} - F_i^{out}) + \left[ \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Prod} - \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Cons} \right] = \frac{1}{\Delta t} * [n_i|_{t+\Delta t} - n_i|_t] \dots\dots\dots(27)$$

Aplicando límites cuando Δt→0:

$$(F_i^{in} - F_i^{out}) + \left[ \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Prod} - \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Cons} \right] = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\Delta t} * [n_i|_{t+\Delta t} - n_i|_t] \right) \dots\dots\dots(28)$$

Finalmente, aplicando la definición de derivada, se llega a la Ecuación 29, la cual es usada para estimar el cambio de concentración total de un componente en un paso de tiempo determinado:

$$(F_i^{in} - F_i^{out}) + \left[ \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Prod} - \sum_r (\alpha_{i_r} * R_{C_r})_{Cons} \right] = \frac{dn_i}{dt} \dots\dots\dots(29)$$

**4.2.4. Cálculo del Equilibrio de Fases: Fase Acuosa – Fase Gaseosa**

Este cálculo se realiza para determinar la distribución de las moles de componentes presentes en la fase acuosa entre ésta y la fase gaseosa. Para tal fin, el primer paso consiste en estimar la presión de vapor para el peróxido de hidrógeno y el agua como compuestos puros, aplicando las correlaciones propuestas por Schumb et al. (1955) y Antoine (1888), respectivamente, expuestas en las Ecuaciones 30 y 31. En este punto, es importante verificar las unidades ya que son diferentes para las dos ecuaciones: [torr] y [kPa], respectivamente.

$$\log P_{H_2O_2}^{vap_o} = 44.5760 - \frac{4025.3}{T} + 12.996 * \log T + 0.0046055 * T \dots\dots\dots(30)$$

$$\ln P_{H_2O}^{vap_o} = 16.5362 - \frac{3985.44}{T-38.9974} \dots\dots\dots(31)$$

A continuación, se aplica la Ley de Raoult (1888) para estimar la presión de vapor de la mezcla, usando la Ecuación 32:

$$P^{vap} = \sum_i P_i^{vap_o} * x_i^{aq} \dots\dots\dots(32)$$

Como paso final, se calculan las moles totales de gas para que el sistema se encuentre en equilibrio a través de la Ecuación 33:

$$n_i^{g-eq} = x_i^{aq} * \frac{P^{vap} * V_f}{Z_g * R * T} \dots\dots\dots(33)$$

**4.2.5. Cálculo del Equilibrio de Fases: Fase Oleica – Fase Gaseosa**

Para el cálculo del equilibrio de fases de componentes que puedan estar presentes tanto en la fase oleica como gaseosa, se inicia estimando K<sub>i</sub> para cada componente involucrado en el equilibrio de fases, usando la correlación de Wilson (1968), exhibida en la Ecuación 34:

$$K_{i=} \frac{P_{c_i}}{P} * e^{5.37 * (1 + \omega_i) * (1 - \frac{T_{c_i}}{T})} \dots\dots\dots(34)$$

Después, se usa el procedimiento propuesto por Rachford & Rice (1952), el cual involucra solucionar la ecuación no lineal expuesta en la Ecuación 35, para estimar x<sub>i</sub><sup>g</sup> y x<sub>i</sub><sup>o</sup>. Para esto, se usa un proceso iterativo, tomando como punto de partida L=0.5, y para iteraciones posteriores se calculan nuevos valores de L implementando la Ecuación 36. Este proceso se repite hasta que se cumpla el criterio de tolerancia indicado en la Ecuación 37.

$$F(L) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(1-K_i) * [L * x_i^o + (1-L) * x_i^g]}{L + (1-L) * K_i} = 0 \dots\dots\dots(35)$$

$$L^{New} = L^{Old} - \frac{F(L^{Old})}{(\frac{dF}{dL})_{L^{Old}}} \dots\dots\dots(36)$$

$$\frac{L^{New}}{L^{Old}} - 1 \leq 10^{-5} \dots\dots\dots(37)$$

Finalmente, se calcula la fugacidad de cada componente en cada fase mediante el uso de Ecuaciones de Estado, y se verifica si se alcanzó el equilibrio con esta iteración, verificando que se dé cumplimiento a la condición señalada en la Ecuación 38. De ser así, se considera que la estimación de K<sub>i</sub> es correcta; de lo contrario, se requiere calcular un nuevo valor de K<sub>i</sub>, tal como se indica en la Ecuación 39, y se realiza esta metodología mencionada desde la aplicación del procedimiento de Rachford & Rice (1952) hasta que se alcance el equilibrio.

$$\frac{f_i^G}{f_i^O} - 1 \leq 10^{-5} \dots\dots\dots(38)$$

$$K_i^{new} = \frac{f_i^O}{f_i^G} * K_i^{old} \dots\dots\dots(39)$$

**4.3. Solución del modelo propuesto para inyección de aire**

En esta investigación, la solución numérica del sistema de ecuaciones propuesto se realiza mediante la programación de un algoritmo en MATLAB®, según el orden mencionado por Younis & Gerritsen (2006). Para tal fin, en la Tabla 8 se exponen los tipos de ecuaciones a solucionar y los métodos y/o suposiciones tenidas en cuenta para facilitar la resolución del problema.

Tabla 8. Consideraciones tomadas para la solución del sistema de ecuaciones propuesto.

Fenómeno	Tipo de ecuación	Método de solución/suposición
Balance de materia	Sistema de ODEs explícitas	Solución: Subrutina ode23tb de MATLAB® (método numérico de solución con tolerancia por defecto al error relativa de 1E-3 y al error absoluto de 1E-6), ya que se conocen los datos de entrada requeridos para la solución de este sistema de ecuaciones. Este sistema de ecuaciones es fundamental ya que, tal como lo afirman Fassihi et al. (1984), la Combustión <i>In-Situ</i> es un proceso controlado por la cinética de sus reacciones.
Balance de energía	ODE implícita, simplificada en forma de ODE explícita	Solución: Subrutina ode23tb de MATLAB®, ya que se conocen los datos de entrada requeridos. Consideración: Las propiedades térmicas son constantes, facilitando la solución de la ODE; sin embargo, se consideró su variación en función de la temperatura previo a la evaluación del sistema de ecuaciones diferenciales en cada paso de tiempo.
Balance de volumen	Algebraica	Suposición: Se asumió que la presión del sistema se mantiene constante por la acción de la válvula <i>back-pressure</i> .
Equilibrio de fases acuosa-gaseosa	Algebraica	Consideración: Previo a la llegada de los gases efluentes, el analizador cuenta con un sistema para deshidratar el fluido (para mantener su integridad); para representar esto numéricamente, no se tuvo en cuenta la presencia de agua en el gas producido.
Equilibrio de fases oleica-gaseosa	Proceso iterativo con ecuación no lineal	Consideración: El aceite es un crudo pesado muerto, por lo que no cambiaría de fase oleica a fase gaseosa. Además, no contiene componentes livianos (C1-C4), por lo que no libera gas al calentarse por encima de la temperatura de yacimiento.

Los datos de entrada usados se condensan en las Tabla 6 y Tabla 7, presentadas previamente en la Sección 3.3. Determinación de los parámetros cinéticos a partir de resultados de pruebas RTO. Para complementarlos, en la Tabla 9 se exponen los factores estequiométricos y la entalpía de las reacciones usados para modelar el sistema, tomados de la investigación de Pabón Acevedo (2018).

Tabla 9. Coeficientes estequiométricos y entalpías de reacción para representar la oxidación del crudo pesado en estudio. Tomado de: Pabón Acevedo (2018).

Tipo de reacción	Estequiometría	ΔH [J/mol]
Adición de Oxígeno	$Aceite + 14.3 O_2 \rightarrow 20 Coque1 + 22.925 H_2O$	4.18E+5
Combustión LTO	$Coque1 + 2.08 O_2 \rightarrow 0.639 CO_2 + 0.360 CO + 2.52 H_2O$	1.12E+6
Reacción IT	$Coque1 \rightarrow 1.3736 Coque2$	0
Combustión HTO	$Coque2 + 0.97 O_2 \rightarrow 0.748 CO_2 + 0.259 CO + 0.2065 H_2O$	4.71E+5

Para finalizar los datos de entrada requeridos para modelar el balance de energía, se tomó el coeficiente global de transferencia de calor ( $U_a$ ) de 9.00E+5 [J/(m<sup>3</sup>\*min\*K)] usado por Bo Chen (2012), junto con una capacidad calorífica del sistema de 2.34E+6 [J/(m<sup>3</sup>\*K)] usada por Pinzón Díaz (2018) y, para modelar la capacidad calorífica específica a presión constante para los gases que entran y salen del sistema, se usaron las relaciones presentadas en la Tabla 10, representando el cambio de esta propiedad en función de la temperatura al inicio de cada paso de tiempo.

Tabla 10. Capacidad calorífica a presión constante de los gases. Tomado de: Çengel et al. (2019).

Compuesto	$C_p$ [J/(mol*K)] en función de T [K]
O <sub>2</sub>	$C_p = 25.48 + 1.520 * 10^{-2} * T - 0.7155 * 10^{-5} * T^2 - 2.873 * 10^{-9} * T^3$
N <sub>2</sub>	$C_p = 28.90 - 0.1571 * 10^{-2} * T + 0.8081 * 10^{-5} * T^2 + 1.312 * 10^{-9} * T^3$
CO <sub>2</sub>	$C_p = 22.26 + 5.981 * 10^{-2} * T - 3.501 * 10^{-5} * T^2 + 7.469 * 10^{-9} * T^3$
CO	$C_p = 28.16 + 0.1675 * 10^{-2} * T + 0.5372 * 10^{-5} * T^2 - 2.222 * 10^{-9} * T^3$

Los resultados obtenidos al solucionar el modelo base de simulación para las tres tasas de calentamiento son presentados en las Figura 21, Figura 22 y Figura 23, donde se observa:

- Una estimación aproximada de la temperatura interna de la celda cinética, con respecto a los datos experimentales, aunque podría mejorarse la representación de esta al inicio del calentamiento; la posible causa de este comportamiento es una sobreestimación del coeficiente global de transferencia de calor.

- Una estimación deficiente del consumo de oxígeno con respecto a resultados experimentales, observando un consumo de oxígeno significativo al iniciar la inyección (atribuido al alto factor de frecuencia de la reacción de adición de oxígeno) y, posteriormente, un consumo de oxígeno aproximadamente nulo (dados los bajos factores de frecuencia de las demás reacciones usadas para representar la oxidación del crudo pesado).

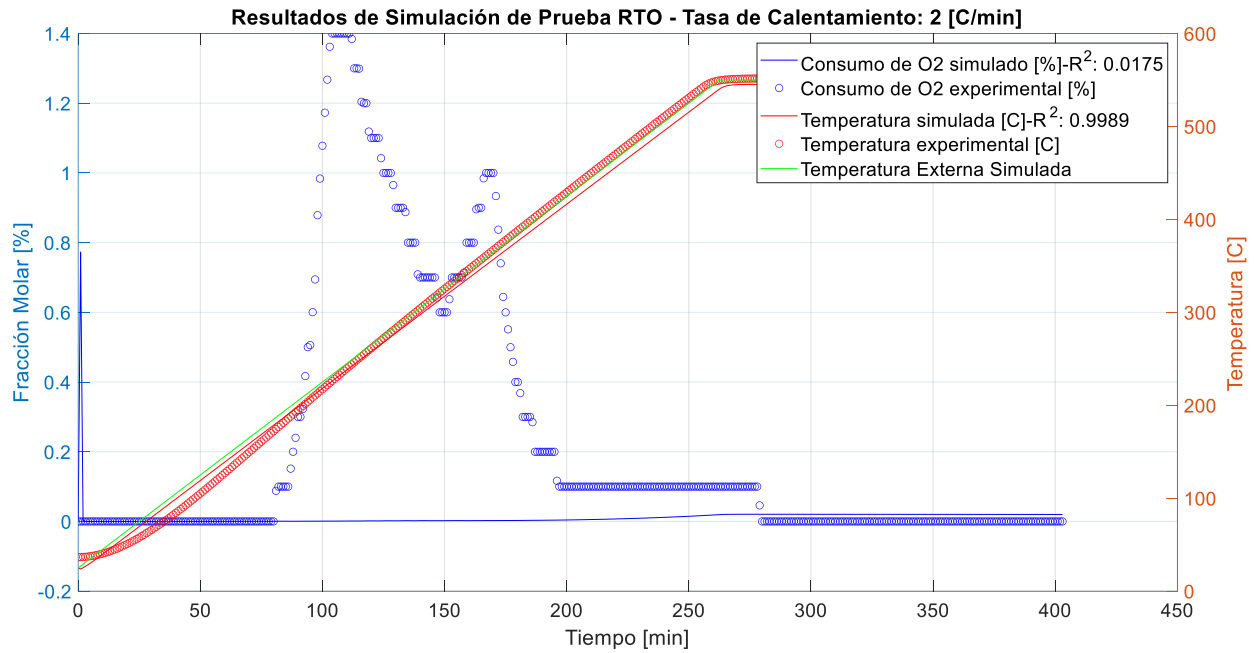


Figura 21. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

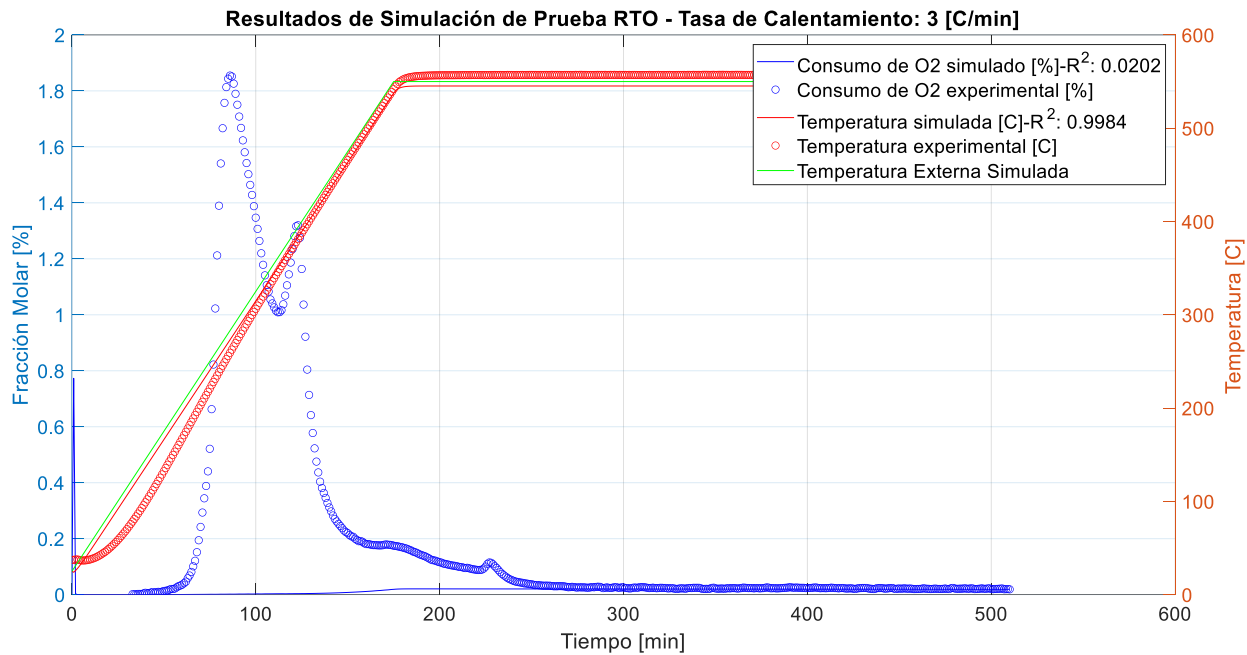


Figura 22. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

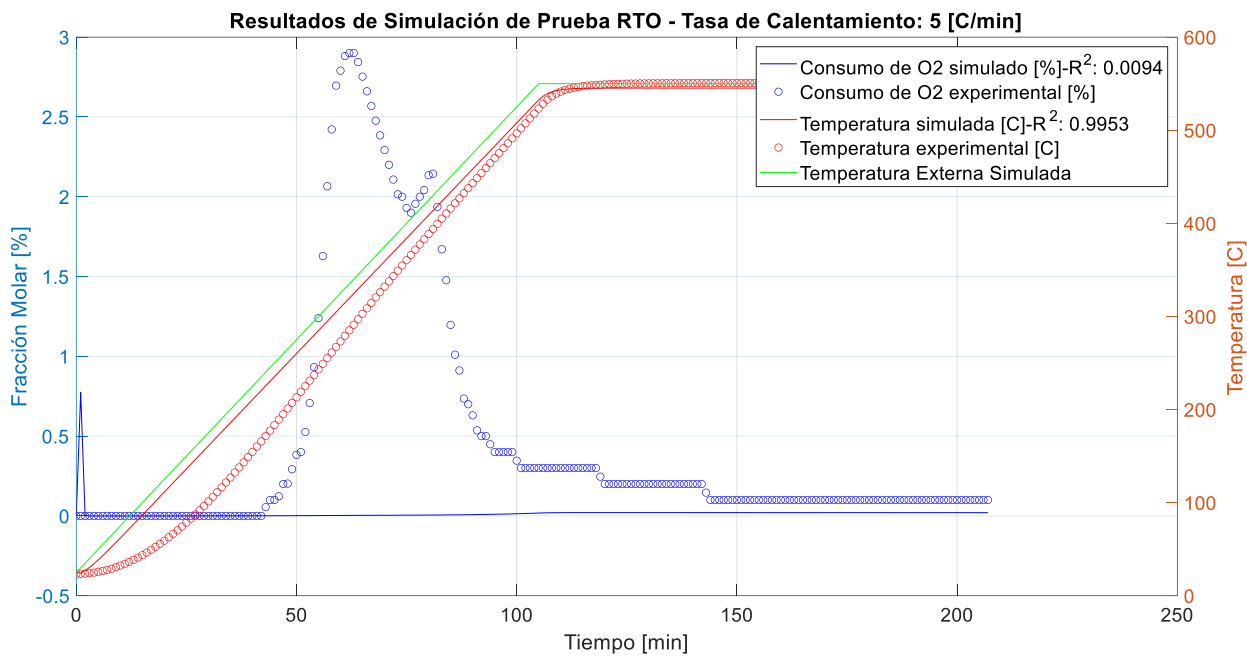


Figura 23. Resultado de la simulación del caso base de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

#### 4.4. Validación y ajuste para la inyección de aire

Para realizar la validación y ajuste del comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido de crudo pesado con respecto a resultados experimentales, se requiere ajustar:

- Para el perfil de temperatura: El coeficiente global de transferencia de calor, ya que éste fue tomado del valor usado por Bo Chen (2012) para representar su sistema en estudio.
- Para el perfil de consumo de oxígeno: Los factores de frecuencia de las reacciones involucradas, ya que estos fueron los parámetros sensibilizados por otros autores para mejorar el ajuste de los resultados de la simulación con respecto al consumo de oxígeno experimental (Gutiérrez et al., 2012); en la Tabla 11 se presenta el análisis realizado para definir que éstos serían los parámetros de ajuste. Otro aspecto adicional para variar dichos factores es que son una medida probabilística de los choques efectivos, por lo que este parámetro se puede ver afectado por la dimensión del reactor y la presión.

