

Изотермы Генри в области высоких давлений и сорбция метана в пористых породах газоконденсатных месторождений

А. Н. Вульфсон, Н. А. Скибицкая, О. О. Бородин
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва
E-mail: vulfson@ipng.ru; skibitchka@mail.ru

Ключевые слова: Изотермы сорбции, фазовые равновесия, пористая среда.

Ссылка: Вульфсон, А. Н., Н. А. Скибицкая, О. О. Бородин (2011) Изотермы Генри в области высоких давлений и сорбция метана в пористых породах газоконденсатных месторождений, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6019, doi:10.2205/2011NZ000149.

Введение. Породы продуктивных отложений газоконденсатных месторождений представляют собой макропористую среду с плотностью $\rho_s = 2.71$ г/см³ и радиусом пор порядка 1000 А. Химический состав породы носит в основном карбонатный характер. Постоянными составляющими породы являются также высокомолекулярные компоненты (ВМК), соответствующие смолам и асфальтенам.

Массовая доля ВМК, присутствующих в карбонатной матрице газоконденсатных месторождений, весьма мала и обычно не превосходит двух процентов. Однако роль высокомолекулярных соединений в процессах сорбции природного газа чрезвычайно высока. Пленки и скопления ВМК в поровых объемах обладают весьма высокой способностью растворять в себе компоненты природного газа. Поэтому вклад этих высокомолекулярных веществ в полную сорбцию газа объемом породы является весьма существенным, см. [Дмитриевский и др., 2006 а], [Дмитриевский и др., 2006 б], [Дмитриевский и др., 2007]. Кроме того, насыщенные природным газом пленки ВМК покрывают внутреннюю поверхность породы и экранируют действие сил притяжения между молекулами газа в макропорах и пористой средой. В силу этого обстоятельства газ, заполняющий свободные от ВМК макропоры, является практически свободным и его десорбция не требует существенных энергетических затрат.

В настоящем исследовании представлено теоретическое и экспериментальное описание процесса сорбции метана на карбонатной органоминеральной матрице пород газоконденсатного месторождения в области высоких давлений.

Экспериментальная часть исследований базируется на методике весовых измерений, подробно изложенной в [Дмитриевский и др., 2006 б], [Дмитриевский и др., 2007].

Изотермы сорбции газа в пористом образце карбонатной породы строятся исходя из условия фазового равновесия между псевдофазой сорбированного газа и свободным газом, находящиеся при температуре и давлении пласта месторождения.

Эти изотермы связывают концентрацию сорбированного газа и летучесть свободного газа, что соответствует закону Генри, обобщенному на область высоких давлений.

1. Уравнения состояния свободной газовой фазы. Известно, что критические значения температуры свободного метана определяются соотношениями $T_c = 197$ К и $p_c = 45.8$ атм.

Для описания поведения метана в сверхкритических условиях используем вириальное уравнение вида

$$\frac{pv_g}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 \quad (1)$$

где T – температура; p – давление; v_g – молярный объем; R – универсальная газовая постоянная; 1, B' , C' и D' – вириальные коэффициенты, подробнее см. [Hirschfelder et al. 1954], [Walas, 1985].

Методика вычислений вириальных коэффициентов B' , C' и D' , использующая фактор ацентричности, изложена в монографии [Walas, 1985], а также в работах [Дмитриевский и др., 2007], [Вульфсон и Скибицкая, 2009].

Пусть $\phi_g(T, p)$ – молярная свободная энергия Гиббса чистого газа, идентичная его химическому потенциалу; $f(T, p)$ – летучесть реального газа, тогда

$$\phi_g(T, p) - \phi_g(T, p_0) = \int_{p_0}^p v_g dp = RT \ln \frac{f(T, p)}{f(T, p_0)} \quad (2)$$

где p_0 – фиксированное давление.

