

INTRODUCCIÓN AL MODELAMIENTO DE DAÑO DE FORMACIÓN

SUBRED DE SINERGIAS EN DAÑO DE FORMACIÓN

Curso Programado en Asocio con Grupos de Investigación en Hidrocarburos y Química Aplicada de la
Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Industrial de Santander

Con el Apoyo Financiero de la VP de Innovación y Tecnología de Ecopetrol

Diciembre 1 y 2 de 2016

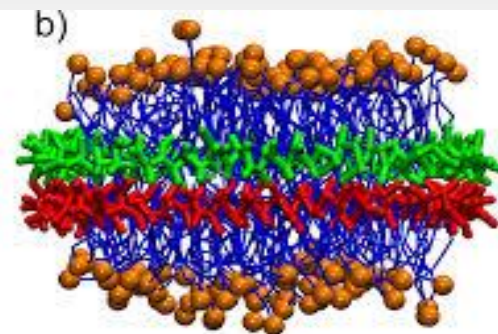
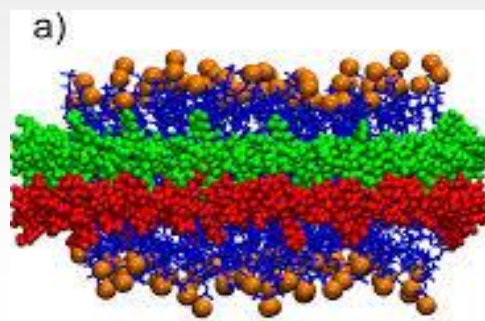
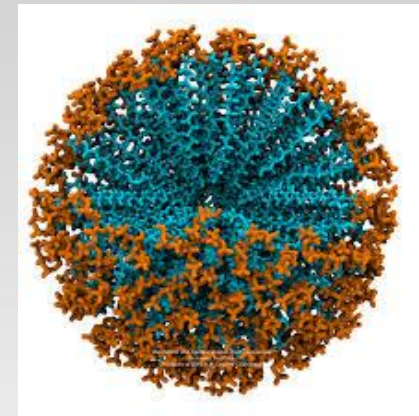


Contenido

1. Introducción al Modelamiento Molecular
2. Principios Básicos de Dinámica Molecular
3. Aplicaciones – Simulación Multiescala

Introducción al Modelamiento Molecular

Una simulación molecular consiste en una representación computacional de un sistema, en el cual las configuraciones moleculares son usadas para obtener propiedades termodinámicas y de transporte.



Introducción al Modelamiento Molecular

Ludwig Boltzmann en 1872 desarrolló su teorema H. Establece el enlace directo entre la entropía y el análisis estadístico molecular.

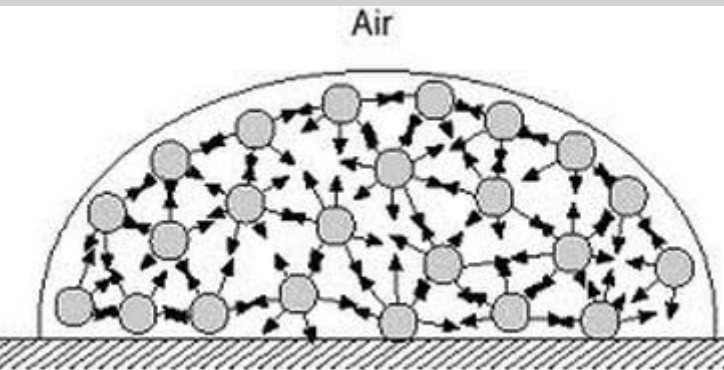


Teoría de la probabilidad es capaz de deducir el comportamiento de los sistemas físicos macroscópicos a partir de ciertas hipótesis sobre los elementos o partículas que los conforman

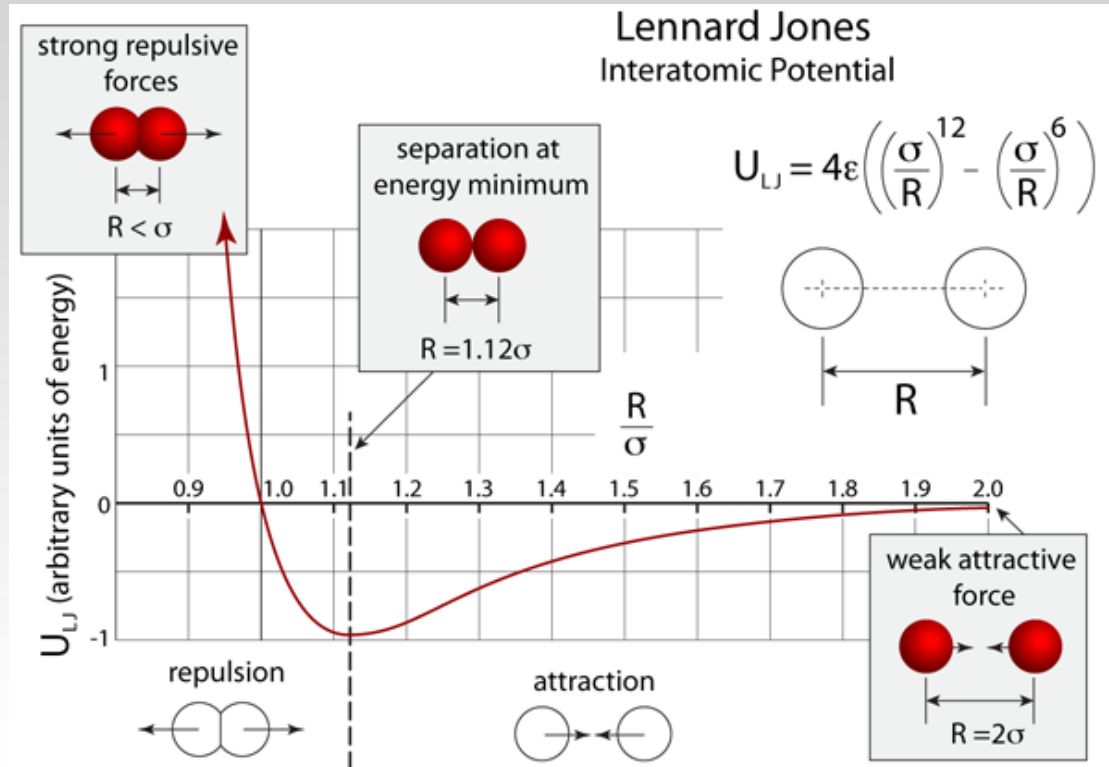
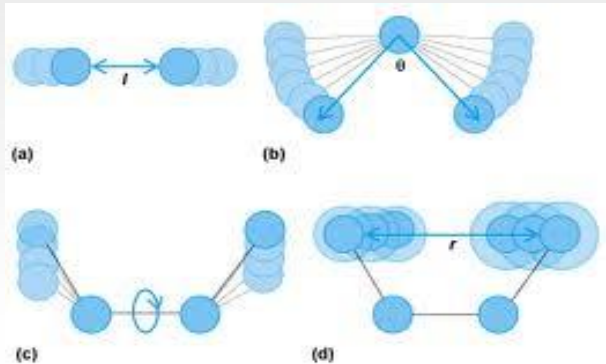
$$\begin{aligned}u &= E & dv &= e^{-E/kT} dE \\ du &= dE & v &= -kT e^{-E/kT} \\ \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} E e^{-E/kT} dE &= \underbrace{\frac{E}{kT} (kT e^{-E/kT})}_0 \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} kT e^{-E/kT} dE \\ \langle E \rangle &= -kT \int_0^{\infty} e^{-E/kT} d\left(\frac{-E}{kT}\right) = -kT e^{-E/kT} \Big|_0^{\infty} = kT\end{aligned}$$