Tabla 11. Listado de parámetros cinéticos usados por diferentes autores para realizar el ajuste histórico de las pruebas RTO.

Parámetro	(Cinar, 2011)	(X. Chen et al., 2014)	(Padilla Reyes, 2016)	(Pabón Acevedo, 2018)	(Trujillo et al., 2018)
Energías de activación	✓	✓			✓
Factores de frecuencia	✓	✓	✓	✓	✓
Órdenes de reacción		✓	✓		
Entalpías de reacción	✓	✓			
Coefficientes estequiométricos			✓		✓

El ajuste de resultados se realizó en 6 etapas buscando optimizar el error cuadrático medio y aproximarse al comportamiento cualitativo de consumo de oxígeno en función de la temperatura, tal como se presenta en las Tabla 12 y Tabla 13, involucrando tanto ajustes manuales como asistidos por subrutinas de optimización de MATLAB®; los resultados de parámetros ajustados tras cada etapa de evaluación y las figuras que los soportan son expuestos en el Apéndice A. A continuación, se enuncian los métodos utilizados para las etapas de ajuste:

- Ajustes manuales: Variación de parámetros para aproximarse a valores que describan cualitativamente el consumo de oxígeno en función de la temperatura.
- Primeros ajustes asistidos: Subrutina `fminsearch` de MATLAB®, para encontrar valores optimizados de ajuste.
- Segundos ajustes asistidos: Subrutina `fminsearchbnd` de D'Errico (2021), para encontrar valores optimizados de ajuste usando rangos de variación de parámetros.

Tabla 12. Comportamiento del R<sup>2</sup> durante el ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire.

No.	Etapa	R <sup>2</sup> final del consumo de oxígeno de cada				R <sup>2</sup> final de la temperatura interna de			
		tasa de calentamiento				cada tasa de calentamiento			
		2	3	5	Promedio	2	3	5	Promedio
-	Caso base	0.0175	0.0202	0.0094	0.0157	0.9989	0.9984	0.9953	0.9975
1	Primer ajuste asistido de $U_a$	0.0155	0.0182	0.0089	0.0142	0.9983	0.9988	0.9978	0.9983
2	Primer ajuste manual de factores de frecuencia	0.4185	0.4240	0.3966	0.4130	0.9984	0.9988	0.9973	0.9982
3	Primer ajuste asistido de factores de frecuencia	0.7886	0.8769	0.8869	0.8508	0.9986	0.9989	0.9974	0.9983
4	Segundo ajuste manual de factores de frecuencia	0.7498	0.7415	0.6678	0.7197	0.9986	0.9989	0.9975	0.9983
5	Segundo ajuste asistido de factores de frecuencia	0.7842	0.7831	0.7194	0.7622	0.9986	0.9989	0.9975	0.9983
6	Segundo ajuste asistido de $U_a$	0.7854	0.7911	0.7325	0.7697	0.9985	0.9989	0.9979	0.9984

Tabla 13. Comportamiento del Error Cuadrático Medio (RMSE) durante el ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire.

No.	Etapa	RMSE final del consumo de oxígeno de cada tasa de calentamiento				RMSE final de la temperatura interna de cada tasa de calentamiento			
		2	3	5	Promedio	2	3	5	Promedio
-	Caso base	0.4462	0.4463	0.8953	0.5959	9.4952	14.8348	27.3986	17.2429
1	Primer ajuste asistido de $U_a$	0.4463	0.4465	0.8958	0.5962	16.6001	17.7345	18.6951	17.6766
2	Primer ajuste manual de factores de frecuencia	0.3740	0.4173	0.7906	0.5273	16.0010	17.7848	19.7081	17.8313
3	Primer ajuste asistido de factores de frecuencia	0.3095	0.3001	0.5104	0.3733	15.5966	17.5365	19.3193	17.4841
4	Segundo ajuste manual de factores de frecuencia	0.2544	0.2872	0.5814	0.3743	15.7474	17.5742	19.1672	17.4962
5	Segundo ajuste asistido de factores de frecuencia	0.2526	0.2831	0.5664	0.3674	15.7444	17.5876	19.2368	17.5229
6	Segundo ajuste asistido de $U_a$	0.2520	0.2794	0.5560	0.3625	17.1492	18.5316	18.3933	18.0247

Se decidió finalizar el ajuste de resultados tras la sexta etapa ya que se logró optimizar el RMSE del consumo de oxígeno en aproximadamente 40% y logrando una representación adecuada del comportamiento oxidativo del crudo, manteniendo un buen ajuste de la tendencia del perfil de la temperatura interna de las pruebas. Los parámetros ajustados finales son presentados en la Tabla 14 y los resultados de perfiles de consumo de oxígeno y temperatura de las 3 tasas de calentamiento estudiadas se presentan en las Figura 24, Figura 25 y Figura 26.

Tabla 14. *Parámetros de entrada finales obtenidos para representar el comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido de crudo pesado en la simulación de inyección de aire.*

Parámetro	Unidad	Valor inicial	Valor final
Factor de frecuencia de la Adición de Oxígeno	[1/min]	2.42E+13	1.24E+6
Factor de frecuencia de la Combustión LTO	[1/min]	8.64E+01	3.53E+6
Factor de frecuencia de la Reacción IT	[1/min]	1.83E+02	1.47E+4
Factor de frecuencia de la Combustión HTO	[1/min]	4.05E+03	5.79E+6
Coeficiente global de transferencia de calor	[J/(m <sup>3</sup> *min*K)]	9.00E+5	3.32E+5

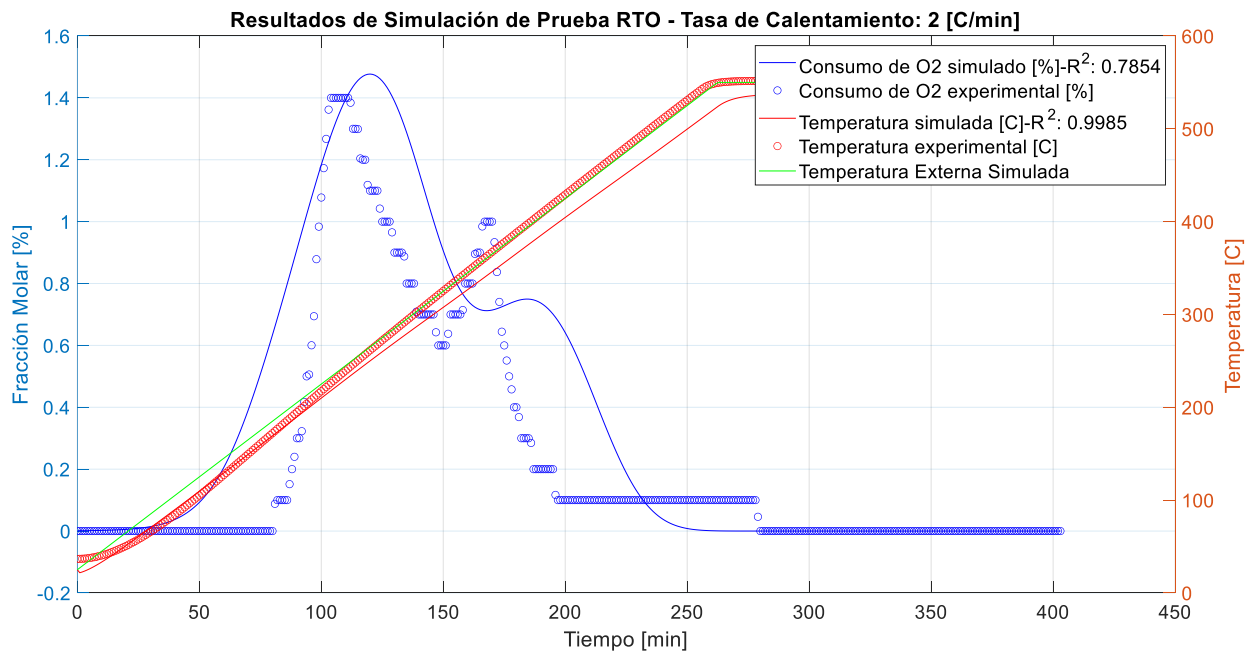


Figura 24. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

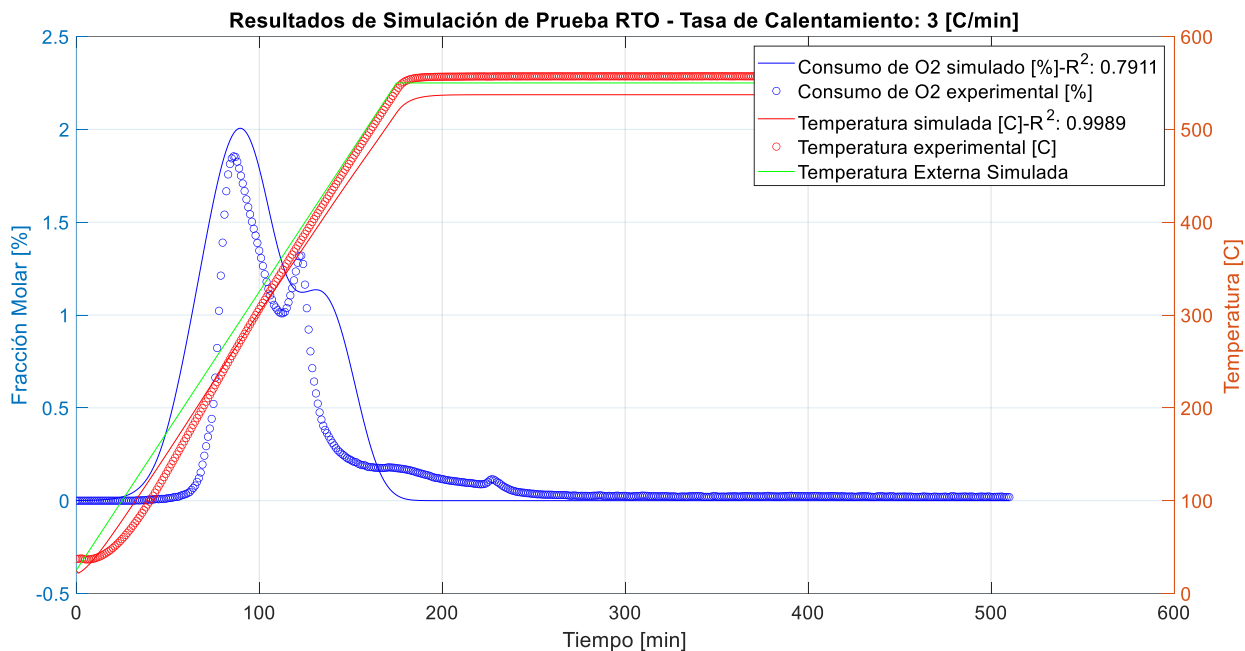


Figura 25. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

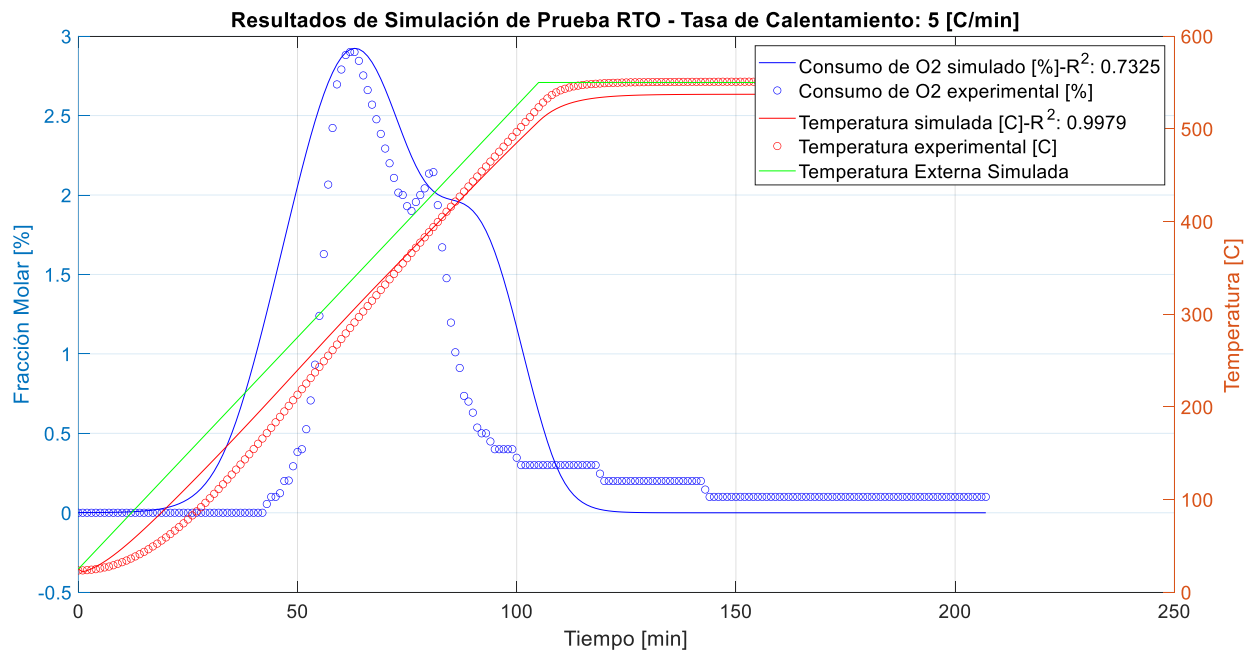


Figura 26. Resultado de la simulación tras el ajuste de los factores sensibilizados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

#### 4.5 Solución del modelado numérico para inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para el modelado de la inyección de solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es necesario incluir información adicional a la usada en inyección de aire, tal como las propiedades del compuesto en mención (presentadas previamente en la Tabla 1), la cinética de su reacción de descomposición, y la tasa de inyección.

Para este trabajo, la cinética de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue tomada a partir de los resultados reportados por Hiroki & LaVerne (2005), quienes realizaron un trabajo experimental extenso para estudiar esta reacción al interactuar el fluido en análisis con distintos compuestos que actúan como catalizadores. En la Tabla 15 se exponen los resultados obtenidos por estos autores; y, para el modelado en esta investigación, se tomaron los parámetros cinéticos en presencia de dióxido de silicio para considerar valores que podrían ser similares a los presentados al interactuar con la roca.

Tabla 15. *Cinética de la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tomado de: Hiroki & LaVerne (2005).*

Óxido presente en la solución acuosa (0.5 g)	E <sub>a</sub> [J/mol]	A [1/min]	n []
Ninguno	4.10E+4	4.14E+2	1
Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> )	4.80E+4	3.72E+4	1
Óxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.80E+4	1.38E+4	1
Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )	3.60E+4	4.80E+4	1
Dióxido de Cerio (CeO <sub>2</sub> )	4.00E+4	3.90E+5	1
Dióxido de Zirconio (ZrO <sub>2</sub> )	4.20E+4	1.80E+6	1

Por su parte, para definir la tasa de inyección de solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% p/p, siendo ésta una concentración usada comúnmente (Solvay Chemicals, 2015), fue necesario asegurar que la tasa de inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suministre la misma cantidad de moles de O<sub>2</sub> que aquellas obtenidas mediante la inyección de aire. Para tal fin, inicialmente y a partir de la relación observada por Moss Jr. & Moss (1994) y expuesta en la Figura 7 (~800 SCF de O<sub>2</sub> por barril de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), se estimó que un valor de 0.01885 L/h de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lograría aportar una cantidad de O<sub>2</sub> similar a la

suministrada por los 12.83 L(S)/h usados por Pabón Acevedo (2018) al ejecutar sus pruebas RTO de inyección de aire.

Para validar que el suministro de O<sub>2</sub> sea similar en ambos casos, se modeló en MATLAB® la cantidad de oxígeno obtenida a partir de dichas fuentes, usando las tasas de calentamiento de 2, 3 y 5 [°C/min], suponiendo que el agua adicional que entra al sistema de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con respecto a la inyección de aire no se acumula (inyectada como parte de la solución acuosa y la liberada al descomponerse el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Para lo último, se consideró el estado en que el agua se encontraría:

- Se estimó una temperatura de vaporización del agua de 284.7523 °C a una presión de 1,000 psi, a partir de las tablas termodinámicas presentadas por Çengel et al. (2019).
- Si el agua se encontrase en estado líquido, su capacidad calorífica [J/(mol\*K)] sería descrita por la Ecuación 40 (Reklaitis, 1983):

$$C_p = 18.2964 + 4.72118 * 10^{-1} * T - 1.33878 * 10^{-3} * T^2 + 1.31424 * 10^{-6} * T^3 \dots(40)$$

- Si el agua se encontrase en estado gaseoso, su capacidad calorífica [J/(mol\*K)] sería descrita por la Ecuación 41 (Çengel et al., 2019):

$$C_p = 32.24 + 0.1923 * 10^{-2} * T + 1.055 * 10^{-5} * T^2 - 3.595 * 10^{-9} * T^3 \dots\dots\dots(41)$$

Los resultados obtenidos son expuestos en las Figura 27, Figura 28 y Figura 29, donde se observa una subestimación de aproximadamente un 9% de la cantidad de oxígeno que se estaría liberando durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo que se hace necesario ajustar la tasa de inyección. Para tal fin, se realizó un ajuste manual de ésta, y se determinó que una tasa de inyección de solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.02058 L/h (~733 SCF de O<sub>2</sub> por barril de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permite obtener la misma cantidad de moles de O<sub>2</sub> que aquella observada en inyección de aire, tal como se presenta en las Figura 30, Figura 31 Figura 32.

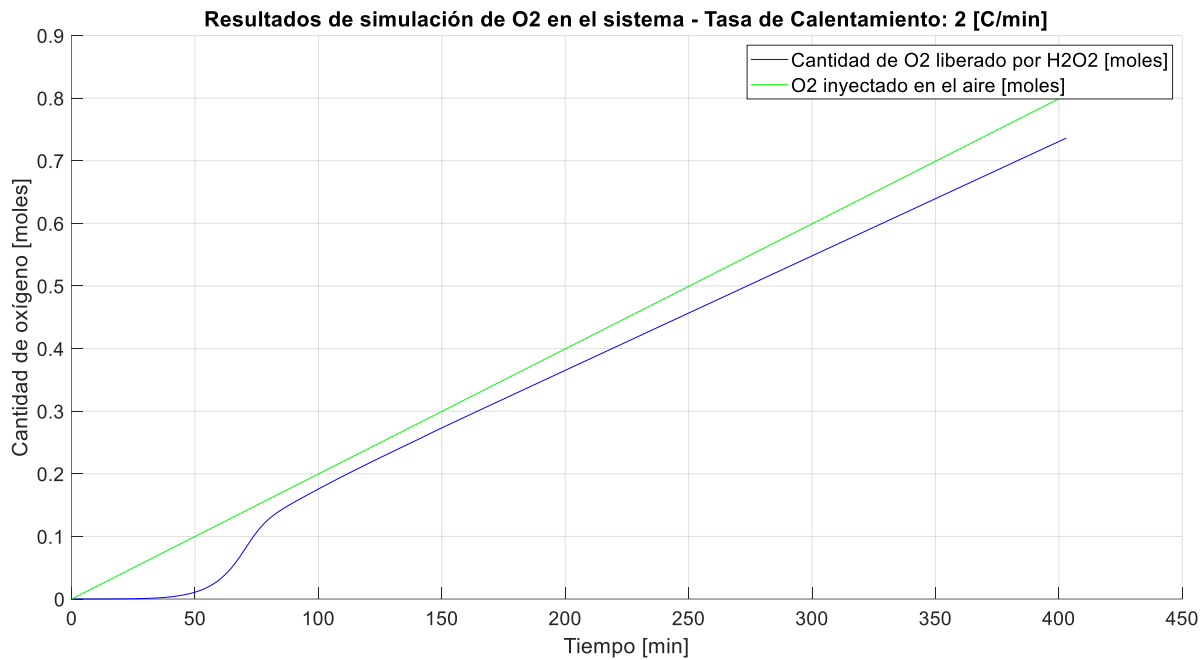


Figura 27. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 2 [°C/min].

