

Interacción de la arcilla tipo Montmorillonita con agua y aceite en presencia de iones mono y divalentes y ácidos carboxílicos

Alan Yamir Gasca Flores (1), Susana Figueroa Gerstenmeier (2)

1 Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: webdcne@ugto.com.mx

2 Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: webdci@ugto.com.mx

Resumen

En el presente proyecto se plantea estudiar mediante técnicas de simulación molecular la interacción de una lámina de Montmorillonita modelo con aceite en presencia de agua, iones mono y divalentes, y ácidos carboxílicos. Para ello se hace uso del paquete libre y gratuito GROMACS. Este tipo de sistema se encuentra en yacimientos de areniscas con presencia de material arcilloso. Se pretende evaluar si el reemplazo de los iones divalentes por monovalentes de la superficie arcillosa favorece el desprendimiento de los ácidos carboxílicos coordinados a la arcilla y presentes en la fase aceite. Si esto fuera así, soportaría la tesis de la mejora de los factores de recuperación de crudo mediante inyección de agua de baja salinidad (bajos divalentes) en reservorios con presencias de arcillas, aceites con contenido ácido y con salmueras de alto contenido de divalentes.

Abstract

In the present project is to study using molecular simulation the interaction of a sheet of model Montmorillonite with oil in presence of water, mono and divalent ions and carboxylic acids. For this use the free package GROMACS. This type of system is in sandstone reservoirs with presence of clay. It aims to assess whether the replacement of divalent ions by monovalent clay surface favors the detachment of carboxylic acids and coordinated clay present in the oil phase. If so, it would support the thesis of improved oil recovery factors by injection of low salinity water (low divalent) in reservoirs with presence of clay, acid content oils and brines rich in divalent (calcium and magnesium).
discusión-conclusiones.

Palabras Clave

Montmorillonite 1; Dinámica molecular 2; arcilla 3; lámina 4; iones 5.

INTRODUCCIÓN

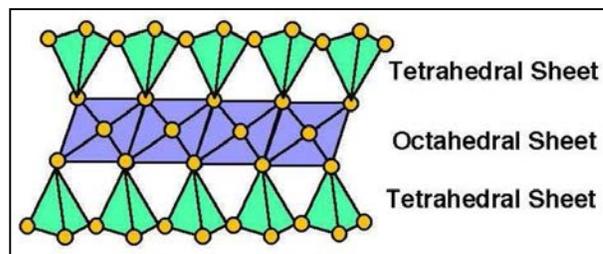
Las arcillas se encuentran formando parte de los suelos. Son aluminosilicatos que presentan diferentes tipos de morfología (tubos, láminas, etc.) y fórmula química. Entre ellos destaca la Montmorillonita por su capacidad de intercambio iónico y fuerte tendencia higroscópica. Su estructura se muestra en la figura 1. Este tipo de arcilla es parte de formulaciones en diversos tipos de productos industriales (desde la papelería a la petrolera, pasando por la cerámica y la cosmética) e impacta en varios tipos de procesos naturales (formación de deltas en la desembocadura de ríos) y artificiales (clarificación de agua para consumo humano, flujo en yacimientos, etc.).

Las láminas son de aproximadamente un nanómetro de espesor y presentan forma de disco. El diámetro del disco varía entre los 25 y los 300 nanómetros, por lo que la relación de aspecto es importante. Es un material que, en presencia de agua, se hidrata al punto de separar sus láminas y formar un gel (una red percolada de baja densidad y alta viscosidad e incluso líquidos vacíos dependiendo de las condiciones). La laponita, un tipo de montmorillonita sintética de características muy regulares, presenta una carga neta de -700 e y cuenta con 25 nm de diámetro. Así mismo, la carga en los bordes de las láminas puede ser de signo opuesto y es función del pH del medio. Su carga las vuelve fuertemente higroscópicas y por tal motivo suelen ser parte de los sellos de los yacimientos petroleros. No obstante, su presencia en forma de granos y material fino que rodea los granos de sílice en areniscas, las vuelve un componente importante para tener en cuenta en la estrategia a seguir para la recuperación de hidrocarburos.