Introducción al Modelamiento Molecular

Interacciones intermoleculares

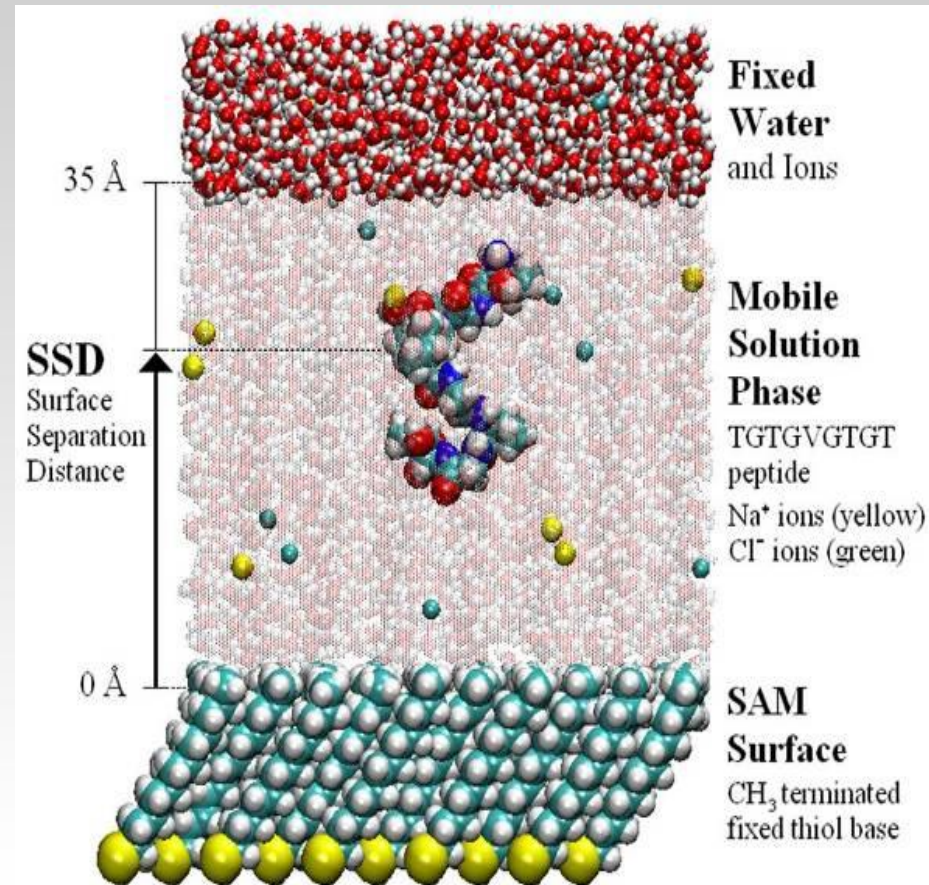


Interacciones intramoleculares



Principios básicos de Dinámica Molecular

- Preparar la prueba (Ecuaciones de movimiento)
- Medición experimental (Producción)
- Promedio de las mediciones
- Errores comunes



Principios básicos de Dinámica Molecular

```
program md
```

```
call init
```

```
t=0
```

```
do while (t.lt.tmax)
```

```
    call force(f,en)
```

```
    call integrate(f,en)
```

```
    t=t+delt
```

```
    call sample
```

```
enddo
```

```
stop
```

```
end
```

simple MD program

initialization

MD loop

determine the forces

integrate equations of motion

sample averages

1. Leer las condiciones específicas del sistema
2. Inicializar el sistema (posiciones y velocidades)
3. Calcular las fuerzas sobre todas las partículas
4. Integrar las ecuaciones de movimiento de Newton
5. Imprimir promedios

- Posiciones y velocidades
- Distribución inicial

```

velocity center of mass
mean-squared velocity
scale factor of the velocities
set desired kinetic energy and set
velocity center of mass to zero
position previous time step

```


El programa-Calculo de las fuerzas

- Calculo de la distancia entre las partículas

$$\begin{aligned} f_x(r) &= -\frac{\partial u(r)}{\partial x} \\ &= -\left(\frac{x}{r}\right) \left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right) \end{aligned}$$

$$f_x(r) = \frac{48x}{r^2} \left(\frac{1}{r^{12}} - 0.5 \frac{1}{r^6} \right)$$

subroutine force(f,en)	determine the force and energy
en=0	
do i=1,npart	
f(i)=0	set forces to zero
enddo	
do i=1,npart-1	
do j=i+1,npart	loop over all pairs
xr=x(i)-x(j)	
xr=xr-box*nint(xr/box)	periodic boundary conditions
r2=xr**2	
if (r2.lt.rc2) then	test cutoff
r2i=1/r2	
r6i=r2i**3	
ff=48*r2i*r6i*(r6i-0.5)	Lennard-Jones potential
f(i)=f(i)+ff*xr	update force
f(j)=f(j)-ff*xr	
en=en+4*r6i*(r6i-1)-ecut	update energy
endif	
enddo	
enddo	
return	
end	

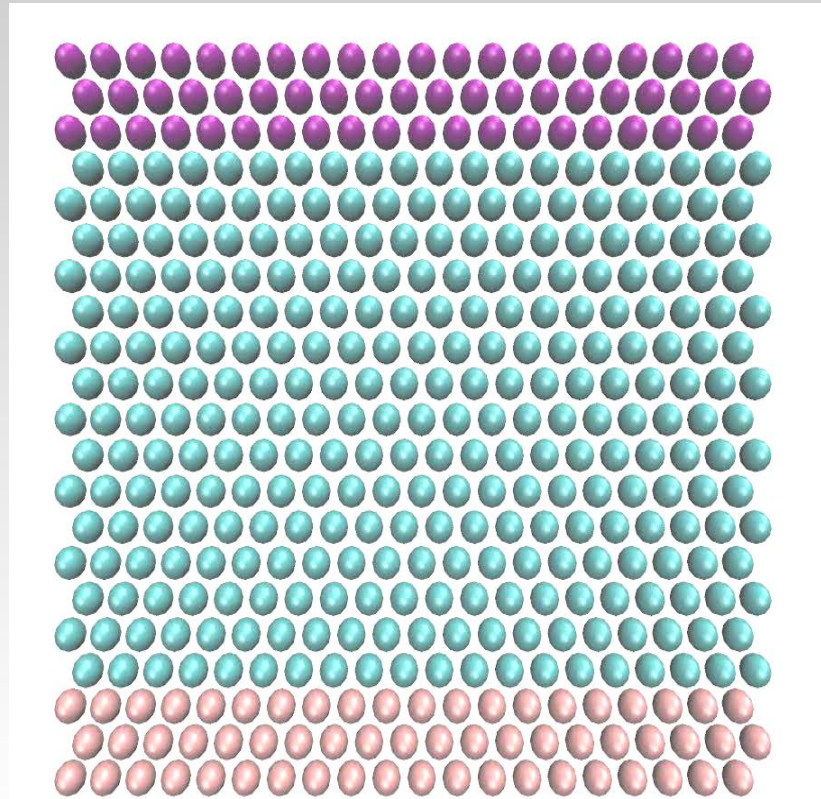
El programa – Integración EM

<pre>subroutine integrate(f,en) sumv=0 sumv2=0 do i=1,npart xx=2*x(i)-xm(i)+delt**2*f(i) vi=(xx-xm(i))/(2*delt) sumv=sumv+vi sumv2=sumv2+vi**2 xm(i)=x(i) x(i)=xx enddo temp=sumv2/(3*npart) etot=(en+0.5*sumv2)/npart return end</pre>	<p>integrate equations of motion</p> <p>MD loop</p> <p>Verlet algorithm (4.2.3)</p> <p>velocity (4.2.4)</p> <p>velocity center of mass</p> <p>total kinetic energy</p> <p>update positions previous time</p> <p>update positions current time</p> <p>instantaneous temperature</p> <p>total energy per particle</p>
---	---

