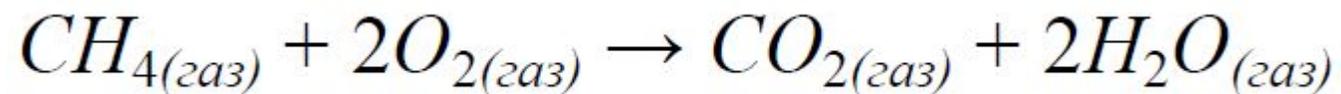
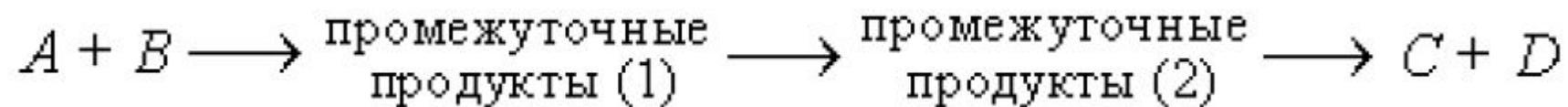
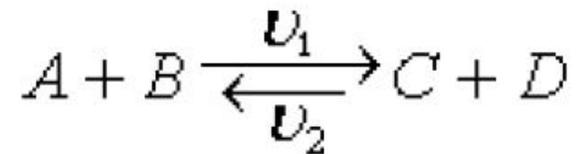
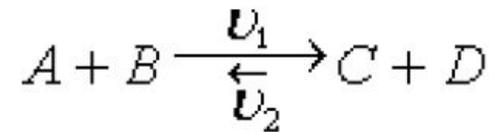


«Химическая кинетика» – это раздел химии, занимающийся изучением скоростей химических реакций



Кинетика «обратимая» ,«необратимая» и «последовательная»



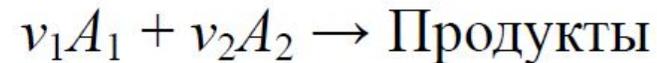
Закон «действующих масс»

Скорость элементарной химической реакции зависит от строения реагирующих молекул, их концентрации и температуры. **Кинетическое уравнение** (уравнение скорости), описывающее зависимость скорости элементарной реакции от концентрации реагирующих частиц, можно записать, основываясь на сформулированном в 1867 г. Гульбергом и Вааге **законе действующих масс**. Согласно этому закону

скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов, участвующих в химическом акте, возведенных в степени равные числу реагирующих частиц, (т.е. стехиометрическим коэффициентам реакции).

«Скорость» элементарной хим. реакции

скорость элементарной химической реакции



определяется уравнением

$$v_{\text{элемент. реакции}} = k \cdot c_{A_1}^{v_1} \cdot c_{A_2}^{v_2}$$

Кинетическое уравнение химической реакции

где k – величина постоянная во времени и не зависящая от концентрации частиц.
 k называют константой скорости элементарной реакции.

«Скорость» сложной хим. реакции

Скорость сложной химической реакции:



определяется уравнением вида:

$$v_{\text{сложной реакции}} = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot c_{A_3}^{n_3} \cdot \dots,$$

Кинетическое уравнение
химической реакции

где c_{A_1} , c_{A_2} , c_{A_3} ... – концентрации реагирующих веществ;

k – константа скорости, которая зависит от природы реагентов, температуры, растворителя и других факторов, влияющих на механизм реакции, но не зависит от концентрации реагентов и от времени;

n_1 – порядок реакции по веществу A_1 ;

n_2 – порядок реакции по веществу A_2 ;

n_3 – порядок реакции по веществу A_3 .

Значения n_1, n_2, n_3

Значения n_1, n_2, n_3 могут оказаться любыми целыми или дробными, но небольшими, числами их совпадение со стехиометрическими коэффициентами может быть только случайным.

$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ – называется порядком реакции.

Известны реакции 1^{ого}, 2^{ого}, 3^{его} и дробных порядков; реакции, порядок которых выше трех не встречаются.