Recientemente se ha planteado la posibilidad de producir hidrocarburos de yacimientos arenarcillosos mediante la inyección de agua de baja salinidad. Se ha observado a nivel de núcleos de laboratorio y en campo que la saturación residual de hidrocarburos en general disminuye cuando el yacimiento cuenta con aguas congénitas de alta salinidad, alto contenido de arcillas, aceites con

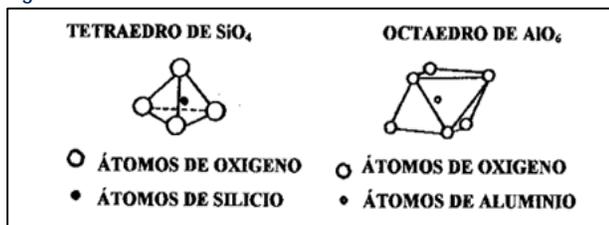
presencia de componentes ácidos, y se inyecta agua de bajo contenido electrolítico. Uno de los mecanismos planteados que podría explicar el decremento de la saturación residual de aceite (que implica un incremento del aceite producido) es el de la remoción de aceite impregnado a la superficie arcillosa mediante el puenteo de iones divalentes. Esto es, un ion divalente se coordina a los oxígenos expuestos de la arcilla y al ácido carboxílico por el otro lado, sustituyendo el carácter hidrofílico de la superficie por uno hidrofóbico. El intercambio de este tipo de iones por otros monovalentes favorecería la remoción de los grupos ácidos del aceite que, a su vez, podrían dirigirse a las interfaces agua aceite bajando la tensión superficial y facilitando la formación de una emulsión. Así, la remoción de aceite impregnado a la roca con carácter arcilloso incrementaría su producción.

Figura 1: Estructura general de la montmorillonita.



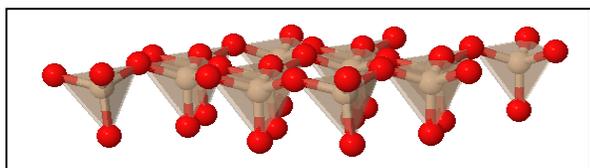
Las láminas de montmorillonita presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa está formada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno. La segunda capa está constituida por octaedros de alúmina, cuyos vértices están formados por oxígenos. Y la tercera capa está nuevamente constituida por sílice.

Figura 2. Unidades estructurales de la Montmorillonita.



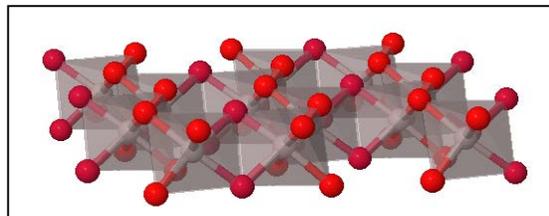
El tetraedro de sílice se encuentra eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas (Si^{4+}) frente a las 8 cargas negativas de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizar sus cargas. Para ello, cada vértice de la cara basal pertenece a dos tetraedros vecinos, ya que cada oxígeno está en coordinación con dos silicios, formando capas tetraédricas que se distribuyen bajo la configuración de hexágonos.

Figura 3. Capa de SiO_4 .



Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados, ya que se tienen tres cargas positivas frente a doce cargas negativas aportadas por sus seis vértices. Para neutralizar, los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica. Los octaedros se disponen en una de sus caras, la cual representa al plano basal octaédrico.

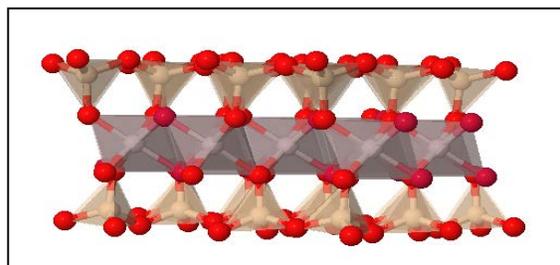
Figura 4. Capa de AlO_6 .