- Algoritmo Verlet
- Posiciones
- Velocidades: energía cinética y temperatura

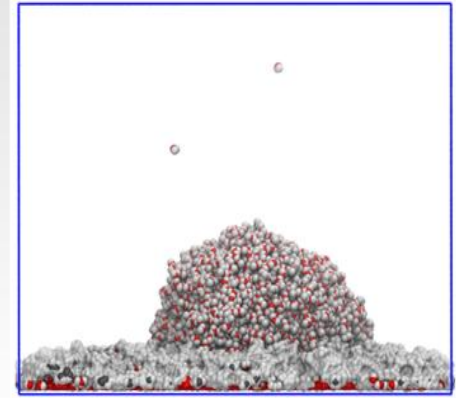
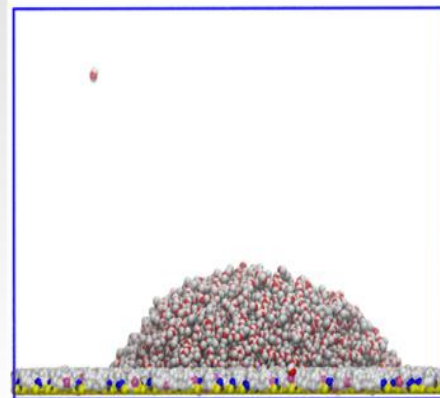
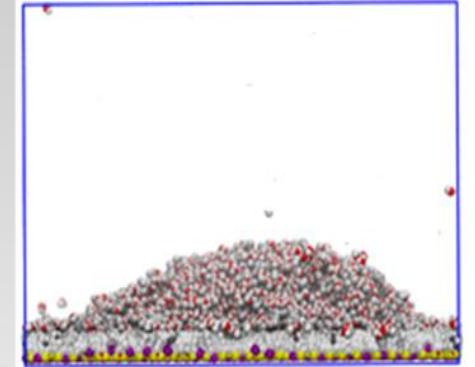
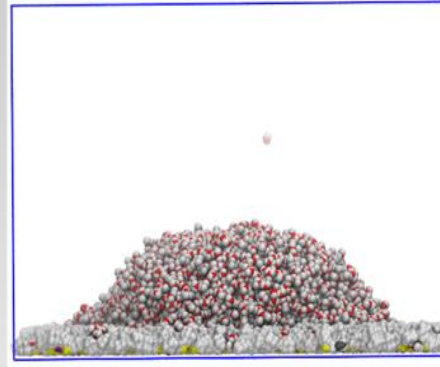
Ecuaciones de Movimiento

- Uso de pasos de tiempo grandes
- Conservación de energía
- Verdadera trayectoria

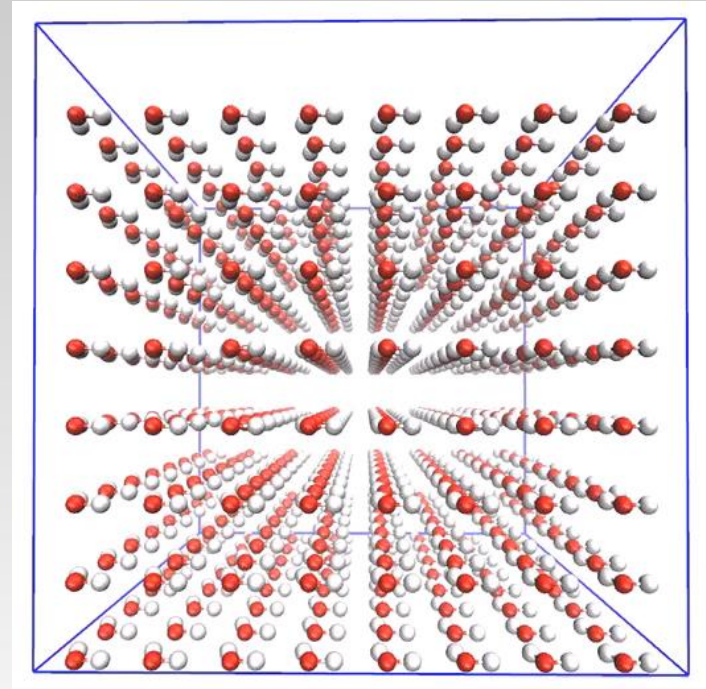
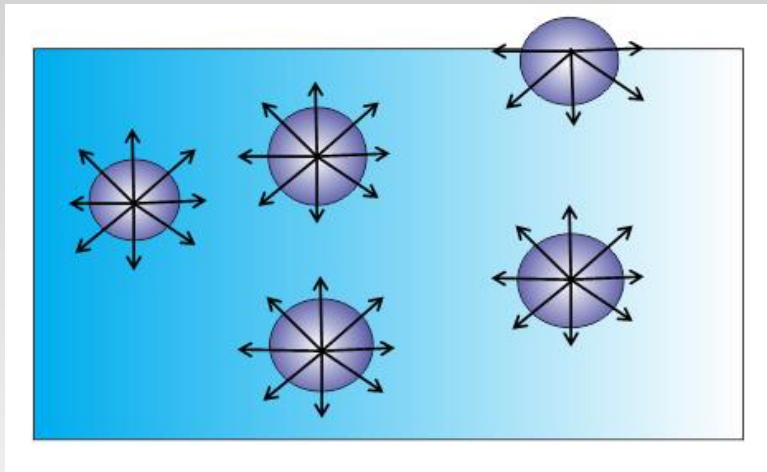


Aplicaciones

1. Tensión interfacial
2. Ángulo de contacto
3. Interacción líquido-sólido (adsorción)
4. Predicción de familias de estructuras de asfaltenos a partir de datos experimentales
5. Predicción de tamaños de agregados de asfaltenos
6. Cálculo de viscosidad de sistemas asfálticos



Tensión interfacial

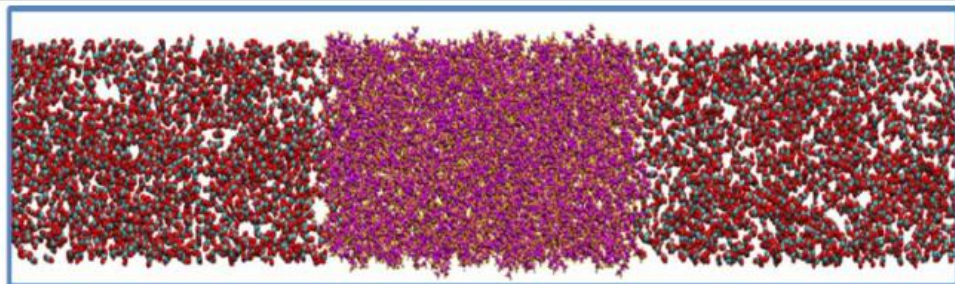


$$E_b = E_{nb}^s - E_{nb}^i$$

$$\gamma = \frac{dU}{dA} = \frac{E_b}{A \cdot NA}$$

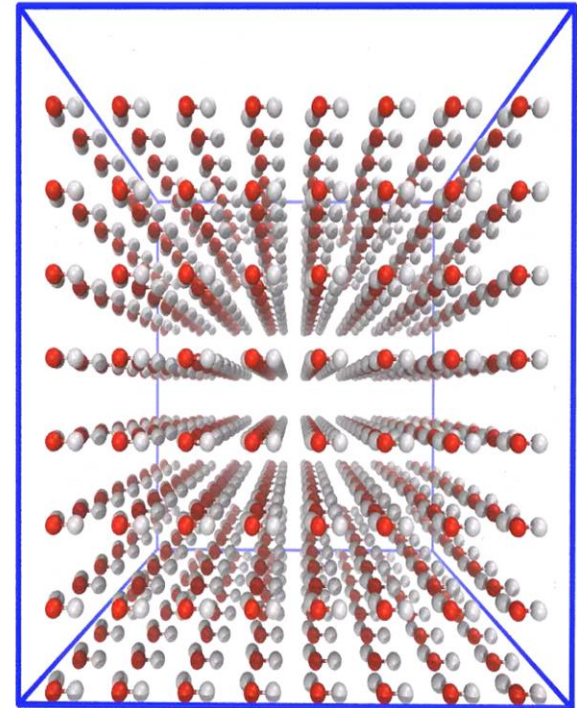
Tensión interfacial

Tensores de la presión



(de Lara, Michelon, & Miranda, 2012)