Кинетическое уравнение химической реакции, порядок и константу скорости определяют экспериментально, его нельзя предсказать по виду химического уравнения реакции

«Зависимость» константы скорости от температуры

Зависимость константы скорости от температуры в нешироком интервале температур в большинстве случаев подчиняется уравнению:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

где k – константа скорости химической реакции;

T – температура, К;

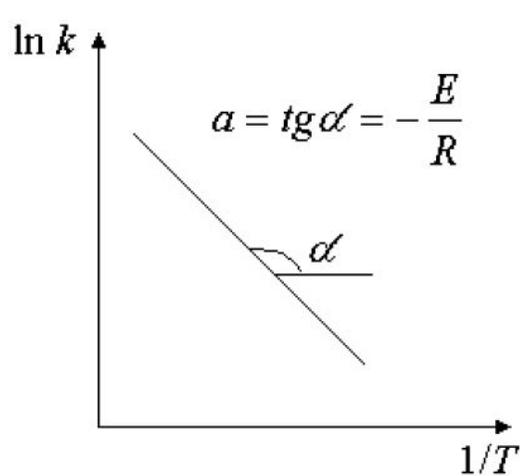
E – константа, которая называется энергией активации химической реакции, Дж/моль.

После интегрирования (при условии что $E=const$) уравнение приводит к виду:

$$\underbrace{\ln k}_y = -\underbrace{\frac{E}{R}}_a \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{B}_b \quad \longrightarrow \quad k = A \cdot e^{-E/RT}$$

Здесь B – константа интегрирования, A – предэкспоненциальный множитель ($\ln A = B$)

«Графическая интерпретация» уравнения Аррениуса



Зависимость $\ln k$ от $1/T$ является линейной функцией



Зависимость k от T описывается уравнением $k = A \cdot e^{-E/RT}$, т.е. k экспоненциально растет с температурой.

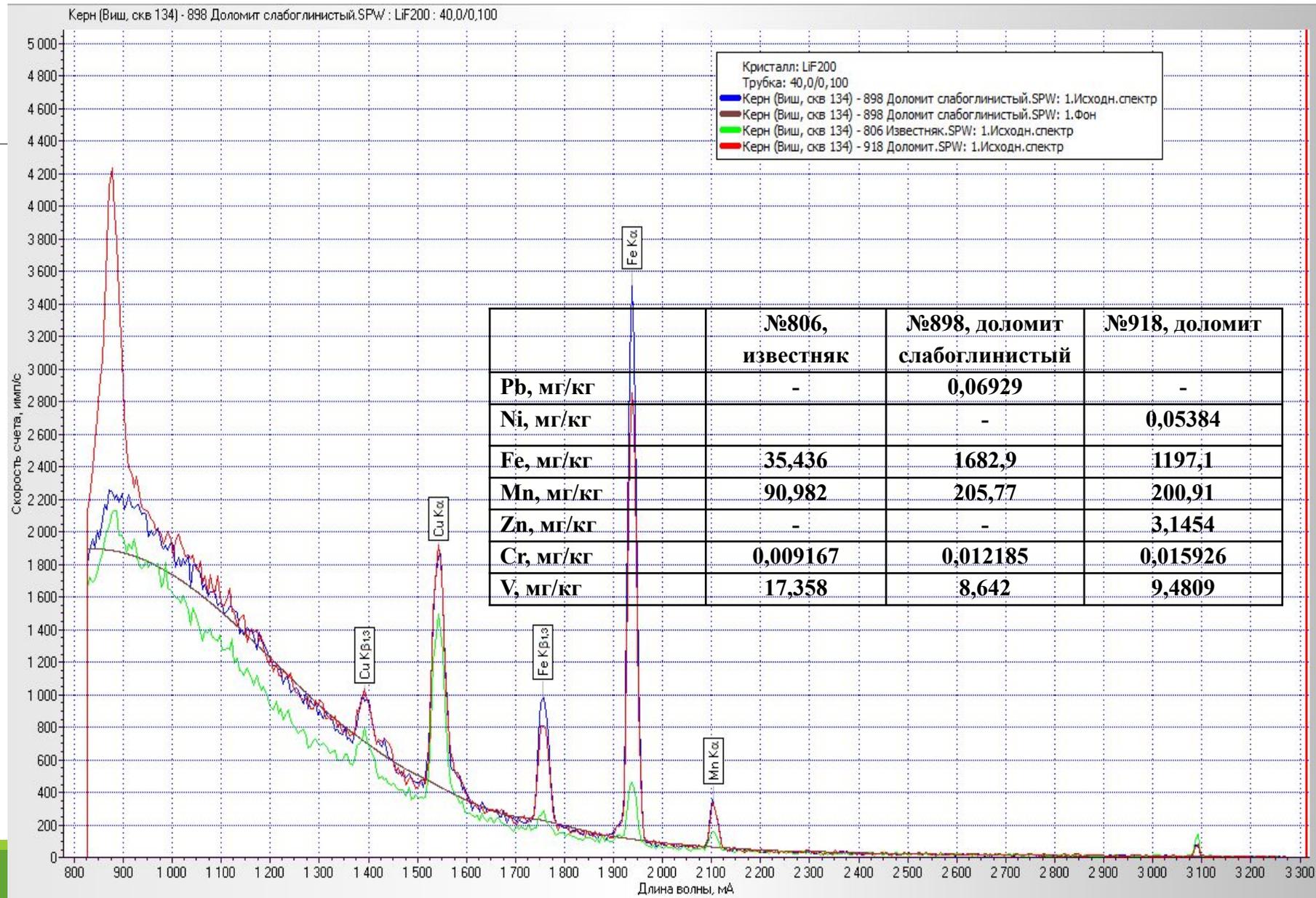
Если экспериментальные данные подчиняются уравнению (закону) Аррениуса, зависимость окажется линейной!