Подставляя (1) в (2), получим

$$f(T, p) = p \exp \left[B'(T)p + \frac{1}{2} C'(T)p^2 + \frac{1}{3} D'(T)p^3 \right] \quad (3)$$

Соотношение (3) представляет летучесть реального газа с вириальным уравнением состояния (1),

2. Усредненное уравнение состояния сорбированного газа. Уравнение состояния газа, сорбированного в образце породы строится на основе трех уравнений состояния:

- уравнения состояния реального газа для метана, сорбированного в макропорах и соприкасающегося с пленками смол и асфальтенов;
- уравнения состояния твердого раствора типа Вант-Гоффа для газа, сорбированного в асфальтене [Вульфсон и Скибицкая, 2009];
- уравнения состояния Вант-Гоффа для газа, растворенного в смоле [Дмитриевский и др., 2007].

Суммирование этих уравнений и последующее усреднение по объему пористой среды, приводит к общему уравнению состояния псевдофазы сорбированного газа

$$\pi_s^* V_s = N_{gs} RT \left\{ 1 + \frac{N_{gp}}{N_{gs}} \frac{\bar{\epsilon}}{RT} \right\} \quad (4)$$

Здесь π_s^* – усредненное давление псевдофазы сорбированного газа; N_{gs} , N_{gp} – число молей псевдофазы сорбированного газа и газа, сорбированного в макропорах и трещинах породы; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; $\bar{\epsilon}$ – средняя потенциальная энергия взаимодействия одного моля сорбированного газа с образцом породы.

В условиях когда поверхность пор образца покрыта полимолекулярными пленками ВМК толщиной порядка 30–50 Å справедливо экранирующее приближение

$$\bar{\epsilon} / RT \ll 1 \quad (5)$$

Учитывая, что $N_{gp} / N_{gs} < 1$ экранирующее приближение (5) позволяет упростить уравнение (4) к виду

$$\pi_s^* V_s = N_{gs} RT \quad (6)$$

Пусть N_s – число молей чистого образца породы, не содержащего природный газ; $v_s = V_s / N_s$ – молярный объем чистого образца; $v_{gs} = V_s / N_{gs}$ – молярный объем псевдофазы сорбированного газа; $c_s = N_{gs} / N_s$ – молярная концентрация псевдофазы сорбированного газа. С учетом принятых обозначений уравнение состояния (6) можно представить в формах

$$\pi_s^* v_{gs} = RT, \quad \pi_s^* v_s = c_s RT \quad (7)$$

Пусть $\phi_{gs} = \phi_{gs}(T, \pi_s^*)$ молярная свободная энергия Гиббса псевдофазы сорбированного газа. В изотермических условиях, с учетом (7) получим

$$\phi_{gs}(T, \pi_s^*) - \phi_{gs}(T, \pi_{s0}^*) = \int_{\pi_{s0}^*}^{\pi_s^*} v_{gs} d\pi_s^* = RT \ln \frac{\pi_s^*}{\pi_{s0}^*} = RT \ln \frac{c_s}{c_{s0}} \quad (8)$$

где $\pi_{s0}^* = \pi_{s0}^*(T, p_0)$ – величина давления псевдофазы при фиксированном внешнем давлении газа на образец породы p_0 ; $c_{s0} = c_s(T, p_0)$ – концентрация сорбированного газа при давлении псевдофазы π_{s0}^* .

3. Фазовое равновесие и термодинамика сорбции газа образцом газоконденсатного месторождения. Концентрацию сорбированного газа будем определять из термодинамического условия фазового равновесия между свободным газом и псевдофазой

газа, сорбированным образцом. Приравнявая соответствующие химические потенциалы соприкасающихся фаз, найдем, что

$$\varphi_{gs}(T, \pi_s^*) = \varphi_g(T, p) \quad (9)$$

Опираясь на рассуждения, изложенные в [Дмитриевский и др., 2007], [Вульфсон и Скибицкая, 2009], [Вульфсон и Бородин, 2007] и уравнения (8), (3) получим

$$\ln \frac{c_s}{c_{s0}} = \ln \frac{f(T, p)}{f(T, p_0)} \quad (10)$$

Используя определение сорбционного коэффициента Генри $K_H(T)$, получим окончательное термодинамическое соотношение для сорбции газа образцом газоконденсатного месторождения

$$c_s(T, p) = K_H(T) f(T, p) \quad (11)$$

Соотношение (11) идентично эмпирической форме закона Генри, предложенной в [Weibe et al., 1933] для описания растворимости газов в жидкости.

