

A lángok kémiája és fizikája

Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet
2013.



Témakörök 1.

- az égéstudomány leírása, története
- könyvek, folyóiratok, konferenciák
- alapfogalmak

Fontosabb gázfázisú égések kémiája:

- hidrogén égése
- CO égése
- CH₄ égése
- szénhidrogén oxidáció alacsony hőmérsékleten
- NO_x keletkezése lángokban
- korom
- heterogén gyulladás és égés

Témakörök 2.

Égések mennyiségi leírása és modellezése

- részletes reakciómechanizmusok
- indirekt mérések: gyulladási idő és lángsebesség
- módszerek gyökök detektálására (LIF, RF, MS)
- módszerek elemi reakciók kinetikájának mérésére (lökéshullám-cső, villanófény-fotolízis, gyors áramlás)
- kinetikai adatok, adatbázisok
- reakciómechanizmusok CHEMKIN formátumban
- lamináris lángok mennyiségi leírása: mérlegegyenletek

Egyfajta folytatás:

Reakciómechanizmusok vizsgálata speci (minden őszi félévben)

TDK / szakdolgozati témák

Metanol égési mechanizmus fejlesztése

- a) A mostani mechanizmusok mindegyike leírja a kísérleti adatok egy-egy részét.
Olyan mechanizmust készíteni, amely minden kísérleti adatot jól leír.
- b) **Állítás:** a mérési adatokkal való (nem) egyezésből kimutatható, hogy mely sebességi együtthatók rosszak. **Működik-e ez az ötlet?**

Hidrogén-orgona

Hidrogénláng üvegcsőben bűgő hangot ad
(Jalovszky István XIX. századi kísérletei)

kísérletezés:

- működik-e földgáz lánggal is?
- hogyan függ a hangmagasság a körülményektől?

számítások:

- modellel reprodukálni a jelenséget
- orgonasíp-modell módosítása,
- mechanikai gerjesztés helyett kémiai gerjesztés?

Égéstudomány Combustion Science

egy interdiszciplináris tudományág

kémia	fizikai kémia	reakciókinetika termodinamika	gázkinetika
fizika	áramlásdinamika	transzportfolyamatok	
matematika	numerikus módszerek egyenletek analitikus megoldása és analízise		

műszaki/mérnöki tudományok *engineering science*

A kémiai részének neve: **égéskémia** *combustion chemistry*

CFD: számítógépes áramlásdinamika *Computational Fluid Dynamics*

F.A. Williams: Combustion theory	csak fizika
"Numerical combustion" konferenciák	főleg matek
I. Glassman: Combustion	főleg kémia

J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble: Combustion
Physical and Chemical Fundamentals,
Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation
Springer, Berlin, 1996, 2005, 2008

I. Glassman, R.A. Yetter: Combustion
4th edition, Academic, Orlando, 2008

F.A. Williams: Combustion theory
Benjamin, Menlo Park, 1984

W.C. Gardiner: Combustion Chemistry
1. kiadás 1985, 2. kiadás 1999

S.R. Turns
An introduction to combustion.
Concepts and applications
3rd edition, McGraw-Hill, Boston, 2011

M.J. Pilling – P.W. Seakins:
Reakciókinetika, Tankönyvkiadó, 1998
Reaction kinetics, Oxford Univ. Press, 1995

Alapkönyvek



Az égéstudomány története 1.

Id.: Balázs Lóránt: A kémia története

ókori Görögország :

Arisztotelész: őszanyag + (meleg és száraz) = a tűz őseleme

száraz	föld	hideg
tűz		víz
meleg	levegő	nedves

középkor: az égés az alkímisták vizsgálatainak egyik központja

Arisztotelész elméletének következménye:
az anyagok egymásba átalakíthatók

Az égéstudomány története 2.

XVII. század

Johann Joachim Becher égéselmélete:
éghető/üvegesíthető/elfolyósítható földek



Abb. 34. Georg Ernst Stahl 1666–1734.

Georg Ernest Stahl: flogiszton-elmélet

Az égéstudomány története 3.

XVIII. század



Lomonoszov



Lavoisier



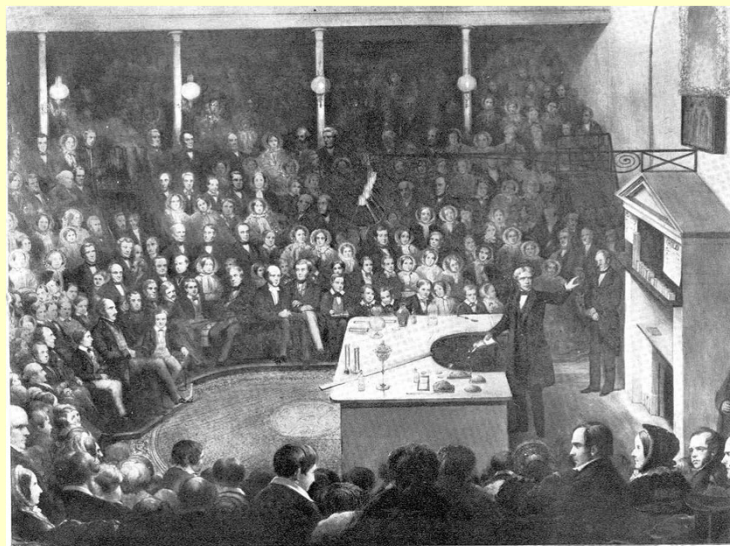
az oxigén felfedezése,
"oxigénelmélet"

Az égéstudomány története 4.

~1860

Michael Faraday:

Miről mesél a gyertya lángja?
Natural history of the candle





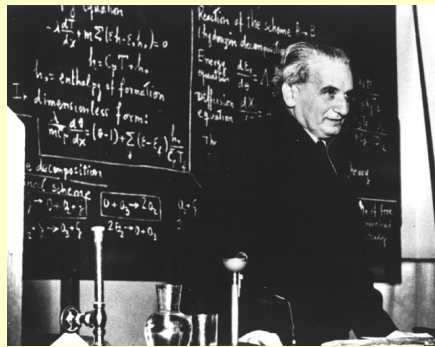
Kármán Tórák

Az égéstudomány története 5.

~1930 →

Új interdiszciplináris tudomány:

Kármán Tórák alapötlete:
mérnöki tudomány = alkalmazott fizika



A reakciókinetika megújítása:

Hinshelwood, Norrish, Porter
Szemjonov, Zeldovics,
Frank-Kamenyetskij

láncreakciók és lángok

Az égéstudomány nemzetközi szervezete

The Combustion Institute, Pittsburgh

saját újság: Combustion and Flame



Magyar Égéstudományi Bizottság:
'The Combustion Institute' Magyar Nemzeti Tagozata
Hungarian Section of The Combustion Institute

További újságok:

Combustion Science and Technology
Combustion Theory and Modelling
Fuel
Energy

Égéstudományi konferenciák

International Symposium on Combustion

1949 óta, újabban kétévente

1990	23 rd Symposium	Orleans, Franciaország
1992	24 th Symposium	Sydney, Ausztrália
1994	25 th Symposium	Irvine, USA
1996	26 th Symposium	Nápoly, Olaszország
1998	27 th Symposium	Boulder, USA
2000	28 th Symposium	Edinburgh, UK
2002	29 th Symposium	Sapporo, Japán
2004	30 th Symposium	Chicago, USA
2006	31 st Symposium	Heidelberg, Németország
2008	32 nd Symposium	Montreal, Kanada
2010	33 rd Symposium	Peking, Kína
2012	34 th Symposium	Varsó, Lengyelország
2014	35 th Symposium	San Francisco, USA
2016	36 th Symposium	Szöul, Dél-Korea

Proceedings of the Combustion Institute
(kétévente megjelenő, kb. 1200 oldalas „újság”)

1. tétel. Az égéstudomány alapfogalmai

Mi az égés és mi a láng?

Jellegzetes égési reakciók. Főbb lángtípusok.

Lamináris/turbulens és

előkevert/nem előkevert lángok tulajdonságai.

Ekvivalenciaarány. A lamináris lángsebesség definíciója, jellemző nagysága.

A lamináris lángsebesség változása a

az ekvivalenciaarány, nyomással, hőmérséklettel.

Mi az égés ?

**Mindenki tudja, mi az égés,
de nincsen rá általánosan elfogadott meghatározás**

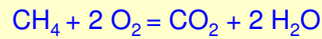
Egy lehetséges definíció:
az égés nagy hőfejlődéssel járó kémiai átalakulás

Nem jó égésdefiníció:

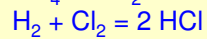
- oxigéngáz reakciója éghető anyaggal
- gázok reakciója fényjelenséggel

Néhány jellemző égési reakció:

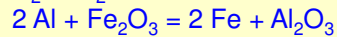
metán égése



hidrogén-klor gázelegy lángja



termitreakció



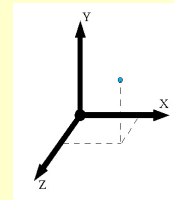
láng: magas hőmérsékletű reakciófront

Az égés geometriája

időben változó láng $\Leftrightarrow$ időben állandó (stacionárius láng)
adott helyen hosszú időn keresztül állandó T és c

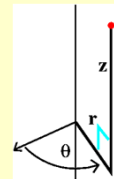
3D láng: a tábortűz lángja

T és c három térbeli koordináta
(x, y, z) függvénye



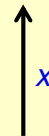
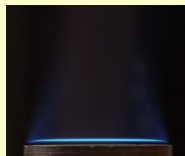
2D láng: gyertya, Bunsen-égő

T és c két térbeli koordináta
(r és z) függvénye



1D láng: „lapos láng” flat flame

T és c csak a szita feketi
magasságtól (x) függ



0D égés: térben homogén

A Bunsen-égő közelről

A lángkúp alatt nincs égés:

a láng nem ér a fémcsőhöz!
OKA: a gyökök megkötődnek a fémfelületen.



Bunsen-égő nyitott levegőnyílással:

a hosszú csőben a levegő és a metán teljesen összekeveredik.
A cső tetején előkevert (kék) láng.



Bunsen-égő zárt levegőnyílással:

a hosszú csőben csak metán áramlik.
A cső tetején nem előkevert (sárga) láng.

Ez olyan, mint a gyertya lángja !

Fő lángtípusok

	előkevert <i>premixed</i>	nem előkevert <i>non-premixed</i>
lamináris láng <i>laminar flame</i>	gáztűzhely lángja Bunsen égő kék lánggal	gyertya kandalló Bunsen égő sárga lánggal
turbulens láng <i>turbulent flame</i>	benzinmotor porlasztóval	repülőgép gázturbina rakéta motor (H_2+O_2 vagy kerozin+ O_2) Diesel motor

Fő lángtípusok

	előkevert <i>premixed</i>	nem előkevert <i>non-premixed</i>
lamináris láng <i>laminar flame</i>		 
turbulens láng <i>turbulent flame</i>		

Fő lángtípusok 2.

előkevert láng *premixed flame*

előbb keverés, utána égés;
nagy méretekben általában nem biztonságos,
iparban nem alkalmazzák

nem előkevert láng (régi neve: **diffúziós láng**)

non-premixed flame, diffusion flame
keverés és égés egyszerre; biztonságos,
a robbanékony elegyet helyben állítja elő

lamináris láng

kis összes teljesítmény
DE nagy helyi teljesítmény!

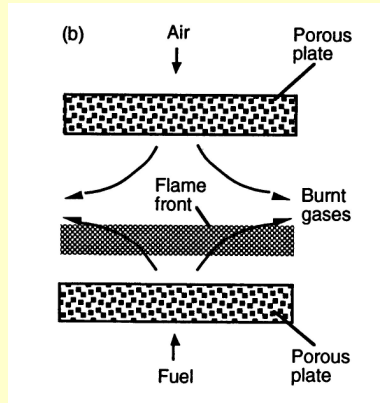
turbulens láng

gyors égés, nagy összteljesítmény
DE helyileg kis reakciósebesség!

Lamináris nem előkevert láng (diffúziós láng)

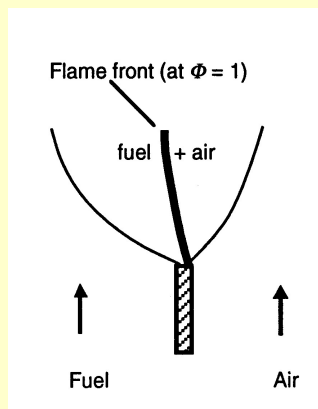
Laminar non-premixed flame/diffusion flame

szembeáramlású égő counterflow geometry



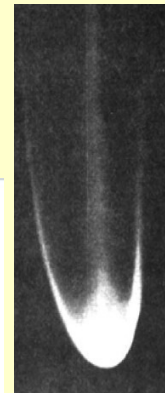
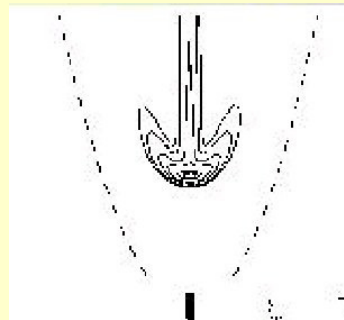
Lamináris nem előkevert láng (diffúziós láng)

párhuzamos áramlás
coflow geometry



hármass láng
triple flame, tulip flame

két oldalt előkevert láng
($\phi < 1$ illetve $\phi > 1$)
középen nem előkevert láng.



Hindenburg-légihajó



Az eddig épített
legnagyobb légi jármű

245 méter hosszú
41 méter átmérőjű
135 km/óra sebesség
112 tonna teherbírás
elkészült: 1936. március

17 sikeres átkelés az Atlanti-
óceánon

72 utas
61 fős személyzet

A légihajó belsejében:
egy és kétágyas kabinok,
társalgó, étterem,
dohányzóhelyiség!



A Hindenburg-katasztrófa



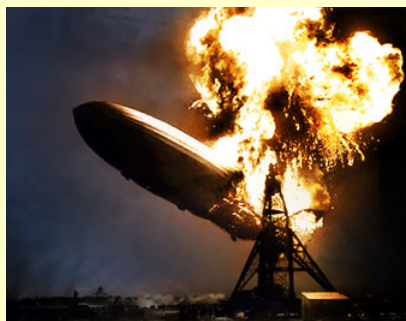
A Hindenburg légihajó elégeése:
1937. május 3., 19:25

200.000 m³ hidrogén égett el
34 másodperc alatt

97 fő utas és személyzet a fedélzeten

62 fő túlélte a katasztrófát !!!