Пример «экспериментальных данных»

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{сек}^{-1}$	$\ln k$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$
189,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$			
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$			
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$			
251,2	$3,16 \cdot 10^{-3}$			

1. Построить график зависимости константы скорости этой реакции от температуры.
2. Как меняется константа скорости в зависимости от температуры? Является ли $k = f(T)$ линейной функцией?
3. Построить график $\ln k$ от $1/T$. Определить энергию активации реакции.

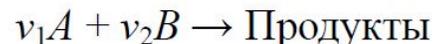
«Катализаторы» химических реакций



«Аппарат» формальной кинетики позволяет

Закон действующих масс:

скорость элементарной реакции:



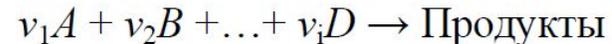
описывается уравнением:

$$v = k \cdot c_A^{v_1} \cdot c_B^{v_2},$$

где v_1 и v_2 – стехиометрические коэффициенты реакции

Основной постулат химической кинетики:

скорость сложной реакции



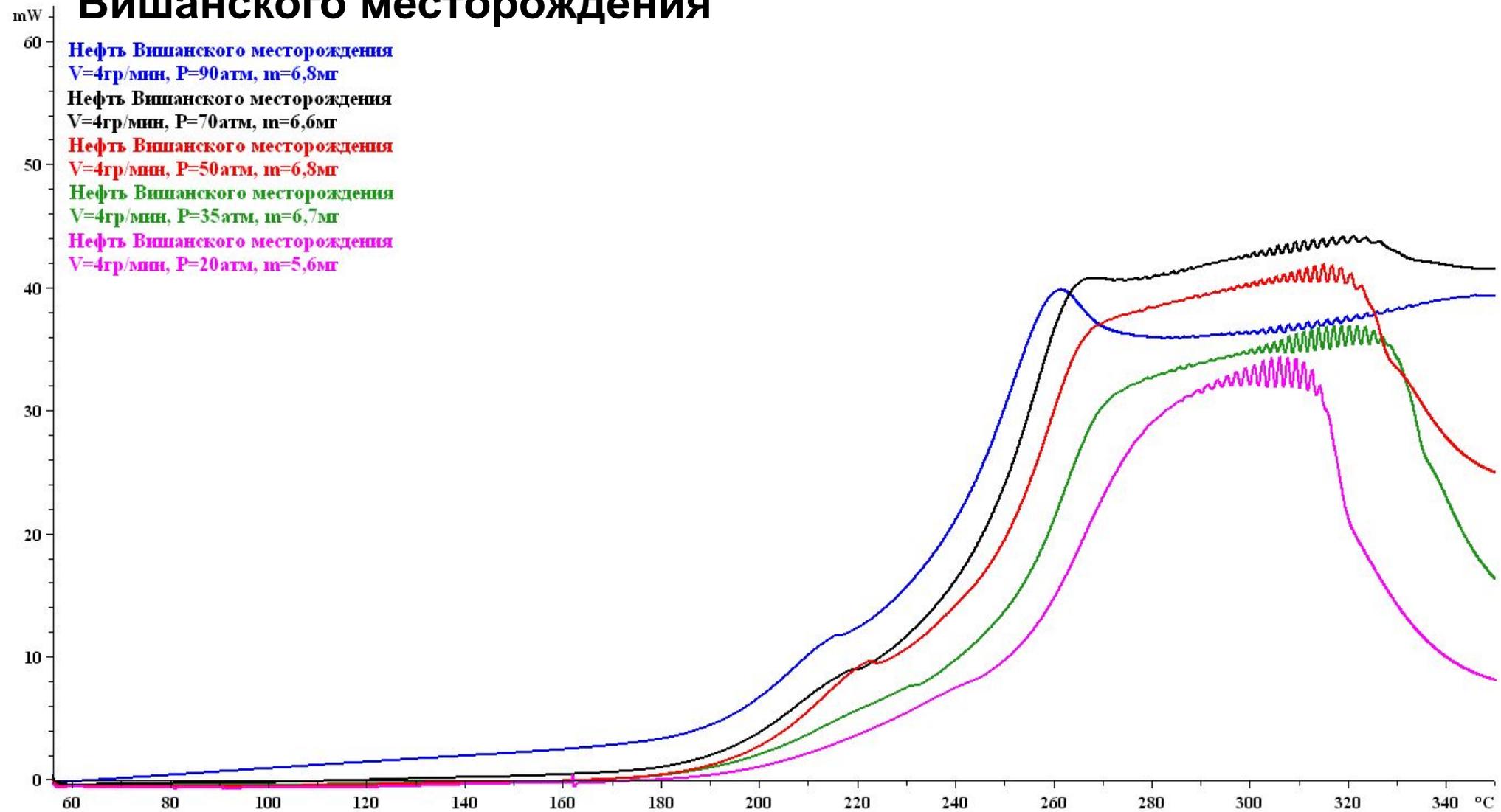
описывается уравнением:

$$v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot \dots \cdot c_D^{n_i},$$

где n_1, n_2, n_i – порядок реакции по реагентам

- 1) вычислить **количество** (или концентрации) реагентов и продуктов реакции в реакционной смеси в **любой момент** времени;
- 2) вычислить **время**, в течение которого прореагирует **заданная доля исходного вещества**, если известны **начальные количества** (начальные концентрации) реагентов и кинетические параметры реакции, т.е. **порядок реакции** и ее **константа скорости**.