В последующем анализе будем предполагать, что $K_H(T) = \text{const}$. Таким образом, универсальные изотермы сорбции метана в пористом образце породы примут вид

$$\hat{c}_s(T, p) = \hat{K}_H f(T, p), \quad \hat{K}_H = \text{const} \quad (12)$$

Здесь $\hat{c}_s = M_s^{-1} c_s$, $K_H = M_s^{-1} \hat{K}_H$ – более удобные для обработки данных мольно-весовые переменные, имеющие размерность $[\hat{K}_H] = \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $[\hat{c}_s] = \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

4. Универсальные изотермы сорбции метана в пористом образце породы. Универсальные изотермы сорбции метана, включающие летучесть, строились в соответствии с (12) в диапазоне $0 < p < 250$ атм с постоянным коэффициентом $\hat{K}_H = 0.0027 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Результаты сопоставления изотерм сорбции (12); аппроксимации, использующей классическую форму изотермы Генри $\hat{c}_s = \hat{K}_H p$, где $\hat{K}_H = 0.0022 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ и экспериментальных данных, полученных при температурах 303 К и 343 К представлены на рис. 1.

Полученные формы изотерм сорбции, включающие летучесть, несколько лучше согласуются с экспериментальными данными чем аппроксимация, использующая классическую форму изотермы Генри, что и подтверждает предложенную термодинамическую теорию.