Hogyan lehetséges ez ???



A Hindenburg-katasztrófa 2.



A Hindenburg léghajó elégeése:
1937. május 3., 19:25

200.000 m³ hidrogén égett el
34 másodperc alatt
Az utasok a ballon belsejében voltak.
97 fő utas és személyzet a fedélzeten

62 fő túlélte a katasztrófát !!!

Ez egy nem előkevert hidrogén-levegő láng.
Csak a hidrogéntartály külsején folyt az égés és
főleg a ballon tetején.

Az utasoknak volt 20 másodpercük,
hogy kiszabaduljanak és elfussanak.

Ekvivalenciaarány előkevert lángban

tüzelőanyagban szegény láng *lean flame*

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \text{ elegy} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{O}_2 \text{ marad!})$
 $\varphi < 1; \lambda > 1$

sztoichiometrikus láng *stoichiometric flame*

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \text{ elegy} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\varphi = 1; \lambda = 1$

tüzelőanyagban gazdag láng *rich flame*

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \text{ elegy} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_4 \text{ marad!})$
 $\varphi > 1; \lambda < 1$

Valójában nem metán marad,
a metán magas hőmérsékleten elbomlik
hidrogénre és olefinekre!

Sztöchiometriai arányok:

$\text{H}_2 + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

$$\varphi = \frac{(n_T/n_O)}{(n_T/n_O)_{\text{sztoichiometrikus}}}$$

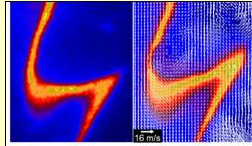
λ : *air equivalence ratio* (ld. λ szonda)
 φ : *fuel equivalence ratio*

Lamináris lángsebesség előkevert lángban

laminar burning velocity, flame velocity v_L [m/s]

Lamináris lángfront haladási sebessége, ha az végtelen nagy, adiabatikus, sík, és merőleges irányban nincs áramlás.

- 1 végtelen nagy, adiabatikus $\Rightarrow$ nincs hővesztesség
- 2 sík $\Rightarrow$ mert hajlított lángfront más sebességgel terjed
(pl. turbulens lángban)
- 3 a keresztbe irányú áramlás (strech) megváltoztatja a láng sebességét

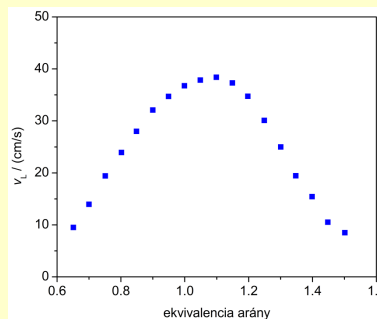


a lamináris lángsebesség fizikai állandó, ha adott a gázelegy összetétele, hőmérséklete és nyomása

Lamináris lángsebesség 1.

$\text{CH}_4/\text{levegő}$, $\phi = 1$, $p = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $v_L = 35,7 \text{ cm/sec}$

metán–levegő elegy
mért lángsebessége
 ϕ függvényében:
maximum $\phi = 1,1$ -nél



alsó gyulladási határ

felső gyulladási határ

alsó gyulladási határ alatti és felső gyulladási határ feletti összetételnél nulla a lángsebesség: nincs lángterjedés

Egyéb lángsebességek:

a szénhidrogén/levegő és alkohol/levegő elegyek lángsebessége ($p=1 \text{ atm}$, $T_0=300 \text{ K}$) jellemzően 20–50 cm/s (azaz 0,7 – 1,8 km/h)

$\text{H}_2/\text{levegő}$, $\phi = 1$, $p = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $v_L = 200 \text{ cm/sec}$

Lamináris lángsebesség 2.

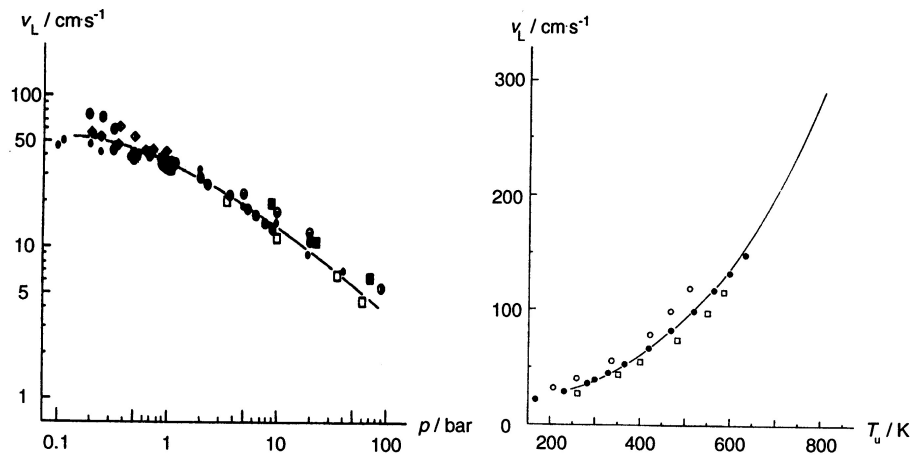
nyomás növekedésével v_L csökken

OKA: $H+O_2+M=HO_2+M$ reakció gyorsul

T növekedésével v_L növekszik

OKA: $H+O_2+M=HO_2+M$ reakció lassul

$H+O_2=HO_2$ reakció gyorsul



sztoichiometrikus metán-levegő láng sebessége

2. tétel. A gyertya lángja

A gyertya lángjának kémiája és fizikája.

A parafin elpárolgása és pirolízise.

Az ekvivalenciaarány változása a gyertyán belül

Miért sárga a gyertya lángja?

A láng alakja 1 g gyorsulásnál és súlytalanságban.

Lángok vizsgálata súlytalanságban.

A gyertya közelről

A gyertya lángja megolvasztja a paraffint
kis csésze képződik, amiben megolvadt paraffin van
a szilárd paraffin nem engedi elfolyni az olvadt paraffint.

A rossz gyertya: elfolyik a paraffin
vagy végül hátramarad paraffin.

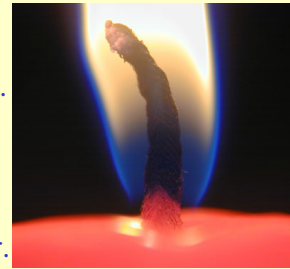


A kanóc alja ázik a paraffinban, a teteje száraz:
A hajszálcsővesség miatt a paraffin felszívódik a kanóc tetejére
Az olvadt paraffin fogy, a láng lejjebb jön, újabb paraffin olvad meg.
A kanóc teteje belelóg a forró lángba és elég.

A rossz gyertya: nem szívja fel jól az olvadt paraffint;
végül nem ég el a kanóc

A kanóc tetején a paraffin elpárolog
A paraffin gőzök elbomlanak, olefinek keletkeznek.

Az olefinek a gyertya lángjában elégnak
A gyertya belsejében éghető gázok vannak,
az égés nagy része a sárga lángban játszódik le
oldalról levegő áramlik felfelé, ez táplálja az égést.



Hol ég a gyertya lángja?

Szénhidrogének esetén a közel sztöchiometrikus ($\varphi=1,1$) előkevert láng
ég a leggyorsabban (ennek a legnagyobb a lamináris lángsebessége)

Nem előkevert lángban a helyi ekvivalenciaarány helyről helyre változik.

A gyertyalángon belül a gázelegy
tüzelőanyagban gazdag ($\varphi>1$).

A gyertyalángon kívül a gázelegy
oxigénben gazdag,
tüzelőanyagban szegény ($\varphi<1$).

A gyertyaláng frontja ott van,
ahol a gázelegy közel sztöchiometrikus

Azon belül nem is jut oxigén.



Miért fordított csepp alakú a gyertya lángja?

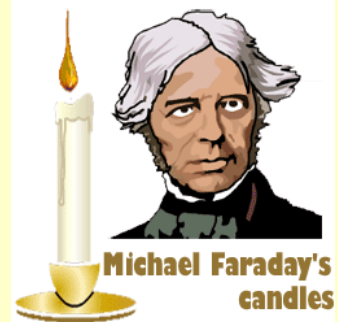
A láng széle forró:
a láng melletti levegő felmelegszik,
a sűrűsége sokkal kisebb, mint a hideg levegőé
és gyorsan felfelé száll

A láng melletti gyors levegőáramlás:

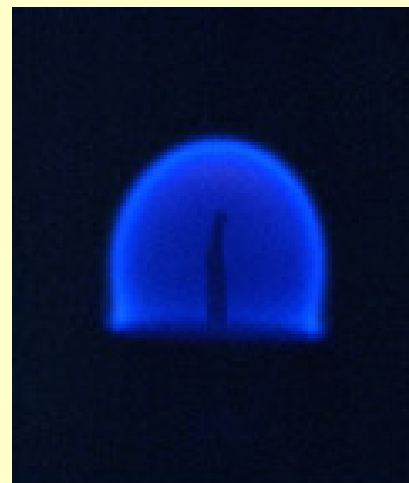
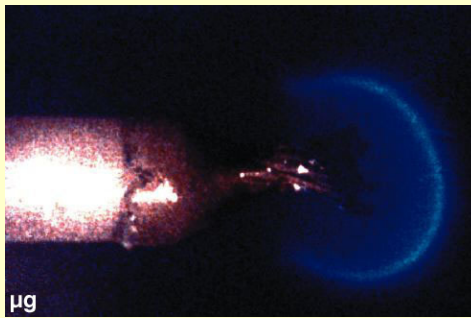
- kialakítja a jellegzetes csepp alakot
- állandóan friss O_2 -t szállít a lángba
- elszállítja a keletkező CO_2 -t és H_2O -t
- kis örvények további oxigént kevernek be

Súlytalanságban nem számít
a forró és hideg gázok közötti sűrűségkülönbség,
nincs felhajtóerő:

- nincs cseppalak, hanem gömbszerű a láng
- csak diffúzióval, lassan mozog az O_2 , CO_2 és $H_2O \Rightarrow$ hideg a láng



Gyertya súlytalanságban



A candle flame in microgravity.

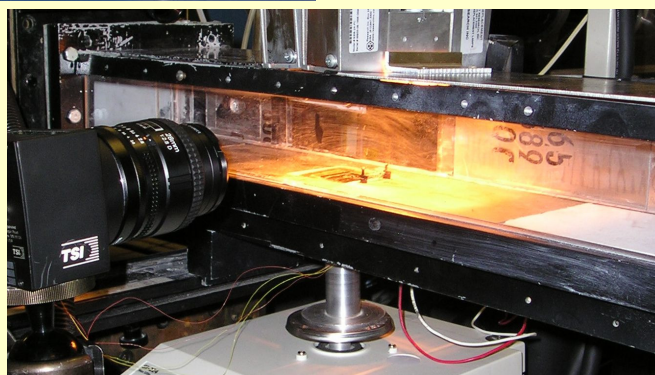
Súlytalanság az űrben



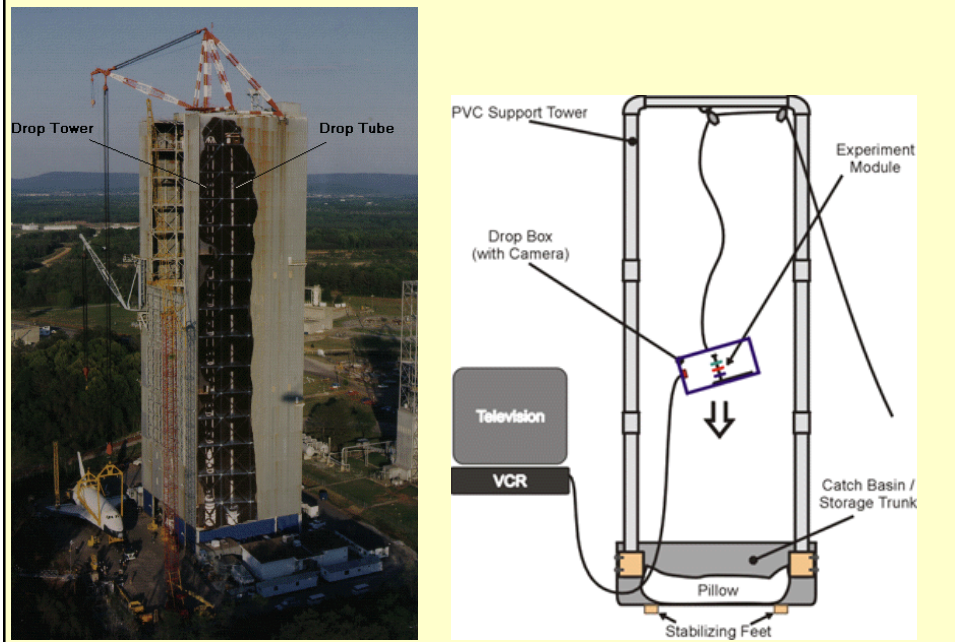
FSDC:
Fiber-Supported Droplet Combustion
kísérleti berendezés



Súlytalanság a levegőben



Súlytalanság a Földön



3. tétel. A hidrogén égése

- A bruttó egyenlet és a 12-lépéses mechanizmus.
- A robbanási határok változása a hőmérséklettel és nyomással.
- A robbanási határok magyarázata.
- A heterogén reakciók hatása.
- A „ $\text{H} + \text{O}_2$ ” reakciólépés elágazási arányának változása a nyomással, hőmérséklettel és elegyösszetétellel.
- A hidrogén – levegő láng terjedése.

Hidrogén égése

"A hidrogén oxidációja a legalaposabban tanulmányozott oxidációs folyamat, melynek mechanizmusa részleteiben is ismertnek mondható."