Кинетика окисления нефти Вишанского месторождения



Оценка времени самовосламенения нефти при закачке в пласт воздуха (Задача №5)

Параметр			Источник
Молекулярная масса кислорода	0,032	кг/моль	справочные данные
Плотность кислорода	1,42	кг/м ³	справочные данные
Количество теплоты по кислороду	74	ккал/моль	[2]
1 ккал	4,186	кДж	справочные данные
Нефтенасыщенность	0,85		данные по Вишанскому месторождению
Пористость	0,1		данные по Вишанскому месторождению
<i>Уд. объемная теплоемкость пласта, c_p</i>	2540	<i>кДж/(м³ °С)</i>	данные по Вишанскому месторождению
<i>Температура пласта, T_0</i>	329	<i>К</i>	данные по Вишанскому месторождению
<i>Плотность нефти, ρ_0</i>	844	<i>кг/м³</i>	данные по Вишанскому месторождению
<i>Температура активации, E</i>	8569,3	<i>К</i>	[3]
<i>Теплота реакции по кислороду, r_0</i>	13745,78	<i>кДж/м³</i>	[2]
<i>Концентрация нефти в пласте, Z_t</i>	71,74	<i>кг/м³</i>	данные по Вишанскому месторождению
<i>Скорость реакции, W_0</i>	0,8981	<i>мм³/м³ *сут</i>	[3]
<i>Скорость реакции</i>	1,67E-08	<i>кг/(кг*с)</i>	[3]
Энергия активации, E	71200	Дж/моль	[3]
Константа Аррениуса, A_r	1935,7	МПа ⁻¹ с ⁻¹	[3]
Парциальное давление кислорода,	5,5	МПа	данные по Вишанскому месторождению
Газовая постоянная, R	8,3145	Дж/моль К	справочные данные
Время иницирования	30,58	сут	

$$t^* = \frac{c_p \cdot \rho_H \cdot T_0^2}{r_0 \cdot W_0 \cdot z_t \cdot E}$$

1. Патент РФ №2139421. Способ разработки нефтяного месторождения / Антониади Д.Г., Батурин Ю.Е., Бернштейн А.М., Боксерман А.А., Кашик А.С., Малышев А.Г, Сонич В.П. Заявл. 09.09.1998.

2. О.М. Айзикович, М.Г. Булыгин, Л.И. Кораблев. Тепловой эффект реакций окисления в процессе влажного внутрипластового горения. Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. 1985, №11.

3. В. В. Бондаренко. Окисление нефтей кислородом воздуха при начальных пластовых условиях. Нефтепромысловое дело. 1982, №9.

Формула Гаделя

$$t_{ign} = \frac{(\rho c)_r M_{O_2} T_r^2 \left(1 + \frac{2RT_r}{E}\right)}{k_o \phi \rho_o S_o (P_{O_2})^n \Delta H_{O_2} \frac{E}{R}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

где

- t_{ign} - время возгорания, сут,
- $(\rho c)_r$ - удельная объемная теплоемкость пласта, $kJ/(m^3.K)$,
- M_{O_2} - молекулярная масса кислорода, 32.0 kg/kmol ,
- T_r - начальная температура пласта, K ,
- E - энергия активации, $kJ/kmol$
- R - универсальная газовая постоянная, $8.3145 \text{ kJ/(kmol.K)}$,
- k_o - константа Аррениуса, $\text{сут}^{-1} \text{ kPa}^{-n}$,
- ϕ - пористость, доля единицы,
- ρ_o - плотность нефти, kg/m^3
- S_o - начальная нефтенасыщенность, доля единицы,
- P_{O_2} - парциальное давление закачиваемого кислорода, kPa ,
- n - порядок реакции по кислороду,
- ΔH_{O_2} = выделяемое тепло на kmol кислорода, $\sim (330-440) \times 10^3 \text{ KJ/kmol } O_2$.