Es esencial entender que las partículas de arcilla no son por sí mismas partículas nanométricas, sino que estas láminas se apilan paralelamente entre sí y están unidas por fuerzas de van der Waals y electrostáticas ya que las triples láminas no pueden unirse por enlaces de hidrógeno.

El espesor de una lámina de montmorillonita oscila alrededor de 1 nm, mientras que sus dimensiones laterales pueden variar desde 25 nm hasta varias micras.

Figura 5. Lamina de Montmorillonita.



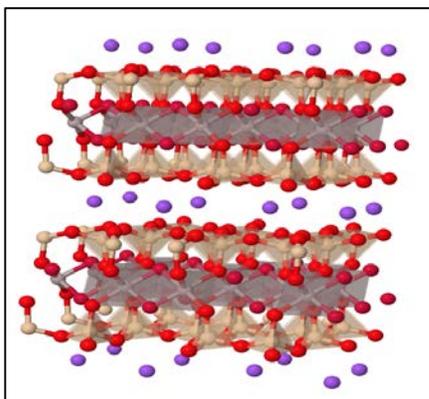
MATERIALES Y MÉTODOS

En este proyecto se plantea validar la hipótesis expuesta mediante técnicas de dinámica molecular.

Para ello se contempla considerar un sistema formado por una lámina de arcilla en presencia de agua, aceite (dos fases líquidas), e iones, de modo que el sistema sea electroneutro. El aceite se modela a su vez como una mezcla de un componente alifático lineal (dodecano) y con una composición variable de una componente ácida. La

superficie de la arcilla y la interfaz agua aceite competirán por el componente ácido del aceite y se evaluará su distribución de equilibrio como función de la concentración electrolítica del medio (y tipo de catión). Para ello se hará uso del paquete de simulación GROMACS, que es libre, gratuito, y muy eficiente. Las condiciones termodinámicas contempladas (temperatura y presión) serán aquellas correspondientes a una profundidad de 2 a 4 kilómetros. El ensamble que se usará es a composición, presión y temperatura constantes.

Figura 6. Sistema a modelar.



Procedimiento para iniciar la simulación de la DM.

- Se deben introducir los archivos de entrada que contienen la información necesaria de nuestro sistema a simular. La generación manual de tres archivos es imprescindible para iniciar la corrida de la simulación. Estos archivos son .gro, .top y .mdp que corresponden a la configuración, topología y condiciones del sistema respectivamente.
- El archivo .gro es la introducción de la ubicación geométrica de los átomos de nuestro sistema en coordenadas cartesianas generalmente en una escala atómica para definir la estructura y las velocidades de cada uno de ellos. Además, se definen las dimensiones de la caja que contendrá y limitará a nuestro sistema.

- El archivo .top define la topología, es decir, la estructura espacial de las moléculas involucradas, ángulos, longitud de enlace, qué átomo está unido a cual, así como los parámetros del potencial (campo de fuerza).
- El archivo .mdp define las condiciones en las que se encuentra nuestro sistema tales como presión, temperatura, características del solvente, tiempo de simulación, etc.
- Estos archivos de entrada “inputs” se introducen en GROMACS mediante el uso de comandos específicos para generar un archivo de salida “output” que es el cual nos sirve para correr la simulación de la dinámica molecular.
- El output proporciona los resultados que se obtienen de la simulación así poder conocer el comportamiento del sistema y analizarlo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados finales y la simulación de este proyecto aún están en proceso de obtención. Los resultados parciales son la construcción de los archivos de entrada .gro y .top.

CONCLUSIONES

Se espera que la hidratación de la montmorillonita junto con el intercambio de cationes y la sustitución isomorfa genera las condiciones necesarias para liberar el aceite de la arcilla.