A.B. Nalbandjan – V.V. Vojevodszkij
A hidrogén oxidációjának és égésének mechanizmusa
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953
eredeti: Izd. Akad. Nauk., Moszkva, Leningrád, 1949

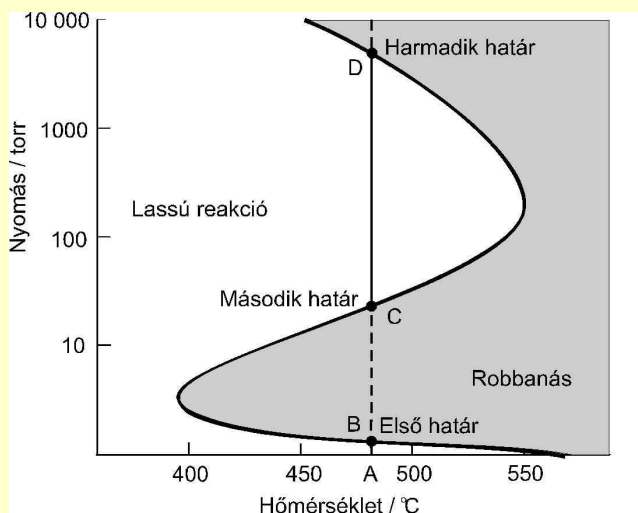
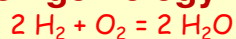
Néhány évente új reakciómechanizmus:

Ó Conaire *et al.* (Galway, 2004)
Konnov (Lund, 2008)
Hong *et al.* (Stanford, 2011)
Burke *et al.* (Princeton, 2012)

Miért fontos?

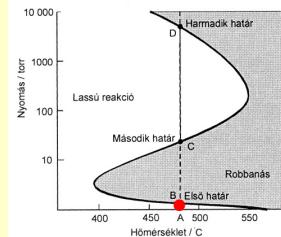
"A jövő üzemanyaga" ("hidrogéngazdaság")
ma is használt üzemanyag (hordozórakéták)
ipari biztonság (H₂ fejlődés nukleáris erőműben, Fukushima)
szénhidrogének égésének központi reakciói

Hidrogén-oxigén elegy robbanása



1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \cdot\text{OH} + \text{M}$	láncindítás
12	$\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés

1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \cdot\text{OH} + \text{M}$	láncindítás
12	$\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés



1. robbanási határ alatt:

6-7-8 lineáris lánczáró lépések eltávolítják a láncvívöket

→ **nincs robbanás**

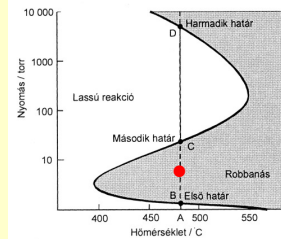
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \cdot\text{OH} + \text{M}$	láncindítás
12	$\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés

1. és 2. robbanási határok között:

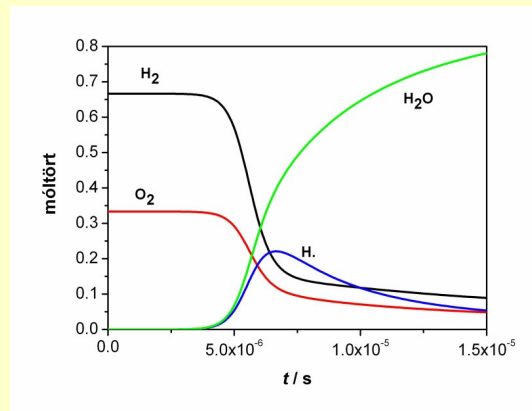
2.-3.-4. láncelágazási lépések

2	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

+ $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 3 \cdot\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{robbanás}$



Hidrogén-levegő elegy robbanása az 1. és a 2. határ között



$\cdot\text{H}$ atom reaktív közttermék
ennek koncentrációja egy szakaszon erősen növekszik, majd elkezd csökkenni, ahogy a H_2 és O_2 koncentrációja csökken
 H_2O koncentrációváltozása telítési görbe jellegű.

1	$H_2 + O_2 \rightarrow .H + .HO_2$	láncindítás
2	$.H + O_2 \rightarrow .OH + :O$	láncélágazás
3	$.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$	láncfolytatás
4	$:O + H_2 \rightarrow .OH + .H$	láncélágazás
5	$.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$.H \rightarrow fal$	láncvégződés
7	$:O \rightarrow fal$	láncvégződés
8	$.OH \rightarrow fal$	láncvégződés
9	$.HO_2 + H_2 \rightarrow .H + H_2O_2$	láncindítás*
10	$2 .HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
11	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 .OH + M$	láncindítás
12	$.HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

2. és 3. robbanási határok között:

5	$.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$	láncvégződés*
12	$.HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

→ nincs robbanás

M tetszőleges jelenlevő molekula
hidrogén/levegő robbanásnál főleg N_2 O_2 H_2
de lehet más is (pl. $.H$ $.HO_2$ $.OH$)

1	$H_2 + O_2 \rightarrow .H + .HO_2$	láncindítás
2	$.H + O_2 \rightarrow .OH + :O$	láncélágazás
3	$.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$	láncfolytatás
4	$:O + H_2 \rightarrow .OH + .H$	láncélágazás
5	$.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$.H \rightarrow fal$	láncvégződés
7	$:O \rightarrow fal$	láncvégződés
8	$.OH \rightarrow fal$	láncvégződés
9	$.HO_2 + H_2 \rightarrow .H + H_2O_2$	láncindítás*
10	$2 .HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
11	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 .OH + M$	láncindítás
12	$.HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

3. robbanási határ felett

A nyomás nagy, emiatt az. 5. reakciólépés sok $.HO_2$ -t termel.
A 9. és 10. reakciólépések a $.HO_2$ -ből H_2O_2 -t állítanak elő.
A nagy nyomáson a H_2O_2 bomlása gyors és nagyon reaktív OH gyökhöz vezet.

→ robbanás

A heterogén reakciók hatása

6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
12	$\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés

A gyökök nekivágódnak a falnak és megkötődhetnek.

A jellemző megkötődési együttható $\varepsilon = 10^{-5} - 10^{-2}$ (üveg és kvarc lombikban)

ε megkötődési együttható (sticking coefficient) a hatásos falnak ütközés és az összes falnak ütközés hányadosa.

$\varepsilon = 10^{-3}$ megkötődési együttható azt jelenti,
hogy 1000 db falnak ütköző gyökből egy kötődik meg.

A 6,7,8,12 reakciók sebességi együtthatójának számítása: $k = \frac{1}{4} \varepsilon \bar{v} \frac{S}{V}$

ahol

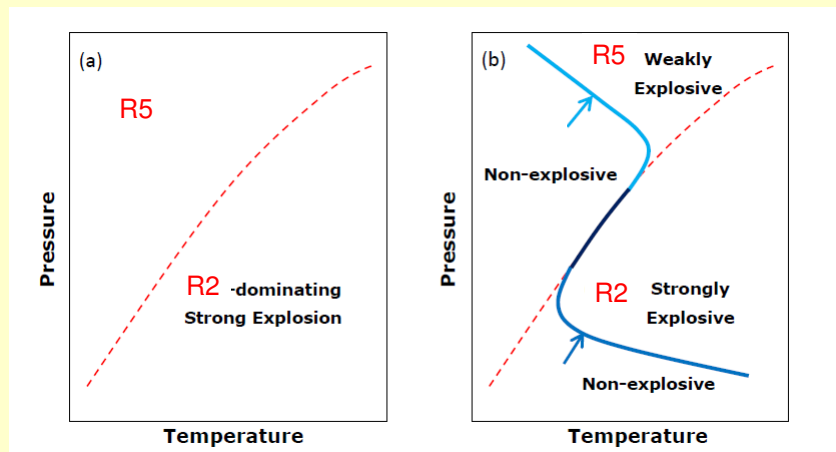
S a lombik felülete

V a lombik térfogata

$\bar{v}$ a gyökök átlagos repülési sebessége

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

A heterogén reakciók hatása



A szaggatott vonal annak a nyomásnak felel meg, ahol $[M] = 2 k_2/k_5$
 $\text{R2 } \cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ $\text{R5 } \cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$

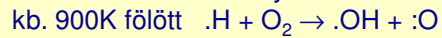
Ha nem lennének fali reakciók, akkor nem lenne nemrobbanó tartomány.

alsó nemrobbanó tartomány (1. robbanási határ alatt): $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ fali megkötődése

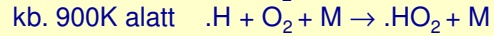
felső nemrobbanó tartomány (2. és 3. határ között): $\cdot\text{HO}_2$ fali megkötődése

Hidrogén-levegő láng

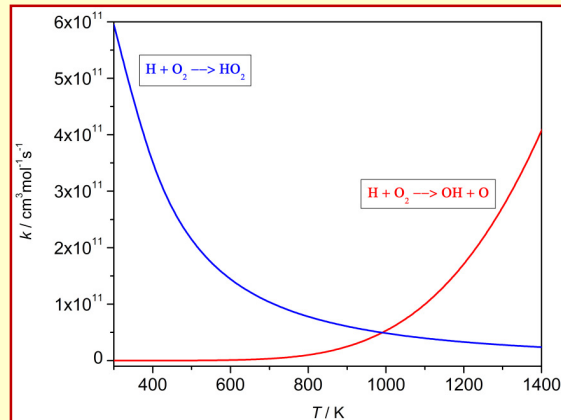
1 bar nyomáson:



→ **láncreakció**



→ **NINCS** láncreakció



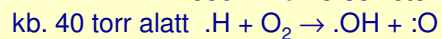
hideg gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ → **NINCS** robbanás

forró gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ → **robbanás**

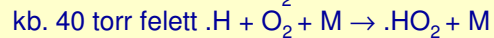
1. és 3. határ közötti

robbanás / nincs robbanás kulcsa: a HO_2 reakciórendszer

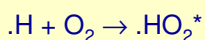
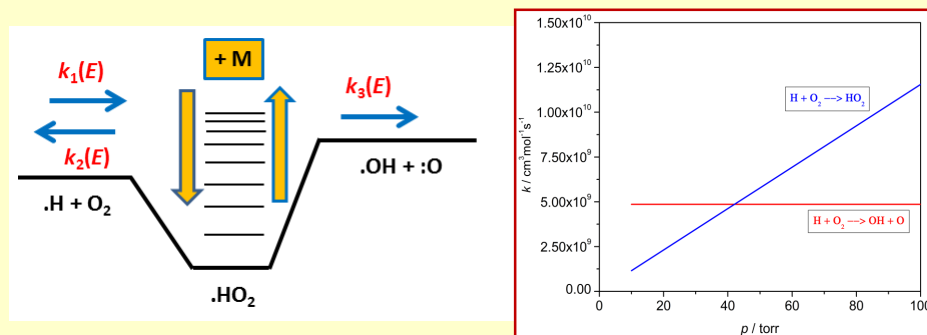
650 K hőmérsékleten



→ **láncreakció**



→ **NINCS** láncreakció



kis nyomás: $\text{HO}_2^* \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ vagy $\text{HO}_2^* \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ → **láncreakció**

nagy nyomás: $\text{HO}_2^* \rightarrow \text{HO}_2$ (stabilizálódik) → **NINCS** láncreakció

Ütközési hatékonyság third body collision efficiency

M tetszőleges jelenlevő részecske (molekula, gyök, atom lehet)

A feladata a gerjesztett részecske (itt: HO_2^* gyök) többletenergijának felvétele ütközés során.

Az ütközés hatékonysága attól függ, hol tudja tárolni M az energiát:

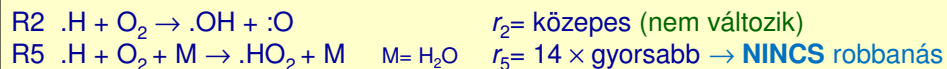
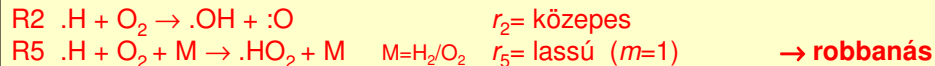
He	csak a translációs szabadsági fokában tárolja az energiát (magyarul: ütközés után gyorsabban megy)
N ₂	rezgési és forgási szabadsági fokaiban is tárolja az energiát (magyarul: ütközés után gyorsabban megy + gyorsabban rezeg és forog)
H ₂ O	sok rezgési és forgási szabadsági fok + az energiaszintek közel vannak a HO_2^* gyök energiaszintjeihez

Jellemző relatív ütközési hatékonyságok (Burke *et al.*, 2012):

$m(\text{He}) = 0,8$ $m(\text{N}_2) = 1,0$ $m(\text{O}_2) = 0,78$ $m(\text{H}_2) = 2,0$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 14,0$

Robbanás/nem robbanás függése a gázelegy összetételétől

Legyen olyan a T , p , hogy R2 és a R5 sebessége hasonló

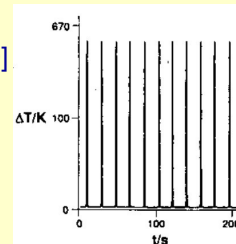


- hidrogéngázt és oxigéngázt áramoltatunk egy reaktorba
- hőmérsékletet és nyomást úgy állítjuk be, hogy bekövetkezzen robbanás
- robbanás előtt az átlagos ütközési hatékonyság $m \approx 1$

a robbanás következtében a kamrában nagy lesz a $[\text{H}_2\text{O}]$
robbanás után az ütközési hatékonyság $m \approx 14$
ez megakadályozza az újabb robbanást,
míg nem a beáramló gázok kifűjék a vizgőzt.

$\Rightarrow$ robbanások oszcilláló sorozata

Tomlin *et al.*, *Combust.Flame*, **91**, 107-130(1992)



Hidrogén-levegő rendszer p és T függése 1. és 3. határ között

Adott hőmérsékleten, növekvő nyomással

R5 fontosabb lesz, mint R2: robbanó elegyből nem robbanó lesz

Adott nyomáson, növekvő hőmérséklettel

R2 fontosabb lesz, mint R5: nem robbanó elegyből nem robbanó lesz

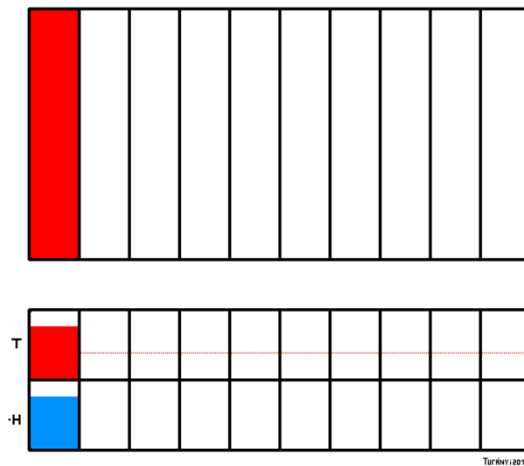
Légköri nyomáson ($p = 1 \text{ atm}$)

nagyjából 900 K a küszöbhőmérséklet:

900 K felett a hidrogén, CO és minden szerves anyag levegővel alkotott elegye felrobban a R2 $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ reakció miatt.