Свойства и состав компонентов, входящих в нефтяную фазу

Компонент	Критическое давление	Критическая Температура	Молярная масса	Молярная доля в исходной нефти	Плотность в нефтяной фазе при стандартных условиях	Коэффициент сжимаемости	Коэффициент теплового расширения
	кПа	°C	кг/моль	доли ед.	кг/м ³	1/кПа	1/°C
CO2	7376.46	31.05	0.044	0.0034	837	5.52E-06	1.14E-03
N2	3394.39	-146.95	0.028	0.0040	497	5.96E-06	1.24E-03
C1	4600.15	-82.55	0.016	0.1921	276	5.96E-06	9.82E-04
C2 to NC4	4053.16	118.06	0.0498	0.0925	590	3.00E-06	4.52E-02
IC5toCC6	3294.39	220.98	0.0792	0.0840	641	1.90E-06	2.43E-03
C7 to C9	3011.66	304.49	0.1079	0.1354	725	1.40E-06	1.01E-03
C10toC12	2363.11	369.24	0.1465	0.1083	760	1.04E-06	6.78E-04
C13toC17	1877.01	440.04	0.2015	0.1195	803	7.55E-07	5.43E-04
C18toC24	1427.82	515.87	0.2829	0.0941	841	5.67E-07	4.93E-04
C25+	937.26	692.12	0.5074	0.1668	928	3.66E-07	4.72E-04