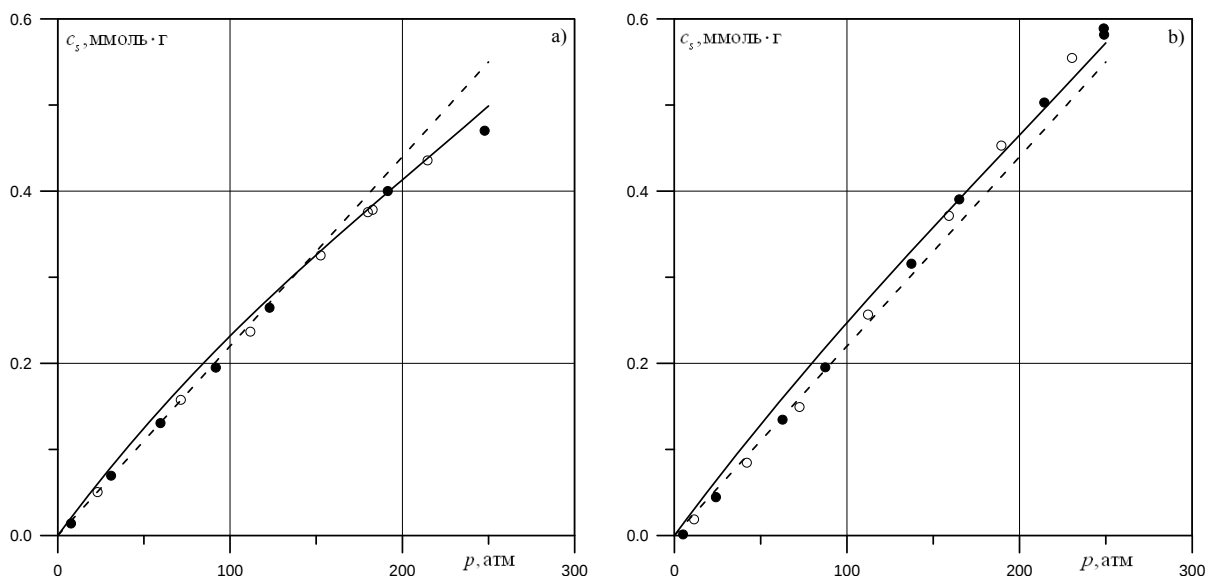


Рис. 1. Сопоставление изотермы сорбции (12), включающей летучесть (сплошная линия); аппроксимации, использующей классическую форму изотермы Генри с коэффициентом $\hat{K}_H = 0.0022 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (штриховая линия) и экспериментальных данных по растворимости метана в образце при $T=303$ К (а) и $T=343$ К (б). Черные точки соответствуют адсорбции газа, светлые точки – десорбции газа.

Закключение. Представленная форма изотерм сорбции согласуется с экспериментальными данными и представляет существенное обобщение закона Генри на область высоких давлений. Полученные результаты по сорбции газов в образцах карбонатных пород продуктивных отложений газоконденсатных месторождений имеют практический интерес и безусловно могут быть использованы при реализации некоторых термодинамических методов воздействия на пласт с целью увеличения его газоотдачи.

Авторы выражают признательность академику РАН А. Н. Дмитриевскому за внимание к работе.

Работа выполнена в рамках федерально-целевой программы ОНЗ-1: «Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа разработки месторождений и развития нефтегазового комплекса России»

Литература

Вульфсон, А. Н., Н. А. Скибицкая (2009), О приложении закона Генри к описанию сорбции метана и этана асфальтенами в условиях сверхкритических температур и высоких давлений, *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*, Том. 4, № 2, с.с. 16 – 28,

Вульфсон, А. Н., О. О. Бородин (2007), К термодинамической теории растворимости газа в воде при высоких давлениях и сверхкритических температурах. *Журнал Физической химии РАН*, Том. 81, № 4, с.с. 510–514.

Дмитриевский, А. Н., Н. А. Скибицкая, Л. А. Зекель, Н. В. Краснобаева, А. П. Кубышкин, А. А. Прибылов, М. Я. Шпирт, (2006), Высокомолекулярные компоненты органоминеральной матрицы газоконденсатных месторождений, *Химия твердого топлива РАН*, № 2, сс. 47–59.

Дмитриевский, А. Н., А. А. Прибылов, Н. А. Скибицкая, Л. А. Зекель, А. П. Кубышкин, М. Я. Шпирт, (2006), Сорбция бутана, пропана, этана, метана и двуокиси углерода на асфальтене, *Журнал физической химии РАН*. Том. 80, № 7, сс. 1250–1254.

Дмитриевский, А. Н., Н. А. Скибицкая, А. Н. Вульфсон, Л. А. Зекель, А. А. Прибылов, (2007), Экспериментальное исследование растворения метана и этана в высокомолекулярных смолах при сверхкритических температурах в области закона Генри, *Журнал физической химии*, Том. 81, № 5, сс. 1–7.

Brunauer, S., (1945), The Adsorbtion of Gases and Vapors. Vol. 1. Physical Adsorption, *Prinston. USA*. (Имеется перевод: Брунауер С. (1948), Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция, М.: «Гос. изд-во иностранной литературы», с.с. 783)

Hirschfelder, J. O., Ch. F. Curtiss, R. B. Bird (1954), Molecular theory of gases and liquids, *J. Willey and Sons. Inc. New-York. Chapman and Hall Lim. London*, p.p. 980. (Имеется перевод: Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч., Берд Р. (1961), Молекулярная теория газов и жидкостей, М.:Изд-во «Иностранной литературы», с.с. 939)

Walas, S. M. (1985), Phase equilibria in chemical engineering, *Butterworth Publishers. Boston–London–Toronto*, (Имеется перевод: Уэлес С. М. (1989), Фазовые равновесия в химических технологиях, М.: «Мир», Ч. 1, с.с. 301 с.)

Weibe, R., W. L. Gaddy, G. Heins, (1933), *J. Am. Chem. Soc. Vol. 55*, p.p. 94.