900 K alatt szénhidrogénekénél „hideg lángok”, „alacsony hőmérsékletű oxidáció”

A hidrogén–levegő láng terjedése



hideg gázba $\cdot\text{H}$ érkezik: R5 $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$ → NINCS robbanás
 forró gázba $\cdot\text{H}$ érkezik: R2 $\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ → robbanás

Metanol – levegő láng



eredeti sebességgel, majd 5x lassítva

4. tétel. A nedves szénmonoxid, a metán és az alkánok égése

A szintézisgáz jelentősége a környezetvédelemben.
A nedves CO égésének elemi reakciói.
A metán égésének C1 és C2 reakciólánca.
A C1 és a C2 lánc reakcióinak részletezése.
Magasabb alkánok (etán, propán, bután) égése.
Miért kék a szénhidrogének lángja?

Szénmonoxid égése

a száraz CO gyakorlatilag nem ég

A nedves CO ($\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vagy H_2) ég

wet CO

Nagy mennyiségben van kőszén, de nehéz tisztán energiát termelni vele.

Ha izzó szénen vízgőzt fuvatnak át,

CO és H_2 elegye keletkezik: **szintézisgáz**

vízgáz reakció: (water-gas shift reaction, WGS)

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ CO- H_2 arány eltolása

áramtermelés gázturbinákban és belső égésű motorokban

tiszta, jól kontrollálható, hatékony

technológiák globális felmelegedés ellen:

szintézisgáz biomasszából (CO₂ semleges)

IGCC-CCS technology:

integrated gasification combined cycle + carbon capture and storage

Combined Cycle Gas Turbine (CCGT) (60% hatékonyság)

a gázturbina hőjét egy gőzturbina hasznosítja

Oxy-fuel combustion égetés tiszta oxigénnel, utána könnyebb a CO₂-t megkötni.

Szénmonoxid égése 2.

nedves CO égési mechanizmusa:

H/O reakciók lejátszódnak $\Rightarrow$ H/O/OH egyensúly

utána:

$\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \cdot\text{H}$

a fő energiatermelő lépés

ETTŐL MELEG A GÁZTŰZHELY LÁNGJA!!!

fontos CO reakciók:

$\text{CO} + \cdot\text{OH} = \text{CO}_2 + \cdot\text{H}$

magas hőmérséklet, kis nyomás

$\text{CO} + \cdot\text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \cdot\text{OH}$

alacsony hőmérséklet ($T < 1300 \text{ K}$), nagy nyomás

$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \cdot\text{O}$

kevésbé fontos reakciók:

$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$

$\text{H} + \text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{M}$

HCO keletkezése és reakciói gyökökkel

$\text{H} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO}$

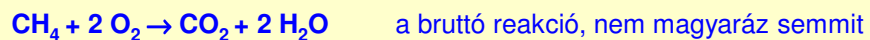
$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$

$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$

$\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

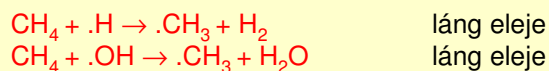
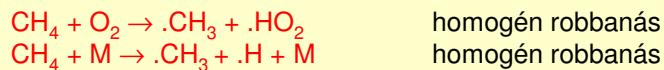
$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$

A metán égése

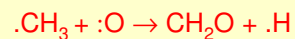
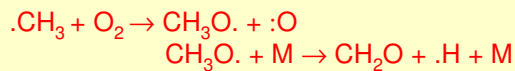


A mechanizmus:

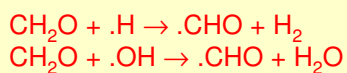
1. CH_3 gyök előállítás



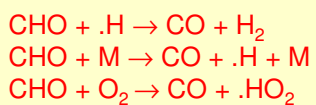
2. Formaldehid előállítás $\cdot\text{CH}_3$ -ből



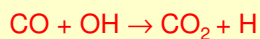
3. $\cdot\text{CHO}$ előállítás CH_2O -ból



4. CO előállítás $\cdot\text{CHO}$ -ból

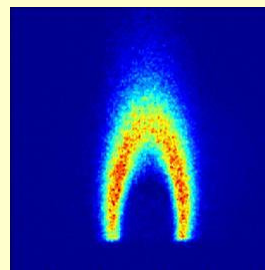
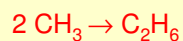


5. CO_2 keletkezik a CO-ból



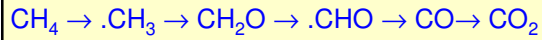
Az egészhez az elegendő gyököket a H_2/O_2 reakciók adják (ld korábban)

6. C_2H_6 keletkezése és eléégése:

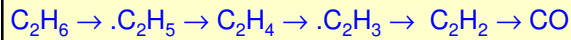


OH koncentráció
mérése metán lángban

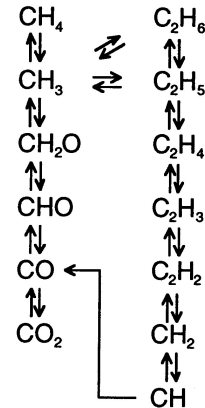
C1 reakciólánc:



C2 reakciólánc:



Minden lépésnél egy kis gyökkel való reakció
($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$) lesz egy hidrogént.
Minden második termék gyök.



Részletes CH_4 égési mechanizmus:

37 anyagfajta és ~350 irreverzibilis reakció

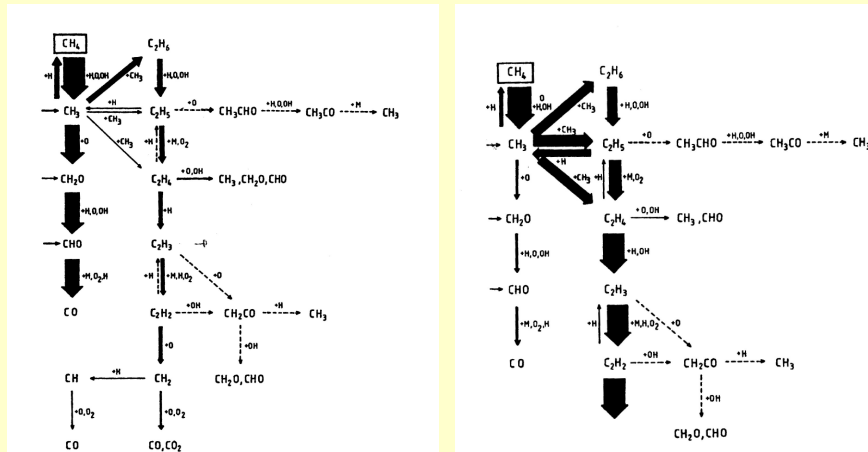
Ez már jó az etán égésre is

tüzelőanyagban szegény
sztöchiometrikus
tüzelőanyagban gazdag

lean
stoichiometric
rich

C1 mechanizmus
C2 mechanizmus
C2 mechanizmus

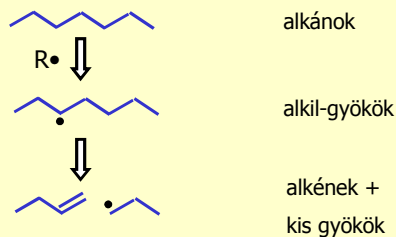
Metán égése



sztöchiometrikus
metán-levegő láng

tüzelőanyagban gazdag
metán-levegő láng

Nagy alkánok magas hőmérsékletű égése



Magas hőmérsékletű égés:

kölcsönhatások oxigéntartalmú gyökök (O_2 , $\cdot O$, $\cdot OH$, $\cdot HO_2$, ...)
 egyéb kis gyökök ($\cdot H$, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_3$, ...)
 és kis molekulák között (C_2H_4 és C_2H_2)

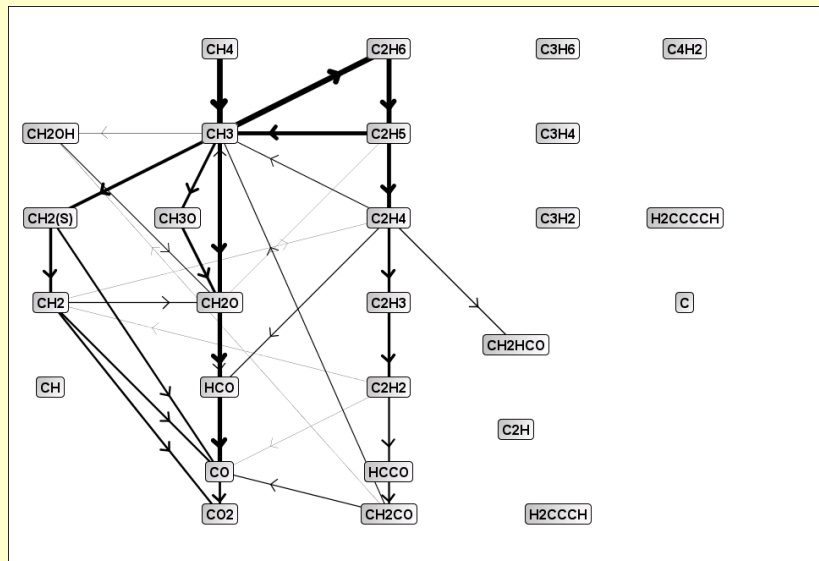
A magas hőmérsékletű szénhidrogénégés
 nem függ a szénhidrogén szerkezetétől

hidrogén – nedves CO – szénhidrogének magas hőmérsékletű égése



Minden magas hőmérsékletű ($T > \text{kb. } 900 \text{ K}$) égés
 magja a hidrogén égési reakciói. Kiegészítő reakciókkal
 egyre nagyobb molekulák égését tudjuk leírni.

Metán égése



tüzelőanyagban szegény ($\varphi = 0,7$) metán-levegő láng

A láng színe

A hidrogén–oxigén láng színtelen
mert egyik anyagfajta sem színezi meg.



Az előkevert metán–levegő láng halvány kék:
CH gyök a forró lángban elektronikusan gerjesztődik.
Amikor alapállapotba visszatér, kék színű fényt sugároz ki.



A gyertya lángja és a nem előkevert metán–levegő láng sárga:

Az alkán molekulák a forró lángfronthoz közeledve elbomlanak,
olefinmolekulák és gyökök keletkeznek,
ezekből kémiai reakciókban koromszemcsék keletkeznek.
A koromszemcsék sárga színnel felizzanak a forró lángfrontban.
A lángfront után sok az oxigén, a koromszemcsék nyomtalanul elégnék.
(Ha jó a gyertya...)

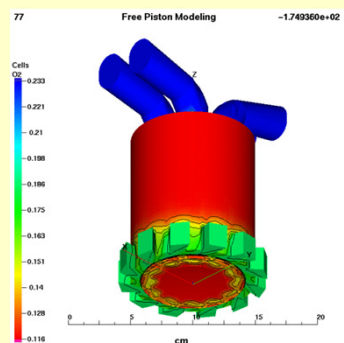


5. tétel. Égés az autók motorjában

Az Otto-motor és a Diesel motor működése
 HCCI-motor, réteges töltésű motorok.
 Az egyes típusok előnye és hátránya.
 A környezetvédelem szempontjai.
 Nyomásváltozás benzinmotor hengerében normális
 működés és kopogás esetén.
 Mi történik kopogáskor?
 Az üzemanyagok kopogási tulajdonságainak jellemzése.

Motorfejlesztés elvei

Cél a sokkal kisebb üzemanyagfogyasztás, mert
 egyre drágább az üzemanyag
 globális felmelegedés: CO_2 kibocsátás csökkentése



4 Valves

Optimalizálás lépései:

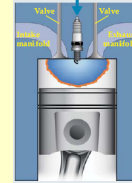
- (1) Alapötlet
- (2) A tervezett motor részletes számítógépes modellje: a kémiai folyamatok (égés) és a fizikai folyamatok (áramlások, hőátadás) pontos leírása
- (3) Kísérletek motor prototípussal

Otto-motor ↔ Diesel-motor

Otto-motor (1876)

Nicolaus Otto (1832-1891)

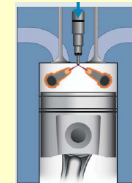
nagy üzemanyag-fogyasztás
nagy teljesítmény adott hengertérfogatra
elektromos szikra + lángfront terjedése
tüzelőanyag-levegő arány közel sztöchiometrikus
az optimálisnál kisebb sűrítés, hogy ne kopogjon
sok NO keletkezik (majd a katalizátor eltávolítja)



Diesel-motor (1893)

Rudolf Diesel (1858-1913)

alacsony üzemanyag-fogyasztás
kis teljesítmény adott hengertérfogatra
levegő összenyomása (felforrósodik)
+ Diesel-olaj befecskendezése
részteljesítmény: kevesebb Diesel-olaj befecskendezése
az optimálisnál nagyobb sűrítés, hogy biztosan gyulladjon
sok korom keletkezik (részecskeszűrő)



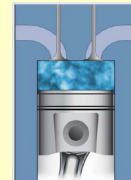
Egyik motortípus sem optimális.

Lehet-e olyan motort tervezni, amely mindkét motorfajta előnyeit ötvözi?

homogén töltésű kompressziógyújtású motor

HCCI: Homogeneous Charge Compression Ignition

a hengerben benzin-levegő elegy van,
amelyet a felfelé mozgó dugattyú sűrít.
A kompresszióhő hatására az elegy egyszerre ég el.
kifinomult szelepvezérlés ⇒ precíziós töltetcsere
az előző ütem forró gázait visszavezetik
lehet üzemanyagszegény az elegy ⇒
alacsony hőmérséklet ⇒ kevés NO, kevés korom



Kísérleti motorja van pl. a Hondának és a General Motorsnak

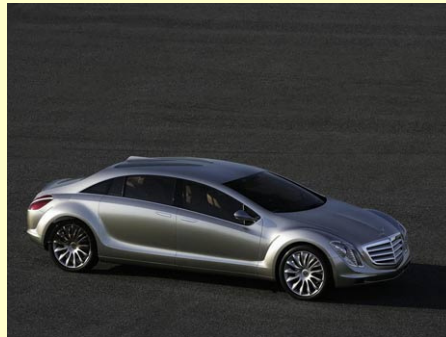
Mercedes-Benz: F700 prototípus

Mercedes F700

„DiesOtto” motor

4 henger
1,8 liter hengertérfogat
benzin befecskendezés

teljesítménye azonos a
Mercedes S-osztály 3,5 literes
V6-os benzines motorjával



fogyasztása 5,3 liter/ 100 km
127 gramm CO₂ / km

nagyon alacsony NO_x és korom kibocsátás

Általában összenyomás gyújtja az üzemanyag-elegyet, de
alapjáraton és nagy fordulatszámon szikragyújtás van.