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[P_{zz} - \frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) \right]$$



Ángulo de Contacto

- Potencial de pared (LJ 10-4-3)
- 5832 moléculas de agua
- El gas se representó como una mezcla a condiciones atmosféricas (1276 moléculas)

Construcción de
la caja de
simulación

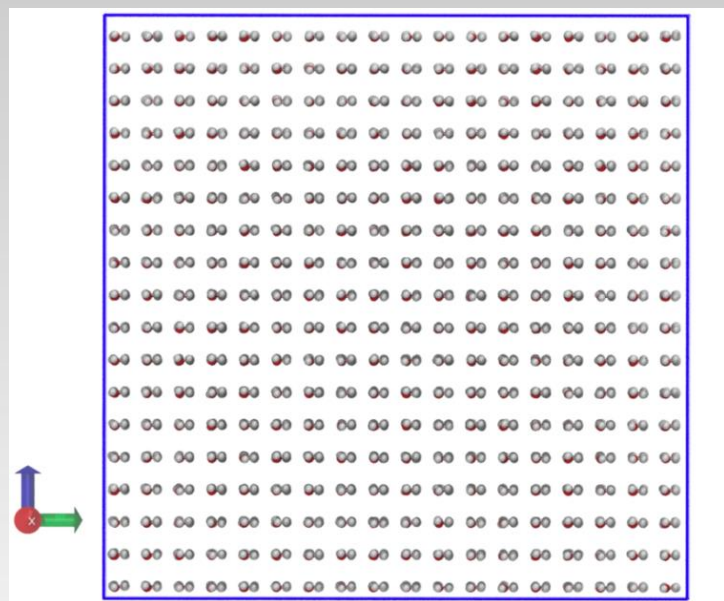
Recubrimiento

- 1 molécula de surfactante
- Cubrimiento de la superficie

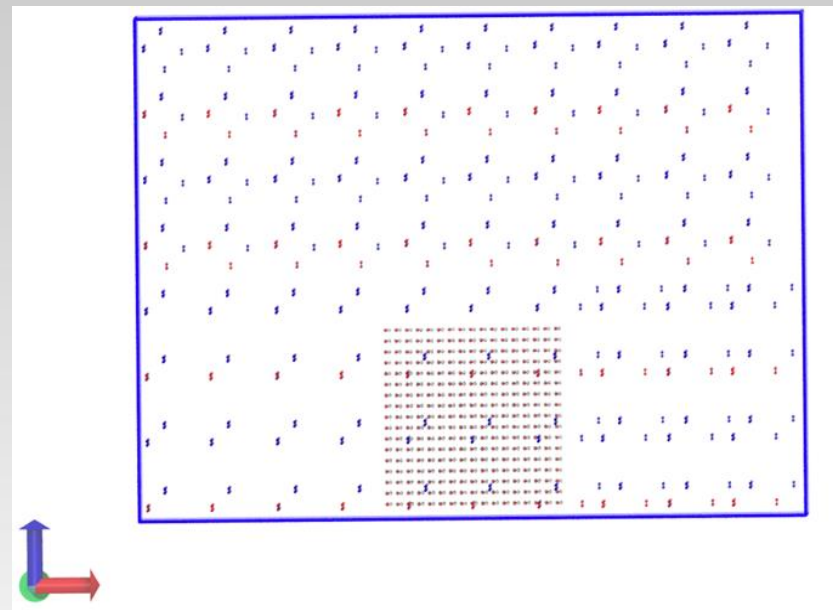
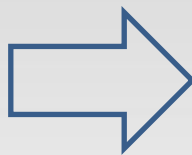
Reacción

- Redistribución de las cargas parciales
- Enlace Si-O

Ángulo de Contacto

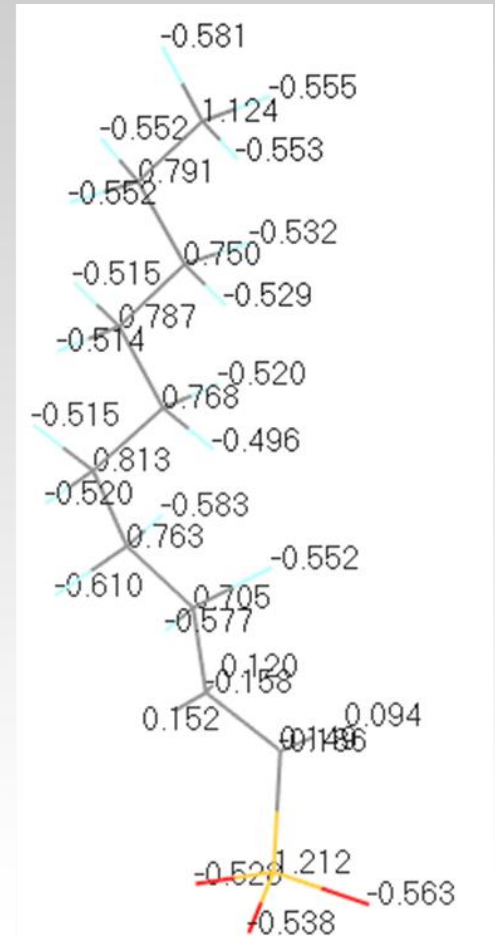
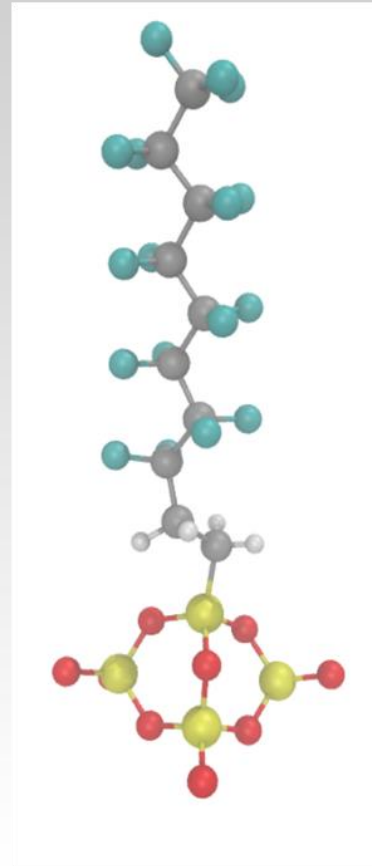
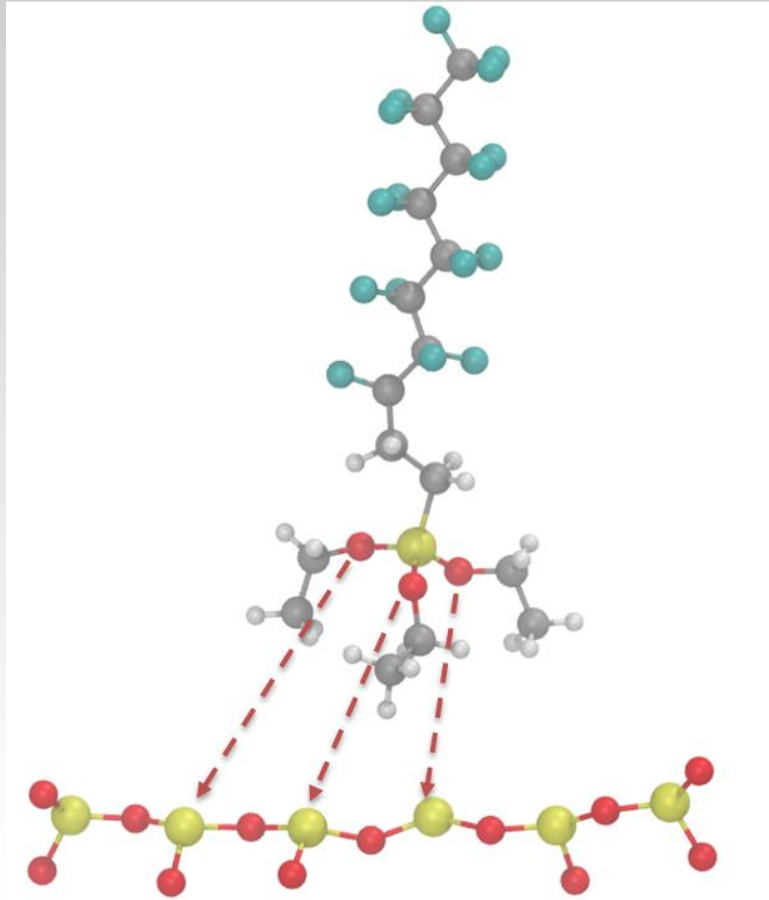