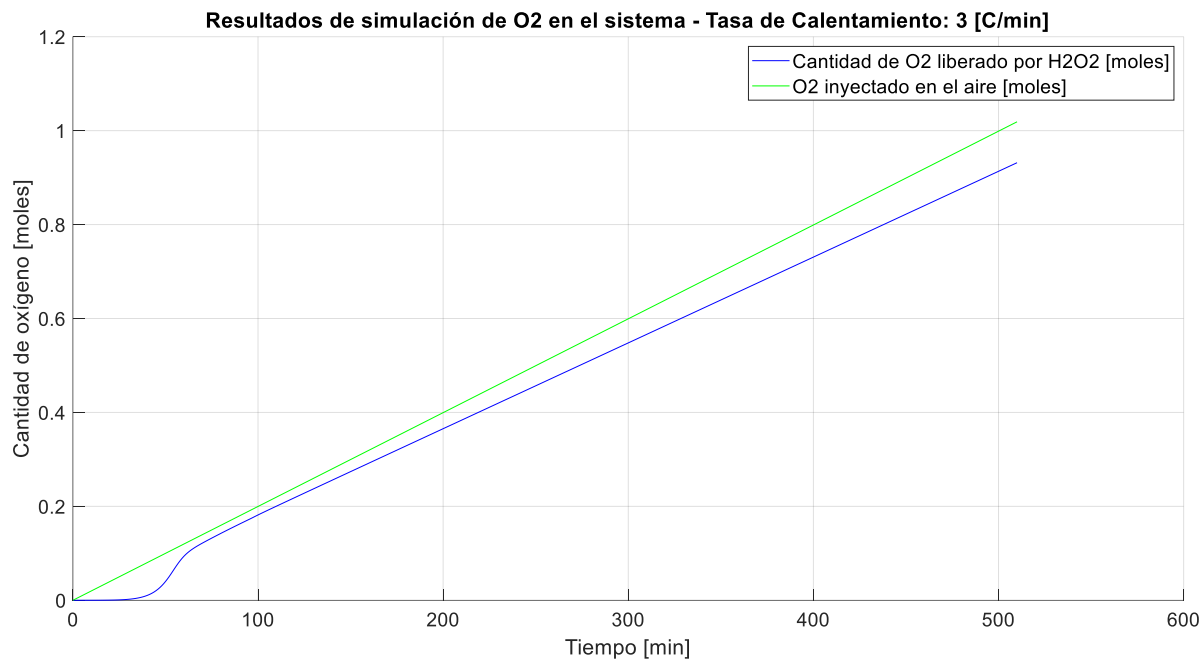


Figura 28. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 3 [°C/min].

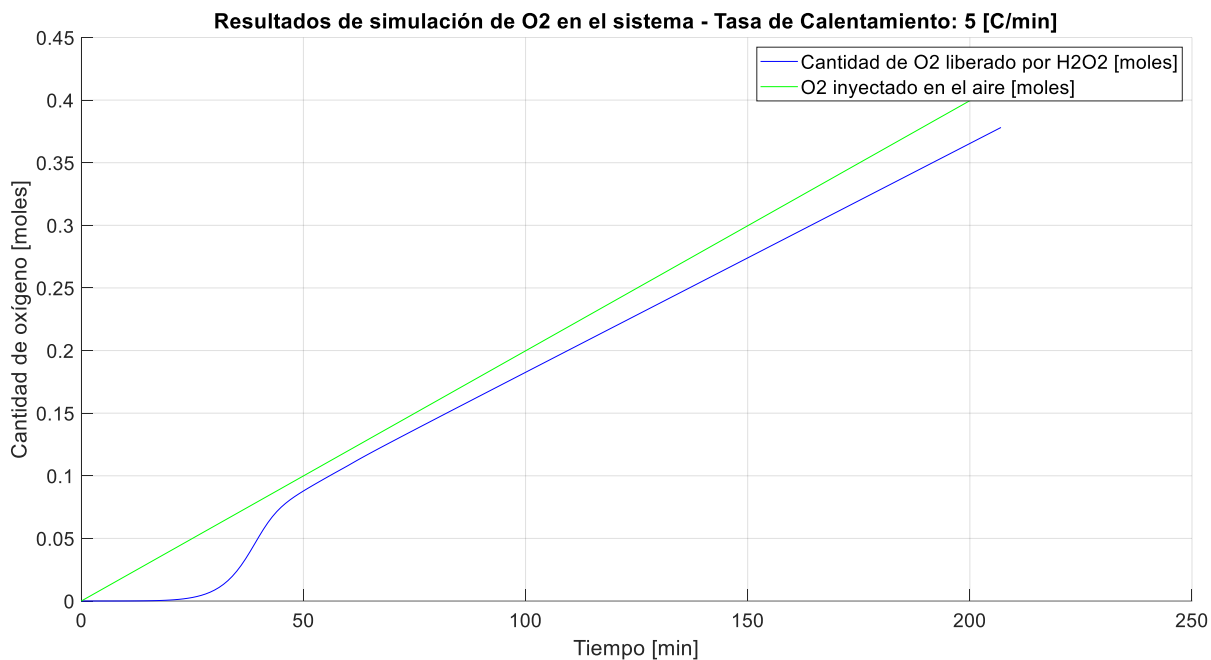


Figura 29. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección inicial bajo un calentamiento de 5 [°C/min].

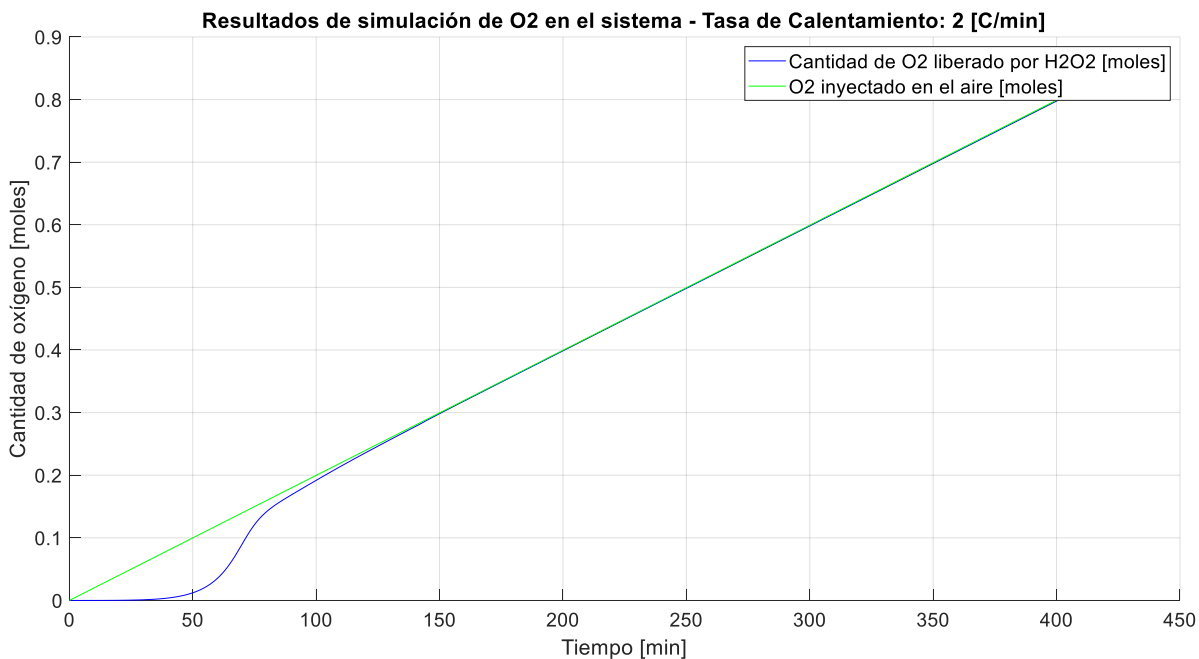


Figura 30. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 2 [°C/min].

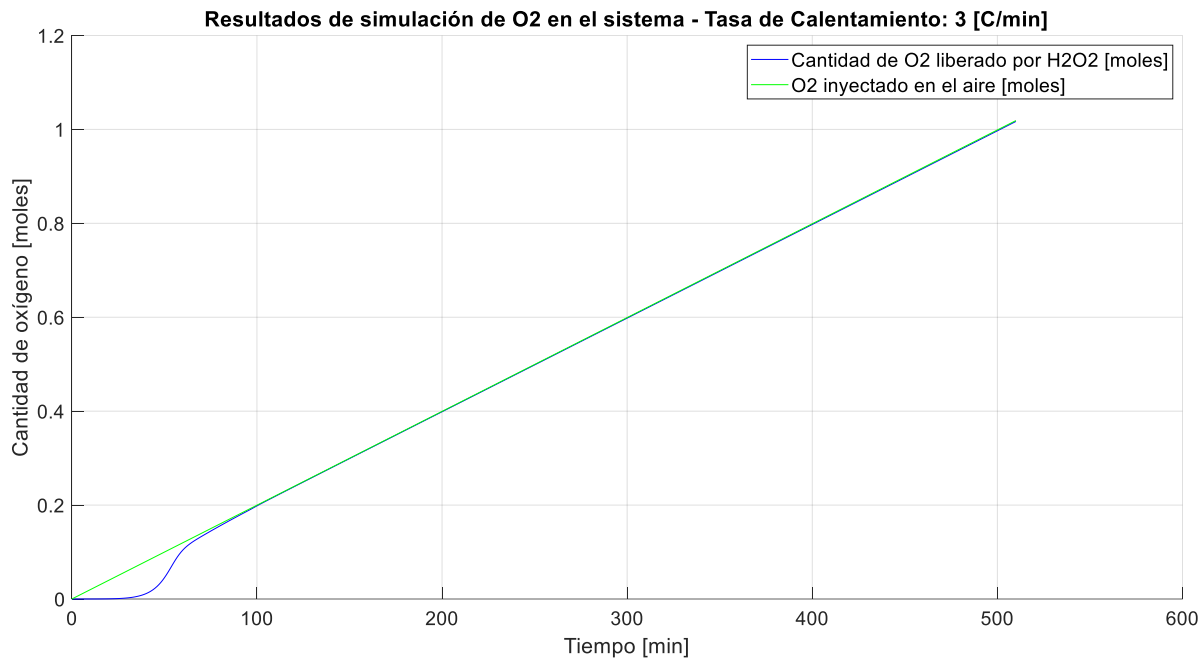


Figura 31. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 3 [°C/min].

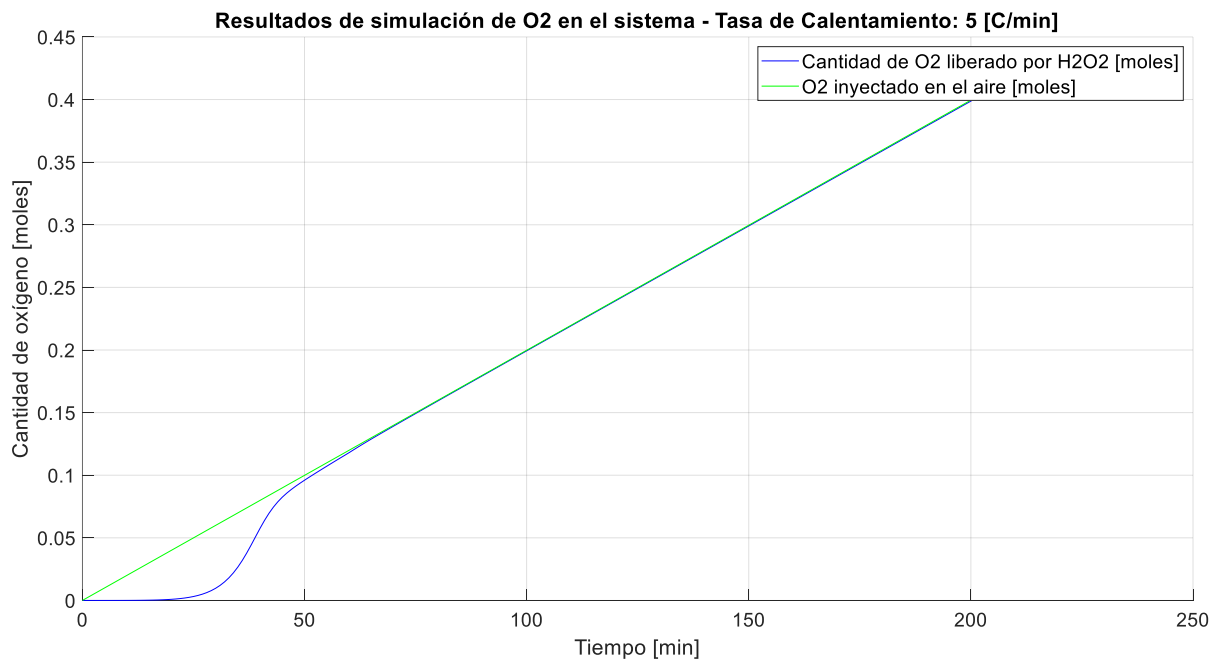


Figura 32. Comparación de oxígeno suministrado al sistema con la tasa de inyección ajustada bajo un calentamiento de 5 [°C/min].

Se observa que al inicio de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la velocidad de reacción es baja y no logra alcanzar la liberación de O<sub>2</sub> que proveería la inyección de aire; no obstante, a al aumentar la temperatura, ésta acelera a tal punto que el suministro de oxígeno se vuelve constante, lo que indicaría que a medida que se inyecta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se descompone instantáneamente liberando oxígeno.

#### **4.6. Comparación de resultados de simulación de pruebas RTO mediante inyección de aire y peróxido de hidrógeno**

Finalmente, se procedió a modelar una prueba RTO mediante inyección de la solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, examinando sus resultados de energía liberada por las reacciones, presión parcial del oxígeno, y presencia de óxidos de carbono y combustible en el sistema, relacionados a la energía del sistema y a la concentración de los componentes que contiene.

##### ***4.6.1. Temperatura interna y energía liberada***

A partir de los resultados presentados las Figura 33, Figura 34 y Figura 35 se determina que durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se libera energía mayor cantidad de energía que la observada durante la inyección de aire, a causa de la descomposición dicho compuesto, incluso ocasionando que la temperatura interna del sistema supere la externa; igualmente, se resalta un pico de liberación de energía que se presenta cuando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se descompone en el momento en que entra al sistema. Asimismo, se presenta un segundo incremento en la temperatura del sistema, atribuido al incremento en la capacidad calorífica del sistema tras el cambio de fase del agua de líquido a vapor. De este modo, se puede inferir que la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentaría una eficiencia térmica superior a la de inyección de aire.