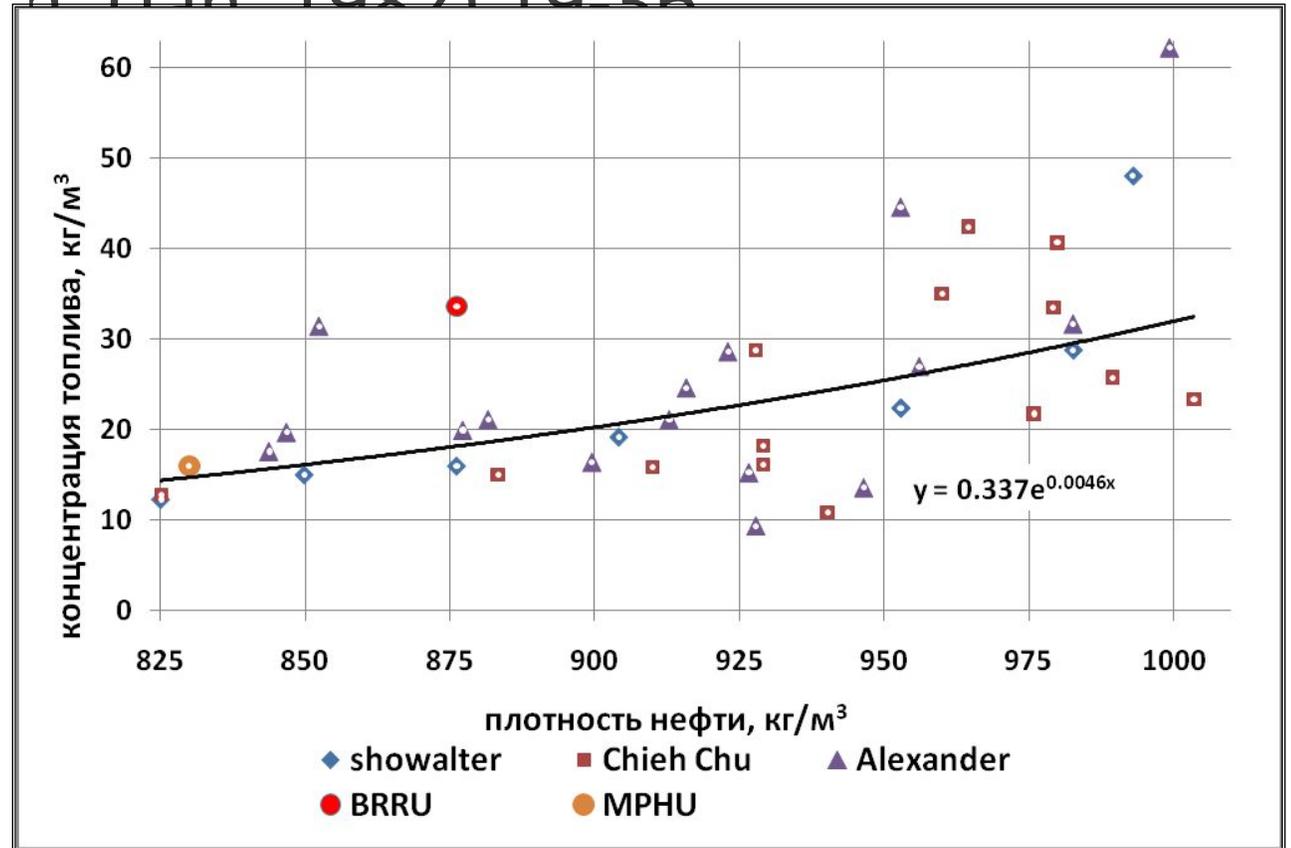
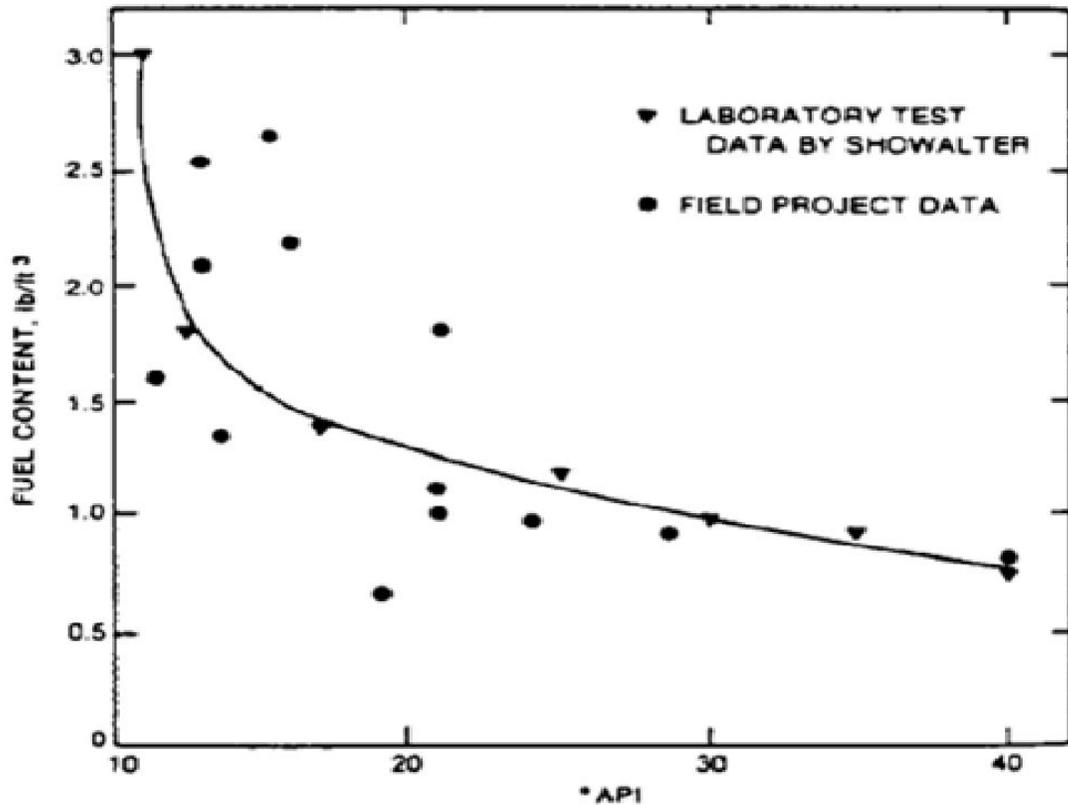
Реакции окисления и их кинетические параметры, принятые в модели