Box
expansion



1. Dimensionamiento de la caja de simulación del líquido
2. Expansión de la caja de simulación en cada dirección
3. Añadir las moléculas de aire (2552 átomos, 1008 moléculas de nitrógeno, 268 moléculas de oxígeno)

Ángulo de Contacto



Ángulo de Contacto

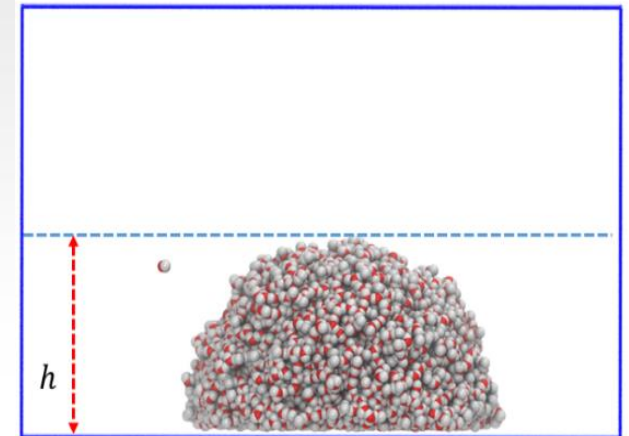
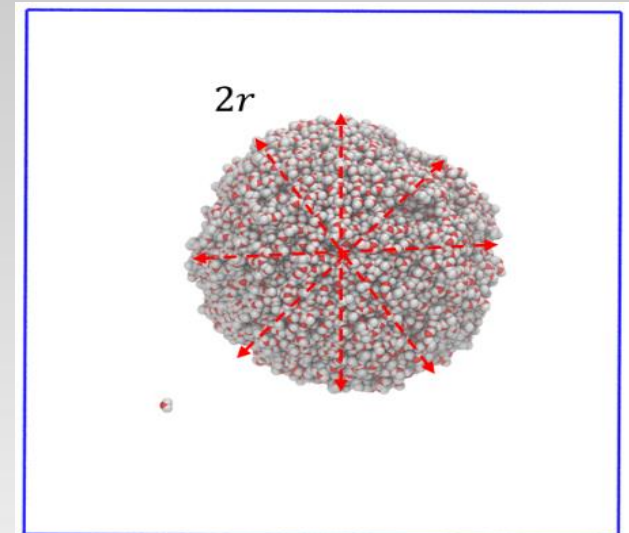
Cálculo del ángulo de contacto

$$I. \quad \cos\theta = 1 - \frac{h}{R}$$

$$II. \quad S = \pi r^2$$

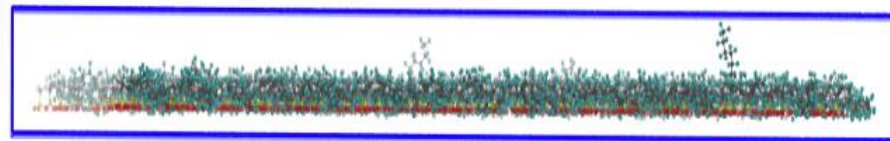
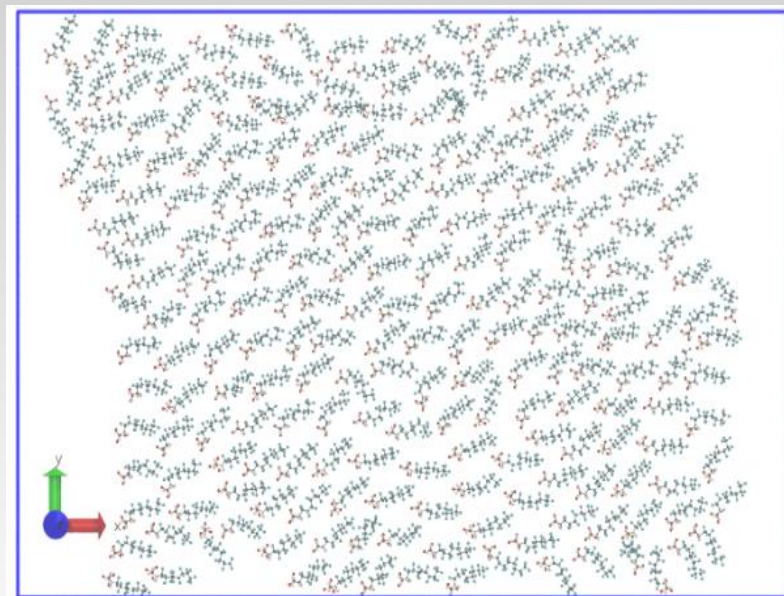
$$III. \quad R = \frac{h}{2} + \frac{S}{2\pi h} \quad (\text{Fan et al., 1995})$$

Ángulo de contacto calculado: $76.2^\circ \pm 3.4$



Ángulo de Contacto

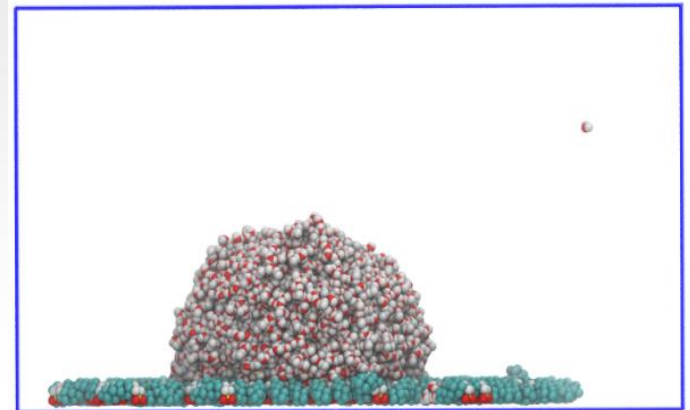
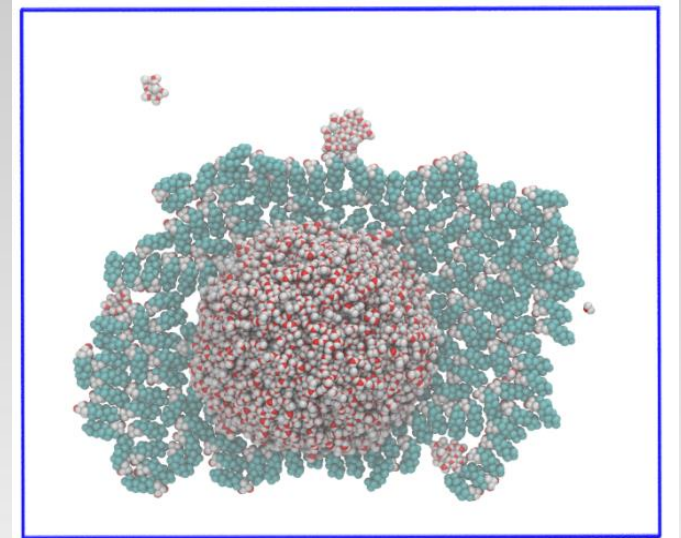
- 225 moléculas necesarias para la superficie de la capa de la caja de simulación ampliado (caso ideal: $0.94 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)
- Rango de recubrimiento experimental $0.56\text{-}1.83 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, acorde con el resultado reportado por Weston *et al.*, 2015