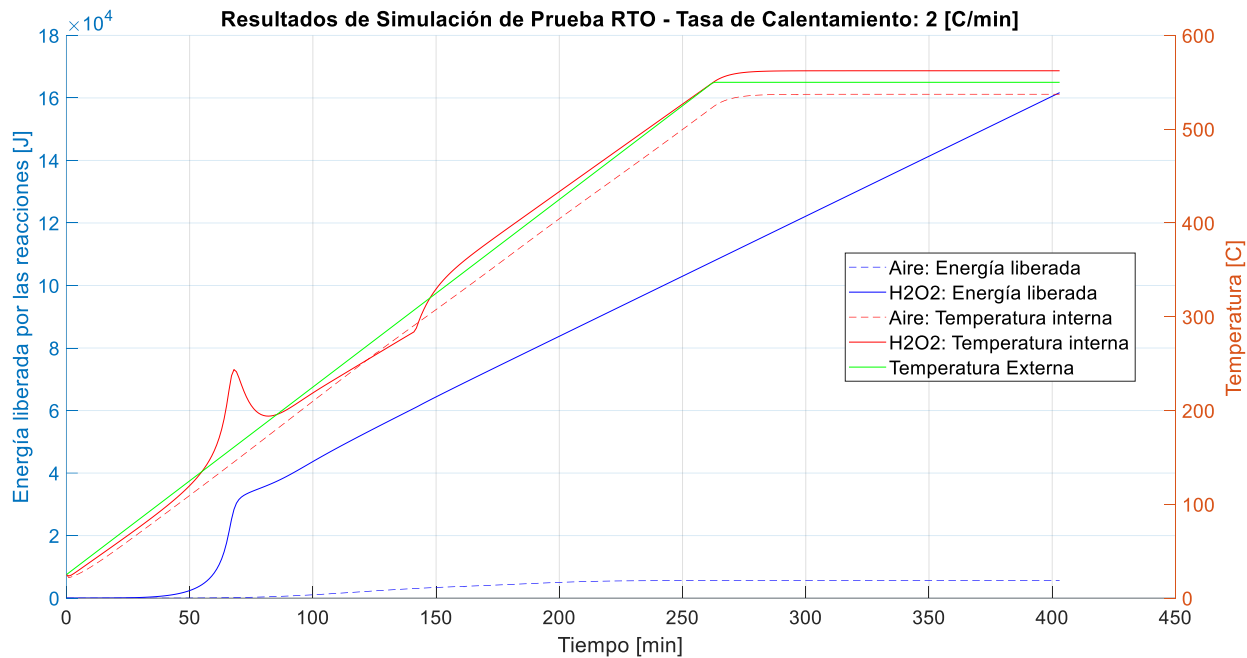


Figura 33. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

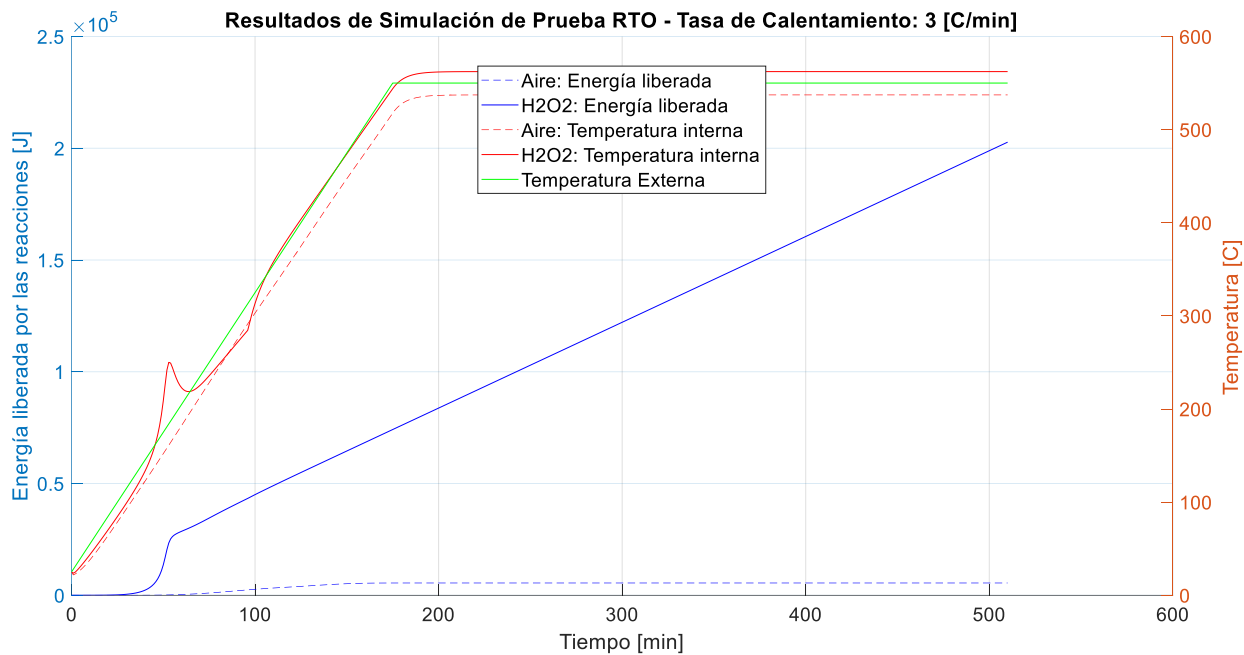


Figura 34. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

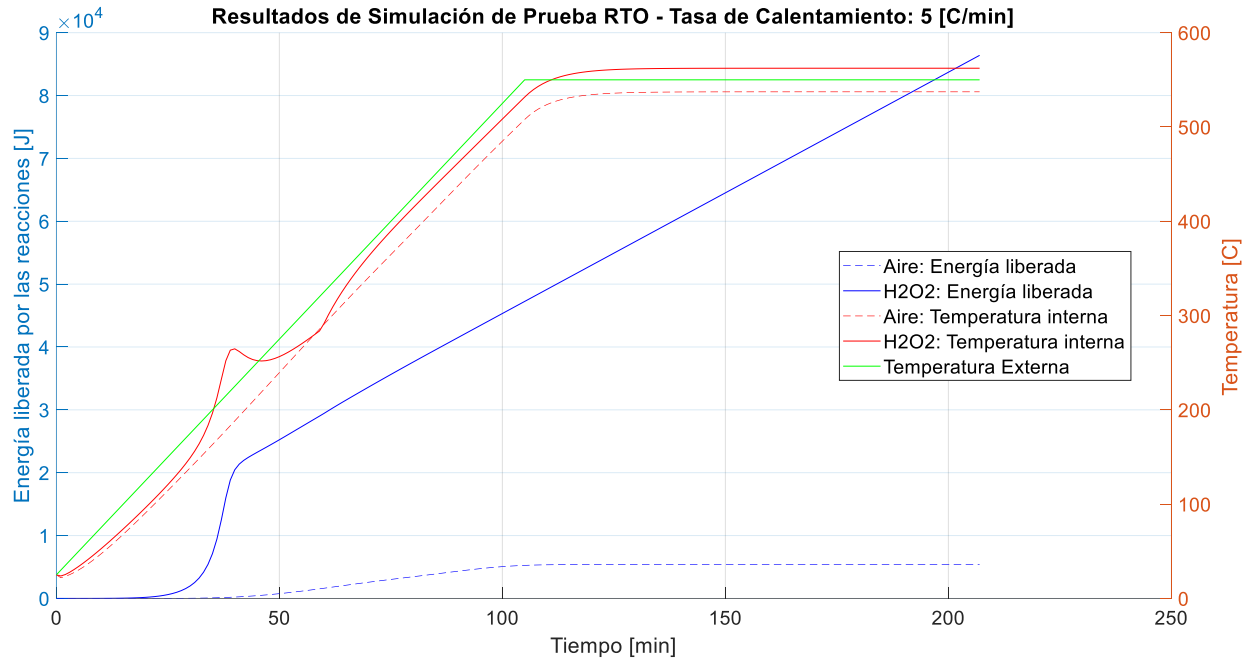


Figura 35. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

#### 4.6.2. Presión parcial del oxígeno

Las Figura 36, Figura 37 y Figura 38 exhiben que la presión parcial del oxígeno en el sistema en que se inyecta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es aproximadamente 5 veces superior a la observada en la inyección de aire, debido a que no hay presencia de nitrógeno, lo cual permite deducir que se favorece la ocurrencia de reacciones de oxidación por una mayor concentración de este reactivo que, a nivel de yacimiento, es el reactivo limitante. Del mismo modo, se observa un alto consumo de oxígeno durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando se presenta el primer pico de liberación de energía, lo cual soporta la observación del incremento de temperatura en la Sección 4.6.1. Temperatura interna y energía liberada: Al liberarse oxígeno por la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado en el sistema, se libera una gran cantidad de energía y éste se consume en reacciones exotérmicas que también contribuyen al calentamiento interno de la celda.

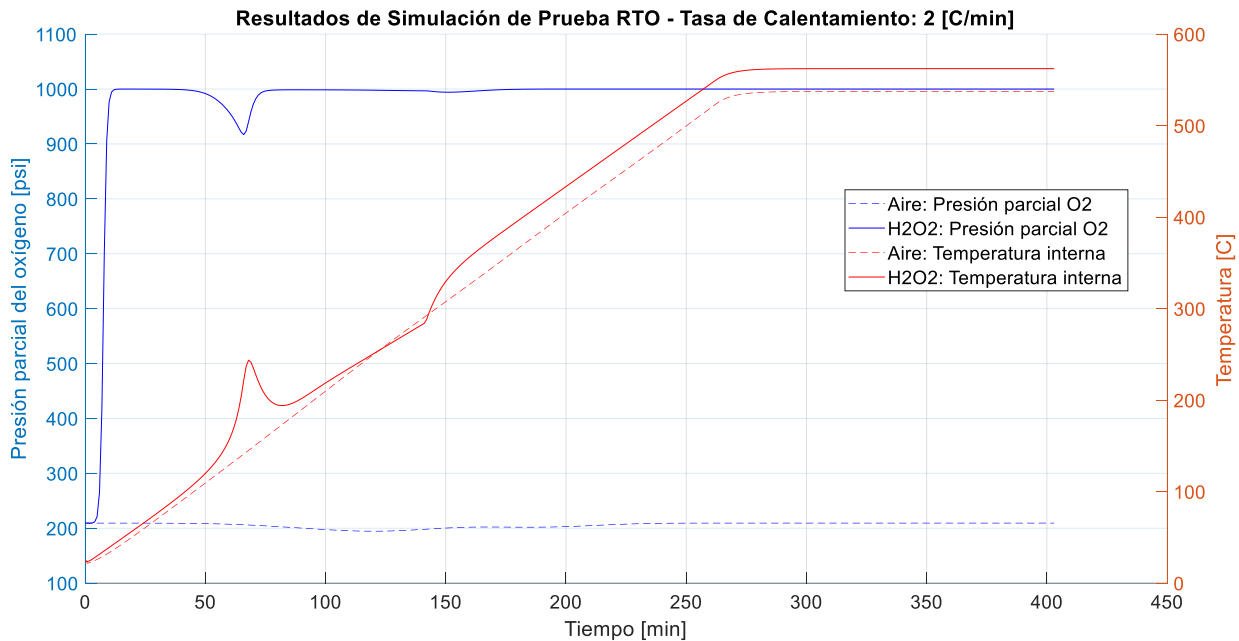


Figura 36. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

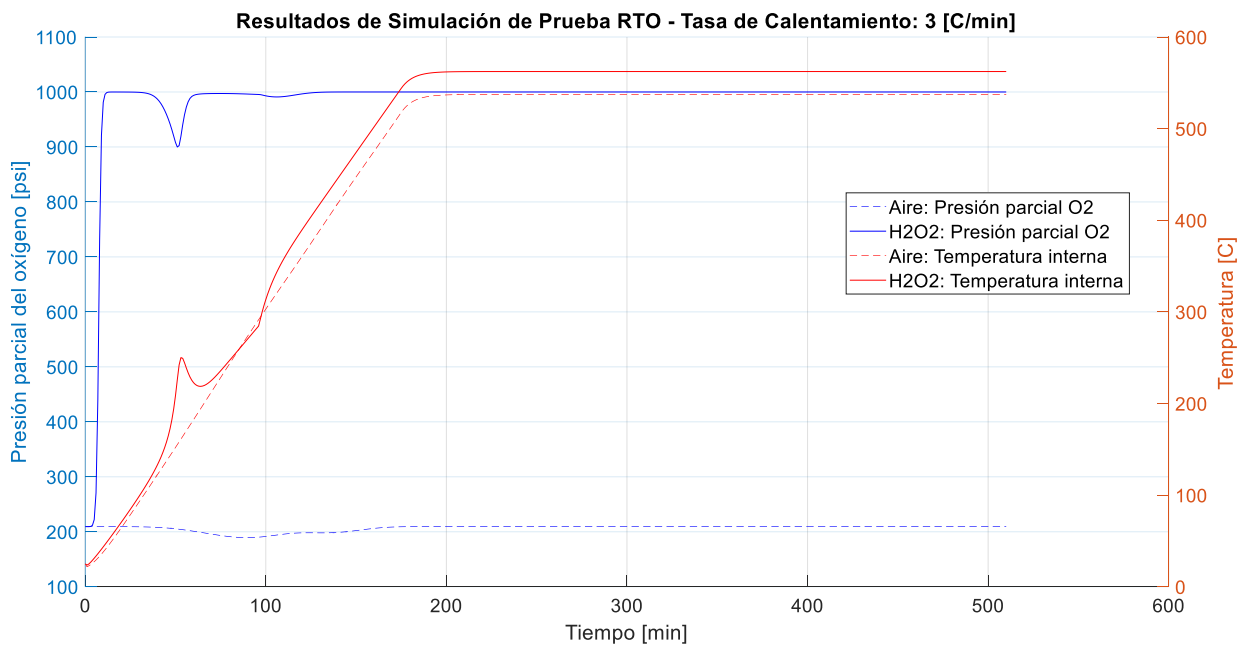


Figura 37. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

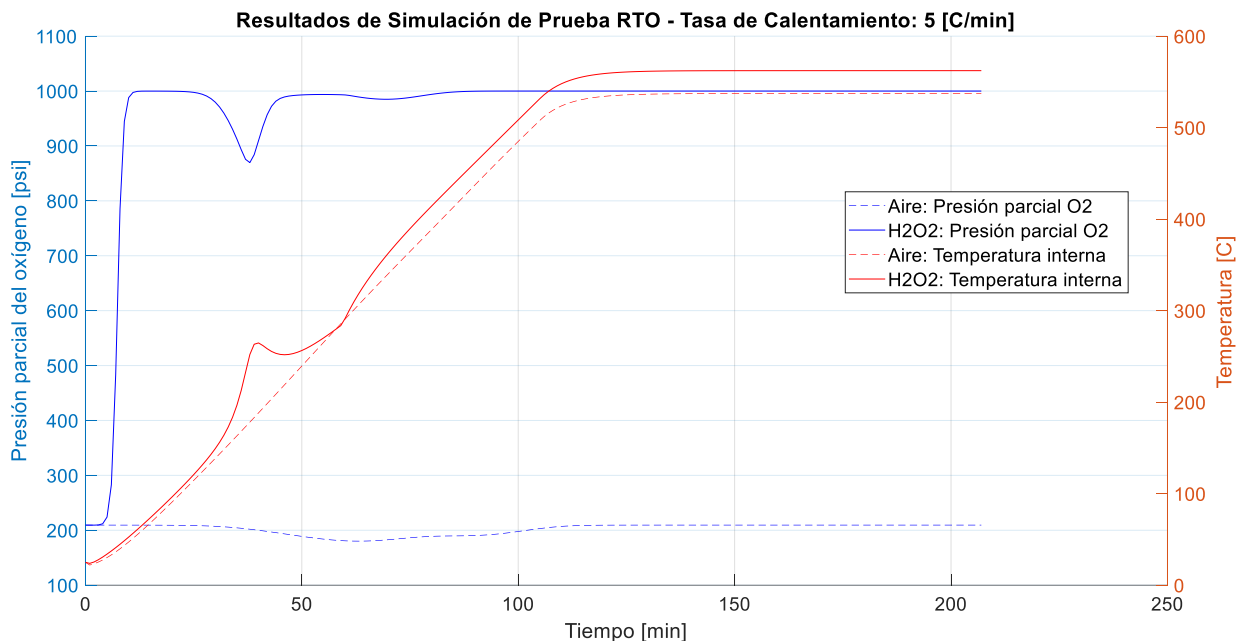


Figura 38. Comparación de la presión parcial del oxígeno durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

#### 4.6.3. Combustible y óxidos de carbono en el sistema

En las Figura 39, Figura 40 y Figura 41 y en las Figura 42, Figura 43 y Figura 44 se muestran los perfiles de número de moles en el sistema de combustibles (aceite, Coque 1 y Coque 2) y óxidos de carbono, respectivamente. Se identifica que los picos de consumo de combustible se presentan junto a los picos de producción de CO<sub>2</sub>, permitiendo deducir que la ocurrencia de las reacciones de oxidación se ve favorecida durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya que se advierte un consumo total del aceite en aproximadamente 40% del tiempo que en inyección de aire y, además, un consumo rápido y casi simultáneo del Coque 1 y Coque 2, siendo ésta la causa de observar un único gran pico de consumo de oxígeno y de incremento de temperatura; por su parte, durante la inyección de aire se observa una acumulación considerable de Coque 2, que posteriormente es consumido.