Capacidad de intercambio de cationes.

La capacidad de absorber una cantidad determinada de cationes y retenerlos en un estado intercambiable es conocida como la capacidad de intercambio catiónico (CEC). Esta se expresa generalmente en términos de mg equivalentes de hidrógeno por 100 g de coloide (meq/100g).

La importancia de conocer el CEC, es que las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones isomorfas, donde los cationes como el Si^{4+} son sustituidos por otros de menor carga (Al^{3+}), por lo que se genera un exceso de carga negativa. En este caso, el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes individuales intercambiables en el espacio interlaminar, que es el espacio existente entre dos láminas consecutivas, también conocido como galerías. Entre los cationes interlaminares más frecuentes se encuentran los alcalinos (Na^+ y K^+) y los alcalinotérreos (Mg^{2+}). Por otra parte, si los cationes interlaminares estuvieran en coordinación con grupos OH, se formaría una capa octaédrica dentro del espacio interlaminar, desarrollando estructuras de tipo T:O:T o 2:1:1, tal como se representa en la figura:

Figura 7. Interacciones entre el medio y la montmorillonita.

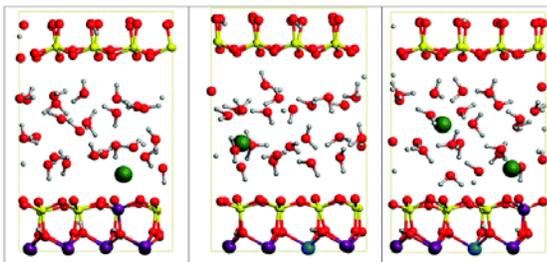
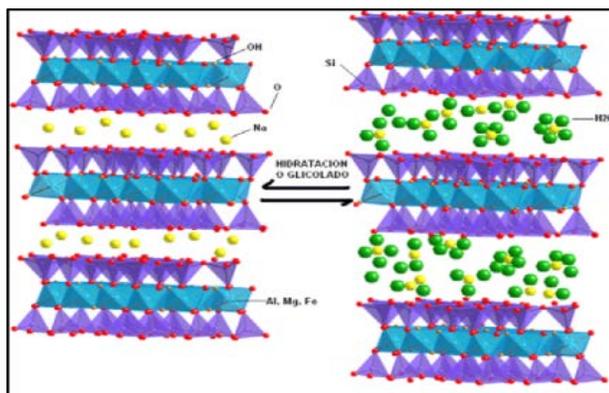


Figura 8. Hidratación de la montmorillonita.



AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Figueroa que resolvió mis dudas constantes y a sus alumnos que estuvieron ahí para apoyarme y alentarme.

A Andrea Ricárdez por su apoyo y cariño incondicional y estar siempre junto a mí.

A mi familia por su comprensión.

REFERENCIAS

- [1] "State of the art low salinity waterflooding for Enhanced Oil Recovery", T. Q. Cuong *et al.* Society of Petroleum Engineers International 165903, 2013. □
- [2] "Critical review of low-salinity waterflooding", J. J. Sheng, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 120 (2014) 216-224.
- [3] "A fresh look at the laponite phase diagram", B Ruzicka and E. Zaccarelli, *Soft Matter* 7(2011) 1268-1286.
- [4] "Clay swelling – A challenge in the oilfield", R. L. Anderson et al., *Earth-Science Reviews* 98 (2010) 201-216.
- [5] "Na-Montmorillonite hydrates under basin conditions: hybrid Monte Carlo and MolecularDynamics simulations", G. Odriozola and F. de J. Guevara-Rodríguez, *Langmuir* 20 (2004) 2010-2016
- [6] mindat.org 14/06/2015
- [7] webmineral.com 8/06/2015
- [8] chemistry.beloit.edu/edect/pmks/pages/montmorillonite.html 8/06/2015
- [9] molecules.gnu-darwin.org/mod/dodecane-more.html 6/06/2015
- [10] www.gromacs.com 5/06/2015