Ángulo de Contacto

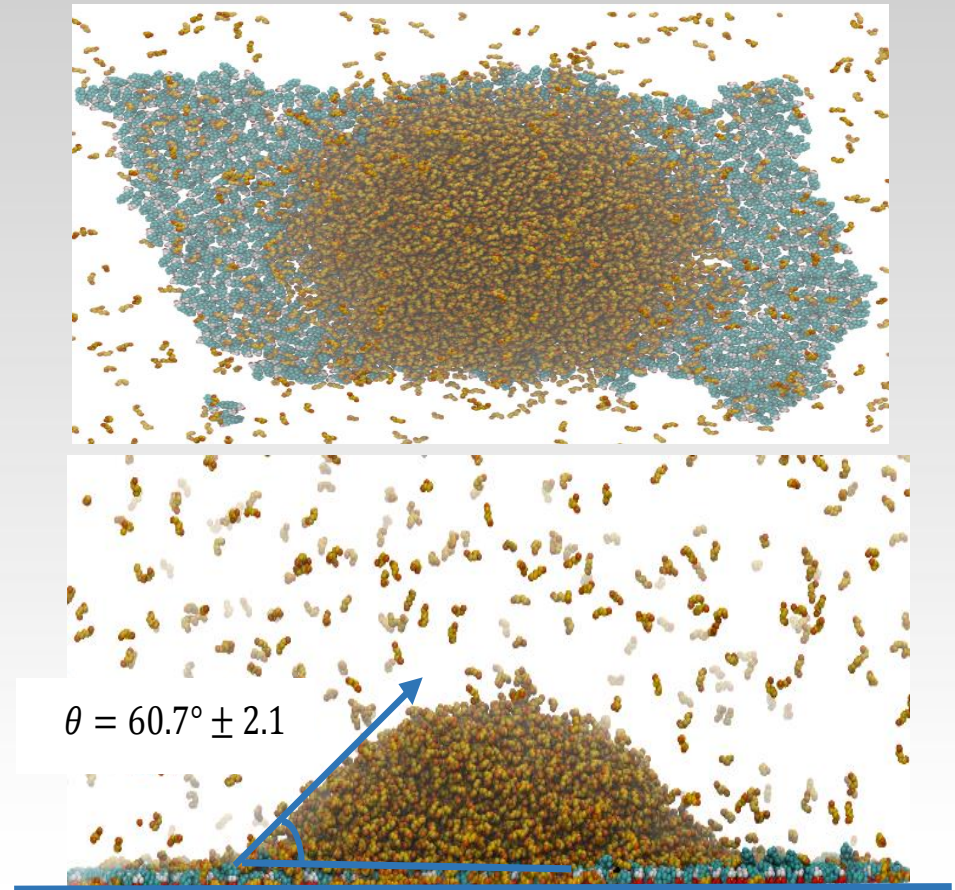
- Dimensiones de la gota:
 - $h = 43.9\text{\AA} \pm 1.5$
 - $r = 40.9\text{\AA} \pm 0.8$
- WACA= 94.0 ± 1.96 , con el 1% de desviación respecto a los datos experimentales(93°)

(Fuller *et al.*, 2011)



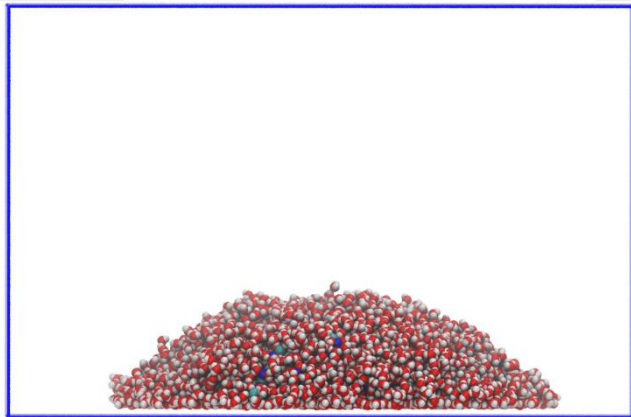
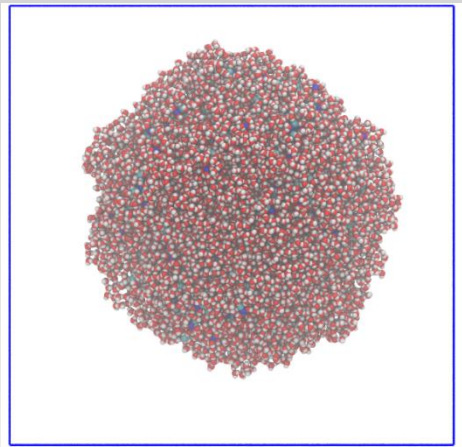
Ángulo de Contacto

- Cubertura con 1024 moléculas perfluorodecil, equivalente a $0.76 \mu\text{mol}/\text{m}^2$
- Dimensiones de la gota:
 - $h = 73.5\text{\AA} \pm 3.2$
 - $r = 94.1\text{\AA} \pm 1.1$
- $62/59^\circ$ (Pellerite *et al*, 2002)