Номер п/п	Формула компонента	Реакция	Энтальпия реакции, Дж/моль	Энергия активации, Дж/моль	Константа Аррениуса, 1/(сутки*кПа)
1	C5-C6	$C5-C6 + 8.2 \cdot O_2 \rightarrow 6.5 \cdot H_2O + 4.3 \cdot CO_2 + 1.2 \cdot CO$	$3.523 \cdot 10^6$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
2	C7-C9	$C7-C9 + 11.1 \cdot O_2 \rightarrow 8.5 \cdot H_2O + 6.1 \cdot CO_2 + 1.5 \cdot CO$	$4.772 \cdot 10^6$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
3	C10-C12	$C10-C12 + 14.8 \cdot O_2 \rightarrow 11.3 \cdot H_2O + 8.1 \cdot CO_2 + 2.3 \cdot CO$	$6.356 \cdot 10^6$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
4	C13-C17	$C13-C17 + 20.5 \cdot O_2 \rightarrow 15.2 \cdot H_2O + 11.5 \cdot CO_2 + 2.8 \cdot CO$	$8.775 \cdot 10^6$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
5	C18-C24	$C18-C24 + 28.8 \cdot O_2 \rightarrow 21.0 \cdot H_2O + 16.6 \cdot CO_2 + 3.5 \cdot CO$	$1.237 \cdot 10^7$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
6	C25+	$C25+ + 52.2 \cdot O_2 \rightarrow 37.0 \cdot H_2O + 31.4 \cdot CO_2 + 4.8 \cdot CO$	$2.248 \cdot 10^7$	96 700	$4.044 \cdot 10^7$
7	Coke	$Coke + 1.3 \cdot O_2 \rightarrow 0.6 \cdot H_2O + 1 \cdot CO_2$	$5.398 \cdot 10^5$	132 500	$2.33 \cdot 10^9$

Определение сгораемого объема топлива (кг/м³)

Chu. C. *State-of-the-Art Review of Fireflood Field*

Project 1, Det. Tech. (Jan. 1982) 10-26



Определение сгораемого объема топлива (кг/м³)

Chu. C. *State-of-the-Art Review of Fireflood Field Projects*, J. Pet. Tech. (Jan. 1982) 19-36.

$$X_{\text{ост}} = -1.92 + 0.137k + 0.00182S_o + 35.7 \frac{h}{D} + \frac{0.0127 \mu_{\text{ост}}}{k} - 0.00991 \mu_{\text{ост}} - 0.00104 \mu_{\text{ост}}^2,$$

где h – толщина, k – проницаемость, S_o – начальная нефтенасыщенность пласта,

$\mu_{\text{ост}}$ - вязкость пластовой нефти, D – глубина залегания пласта.

При $h = 55$ м, $k = 38$ мД, $S_o = 0.55$, $\mu_{\text{ост}} = 2.1$ сП, $D = 2200$ м получаем концентрацию остаточного топлива $X_{\text{ост}} =$ кг/м³.

Определение сгораемого объема топлива (кг/м³)

Alexander, J.D. , Martin, W.L., Dew, J.N. *Factors Affecting Fuel Availability and Composition During In Situ Combustion*, J. Pet. Tech. (October 1962), p. 1154.

$$\rho_{\text{ост}} = 27.6 \times \rho_1 - \rho_{\text{ост}} \times 0.49 + 0.097 \rho_{\text{ост}} + 0.00041 \rho_{\text{ост}} - 0.46 \times 10^{-7} \rho_{\text{ост}}^2, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ост}}$ - концентрация топлива, кг/м³; $m = 0.19$ – пористость, дол. ед.;

$\rho_{\text{ост}}$ – коксуемость по Конрадсону, вес.%;

$\mu_o = 6.5$ – кинематическая вязкость пластовой нефти при 54 оС, сс;

Для коксуемости по Конрадсону имеется приближенная зависимость [5]

$$\rho_{\text{ост}} = 5.6 + 65 (\rho_4^{20} - 0.9), \quad (2)$$

где ρ_4^{20} - приведенная плотность нефти, равная в нашем случае 0.87.

Подставив значение плотности нефти в (2), получаем коксуемость нефти по Конрадсону – 3.7%. В итоге из (1) получаем концентрацию остаточного топлива – кг/м³.