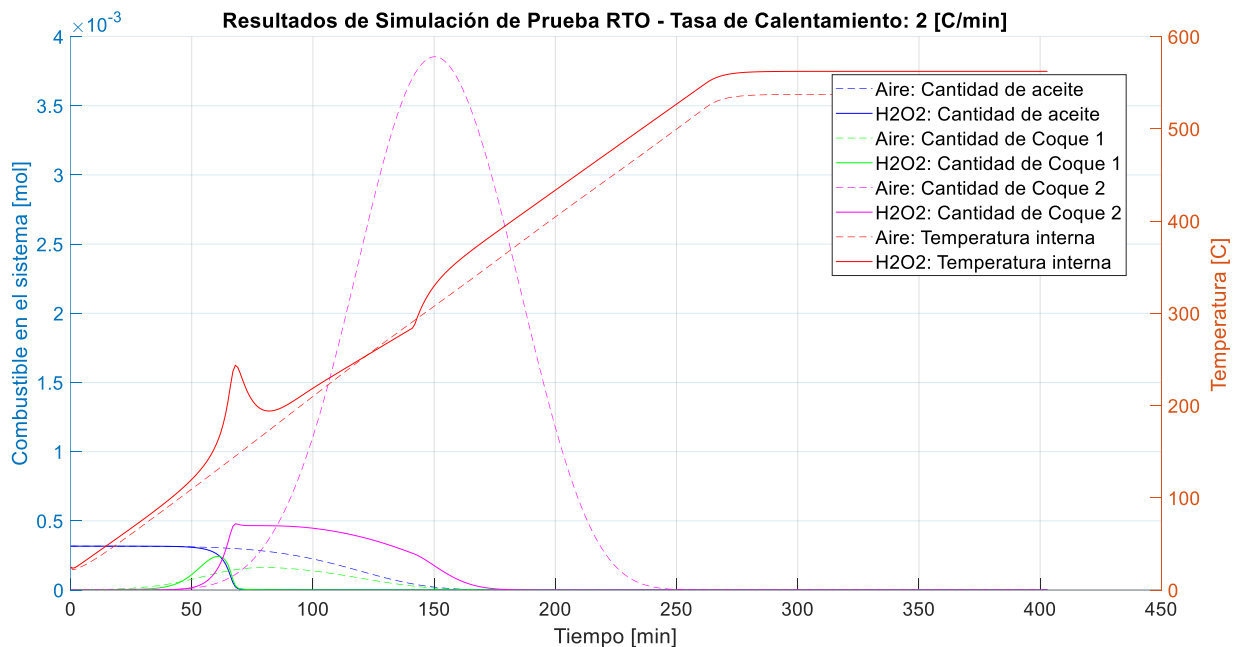


Figura 39. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

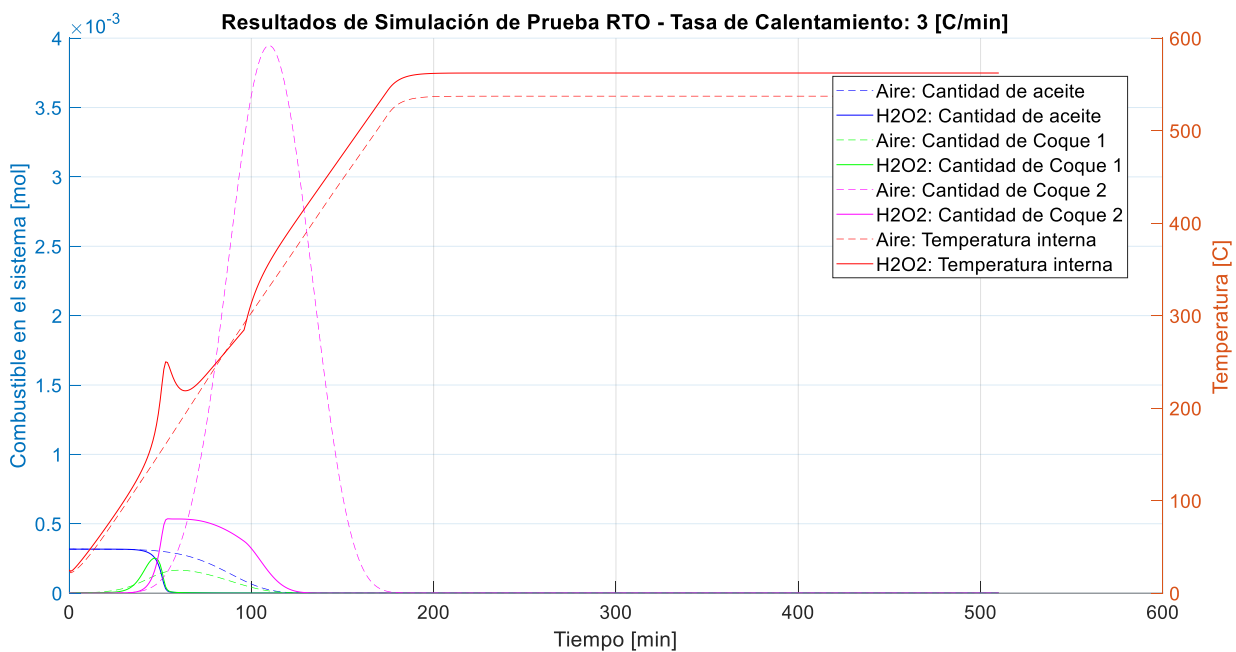


Figura 40. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

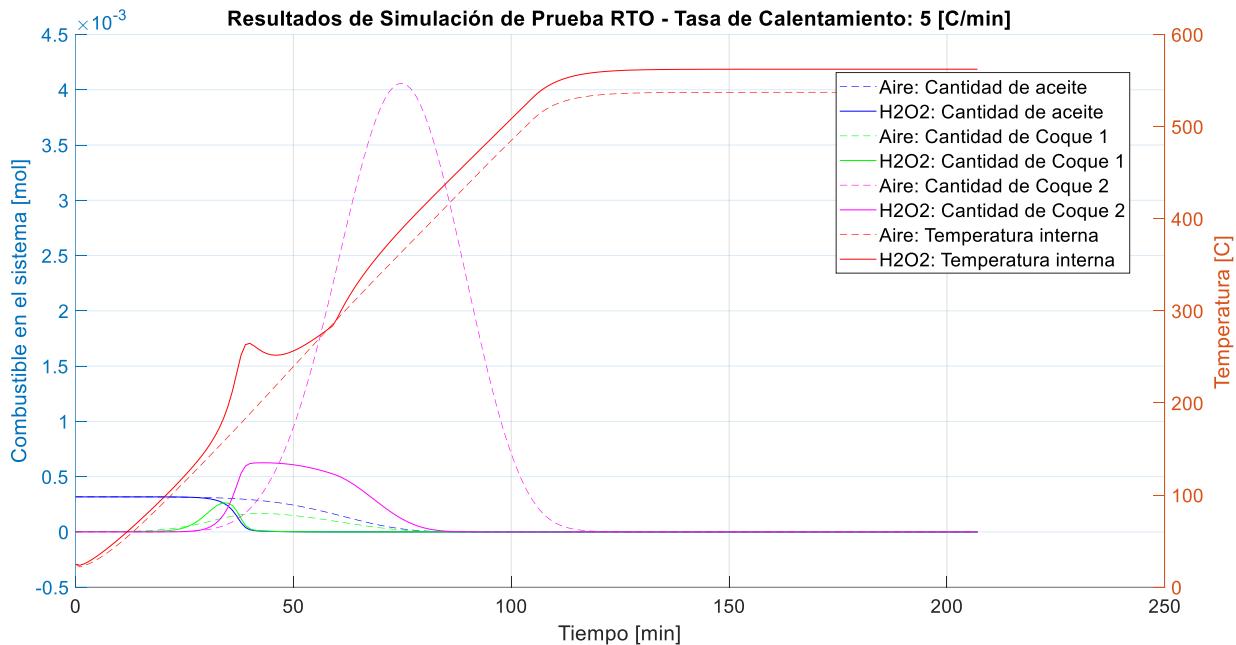


Figura 41. Comparación de la cantidad de combustible en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

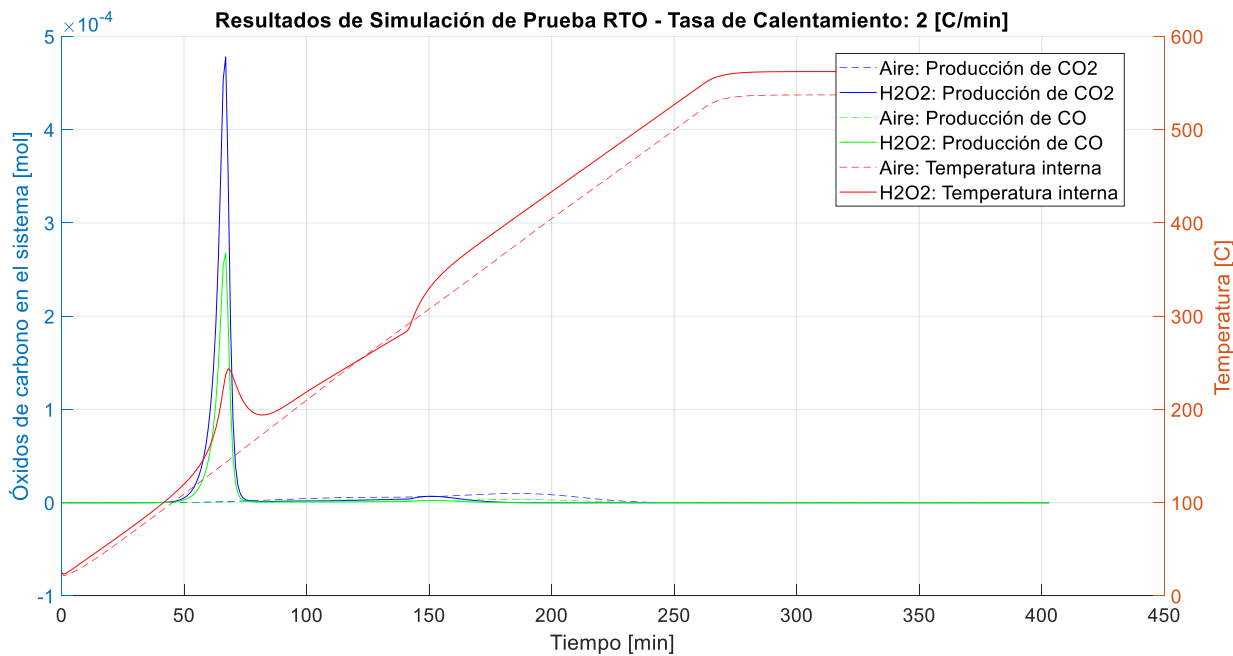


Figura 42. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de bajo una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

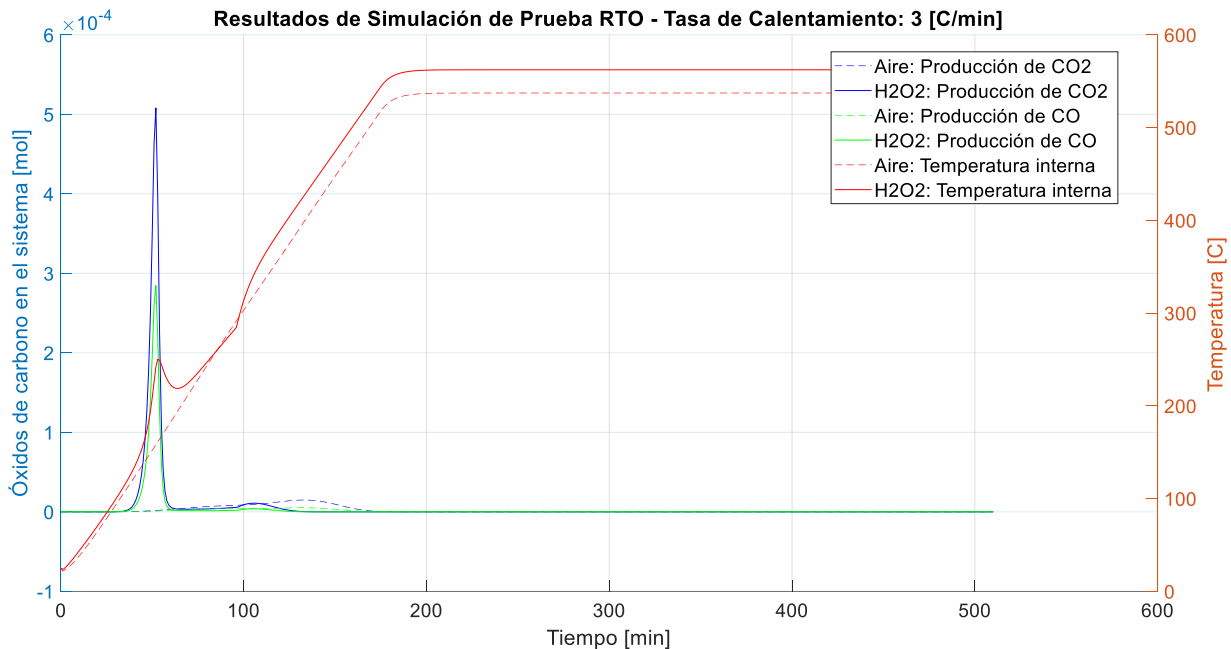


Figura 43. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

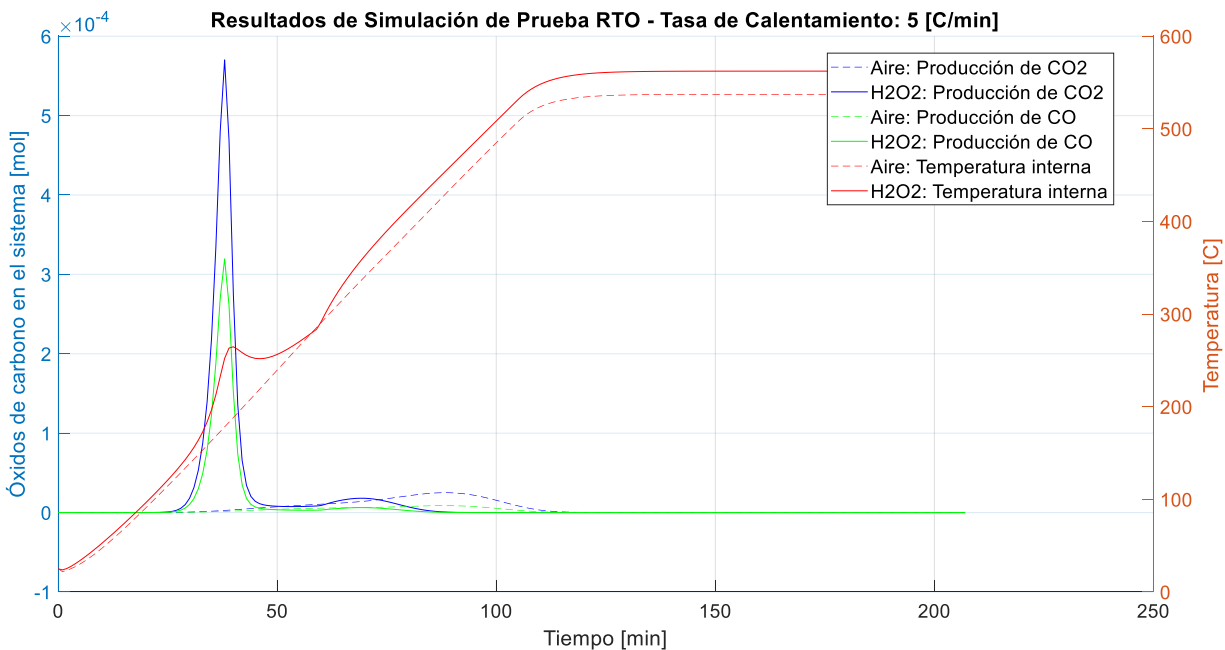


Figura 44. Comparación de la cantidad de óxidos de carbono en el sistema durante inyección de aire e inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

## 5. Etapa de ignición de un proceso de Combustión *In-Situ* mediante inyección de aire y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La ignición es la etapa inicial de un proceso de Combustión *In-Situ* e indicador del éxito que tendrá el proceso (Gadelle, 2017). Ésta involucra los fenómenos fisicoquímicos y reacciones químicas que permiten la formación del frente de combustión, y que el momento en que ocurre puede ser identificado a partir de resultados de pruebas RTO cuando se observa el inicio en el incremento del consumo de oxígeno para la ocurrencia de las reacciones HTO (Burger & Sahuquet, 1972; Castro Parra & Hernández Cote, 2019).

En este capítulo, y dando continuidad al esfuerzo para comprender la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se realiza una simulación conceptual en el simulador CMG-STARs® de la etapa de ignición de un proceso de Combustión *In-Situ* mediante la inyección del fluido mencionado, y se compara con resultados de inyección de aire para comprender sus principales diferencias.

### 5.1. Descripción del sistema modelado

El modelo base de simulación fue tomado del trabajo realizado por Castro Parra & Hernández Cote (2019) enfocado en estudiar la ignición espontánea. Para tal fin, desarrollaron un modelo de simulación cilíndrico (100 ft de radio y 40 ft de espesor) con flujo en 3 dimensiones para representar los alrededores de un pozo inyector ubicado en un yacimiento heterogéneo mojado por agua que contiene un crudo pesado cuya cinética para caracterizar la oxidación a baja temperatura y reacciones IT fue tomada del trabajo de Trujillo et al. (2018). En la Figura 45 se ilustra el modelo de simulación, y las principales propiedades del yacimiento modelado son expuestas en la Tabla 16.

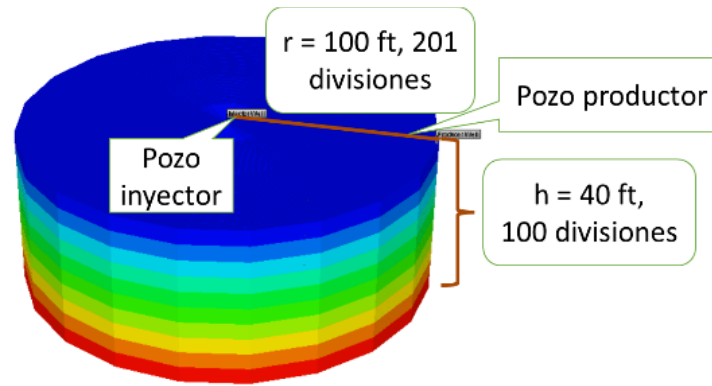
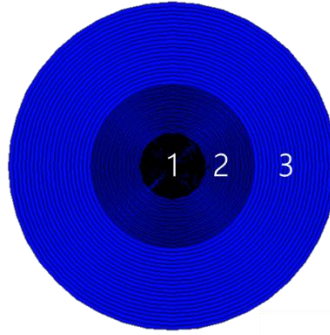


Figura 45. Ilustración del modelo de simulación desarrollado para estudiar la ignición. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019).

Tabla 16. Propiedades del yacimiento modelado para el estudio de la ignición. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019).

Parámetro	Unidad	Valor
Profundidad	[ft]	8,000
$k_h$	[mD]	4,104.39
$k_v/k_h$	[]	1
Porosidad	[]	0.1693
Temperatura inicial	[°F]	186.8
Presión inicial	[psi]	1,000
Mojabilidad	-	Agua
Gravedad API	[°]	8.3
Saturación de aceite	[]	0.6
Saturación de agua	[]	0.4
Temperatura de ignición del aceite	[°F]	625.21

Asimismo, se resalta que el modelo cuenta con una refinación especial en los alrededores del pozo inyector para detectar con alta precisión la distancia en donde ocurre la ignición, donde en el sector 1 (primeros 20 ft) el cambio de radio de la celda es de 0.14 ft, 0.75 ft en el sector 2 (20-50 ft) y 2.50 ft en el sector 3 (últimos 50 ft), tal como se ilustra en la Figura 46.



*Figura 46.* Refinamiento del tamaño de celda en los alrededores del pozo inyector. Tomado de: Castro Parra & Hernández Cote (2019).

Los autores incluyeron dos pozos: uno inyector en el centro del modelo que inyecta aire a una tasa de 600,000 ft<sup>3</sup>/D, y uno inyector ubicado en la última división del radio operando a una presión de fondo fluyente de 999 psi (para representar la infinidad del yacimiento).

El único cambio realizado a dicho modelo para el análisis realizado en esta investigación fue el fluido de inyección: se inyectó una solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una concentración de 35% p/p a una tasa de 171.9 Bbl/D (usando la relación encontrada previamente en la Sección 4.5 Solución del modelado numérico para inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## 5.2. Análisis de resultados

Los resultados del perfil de temperatura evaluado al tiempo y profundidad de ignición para los dos fluidos de inyección son presentados en la Figura 47, donde se observa que la ignición tarda un 77.6% menos en ocurrir durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y también se observa una reducción de un 20.1% en la distancia de ignición, de modo que la ignición se ve favorecida al inyectar el fluido en estudio, en comparación a lo que sucede durante la inyección de aire. La explicación de las causas de este comportamiento se expone en el análisis realizado en las secciones 5.2.1.

Distribución de temperatura evaluada en el tiempo de ignición, 5.2.2. Distribución de la presión parcial del oxígeno evaluada en el tiempo de ignición y 5.2.3. Energía liberada por las reacciones.

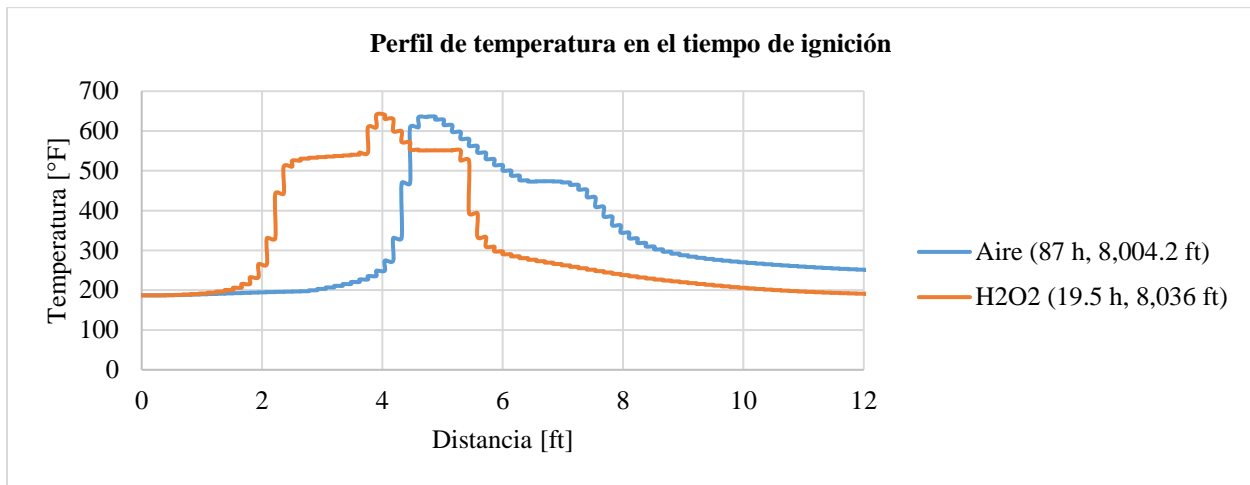


Figura 47. Comparación del tiempo y la distancia de ignición al inyectar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y aire.

**5.2.1. Distribución de temperatura evaluada en el tiempo de ignición**

En las Figura 48 y Figura 49 se comparan los perfiles de temperatura evaluados al tiempo de ignición durante la inyección de cada fluido en estudio. Se detecta que una mayor concentración del incremento de temperatura en los alrededores del pozo inyector la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en comparación a lo ocurrido durante la inyección de aire donde la temperatura se disipa a lo largo del radio del modelo. Igualmente, se observa que el calentamiento durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> logra contactar todo el espesor del yacimiento, fenómeno que no se observa durante la inyección de aire. Adicionalmente, se observa que la ignición de la inyección de aire ocurre cerca al tope de la formación, y cerca a la base durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo cual podría atribuirse a la densidad de cada fluido de inyección y su posterior segregación gravitacional por diferencia de densidades. De este modo, se deduce que la mejora en la eficiencia térmica del proceso observada a escala de

laboratorio en la Sección 4.6. Comparación de resultados de simulación de pruebas RTO mediante inyección de aire y peróxido de hidrógeno también lograría observarse a escala de yacimiento.