Rétegzett töltésű benzinmotorok stratified charge petrol engines

1. levegő összenyomása
2. a felső holtpont közelében üzemanyag befecskendezése
3. több befecskendező nyílás,
nem egyenletes tüzelőanyag-eloszlás kialakítása:

sztoichiometrikus elegy a gyertya közelében: stabil lángterjedés
tüzelőanyagban szegény elegy a gyertyától távol:
kisebb hajlandóság kopogásra, kisebb maradék CH, CO,
kevesebb NO_x keletkezik.

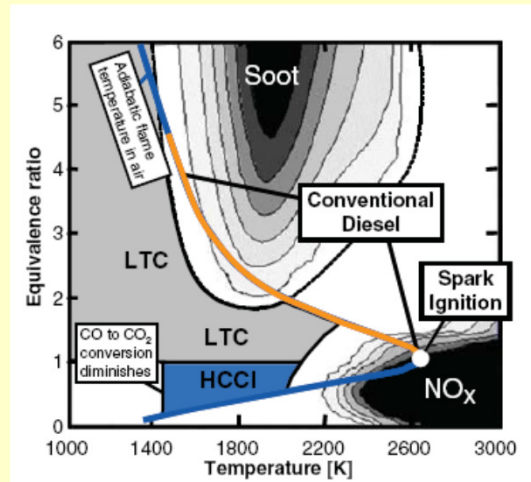
Egyenletes töltésnél közel sztoichiometrikus elegyre törekednek

A rétegzett töltés előnyei:

- nagy sűrítési arány kopogás nélkül
- a teljes ekvivalenciaarány tüzelőanyagban szegény
- csökkentett NO_x és CH kibocsátás

Térkép a motorok működéséhez

Diesel-motorban cseppek égne: helyileg nagy $\phi \Rightarrow$ koromképződés
magas hőmérséklet és kis $\phi \Rightarrow$ NO_x képződése

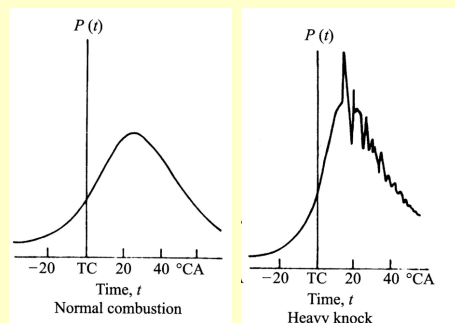


LTC: low-temperature combustion (alacsony hőmérsékletű égés)
Soot: korom

Motorok kopogása

Benzinmotor teljesítményének növelése
 $\Rightarrow$ a sűrítési arány növelése

DE: határt szab a **kopogás** knocking



gáznyomás a hengerben – forgattyústengely elfordulási szög
pressure in the cylinder – crank angle
normálisan működő és kopogó motor esetén

Motorok kopogása 2.

normális működés:

gyújtás TDC előtt (előgyújtás) gyertyával
turbulens lángfront végigvonul az elegyben
→ nyomásmaximum a felső holtpont után
sima lefutás, nyomásmaximum kb. 60 atm

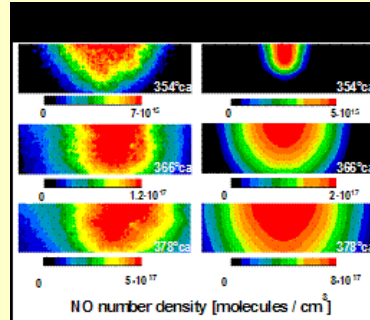
felső holtpont

TDC: top dead centre

előgyújtás

BTDC: before top dead centre

(pl. $5^\circ \pm 1^\circ / 900$ BTDC)



kopogás:

gyújtás a felső holtpont előtt (előgyújtás) gyertyával

DE: a gáz még felső holtpont előtt robban

nyomásmaximum felső holtpont előtt

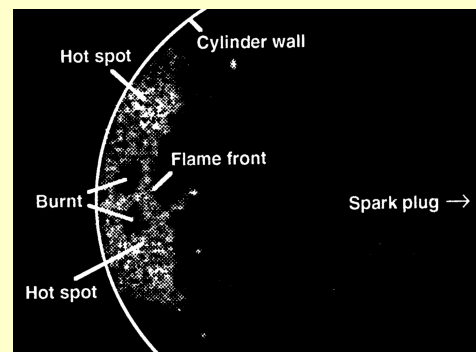
éles csúcsok, a maximum kb. 80 atm

Motorok kopogása 3.

DE: vannak helyek, ahol a hőmérséklet, a nyomás
vagy a koncentráció kicsit eltér **hot spots**
Innen hullámfrontok indulnak ki
→ lángfront terjedés
pressure induced flame propagation
→ vagy detonációs hullámok
detonation waves

következmények:

- ⇒ nagy nyomás túl korán
- ⇒ nyomás oszcilláció



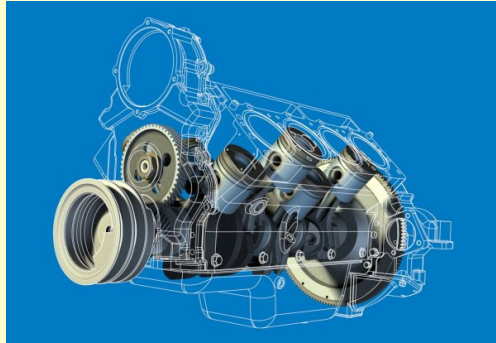
Motorok kopogása 4.

A kopogás következménye:

- teljesítmény csökkenés
 - a motor károsodása, kagylós fém lepattogás
- OKA: magasabb nyomás és éles nyomáshullámok

Elkerülése:

- a motor áttervezése
- az üzemanyag összetételének módosítása



Oktánszám

Az üzemanyag jellemzése: (~1930 óta)

n-heptán – izooktán (2,2,4-trimetil-pentán)
keverék % összetétele

100 = 100% i-oktán
0 = 100% heptán

Tetszőleges üzemanyag kopogási tulajdonságát egy standard egyhengeres motorban összehasonlítják a heptán/oktán keverék kopogásával

RON: [reserach octane number](#)

Lehet negatív és 100 feletti oktánszám is!

6. tétel. Szénhidrogének égése alacsony hőmérsékleten

A láncelágazási mechanizmus 900 K alatti hőmérsékleten.

Az egyes reakciólépések részletezése a propánoxidáció példáján.

Az intramolekulás hidrogénabsztrakció jellemző tulajdonságai.

Miért függ a kopogás az üzemanyag szerkezetétől?

A $\cdot\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ robbanási út.

Kétlépcsős gyulladás,

negatív hőmérsékletfüggésű gyulladás és hideg láng.

A negatív hőmérsékletfüggésű (NTC) gyulladás.

Alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidáció

A magas hőmérsékletű égés fő égési láncelágazási reakciója, a $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ reakció 900 K alatt túl lassú.

Hidrogén, nedves CO, metán alacsony hőmérsékleten

nem oxidálódik láncreakcióban.

A küszöbhőmérséklet kb. 900 K (függ a nyomástól).

A szénhidrogének (az etántól felfelé) képesek alacsony hőmérsékleten láncreakcióban oxidálódni,

Ezen alapul egy sor iparilag fontos jelenség:

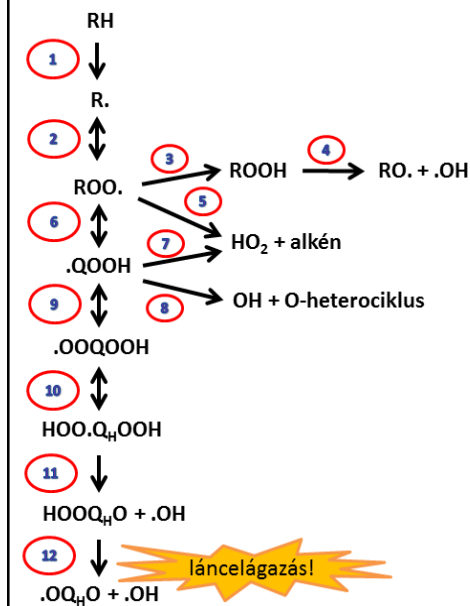
- Diesel-motorban az üzemanyag gyulladása
- benzinmotor kopogása
- ipari biztonság (pl. kőolaj-kitermelés biztonsága)

Ezen alapul egy sor tudományos érdekesség:

- hideg láng
- kétlépcsős gyulladás

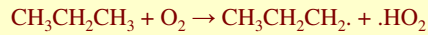
J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes,
 "Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry"
Progress in Energy and Combustion Science, **37**, 371-421 (2011).

A kopogás kémiaja

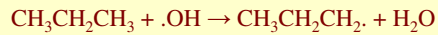


(1) Lánckezdés

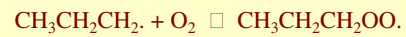
Propán–levegő elegyben a következő reakció nagyon lassú reakció:



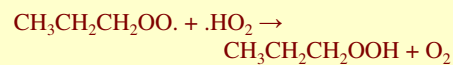
Ha már van OH-gyök, egy gyorsabb reakció:



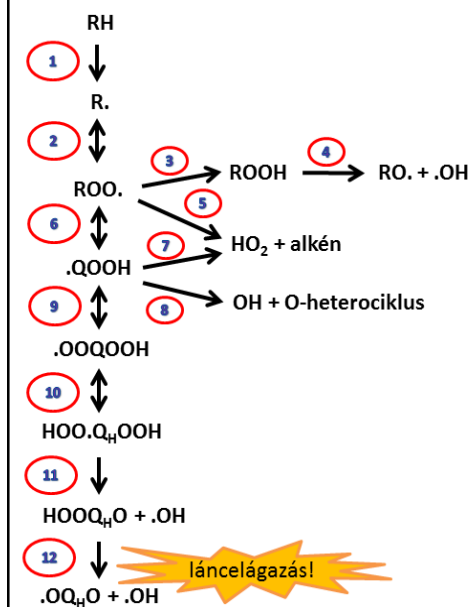
(2) Alkil-peroxi gyökök keletkezése



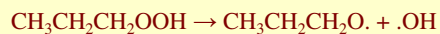
(3) Alkilhidroperoxid keletkezése



A kopogás kémiaja 2.

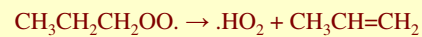


(4) alkilhidroperoxid elbomlik



(3)+(4) a kevésbé reaktív .HO₂ gyök reaktív .OH gyökké alakul!

(5) HO₂-gyök és alkén képződése



(6)

intramolekuláris hidrogénatom-absztrakció
belső hidrogénatom-lehasítás

a reakciólánc legfontosabb lépése

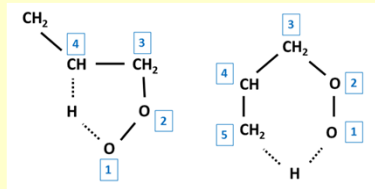
OO. csoport megszerzi a szénhidrogén-lánc egyik hidrogénatomját

(6) belső hidrogénatom-lehasítás

A kémiai egyenlet 1D-ben:



A kémiai reakció 2D-ben:



1,5-hidrogénatom-átadás és 1,4-hidrogénatom-átadás: **gyakori**

1,3-hidrogénatom-átadás **ritka**

1,*n*-hidrogénatom-átadás (*n* > 5) **ritka**

Egyszerűen érthető magyarázat magyarázat:

1,3-hidrogénatom-átadás = 4-tagú gyűrű = nagy gyűrűfeszülési energia

1,*n*-hidrogénatom-átadás (*n* > 5) = kis eséllyel találkozunk

távolabbi szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatommal

a hidrogénatom leszakítása nagy távolságról kevésbé valószínű.

(6) belső hidrogénatom-lehasítás 2.

Egy fizikém magyarázat:

Az 1,3-hidrogénatom-átadásnak **energiagátja** van.

Az 1,*n*-hidrogénatom-átadás (*n* > 5) a **nagy entrópia** miatt nem valósul meg.

Egy földhözragadt magyarázat:

A kecskénk egy kötéllel van kikötve

odadobtunk neki egy káposztát, de nem látja a sűrű gazban

Rövid vagy hosszú kötélen találja-e meg biztosabban a káposztát?

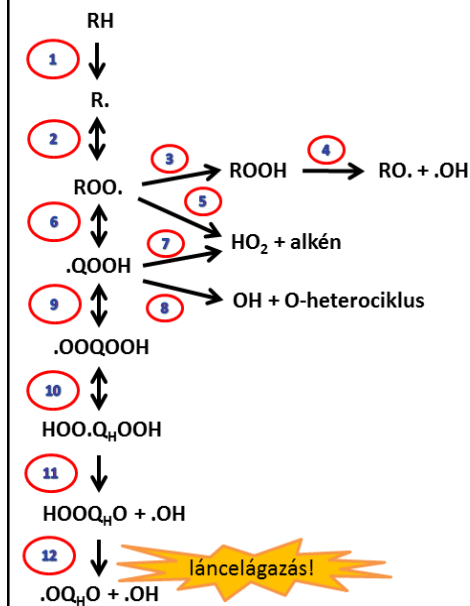
ha a kötélen túl rövid $\Rightarrow$ nem engedi a kecskét a káposztához (**energiagát**)

több száz méteres kötélen $\Rightarrow$ nagy területet bebolyong,

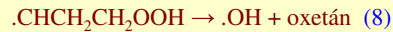
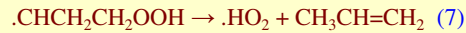
de nem találja meg a kecske a káposztát (**entrópiagát**)



A kopogás kémiája 3.