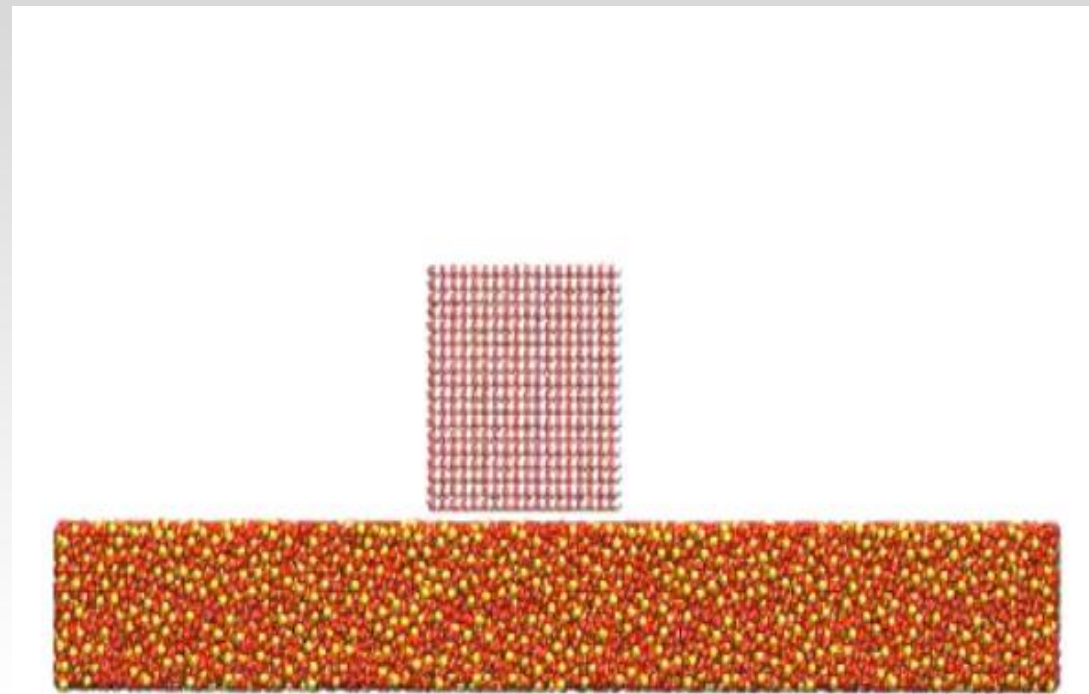


Ángulo de Contacto

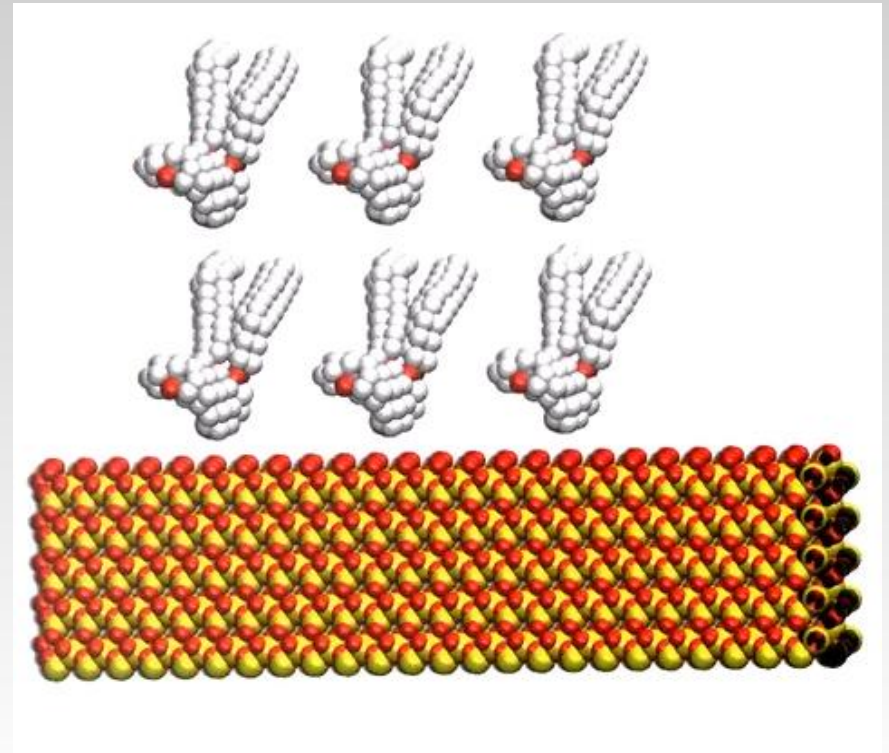
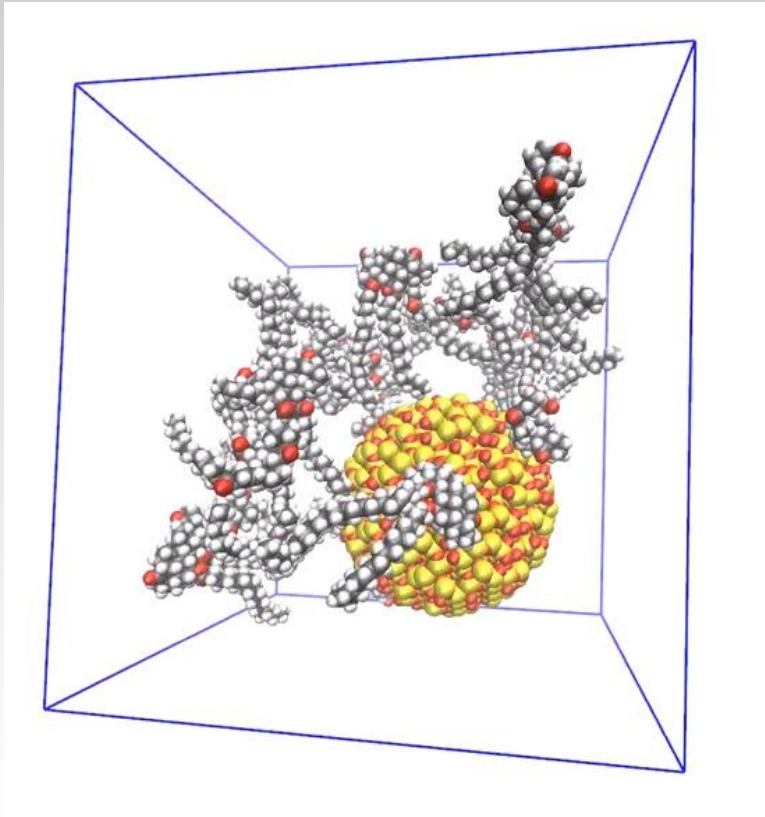
Salmuera

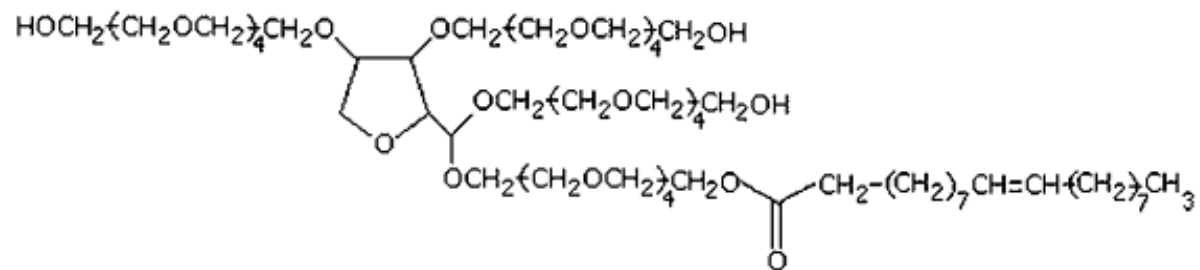


Sílice amorfa

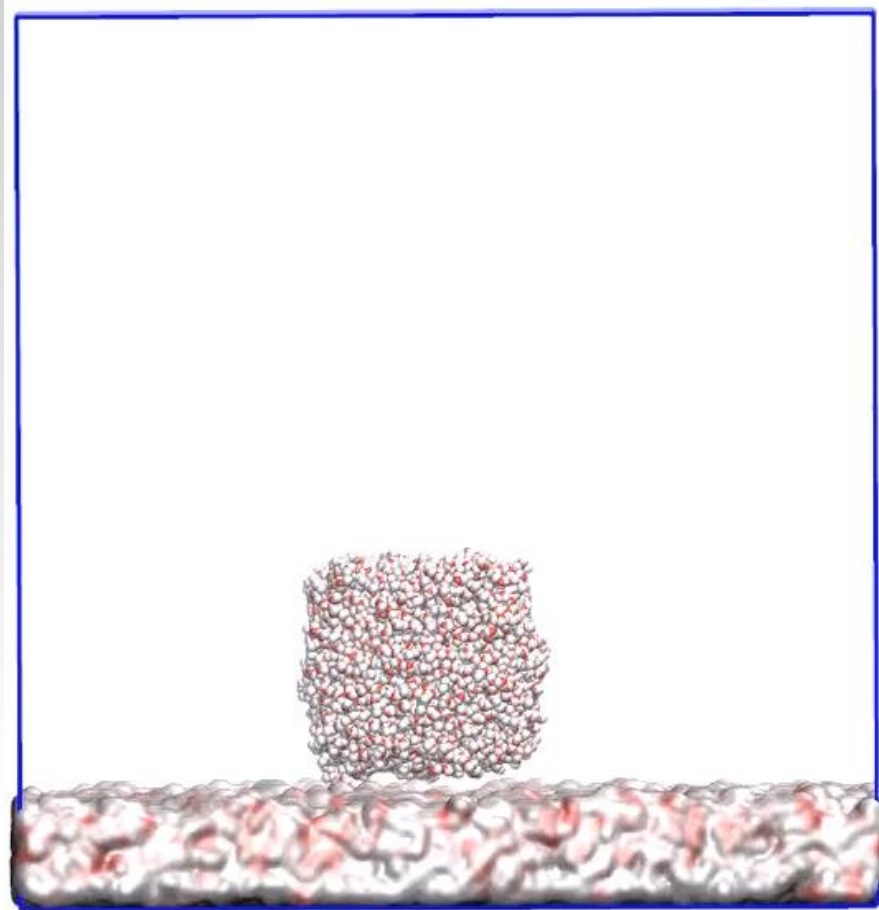
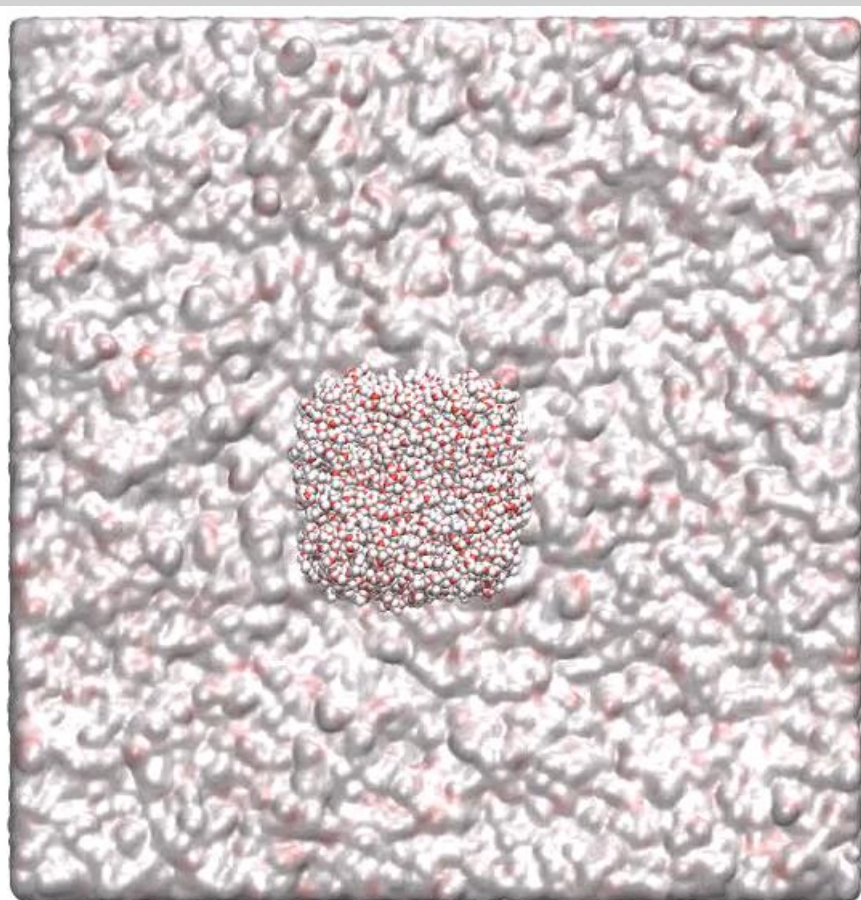