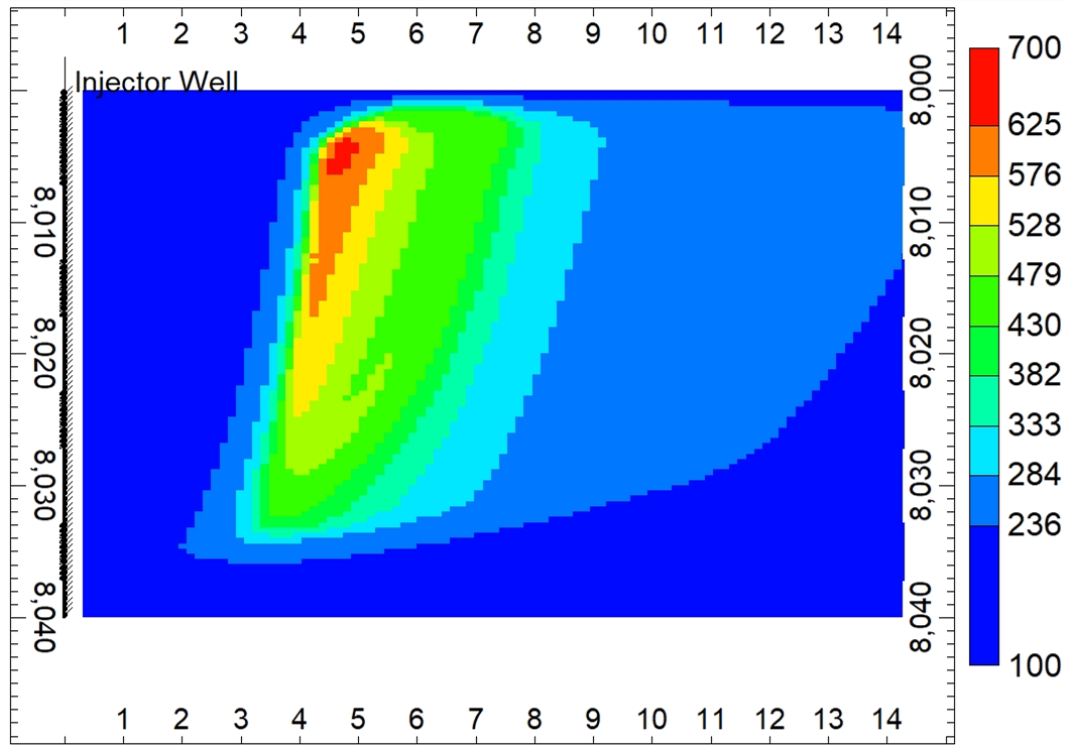


Figura 48. Distribución de temperatura [°F] de la inyección de aire evaluada en el tiempo de ignición (87 horas).

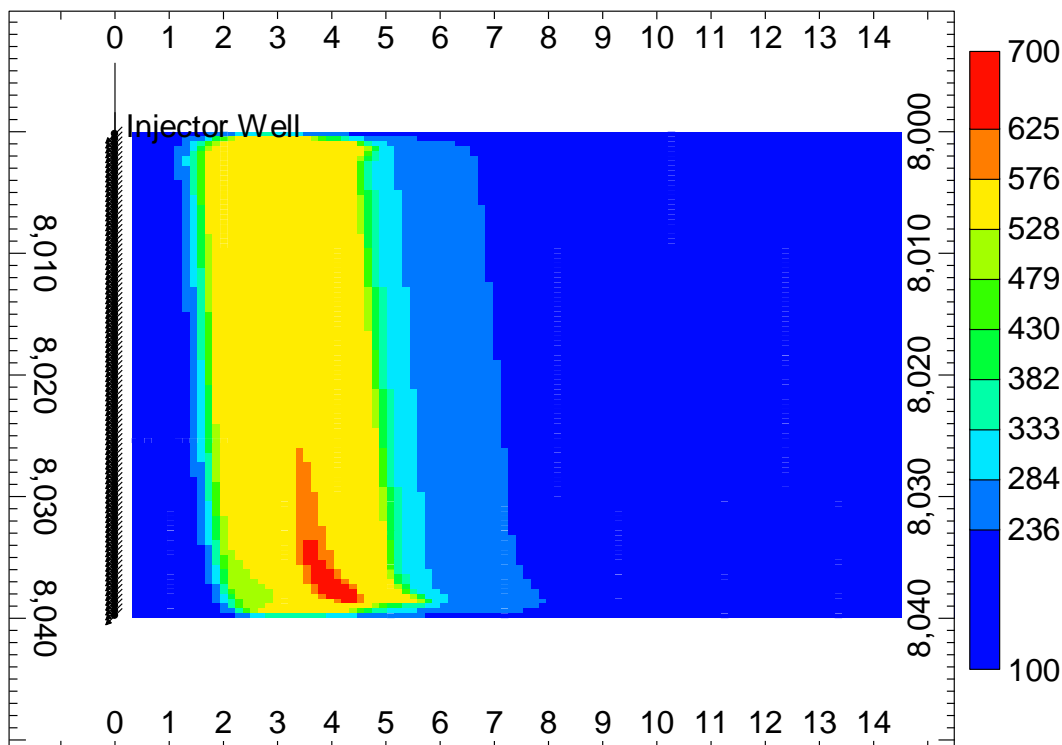


Figura 49. Distribución de temperatura [°F] de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> evaluada en el tiempo de ignición (19.5 horas).

**5.2.2. Distribución de la presión parcial del oxígeno evaluada en el tiempo de ignición**

La presión parcial del oxígeno en el sistema es usada como indicador de la concentración y distribución de oxígeno en el yacimiento: En la inyección de aire (Figura 50) no se contacta la base y se empieza a observar acumulación de este compuesto cerca al tope de yacimiento, a diferencia de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 51) donde se observa que el oxígeno logra contactar todo el espesor; esto es la causa del calentamiento observado en las distribuciones de temperatura.

Además, durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se observa que la presión parcial del oxígeno es aproximadamente 5 veces superior a la observada durante la inyección de aire (al igual que se observó al simular las pruebas RTO en la Sección 4.6.2. Presión parcial del oxígeno), lo cual favorece notablemente la velocidad a la que ocurren las reacciones de oxidación.

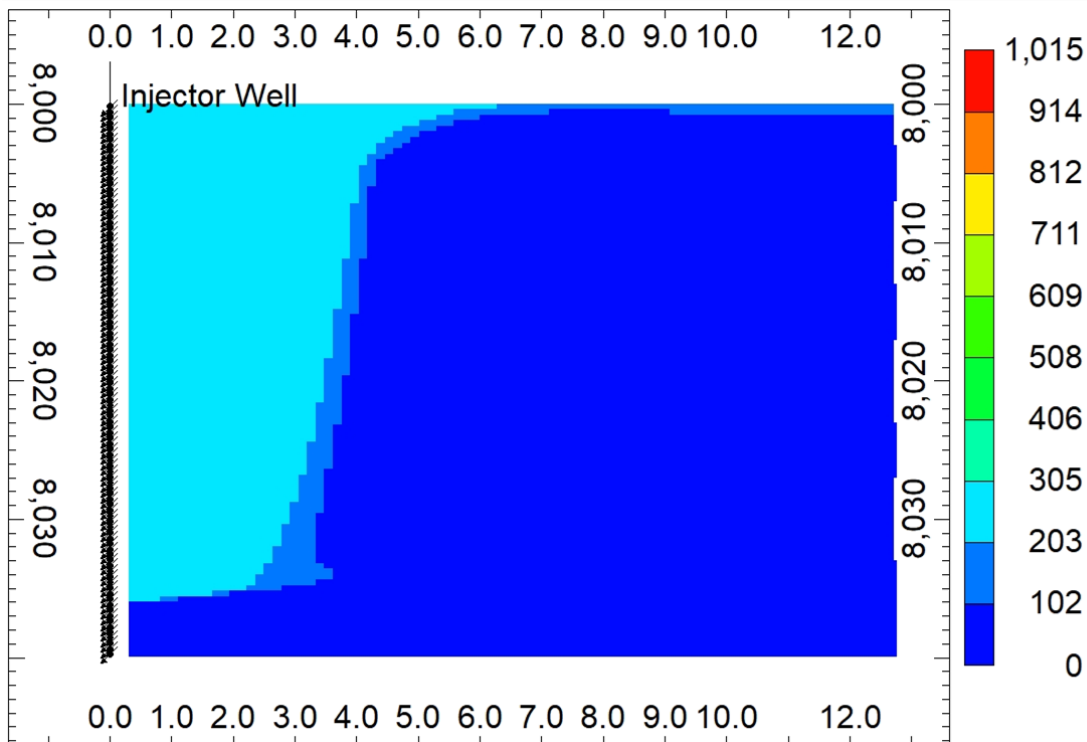


Figura 50. Distribución de P<sub>O2</sub> [psi] de la inyección de aire evaluada en el tiempo de ignición (87 horas).

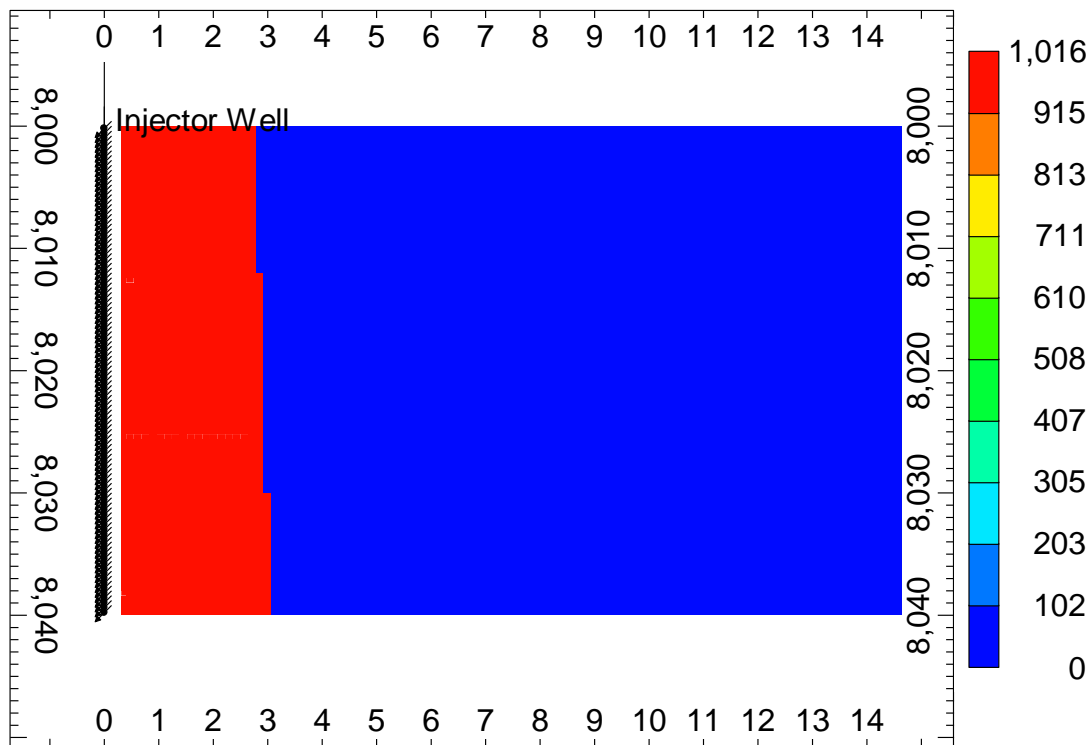


Figura 51. Distribución de P<sub>O2</sub> [psi] de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> evaluada en el tiempo de ignición (19.5 horas).

### 5.2.3. Energía liberada por las reacciones

En la Figura 52 se contrastan los resultados de energía liberada por las reacciones al inyectar cada fluido, evaluados hasta 19.5 horas de haber iniciado la inyección. En el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se libera un 108.75% más de energía debido que la descomposición de este compuesto libera energía adicional que no se obtendría durante la inyección de aire: esto, a su vez, incrementa la velocidad de las reacciones, ocasionando que tras aproximadamente 9 horas se presente un incremento exponencial de la energía liberada, superando en gran medida el aporte de la inyección de aire en este parámetro.

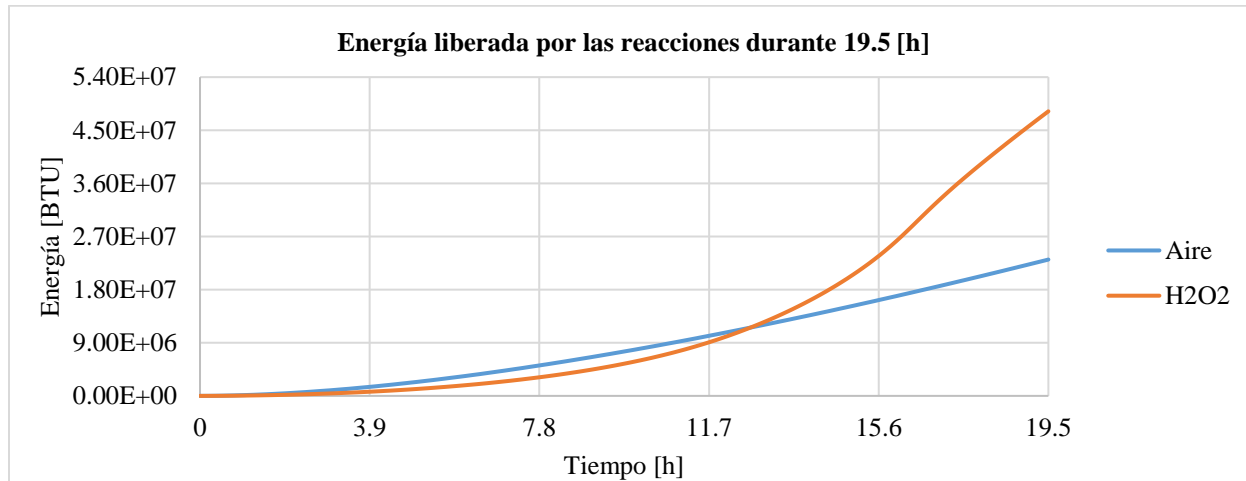


Figura 52. Comparación de la energía liberada por las reacciones durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la inyección de aire.

## 6. Conclusiones

A escala de laboratorio se evidenciaron mayores temperaturas al modelar pruebas RTO mediante inyección de peróxido de hidrógeno en comparación a la obtenida en la inyección de aire, causado por: (i) Mayor cantidad energía liberada por las reacciones, proviniendo una contribución importante a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno, y (ii) mayor velocidad de reacción, como consecuencia de una presión parcial de oxígeno aproximadamente 5

veces superior; se resalta la existencia de un pico de temperatura donde ocurrirían la mayor parte de las reacciones exotérmicas del proceso, dada la descomposición del peróxido de hidrógeno, el consumo del oxígeno liberado y aumento en la producción de óxidos de carbono.

A escala de un pozo inyector durante la ignición del proceso, se demostró que la inyección de peróxido de hidrógeno facilita notablemente el desarrollo de la ignición, exhibiendo reducciones considerables en el tiempo y distancia de ignición con respecto a la inyección de aire, debido a una mejor distribución de la temperatura (calentando todo el espesor del yacimiento), una mayor presión parcial del oxígeno (aproximadamente 5 veces superior) y un incremento de un 108.8% en la energía liberada por las reacciones; además, para el caso de estudio, se observó que el frente de combustión formado entra en contacto con la totalidad del espesor del yacimiento, lo cual permitiría inferir que la eficiencia de barrido vertical del proceso mejoraría.

Mediante simulación numérica, se obtuvo una relación donde al descomponerse un barril de solución acuosa de peróxido de hidrógeno en concentración del 35 %p/p se libera una cantidad de oxígeno similar a la que se obtendría al inyectar 733 SCF de aire.

## **7. Recomendaciones**

Validar experimentalmente los resultados de la simulación de pruebas RTO de inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con un énfasis particular en la cinética de su descomposición a condiciones de yacimiento, la cantidad de oxígeno liberado, el efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la solución acuosa, y la influencia de la presión sobre el desempeño del proceso.

Repetir la metodología a partir de diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la determinación de la concentración óptima para cada sistema roca-fluido como una función de sus propiedades reactivas y la presión.

Comparar la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con procesos de Combustión *In-Situ* húmeda.

Estudiar el proceso en otras escalas que continúen contribuyendo a la comprensión del desempeño del proceso como, por ejemplo, pruebas de tubo de combustión o simulación a escala de campo.

Evaluar experimentalmente la liberación de H<sub>2</sub>S como producto de reacciones de acuatermolisis durante la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que en este proceso se presentarían las principales condiciones que favorecen su ocurrencia (presencia de agua y alta temperatura).

Realizar una evaluación financiera de los costos de la inyección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a escala de campo, comparándola con los costos asociados a otras técnicas de recobro térmico y analizando alternativas que faciliten su factibilidad financiera.

Desarrollar una herramienta de simulación numérica de procesos de recobro térmico a través de MATLAB®, siendo esta una herramienta que facilita la solución de las ecuaciones diferenciales que los describen.

**Referencias Bibliográficas**

- Anto-Darkwah, E., & Cinar, M. (2016). Effect of pressure on the isoconversional in situ combustion kinetic analysis of Bati Raman crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 143, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.02.013>
- Antoine, L. C. (1888). *Tension des vapeurs: nouvelle relation entre les tension et les temperatures*.
- Bayless, J. H. (1997). *Oil Well Stimulation with Hydrogen Peroxide*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/38348-MS>
- Bayless, J. H., & Williams, R. E. (1989). *Recovery of Viscous Oil from Geological Reservoirs Using Hydrogen Peroxide*. <https://patents.google.com/patent/US4867238A/en>
- Belgrave, J. D. M., Moore, R. G., Ursenbach, M. G., & Bennion, D. W. (1993). *A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/20250-PA>
- Bousaid, I. S., & Ramey Jr., H. J. (1968). *Oxidation of Crude Oil in Porous Media*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/1937-PA>
- Burger, J. G., & Sahuquet, B. C. (1972). Chemical Aspects of In-Situ Combustion. *Society of Petroleum Engineers Journals*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/3599-PA>
- Castañeda Villamarin, A. M., Ruíz Cañas, M. C., & Muñoz Navarro, S. F. (2014). *Modelado de Procesos de Combustión In Situ*. <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/4297/4593>
- Castro Parra, N. J., & Hernández Cote, J. E. (2019). *Estudio de la etapa de ignición de un proceso de Combustión In-Situ mediante modelos analíticos y simulación numérica*. Universidad Industrial de Santander.
- Castro Parra, N. J., Pabón Acevedo, Y. H., & Muñoz Navarro, S. F. (2018). Efecto de las

propiedades de yacimiento sobre la cinética asociada al proceso de Combustión In-Situ: Una revisión. *Memorias del IX INGEPET 2018*.