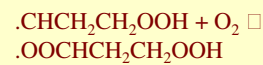
(7)-(8) *alkil-hidroperoxi gyök elbomlik*



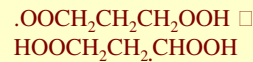
(7) .HO₂-gyök keletkezése lassít

(8) .OH-gyök keletkezése gyorsít

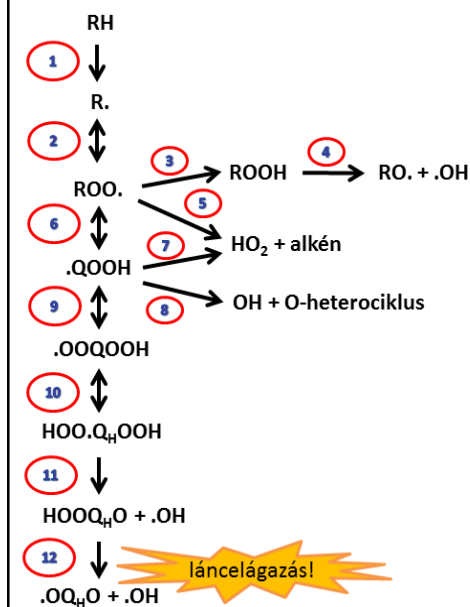
(9) *alkil-hidroperoxi gyök + O₂*



(10) *második belső hidrogénatom-elvonás*
 az újabb .OO-csoport is képes egy hidrogénatomot leszakítani a molekula belsejéből, a (6) reakcióhoz hasonló módon:

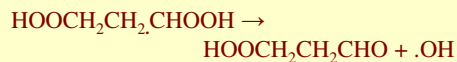


A kopogás kémiája 4.

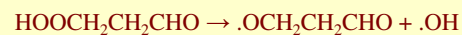


(11) *OH-gyök kihasadása*

keto-hidroperoxid és OH keletkezik:



(12) *A keto-hidroperoxid elbomlik*
 és újabb OH gyök keletkezik:



(11) és (12) összesen 2 OH gyököt termel

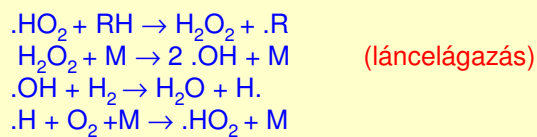
(1) – (12) reakciólánc:
 elején befektetünk egy OH gyököt,
 kapunk 2 OH-gyököt:

⇒ **elágazó láncú láncreakció**

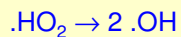
⇒ **szénhidrogén–levegő elegyek**
felrobbanása 900 K alatt!

A kopogás kémiája 4.

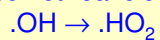
~1000 K fölött beindul egy másik mechanizmus is



az első két reakció hatása:

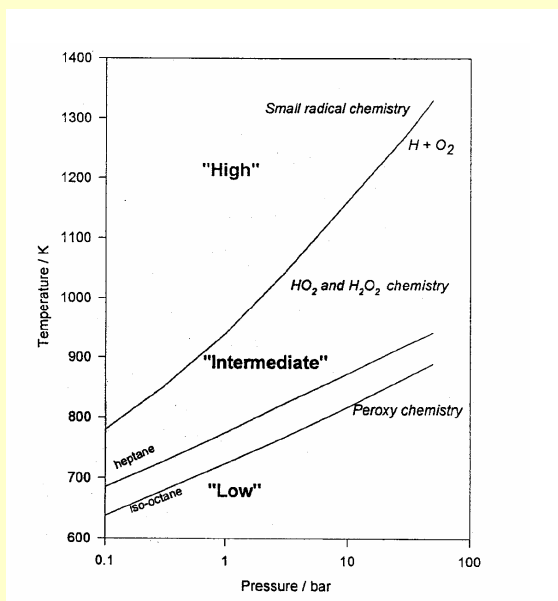


az utolsó két reakció hatása:

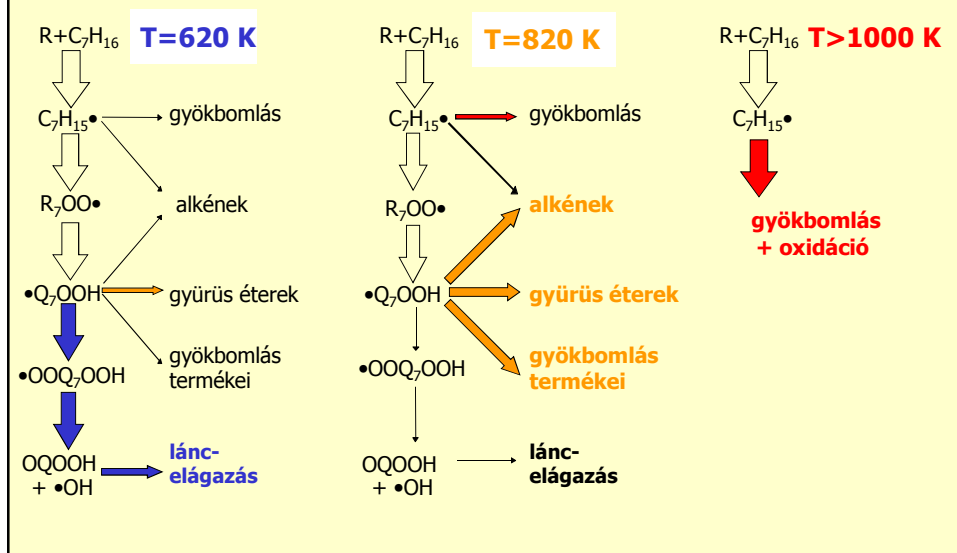


(Ezek a H/O rendszer 3. robbanási határa reakciói.)

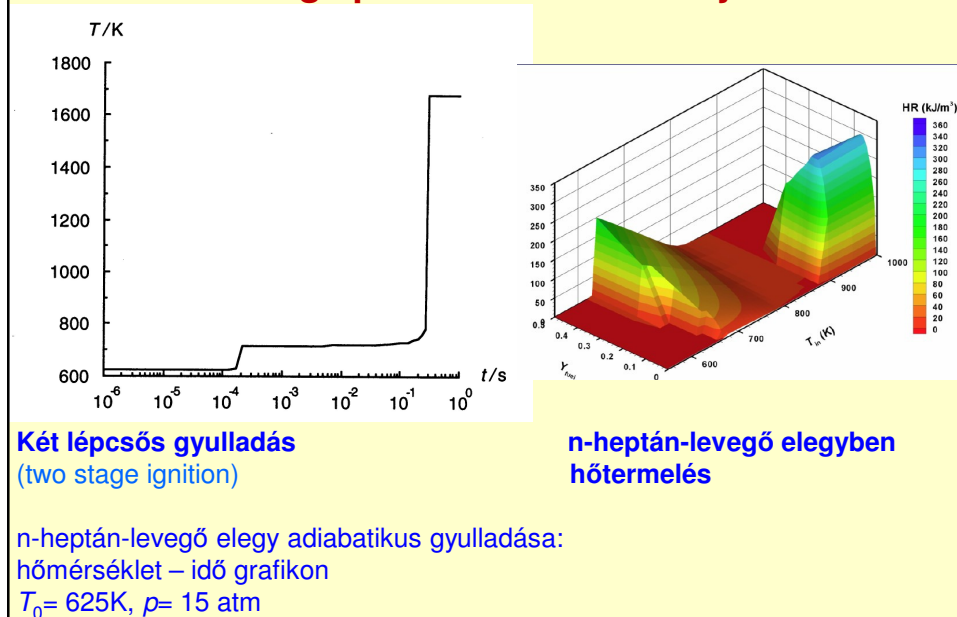
Szénhidrogén oxidáció alacsony és magas hőmérsékleten



Példa: *n*-heptán oxidációja



Alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidáció: meglepő kísérleti eredmények



Hideg lángok

Ha ügyesen vonunk el hőt a reakciófrontból, akkor az alsó hőtermelő csúcs közelében lehet stabilizálni a lángfrontot.

Gyakran oszcilláló a láng!

$T < 700\text{ °C}$

Felfedezése:

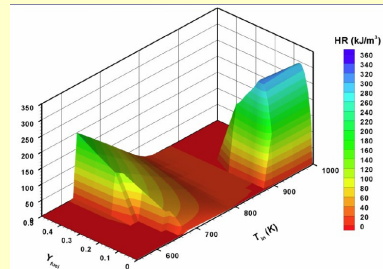
1810 Sir Humphry Davy
(„a láng nem égette meg az ujját”)

„hideg láng” kifejezés:

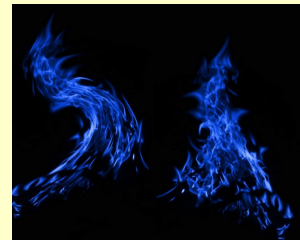
1929 Harry Julius Emeléus
felvette az emissziós spektrumát

Leghidegebb hideg láng:

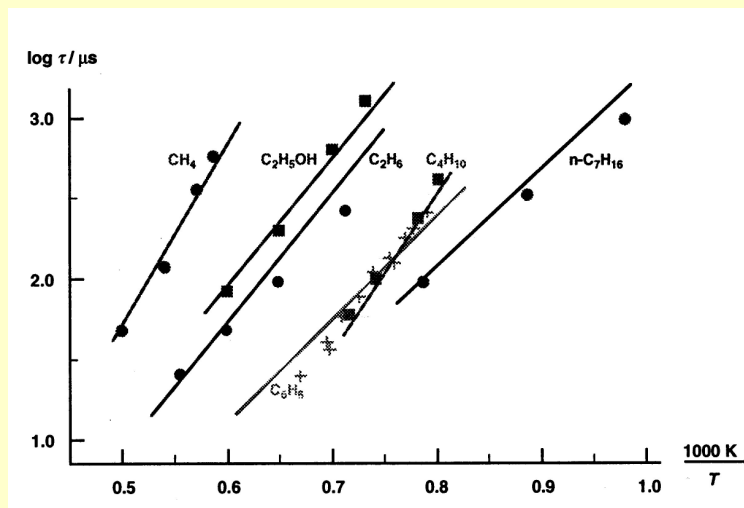
80 °C dietiléter–levegő láng 300 torr nyomáson
halványkék szín a CH_2O^* emissziójából.



n-heptán – levegő
elegyben hőtermelés

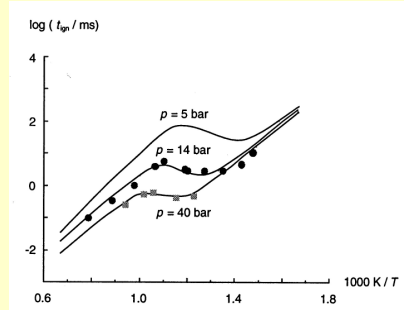
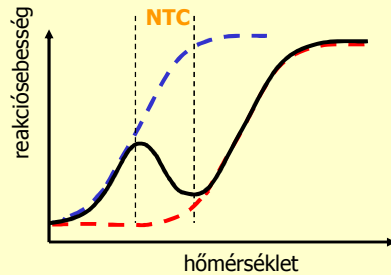


Magas hőmérsékletű szénhidrogén gyulladás



Alkánok esetén a $\log(\tau) - 1/T$ diagram egyenest ad

Alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidáció: meglepő kísérleti eredmények 2.



Negatív hőmérséklet
függésű gyulladás
negative temperature
coefficient (NTC) of ignition

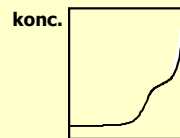
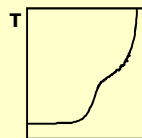
n-heptán-levegő elegy adiabatikus gyulladása:
gyulladási idő – hőmérséklet grafikon
 $T_0 = 625\text{K} - 1250\text{K}$, $p = 15\text{ atm}$

Az oka a peroxid gyökök keletkezése
egyensúlyi reakcióban: $X + O_2 \rightleftharpoons XO_2$

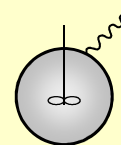
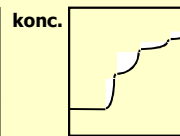
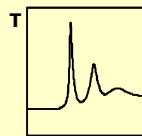
Kis hőmérséklet növelésre is az egyensúly eltolódik balfelé és ez
leállítja a láncelágazási reakciókat

Alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidáció: meglepő kísérleti eredmények 3.

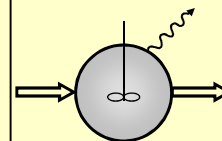
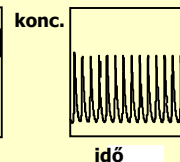
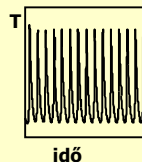
Egyhengeres összenyomás
(Rapid Compression Machine)
zárt, adiabatikus



zárt kevert reaktor
zárt, adiabatikus



átáramlásos reaktor
nyitott, nem adiabatikus



7. tétel. Nitrogén-oxidok keletkezése égések során

Az égések során keletkező káros anyagok.

A NO képződés főbb útjai: termális NO, prompt NO, N_2O -n keresztül keletkező NO és a tüzelőanyag nitrogénjéből keletkező NO.

Az egyes reakcióutak leírása, jellemző tulajdonságai.

Nitrogén-oxidok keletkezése égések során

Földgáz és kőszén égéstermékei közül csak a víz környezetbarát

CO_2	üvegház hatású gáz
CO	igen mérgező
SO_2	savas eső
NO_x	káros nitrogén oxidok:
NO, NO_2	fotokémiai füstköd és savas eső a troposzférában, O_3 lebontó a sztratoszférában
N_2O	üvegház hatású gáz greenhouse gas

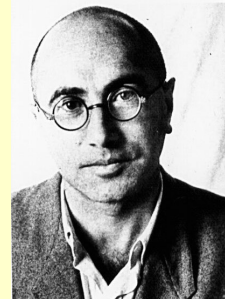
A NO_x keletkezésének öt útja

termális NO	thermal NO vagy Zeldovich-NO
prompt NO	Fenimore-NO
N ₂ O-n keresztül keletkező	NO _x via N ₂ O
NNH-n keresztül keletkező	NO _x via NNH
tüzelőanyagban kötött nitrogénből eredő	fuel-bounded nitrogen

Termális NO

felfedezője: Y.B. Zeldovich, 1946

- (1) $O + N_2 = NO + N$
- (2) $N + O_2 = NO + O$
- (3) $N + OH = NO + H$



A N-atomok nagyon gyorsan reagálnak, alkalmazható rájuk a kvázistacionárius közelítés (QSSA)

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2]$$

Termális NO 2.