Interacción líquido-sólido

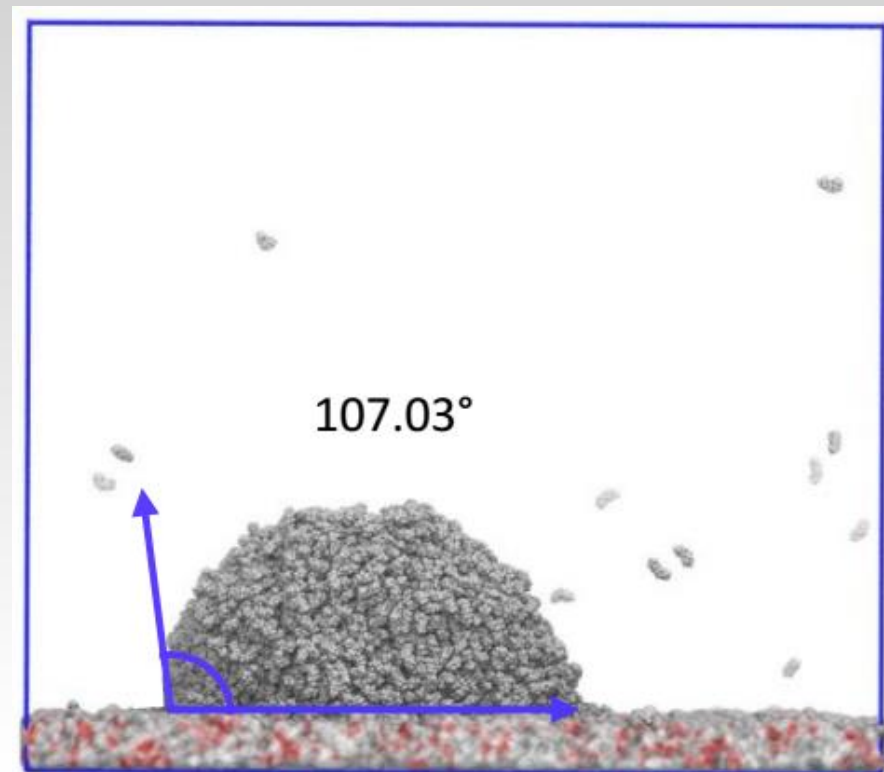
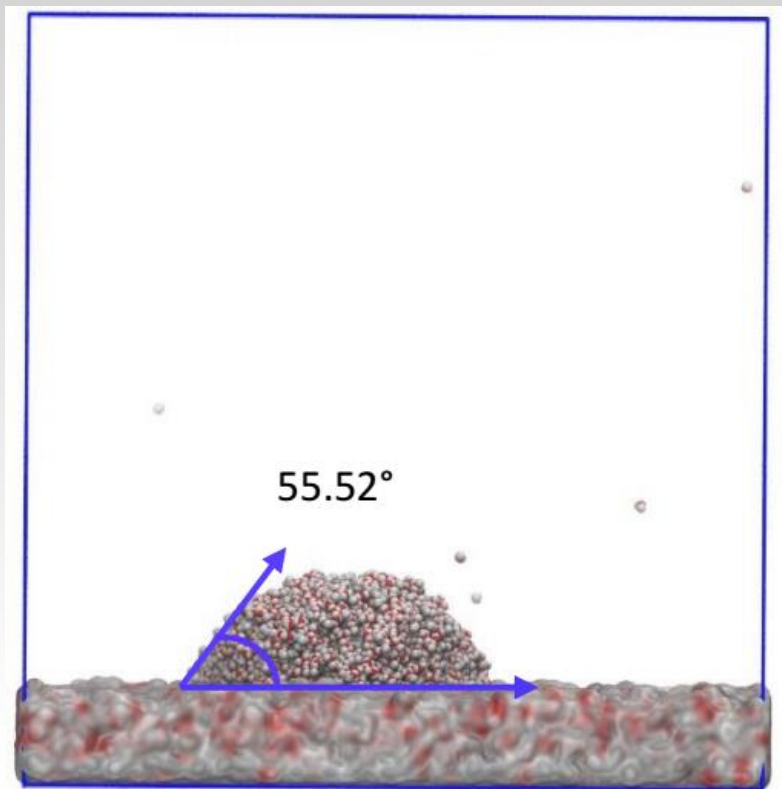




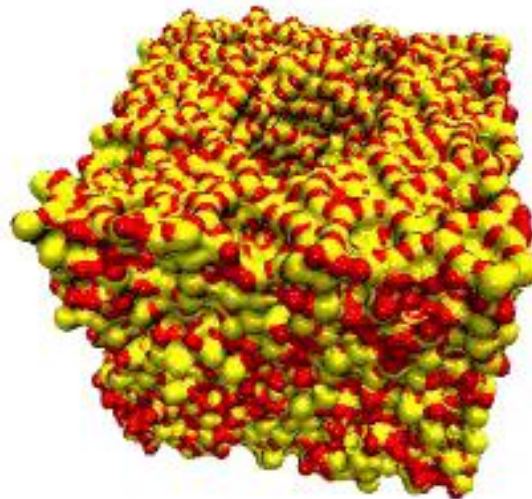
Tween80



Tween80



Interacción líquido-sólido



Simulación Multiescala

- Propiedades de transporte
- Energías de interacción sólido-líquido, líquido-líquido y líquido-gas
- Tensión interfacial
- Tensión superficial
- Ángulos de contacto

Escala
Molecular

Escala de
poro

Escala de
yacimiento

Muchas gracias!



idmoncay@unal.edu.co