Çengel, Y. A., Boles, M. A., & Kanoğlu, M. (2019). *Thermodynamics: An Engineering Approach* (Ninth). McGraw-Hill Education.

Chaumeix, N., Pichon, S., Catoire, L., & Paillard, C. (2011). *Hydrogen Peroxide Thermal Decomposition: New Features*.  
<http://www.icders.org/ICDERS2011/PapersICDERS2011/ICDERS2011-0171.pdf>

Chen, B., Castanier, L. M., & Kovsky, A. R. (2014). Consistency Measures for Isoconversional Interpretation of In-Situ Combustion Reaction Kinetics. *Energy & Fuels*.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef4020235>

Chen, Bo. (2012). *Investigation of in-Situ Combustion Kinetics Using the Isoconversional Principle* (Número November) [Stanford University]. <http://purl.stanford.edu/mf038wz2108>

Chen, X., Chen, Z., Moore, R. G., Mehta, S. A., Ursenbach, M. G., & Harding, T. G. (2014). *Kinetic Modeling of the In-Situ Combustion Process for Athabasca Oil Sands*.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.2118/170150-MS>

Cinar, M. (2011). *Kinetics of Crude-Oil Combustion in Porous Media Interpreted Using Isoconversional Methods*. <https://stacks.stanford.edu/file/druid:wz851jd4624/Thesis-augmented.pdf>

Corpening, J. H., Heister, S. D., & Anderson, W. E. (2004). A Model for Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide. *AIAA 40th Joint Propulsion Conference, July, 1-17*.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.2514/6.2004-3373>

D'Errico, J. (2021). *fminsearchbnd, fminsearchcon*. MATLAB® Central File Exchange, tomado el 26 de Diciembre de 2021.

<https://www.mathworks.com/MATLAB@central/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon>

Dalton, J. (1802). *Essay IV. On the expansion of elastic fluids by heat.*

Daniel, N. (2016). *DEEPGAD Bitumen-Heavy Oil Extraction process.*  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/40/71/92/e493824c1540f9/US20160230522A1.pdf>

Déchelette, B., Christensen, J. R., Heugas, O., Quenault, G., & Bothua, J. (2006). Air injection - Improved determination of the reaction scheme with ramped temperature experiment and numerical simulation. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45(1), 41-47.

Eguono, A. (2010). *Numerical Simulation of Chemical Reaction of In-Situ Combustion Using SARA Fraction.* <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:b275171c-1854-430c-9d15-128d24116b51?collection=education>

Fassihi, M. R. (1981). *Analysis of Fuel Oxidation in In-Situ Combustion Oil Recovery.* University of Stanford.

Fassihi, M. R., Brigham, W. E., & Ramey, H. J. (1984). Reaction Kinetics of in-Situ Combustion: Part 2 - Modeling. *Society of Petroleum Engineers journal*, 24(4), 408-416.  
<https://doi.org/10.2118/9454-PA>

Friedman, H. L. (1964). Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 6, 183-195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>

Gadelle, C. (2017). In-situ Combustion Pilot Basic Design and Laboratory Experiments. *Georesursy = Georesources.*, 19(1), 2-8. <https://doi.org/http://doi.org/10.18599/grs.19.1.1>

Gerritsen, M., & Kavscek, T. (2008). *Experimental Investigation and High Resolution Simulation*

- of In-Situ Combustion Processes*. [https://netl.doe.gov/sites/default/files/2018-04/NT15405\\_FinalReport.pdf](https://netl.doe.gov/sites/default/files/2018-04/NT15405_FinalReport.pdf)
- Gutiérrez, D., Moore, R. G., Ursenbach, M. G., & Mehta, S. A. (2012). *The ABCs of In-Situ Combustion Simulations: From Laboratory Experiments to Field Scale*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/148754-PA>
- Hill Jr., C. G. (1977). An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design. En *Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Hincapié Álvarez, J. F. (2016). *Simulation Toolbox for in-Situ Combustion Applied To Experimental Setups*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín.
- Hiroki, A., & LaVerne, J. A. (2005). Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(8), 3364-3370. <https://doi.org/10.1021/jp046405d>
- Hujdak, K. L. (1966). *Method of Supplying Heat to an Underground Formation*. <https://patentimages.storage.googleapis.com/f5/af/e2/0fccfaf088349a/US3235006.pdf>
- International Energy Agency. (2019). *World Energy Outlook 2018*. <https://www.iea.org/weo/>
- Jones, C. W., & Clark, J. H. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/9781847550132>
- Kristensen, M. R. (2008). *Development of Models and Algorithms for the Study of Reactive Porous Media Processes* [Technical University of Denmark]. [https://backend.orbit.dtu.dk/ws/files/5469675/PhD\\_Morten\\_Rode\\_Kristensen.pdf](https://backend.orbit.dtu.dk/ws/files/5469675/PhD_Morten_Rode_Kristensen.pdf)
- Kumar, G. S., & Reddy, D. S. (2017). Numerical modelling of forward in-situ combustion process in heavy oil reservoirs. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 16(1), 43-58. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2017.10006351>

- López, M., & Rincón, S. J. (2017). *Herramienta computacional para el cálculo de los parámetros cinéticos de las reacciones involucradas en el proceso de Combustión In-Situ a partir del principio isoconversional* [Universidad Industrial de Santander]. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/168837.pdf>
- Mallory, D. G., Moore, R. G., & Mehta, S. A. (2018). Ramped Temperature Oxidation Testing and In Situ Combustion Projects. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00760>
- Mamora, D. D. (1993). *Kinetics of In-Situ Combustion*. University of Stanford.
- McDevitt, M. R., & Hitt, D. L. (2014). Numerical Study of Liquid Phase Hydrogen Peroxide Decomposition in Catalytic Micro-Reactors. *International Conference on New Trends in Transport Phenomena*, 83, 1-8. [https://avestia.com/NTTP2014\\_Proceedings/papers/83.pdf](https://avestia.com/NTTP2014_Proceedings/papers/83.pdf)
- Meier, A. (1973). *Method of Ignition of In-Situ Combustion for the Recovery of Petroleum*. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/98/21/8f4c638077fd92/US3777816.pdf>
- Missen, R. W., Mims, C. A., & Saville, B. A. (1999). Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. En *Chemical Reactor Design*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Mok, J. S., Helms, W. J., Sisco, J. C., & Anderson, W. E. (2005). Thermal decomposition of hydrogen peroxide, part 1: Experimental results. *Journal of Propulsion and Power*, 21(5), 942-953. <https://doi.org/https://doi.org/10.2514/1.13284>
- Moss Jr., J. T., & Moss, J. T. (1994). Enhanced Oil Recovery Using Hydrogen Peroxide Injection. En *Field Application of In-Situ Combustion - Past Performance/Future Application* (pp. 203-206). <https://edx.netl.doe.gov/dataset/76746352-9144-4a4d-9935-10a1862d5f4d>
- Ogunbanwo, O., Koh Yoo, K. H., Gerritsen, M., & Kovysek, A. R. (2018). Data-Driven Prediction of In-Situ Combustion Dynamics Resolving ISC Kinetics in the Laboratory. *SPE Annual*

*Technical Conference and Exhibition, September, 1-15.*

<https://doi.org/https://doi.org/10.2118/191457-MS>

Pabón Acevedo, Y. H. (2018). *Efecto de la presión en la cinética de reacciones asociadas a procesos de Combustión In-Situ a partir de pruebas RTO para un crudo pesado colombiano* [Universidad Industrial de Santander].  
<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/173148.pdf>

Padilla Reyes, J. M. (2016). *Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconversional para describir un proceso de Combustión In-Situ* [Universidad Industrial de Santander].  
<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2016/163512.pdf>

Pędziwiatr, P., Mikołajczyk, F., Zawadzki, D., Mikołajczyk, K., & Bedka, A. (2018). Decomposition of Hydrogen Peroxide - Kinetics and Review of Chosen Catalysts. *Acta Innovations*, 45-52. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.26.5>

Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/i160057a011>

Pinzón Díaz, A. R. (2018). *Efecto del flux de aire y las propiedades del medio poroso sobre la cantidad de combustible depositado en un proceso de Combustión In-Situ*. Universidad Industrial de Santander.

Pusch, G., & Gedenk, R. (1977). *Ignition mixture for initiating underground in-situ combustion*. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e6/86/fa/11250ea4fd359c/US4014721.pdf>

Rachford, H. H., & Rice, J. D. (1952). Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, 4(10), 19-3. <https://doi.org/10.2118/952327-g>

Raoult, F.-M. (1888). *Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants*.

- Rarata, G., & Surmacz, P. (2011). The safe preparation of HTP and concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> samples. *Transactions of the Institute of Aviation*, 116-124.
- Redlich, O., & Kwong, J. N. S. (1948). An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Symposium on Thermodynamics and Molecular Structure of Solutions*, 233-244.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr60137a013>
- Reklaitis, G. V. (1983). *Introduction to Material and Energy Balances*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Robson Wright, M. (2004). An Introduction to Chemical Kinetics. En *An Introduction to Chemical Kinetics* (Vol. 8). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118604243>
- Rodríguez, E. (2015). Pasado, presente y futuro del recobro mejorado en los yacimientos de hidrocarburos de Colombia. *Colombia Oil and Gas*. <https://docplayer.es/8551378-Pasado-presente-y-futuro-del-recobro-mejorado-en-los-yacimientos-de-hidrocarburos-de-colombia-m-sc-edwin-rodriguez-petroleum-engineer.html>
- Ruiz Cañas, M. C. (2013). *Desarrollo de un Modelo Cinético para un Proceso de Combustión In Situ a partir de Pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2013/149885.pdf>
- Sanjay Vasanth, K. B., Gokul Raj, G., & Venkatesan, M. (2018). Numerical model for concentration measurement during decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over silver catalyst. *MATEC Web of Conferences*, 172, 1-5. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201817201008>
- Sarathi, P. (1999). *In-situ Combustion Handbook: Principles and Practices*. [http://repository.icse.utah.edu/dspace/bitstream/123456789/5336/2/DOE-PC-91008-0374-OSTI\\_ID-3175-.pdf](http://repository.icse.utah.edu/dspace/bitstream/123456789/5336/2/DOE-PC-91008-0374-OSTI_ID-3175-.pdf)
- Schumb, W. C., Satterfield, C. N., & Wentworth, R. L. (1955). ASTIA report No. 43, Hydrogen Peroxide Part Two. En *ASTIA report No. 43, Hydrogen Peroxide Part Two*.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jps.3030450224>

Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.

*Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)

Solvay Chemicals. (2015). *Hydrogen Peroxide Safety & Handling Information*.

<https://www.solvay.us/en/binaries/HH-2323-236798.pdf>

Trujillo, M. J., Patiño, C., & Padilla, J. M. (2018). Kinetic model for an In-Situ Combustion process in a Colombian heavy oil reservoir. *Memorias del IX INGEPET 2018, 2018*, 1-17.

van der Waals, J. D. (1873). *De continuïteit van den gasen Vloeïstoofstand* (p. 136).

<https://trove.nla.gov.au/version/38392625>

Vyazovkin, S. (2016). A time to search: Finding the meaning of variable activation energy.

*Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(28), 18643-18656. <https://doi.org/10.1039/c6cp02491b>

Wilson, G. (1968). A Modified Redlich-Kwong EOS, Application to General Physical Data Calculations. *American Institute of Chemical Engineers 65th National Meeting*.

Yang, M., Harding, T. G., & Chen, Z. (2017). An Improved Kinetics Model for In Situ Combustion of Pre-Steamer Oil Sands. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02582>

Yatte Garzon, A. J., Ruiz Cañas, M. C., & Muñoz Navarro, S. F. (2012). *Reacción y Difusión: Dos Factores Claves en la Técnica de Combustión In Situ*.

<http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/3329/3514>

Yatte Garzon, F. C., & Muñoz Navarro, S. F. (2011). *Una Nueva Mirada a la Combustión In-Situ:*

*Tratando de Romper un Viejo Paradigma*.

<http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2420/2753>

Younis, R., & Gerritsen, M. (2006). Multiscale process coupling by adaptive fractional stepping:

An in-situ combustion model. *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, 1, 18-32.

<https://doi.org/10.2523/93458-ms>

Zhu, Z. (2011). *Efficient Simulation of Thermal Enhanced Oil Recovery Processes*.

<https://stacks.stanford.edu/file/druid:fn674bf7126/Thesis-augmented.pdf>

Apéndices

**Apéndice A. Detalle del proceso de ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado durante la inyección de aire.**

Para la Etapa 1, se realizó un primer ajuste asistido del coeficiente global de transferencia de calor usando la subrutina fminsearch de MATLAB® para mejorar la representación de la temperatura interna de la celda, llegando al parámetro y los resultados expuestos en la Tabla A.1, y en las Figuras A.1, A.2 y A.3 se grafica el consumo de oxígeno y el perfil de temperatura obtenidos.

Tabla A.1. Resultados de la Etapa 1 del ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado.

Parámetro [J/(m <sup>3</sup> *min*K)]	Valor inicial	Valor final	R <sup>2</sup> final del consumo de oxígeno de cada tasa de calentamiento				R <sup>2</sup> final de la temperatura interna de cada tasa de calentamiento			
			2	3	5	Promedio	2	3	5	Promedio
			$U_a$	9.00E+5	3.69E+5	0.016	0.018	0.009	0.0142	0.998

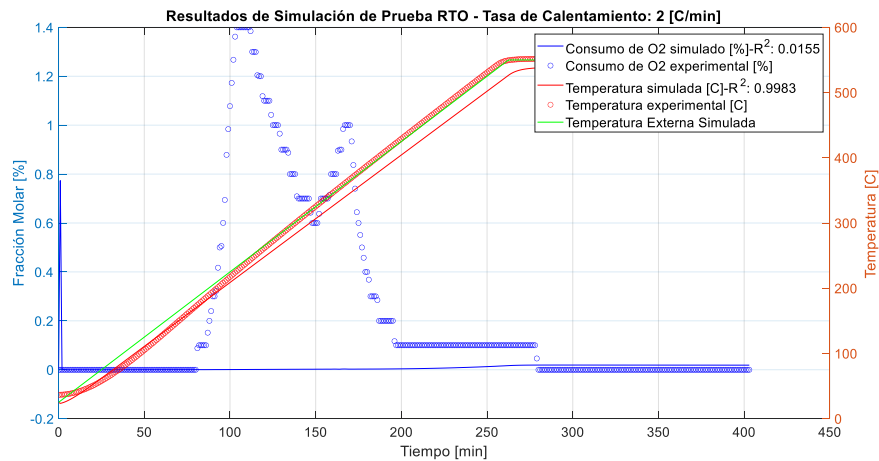


Figura A.1. Resultado de la simulación de la Etapa 1 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

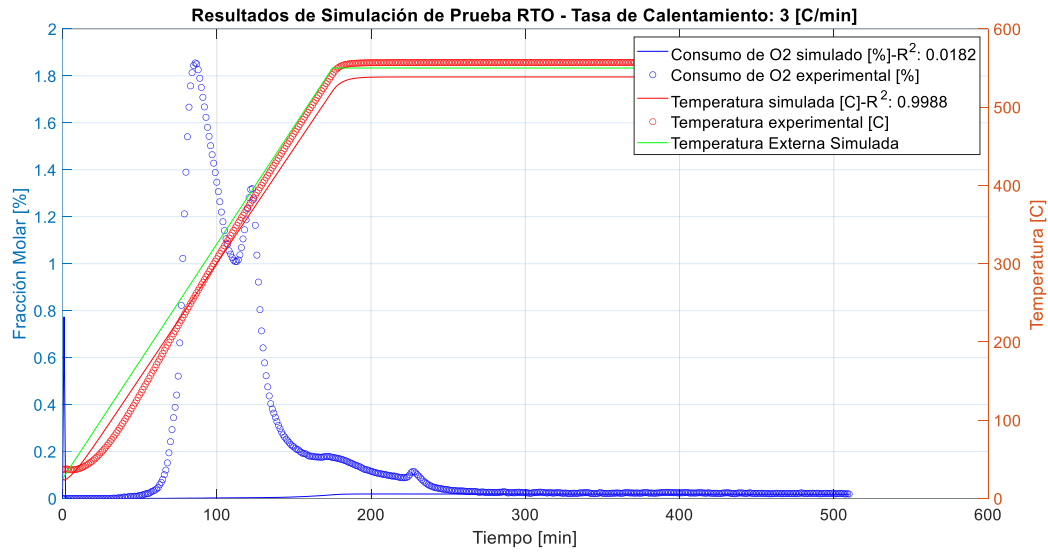


Figura A.2. Resultado de la simulación de la Etapa 1 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

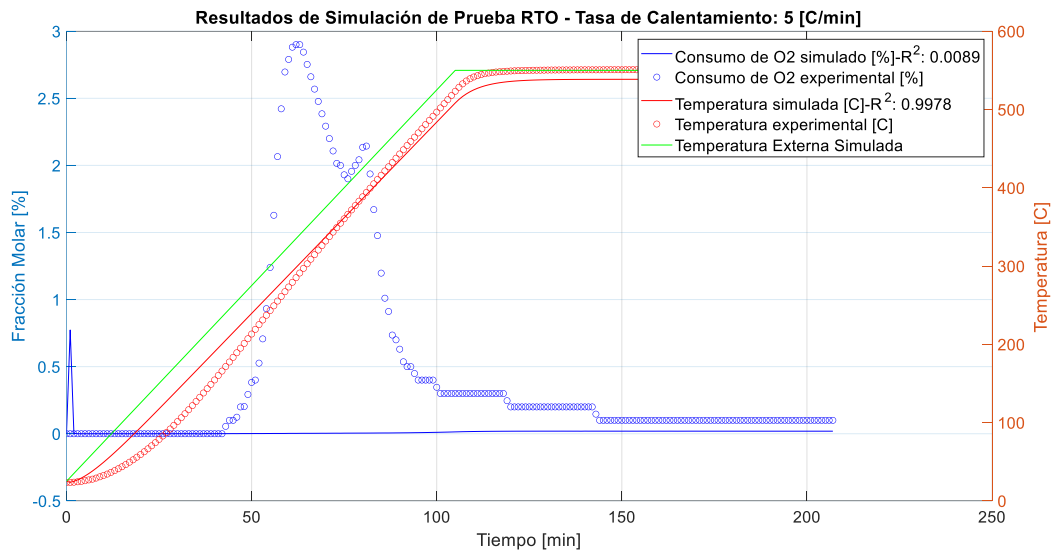


Figura A.3. Resultado de la simulación de la Etapa 1 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

Para la Etapa 2, se realizó un primer ajuste manual de los factores de frecuencia para tener una aproximación inicial al ajuste del consumo de oxígeno, llegando a los parámetros y resultados