A termális NO keletkezéséhez kell:

- magas hőmérséklet $T > 1900 \text{ K}$,
(mert az 1. reakciólépés aktiválási energiája igen magas
($E_1 = 314 \text{ kJ/mol}$))
- hosszú tartózkodási idő (mert lassú)
- magas $[O]$
(ezért főleg a lángfront mögött keletkezik *post-flame region*)

Kísérleti tanulmányozása:

- hidrogén láng
- nedves CO láng

Termális NO 3.

Számolása:

- részletes mechanizmusból számolt pontos T , $[O]$, $[OH]$ alapján
- T , H_2 , O_2 mérve, $[O]$, $[OH]$ számolása QSSA-val

DE: termodinamikai egyensúlyi $[O]$ koncentráció alapján
nem lehet, kb. 10x többet jósol, mint a valódi

Prompt NO 1.

felfedezője: C.P. Fenimore, 1979

kísérleti tapasztalat: metán lángban alacsony hőmérsékleten is sok NO keletkezhet

Lényege:

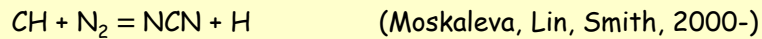
$N_2 \rightarrow NO$ úgy, hogy a CH (és CH_2) gyökök katalizálnak

Jellemzői:

tüzelőanyagban gazdag lángokban jelentős,
mert ott nagy a [CH] és [CH_2]

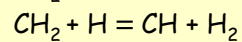
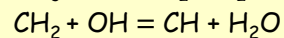
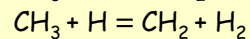
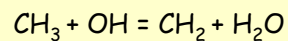
csak alacsony hőmérsékleten ($T \sim 1000K$) fontos
mert magas hőmérsékleten a thermal NO elnyomja

A legfontosabb reakció:

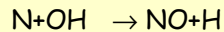
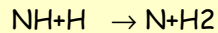
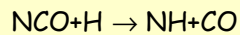
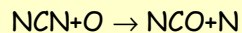
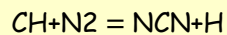
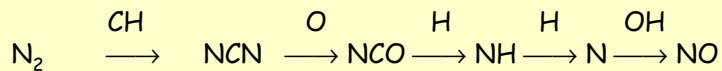


Prompt NO 2.

A CH és CH_2 gyökök eredete:

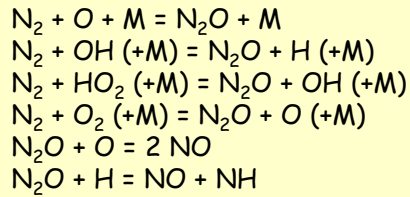


HCN, N és NH sorsa:



NO keletkezése N₂O-n keresztül

Lényege:



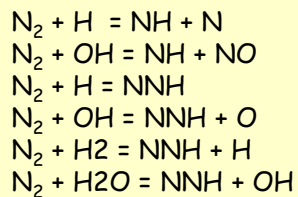
Jellemzői:

- fontos tüzelőanyagokban szegény és alacsony hőmérsékletű lángokban (ekkor a thermal NO és a prompt-NO szerepe kicsi).
- trimolekuláris keletkezési reakciók: a nyomás emelkedésével fontosabb

NO keletkezése NNH-n keresztül

Lényege:

Első lépésben NH és NNH keletkezik N₂-ből



Jellemzői:

- fontos tüzelőanyagokban szegény és alacsony hőmérsékletű lángokban (ekkor a thermal NO és a prompt-NO szerepe kicsi)
Kis nyomáson (nagy nyomáson az N₂O út a fontos).

NO a tüzelőanyagból

NO production from fuel N

A nitrogén származhat a tüzelőanyagból is.
Főleg szén égetése esetén jelentős.

földgáz: nincs kötött N
szén: 0,5-2 s% N (szén:~ CH polimer)

az átalakulás: (fuel-N $\rightarrow$ NO)

független attól, hogy mi volt az N vegyület

függ: - az égéstől (hőmérséklet és stöchiometria)
 - a N-vegyület koncentrációjától

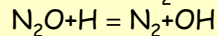
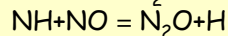
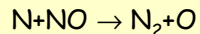
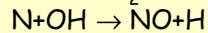
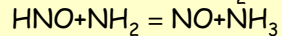
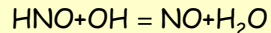
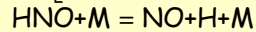
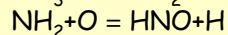
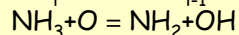
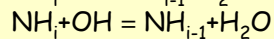
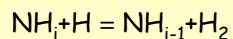
NO a tüzelőanyagból 2.

heterociklikus vegyületek $\rightarrow$ HCN $\rightarrow$ NO

átalakulási kémia: /d. a prompt NO reakciókat

aminok $\rightarrow$ NH₃ $\rightarrow$ NO

átalakulási kémia:



8. tétel. Módszerek az NO-kibocsátás csökkentésére

Elsődleges és másodlagos módszerek.
A módszerek tulajdonságai.

Lépcsős tüzelés kémiája.

Szelektív heterogén katalitikus redukció.

Thermal De-NO_x eljárás jellemzői és kémiai kinetikája.

AdBlue működése.

NO csökkentési módszerek

Elsődleges módszerek *primary methods*

Lényege: az égés módosítása *combustion modification*

zónatüzelés (vegyipari szóhasználat)

szekvenciális/lépcsős tüzelés (gépészmérnöki szóhasználat)

- *staged combustion* - *fuel staging*
- *air staging*
- *reburning*

Az elsődleges módszerekhez át kell építeni a kazánt

→ inkább új kazánok építésénél alkalmazzák.

Ha nem akarnak a kazánhoz nyúlni

→ égéstermékek utókezelése

Égéstermékek utókezelése

Aftertreatment of combustor exhaust products

szelektív heterogén katalitikus redukció
 SCR, selective catalytic reduction

szelektív homogén redukció
 selective catalytic reduction

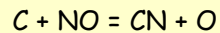
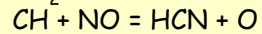
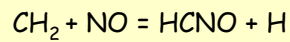
— Thermal De NO_x

— AdBlue

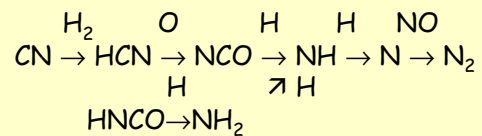
A lépcsős tüzelés kémiája

Chemistry of staged combustion

A lényeg: a tüzelőanyagban gazdag láng redukzív
 → redukálja a NO_x-et N₂-vé.



és utána:



A lépcsős tüzelés kémiája 2.

DE: ha $\varphi \gg 1 \rightarrow$ rossz a kazán hatásfoka

Megoldás:

Először sok tüzelőanyag **fuel rich stage** $\varphi = 1,4$
(kevés NO, sőt tüzelőanyag eredetű NO redukciója N_2 -vé)

Utána sok levegő: **air stage**
(teljes kiégés (jó hatásfok),
de itt már alacsony a hőmérséklet)

reburning: további tüzelőanyag hozzáadása a füstgázhoz

Szelektív heterogén katalitikus redukció

pl. autokatalizátorok $CO \rightarrow CO_2$; $NO \rightarrow N_2$

kell neki:

- jól definiált λ ($\varphi = \lambda = 1$)
 λ -sensor electronic feedback control

- szennyezésmentes gáz

- előnye: üzemeltetése egyszerű

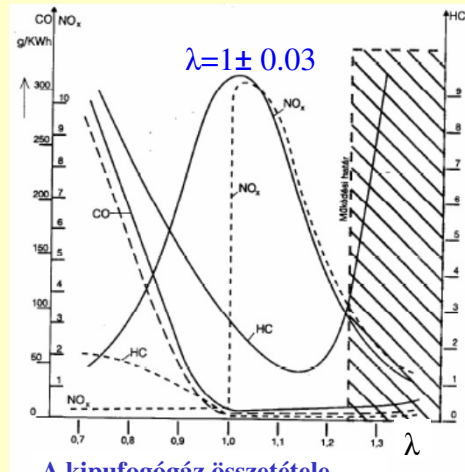
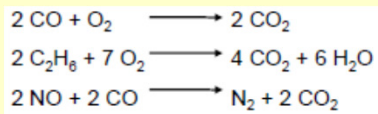
- hátránya: nagy méretekben nehezen meg
eltömődhet

Autókatalizátor 2.

➤ „Háromutas” katalizátor ($T > 600 \text{ K}$)

❑ Oxidációs reakciók, Pt és Pd katal.:
Szerves anyagok és $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

❑ Redukciós reakciók, Rh katalizátor:
 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$



----- a katalizátor után — a katalizátor előtt

Thermal De NOX

Lényege: NH_3 -at adunk az égési gázokhoz

Jellemzői:

- Csak $T \approx 1250 \text{ K}$ körül működik egy szűk hőmérséklet ablakban ($1100 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$)

+ H_2 vagy

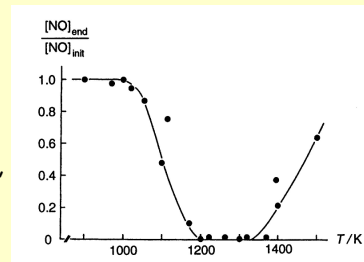
+ H_2O_2 : a hőmérséklet ablak lefelé tolódik, a szélessége változatlan

+ H_2O : a hőmérséklet ablak felfelé tolódik, a szélessége változatlan

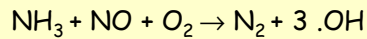
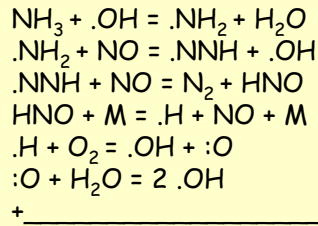
- SO_2 hatására porkiválás (fouling)

- sok fölös O_2 -nek kell lennie hogy menjen

- az $[\text{NH}_3]$ növelése rögzített $[\text{O}_2]$ mellett rontja a hatásfokot

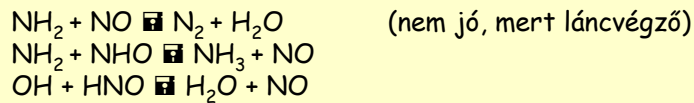


Thermal De NOX kémiaja 1.



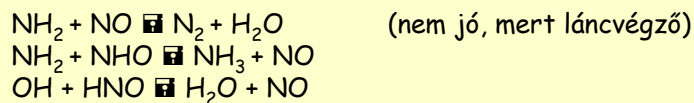
ez a Thermal De-NO_x módszer bruttó egyenlete

láncvégző reakciók:



Thermal De NOX kémiaja 2.

Láncvégző reakciók:



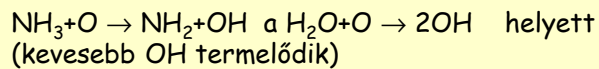
alacsony hőmérsékleten ($T < 1100 \text{ K}$)

→ a fenti láncvégző lépések a gyorsabbak

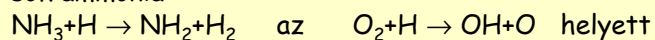
magas hőmérsékleten ($T > 1400 \text{ K}$)

→ az NH_3 NO-dá oxidálódik

víz nélkül:



sok ammónia :

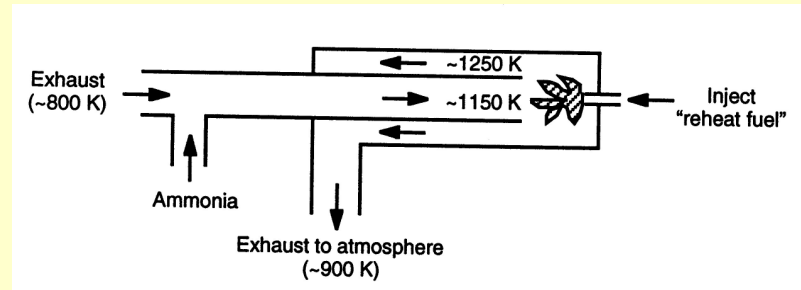


Thermal deNOx

Ez a legjobban használható füstgáz kezelési eljárás.

Viszonylag olcsó.

Kritikus, hogy a füstgáz hőmérséklete megfelelő legyen:

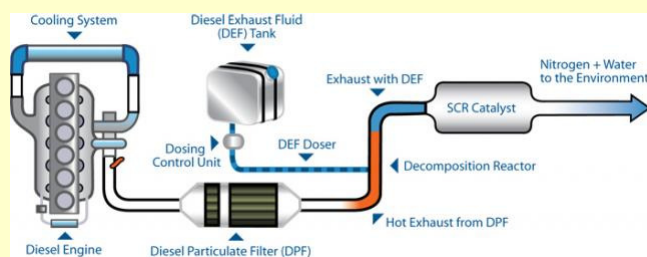


AdBlue

AdBlue: 32,5% karbamid desztívben
 A karbamid magas hőmérsékleten bomlik
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$

A keletkező NH_3 ugyanazokkal a reakciókkal távolítja el az NO-t, mint a Thermal DeNOx folyamatnál.

fogyasztás: a Diesel-olaj fogyasztás
 3-4%-a (Euro 4 szabvány)
 5-7%-a (Euro 5 szabvány)
 ára kb. 100 Ft / liter



<http://mobilgazolajkut.hu/adblue.html>

Dízelmotorok NOx csökkentése: AdBlue

„BluePerformance, Clean Diesel, BlueTec vagy BlueTDI és más hasonló "kékes" fantázianévvel látják el az Euro-6 kibocsátási normát teljesítő dízel modelljeiket. Azért alkalmazzák a virágnyelvet, mert sokkal jobban hangzik, mint az adalékanyag tényleges elnevezése, a húgyanyag, az urea vagy karbamid. Ötletgazdag marketing szakemberek az adalékanyagot - ami nem más, mint 32,5 százalékos urea-oldat -, a tetszetős AdBlue névvel látták el.”

http://hvg.hu/cegauto/20130114_Kulon_kell_majd_tankolni_a_dizel_melle

9. tétel. A korom

A koromképződés előnyei és hátrányai.
 A koromképződés útja. PAH.
 HACA mechanizmus
 A légköri korom és a globális felmelegedés.