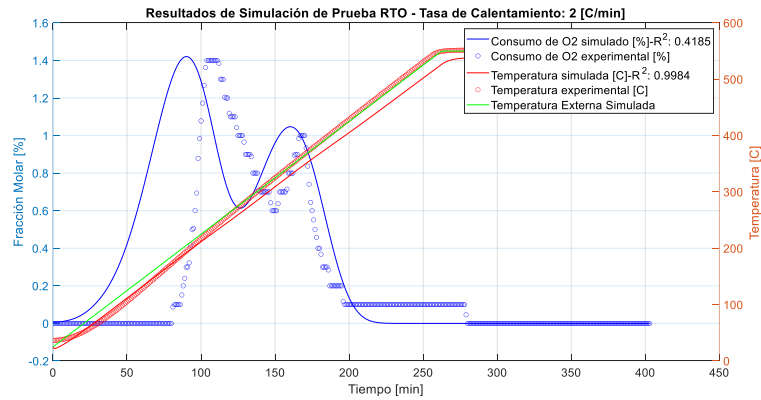


Figura A.4. Resultado de la simulación de la Etapa 2 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

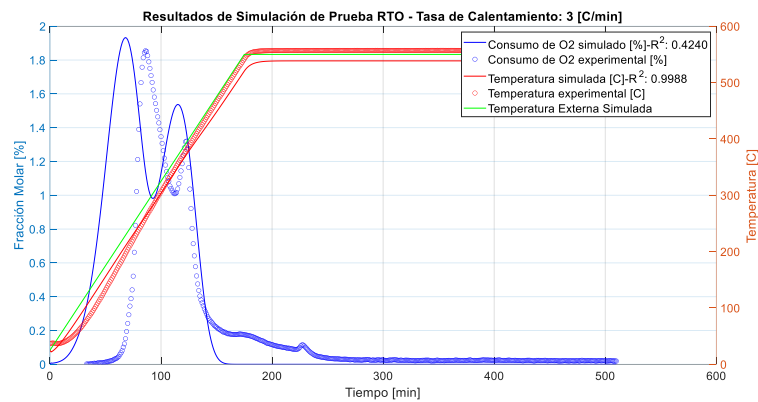


Figura A.5. Resultado de la simulación de la Etapa 2 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

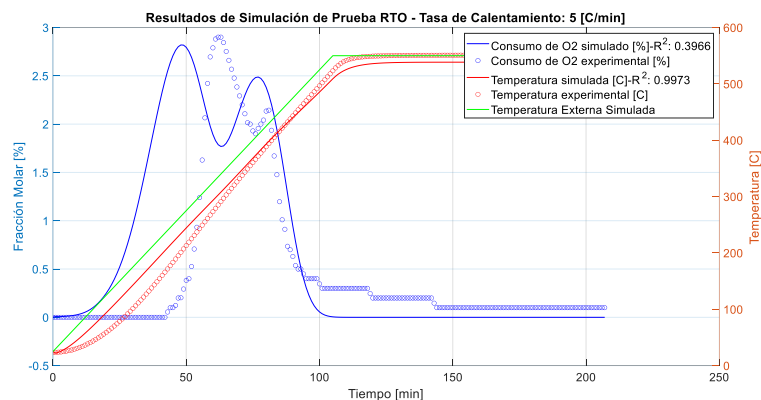


Figura A.6. Resultado de la simulación de la Etapa 2 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].



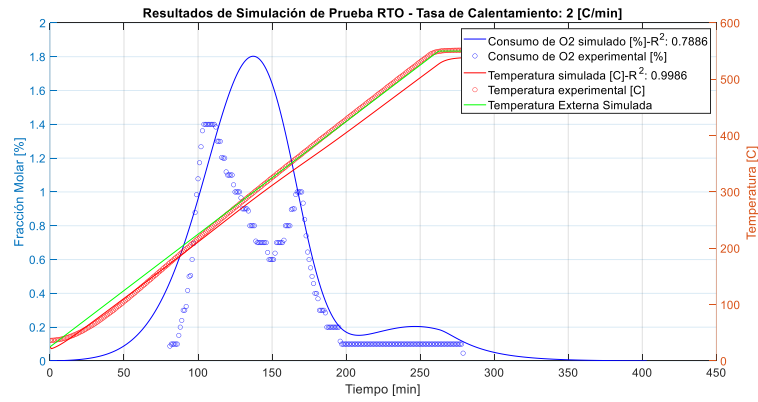


Figura A.7. Resultado de la simulación de la Etapa 3 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

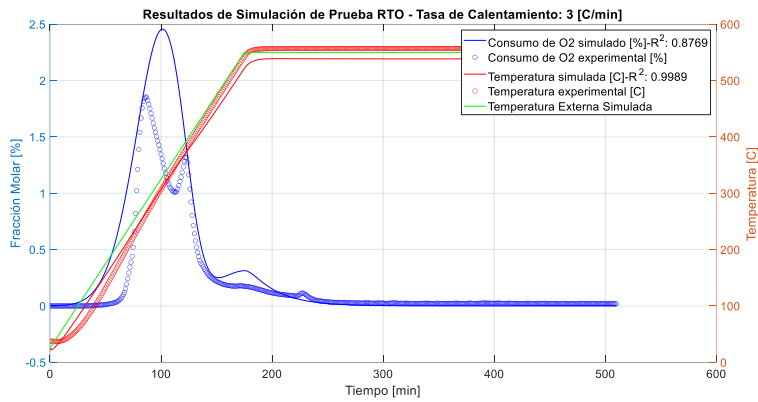


Figura A.8. Resultado de la simulación de la Etapa 3 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

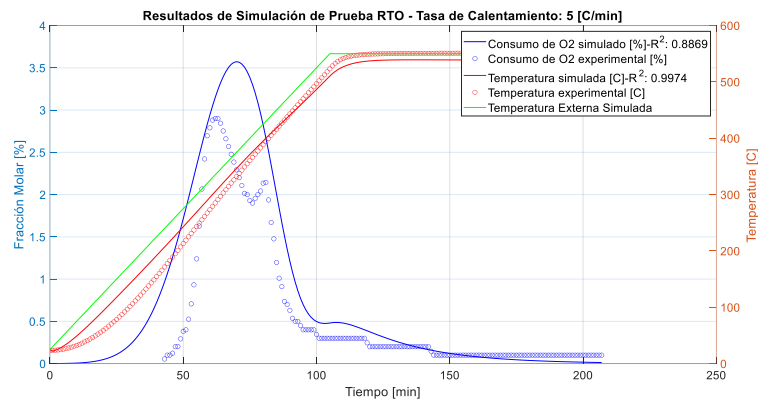


Figura A.9. Resultado de la simulación de la Etapa 3 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].



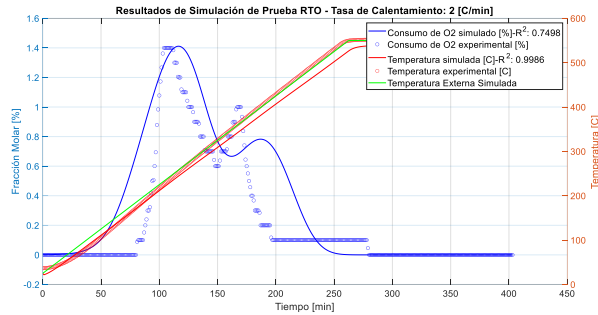


Figura A.10. Resultado de la simulación de la Etapa 4 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

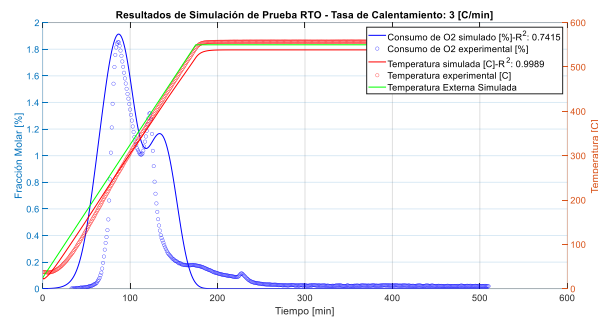


Figura A.11. Resultado de la simulación de la Etapa 4 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

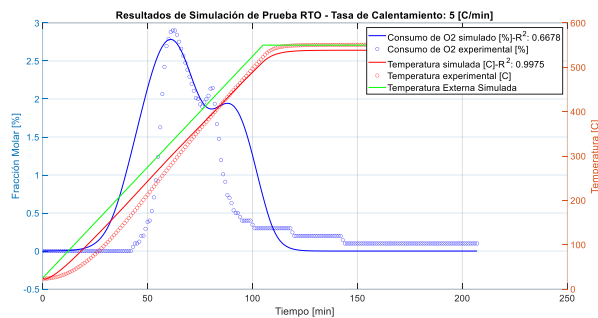


Figura A.12. Resultado de la simulación de la Etapa 4 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

Para la Etapa 5, se realizó un primer ajuste asistido de los factores de frecuencia usando la subrutina `fminsearchbnd` de D'Errico (2021) para refinar la representación del consumo de oxígeno incluyendo sus picos característicos usando un rango de variación de un 90%-110% de



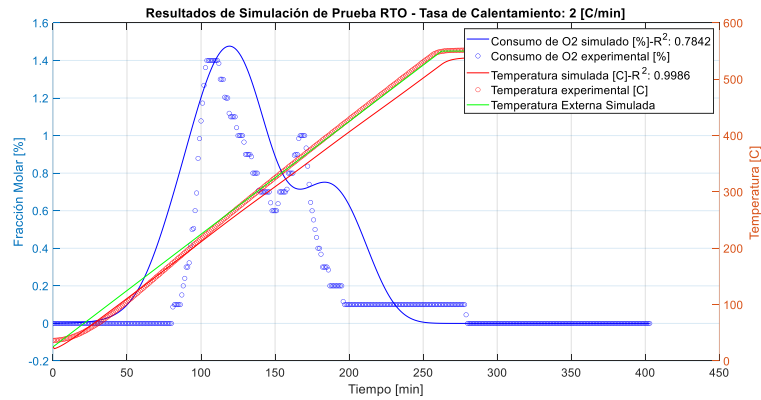


Figura A.13. Resultado de la simulación de la Etapa 5 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

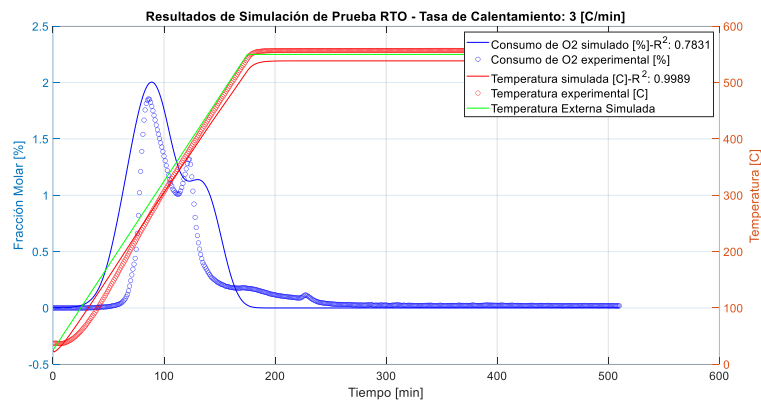


Figura A.14. Resultado de la simulación de la Etapa 5 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

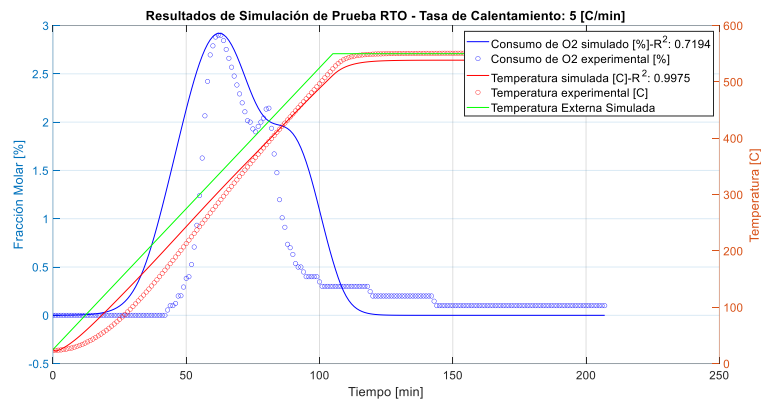


Figura A.15. Resultado de la simulación de la Etapa 5 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].

Finalmente, para la Etapa 6, se realizó un primer ajuste asistido del coeficiente global de transferencia de calor usando la subrutina fminsearchbnd de D’Errico (2021) para encontrar el valor óptimo que mejore la representación de la temperatura interna usando un rango de variación de un 90%-110% del valor inicial, llegando al parámetro y los resultados expuestos en la Tabla A.6, y en las Figuras A.16, A.17 y A.18 se grafica el consumo de oxígeno y el perfil de temperatura obtenidos.

Tabla A.6. Resultados de la Etapa 6 del ajuste del comportamiento oxidativo del crudo pesado.

Parámetro [J/(m <sup>3</sup> *min*K)]	Valor inicial	Valor final	R <sup>2</sup> final del consumo de oxígeno de cada tasa de calentamiento				R <sup>2</sup> final de la temperatura interna de cada tasa de calentamiento			
			2	3	5	Promedio	2	3	5	Promedio
			$U_a$	3.69E+5	3.32E+5	0.785	0.791	0.733	0.7697	0.999

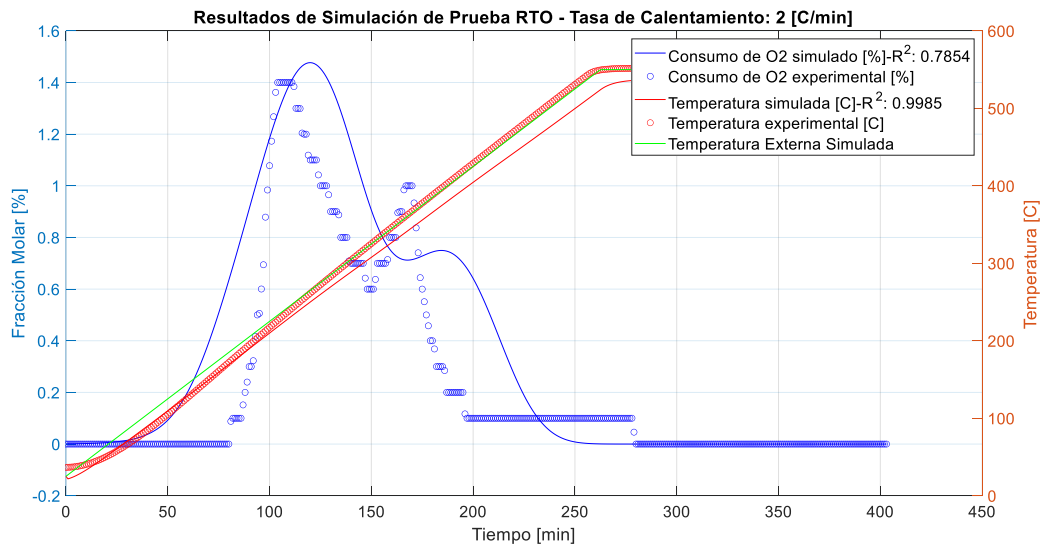


Figura A.16. Resultado de la simulación de la Etapa 6 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 2 [°C/min].

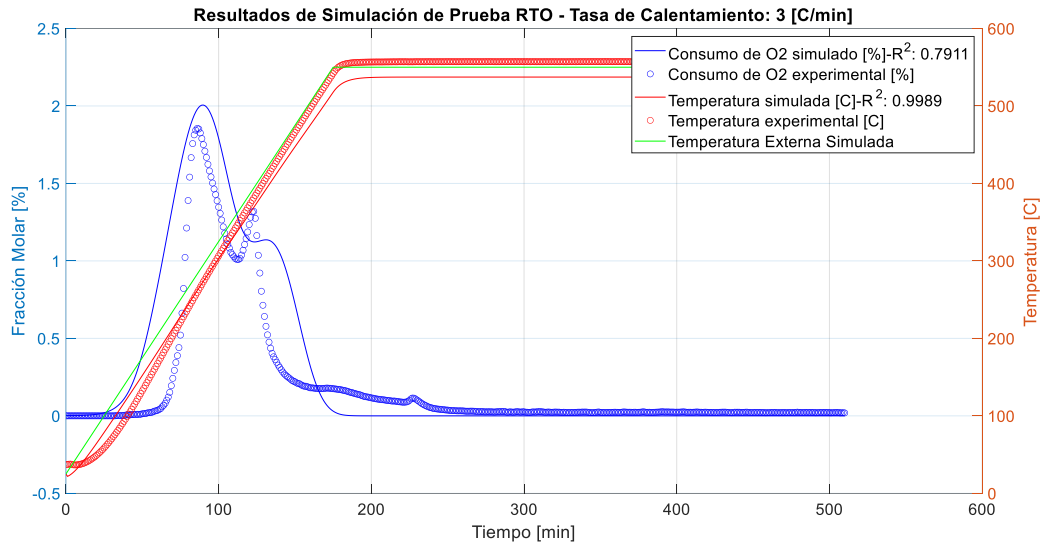


Figura A.17. Resultado de la simulación de la Etapa 6 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 3 [°C/min].

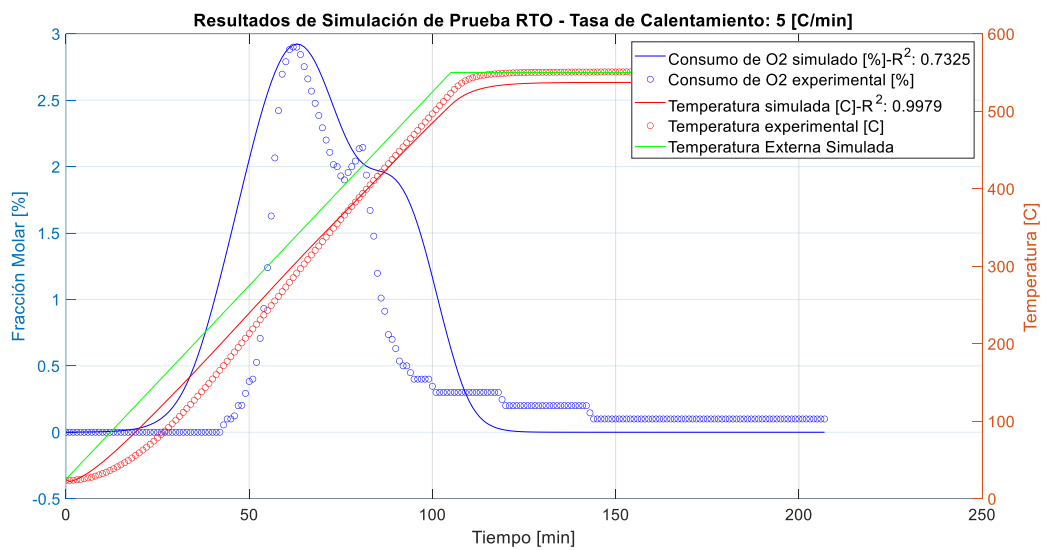


Figura A.18. Resultado de la simulación de la Etapa 6 del ajuste de resultados de una prueba RTO mediante inyección de aire con una tasa de calentamiento de 5 [°C/min].