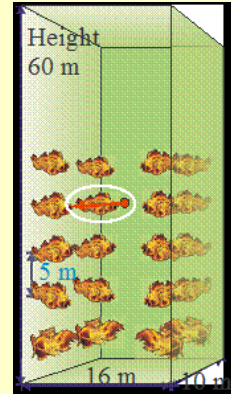
Korom

Fontos ipari termék: "carbon black"
Festékek
a gumiabroncsok tömegének 60%-a korom!

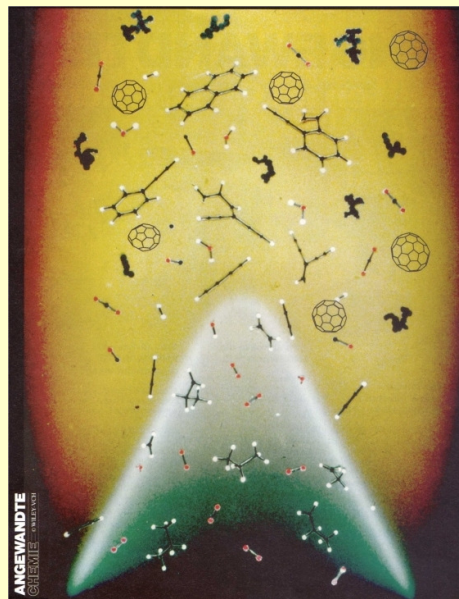
Hasznos köztitermék a feketetest sugárzás miatt
ettől világít a gyertya
a kazánok hűtadását javítja
a cél: képződjön korom, majd égjen el
mielőtt elhagyja a kazánt.

Súlyos környezetszennyező pl. rossz Diesel motorokból
karcinogén
abszorbeál karcinogén PAH-okat
átalakul még karcinogénabbá kémiai reakciókkal

Diesel korom $\Leftrightarrow$ gőzmozdony korom



Korom 2.

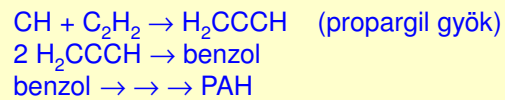


A koromképződés útja

1. lépés: kis szénhidrogén molekulák és gyökök képződése

tüzelőanyagban gazdag szénhidrogén láng esetén:
nagy $[C_2H_2]$ és $[CH]$
(ld. korábbi kémiai egyenleteket, jól ismert)

2. lépés: korom prekursorok képződése:

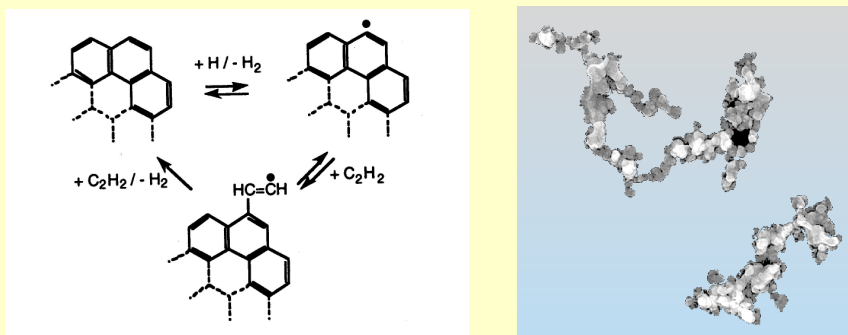


PAH: policiklusos aromás szénhidrogén
polycyclic aromatic hydrocarbon

A koromképződés útja 2.

PAH képződése:
gázfázisú reakciók,
a kémiája még nem teljesen tisztázott
egyik elmélet: sorozatos gyökös acetilén addícióval
Hydrogen abstraction ACetylene Addition
„HACA mechanizmus”

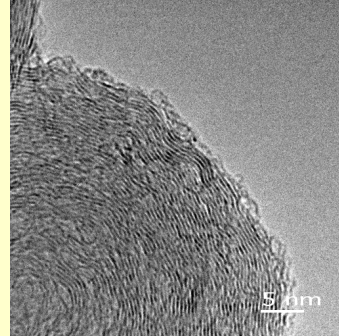
a molekulák/gyökök tömege egyre nő,
kb. 2000 Daltonnál már szilárd részecskékké állnak össze



A koromképződés útja 3.

3. lépés: fiatal korom növekedése

szilárd-gázfázisú heterogén reakció
a szilárd részecskék kémiai reakciókkal nőnek
a növekedés 20 nm részecskeméretnél leáll
viszonylag ismert folyamat
friss korom: $C : H = 1 : 1$



4. lépés: a korom öregedése

összeállás nagyobb részecskékké
a lángból kilépéskor $C : H = 10 : 1$

előkevert lángokban a koromképződési hajlam:
naftalin > benzol > paraffinok > olefinek > acetilén

A korom és a globális felmelegedés

„A korom („black carbon”) kibocsátása a második legnagyobb antropogén hozzájárulás a globális felmelegedéshez. Eddig a hatását a klíma befolyásolására eddig jelentősen alábecsülték.”

„A koromnak nagyobb a felmelegedést okozó hatása, mint a metánnak”

„A négyéves kutatást az „International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Project” végezte és a munkájuk eredményéről egy 232-oldalas cikkben számoltak be.”

„A Dízel-motorok, valamint az otthoni fa- és széntüzelés okozta koromkibocsátás csökkentése egyszerre lesz jó a klímavédelemnek és az egészségügynek.”

<http://bit.ly/11vqZFX>

Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 15 January 2013

NATURE: Soot a major contributor to climate change

Black carbon could result in twice as much global warming as previously estimated. 15 January 2013

10. tétel. Heterogén gyulladás és égés

Megkötődési együttható és relatív borítottság.

Mi történik H_2 és O_2 molekulákkal Pt felületen?

$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Pt}$ reakció: a hőmérséklet növelésére átmenet a lassú felületi reakciótól a gázfázisú lángfrontig.

A heterogén gyulladás kísérleti vizsgálata.

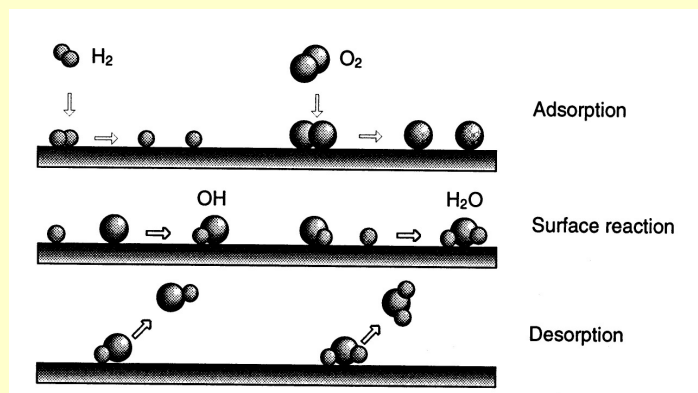
Miért növekszik a heterogén gyulladási hőmérséklet a CO vagy H_2 koncentrációja növelésére?

Miért csökken a heterogén gyulladási hőmérséklet a CH_4 vagy C_2H_6 koncentrációja növelésére?

A heterogén égés alkalmazásai.

Heterogén gyulladás és égés 1.

pl. H_2 és O_2 reakciója Pt felületen:



fontos fogalmak:

ϵ

megkötődési együttható

sticking coefficient

θ

relatív borítottság

surface coverage

Heterogén gyulladás és égés 2.

Tiszta Pt felületen H_2 és O_2 is megkötődik, a H_2 jobban.
 Felületi reakció: az eredetileg kisebb koncentrációjú anyag (O_2) kiirtódik → a felszínt hamarosan csaknem teljesen hidrogén borítja.

STACIONÁRIUS ÁLLAPOT: ami O_2 meg tud kötődni, azonnal elreagál.
 Növeljük a hőmérsékletet → gyorsul a felületi reakció
 DE: szabad felület kell a reakcióhoz
 → a sebességmeghatározó a hidrogén deszorpciója.

HETEROGÉN GYULLADÁS

Heterogén gyulladás és égés 3.

HETEROGÉN GYULLADÁS

hirtelen hőmérsékletugrás
 ami H_2 és O_2 a felületre ér, azonnal gyorsan elreagál
 a sebességmeghatározó a diffúzió a felülethez

ÁLLANDÓSULT GYORS FELÜLETI REAKCIÓ

autothermal behaviour

tovább növeljük a hőmérsékletet:
 gázfázisú lángfront indul ki a felületről

HOMOGEN GYULLADÁS

Heterogén égés vizsgálata

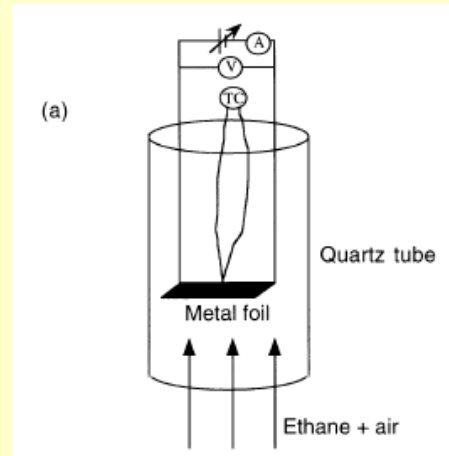
Kísérleti elrendezések:

stagnáló áramlás lemez felett **stagnation point flow, SPF**

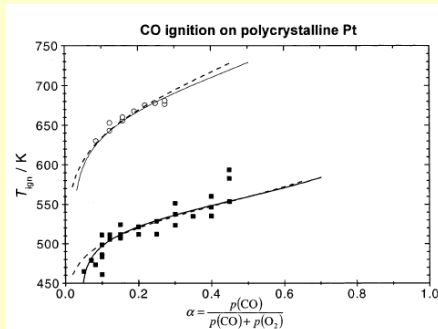
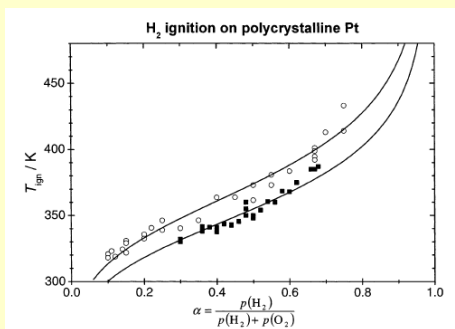
drót áramlásban **wire in flow**

A platina lemez/drót
egyszerre három szerepben:

katalizáló felület
hőmérséklet mérő
elektromos fűtőtest

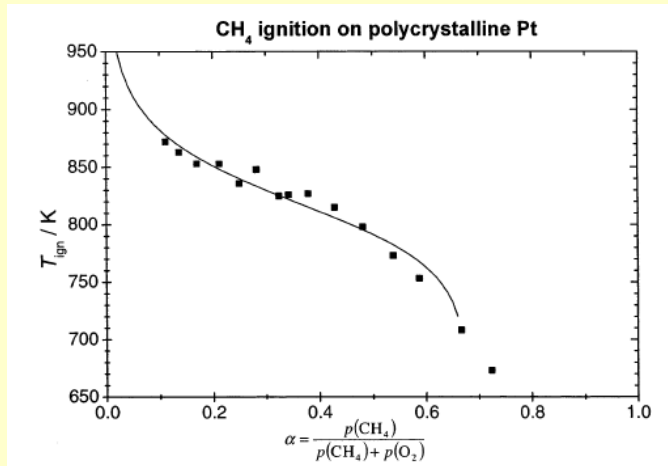


Heterogén gyulladási égés vizsgálata



A gyulladási hőmérséklet nő (tehát a reaktivitás csökken)
a gáz tüzelőanyag tartalmának növelésével,
ha a tüzelőanyag jobban kötődik mint az O_2
pl. H_2 , CO , C_2H_4

Heterogén gyulladás égés vizsgálata

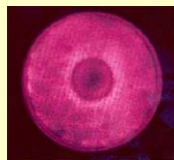


A gyulladási hőmérséklet csökken (tehát a reaktivitás nő)
a gáz tüzelőanyag tartalmának növelésével,
ha a tüzelőanyag kevésbé kötődik mint az O₂
pl. CH₄, C₂H₆

Heterogén égés alkalmazásai

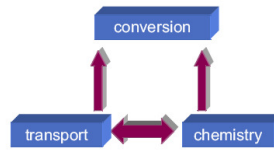
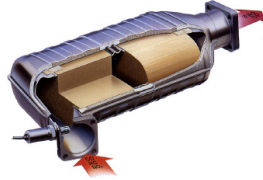
homogén égés stabilizálása:
nagyon alacsony tüzelőanyag/levegő arány ultra lean combustion
esetén is **stabil égés!**

katalitikus hősugárzó radiant burner
kis teljesítményű és szennyezőanyag kibocsátású égés



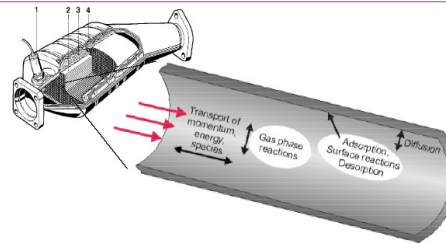
Autókatalizátor

The Catalytic Converter



Modeling

- A single channel of the monolith is considered
- 2D axis symmetric flow field
- Steady-state laminar flow



Autókatalizátor 2.

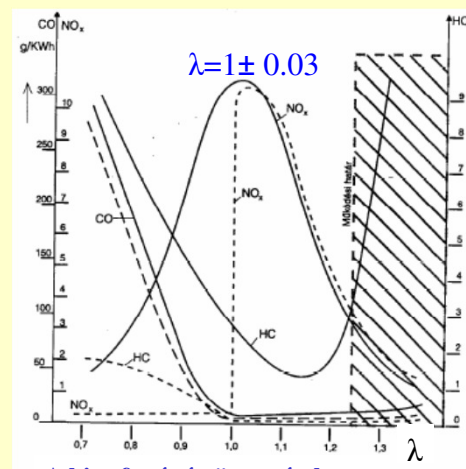
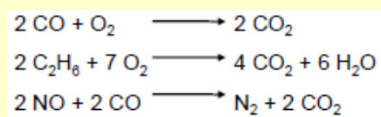
➤ „Háromutas” katalizátor ($T > 600 \text{ K}$)

☐ Oxidációs reakciók, Pt és Pd katal.:

Szerves anyagok és $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

☐ Redukciós reakciók, Rh katalizátor:

$\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$



----- a katalizátor után — a katalizátor előtt

Folytatás két hét múlva...