

2.3.6.1. Égések és lángok

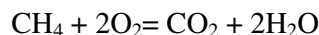
Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

(Egy fejezet a „Modern fizikai kémia” című tankönyvből (2013))

Mindenki tudja mi az égés, de minden égésre egyértelműen alkalmazható általános meghatározást nehéz találni. Minden égési reakcióban közös a jelentős hőfejlődéssel járó kémiai átalakulás. Ez kapcsol össze olyan égésnek tekintett, de kémiailag egymástól távoli folyamatokat, mint a metán égése ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), a hidrogén–klór gázelegy lángja ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$), vagy a termitreakció ($2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$).

A legtöbb égési reakció gázfázisban játszódik le, és gyakran egy reakciófront mozog az égés során. Az ilyen reakciókat lángoknak nevezik. Ha az éghető anyagot és az oxidálószeret előbb összekeverik, és ezt az elegyet égetik el, akkor előkevert lángról beszélünk. Ilyen előkevert láng a Bunsen-égő kék színű lángja, amikor a levegőszabályozó gyűrűt úgy állítjuk, hogy a lehető legtöbb levegő áramoljon be a Bunsen-égő csővébe. Ekkor a Bunsen-égő csővének tetején földgáz–levegő elegy áramlik ki, és ez az elegy ég el. A levegőszabályozó gyűrű az ellentétes állásában megakadályozza a levegő bejutását a csőbe, ekkor a cső tetején csak földgáz áramlik ki, és az égéshez szükséges oxigén oldalról áramlik a lánghoz. Az ilyen lángot nem-előkevert (régi nevén diffúziós) lángnak nevezik. Ugyancsak nem-előkevert láng a gyertya vagy a tábortűz lángja.

Az előkevert lángok kémiai tulajdonságait a tüzelőanyag és az oxidálószer φ ekvivalenciaaránya határozza meg. Magyarországon a földgáz túlnyomórészt metánból áll, tehát amikor földgázt égetünk, akkor nagyrészt a metán égése játszódik le. A metán tökéletes égésének a bruttó reakcióegyenlete a következő:



Ha a metánhoz a fenti kémiai egyenlet szerinti arányban adjuk az oxigént, tehát egy mól metánhoz két mól oxigént adunk, akkor az égés a valóságban is közel teljes lesz, lényegében nem marad metán és oxigén, de keletkezik egy mól szén-dioxid és két mól víz. Az ilyen elegyet sztöchiometrikus elegynek hívják, és ekkor $\varphi = 1$. Mivel a levegő 21%-a oxigén, a metán–levegő elegynél ez azt jelenti, hogy egy térfogategységnyi metánhoz közel 10 térfogategységnyi levegőt kell adni.

A φ ekvivalenciaarány a következőképpen számítható:

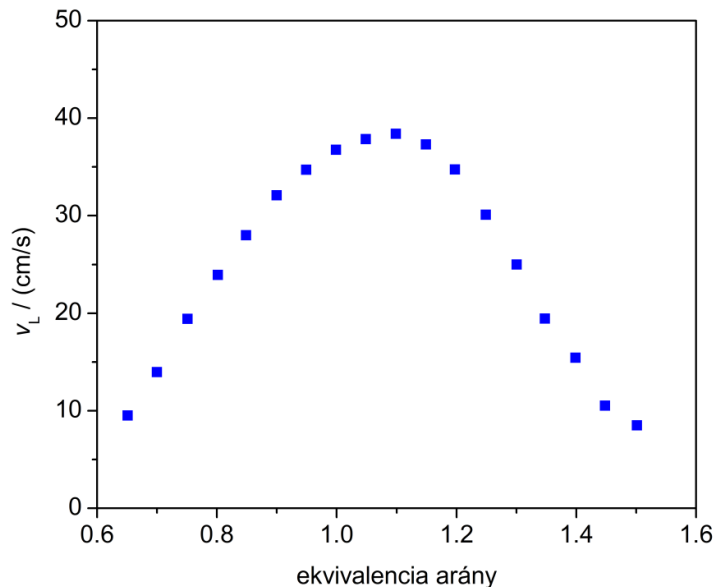
$$\varphi = \frac{(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})}{(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})_{\text{sztöchiometrikus}}}$$

Itt n_{T} és n_{O} a tüzelőanyag illetve az oxidálószer anyagmennyisége az elegyben, míg $(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})_{\text{sztöchiometrikus}}$ a sztöchiometrikus elegynek megfelelő arány. Ha a fenti aránynál több oxigént adunk a tüzelőanyaghoz, akkor tüzelőanyagban szegény égésről beszélünk. Ekkor $\varphi < 1$, és a reakció lezajlása után oxigén marad az elegyben. Ha a fenti aránynál kevesebb oxigént adunk a tüzelőanyaghoz ($\varphi > 1$), akkor tüzelőanyagban gazdag égés játszódik le, és a reakcióelegyben éghető anyag marad. Szokás azt mondani, hogy ha a metán feleslegben van ebben a reakcióban, akkor elégetlen metán marad vissza. Valójában, ha a metánmolekulák

áthaladnak egy magas hőmérsékletű lángfronton, akkor elbomlanak és a metánból hidrogén és különféle olefinek keletkeznek. Tehát $\varphi > 1$ esetén igaz az, hogy a reakcióelegyben éghető anyag marad, de ez nem feltétlenül azonos a kiindulási tüzelőanyaggal.

Ha egy nagy tartályban sztöchiometrikus, homogén tüzelőanyag–oxidálószer (például metán–levegő) elegyet állítunk elő, és azt a tartály egyik fala mentén meggyújtjuk, akkor lángfront alakul ki, és ez a lángfront terjed a még elégetlen gázelegyen keresztül. Ha a hideg gázelegy szobahőmérsékletű és légköri nyomású, a gázelegy ekvivalenciaaránya pedig sztöchiometrikus, akkor egy szénhidrogén–levegő elegy lángjának jellemző terjedési sebessége 20–50 cm/s (azaz 0,7–1,8 km/h), tehát egy ilyen lángfront elől könnyen el lehetne futni. A v_L lamináris lángsebesség jól mérhető fizikai állandó, ha a lángfront bizonyos követelményeket teljesít. Az ideális lángfront végtelen nagy (hogy a széle ne befolyásolja a lángsebességet), adiabatikus (ha hőt veszít a láng, az lassítja a terjedését), sík (a kifelé haladó domború láng lassúbb, mint a sík láng) és keresztirányú áramlástól mentes. Ha ezek a követelmények teljesülnek, akkor a v_L lamináris lángsebesség csak a hideg gázelegy kémiai összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától függ.

A 2.1. ábra mutatja be a metán–levegő gázelegy lamináris lángsebességét a φ ekvivalenciaarány függvényében. A legtöbb szénhidrogénre, így a metánra is igaz, hogy a legnagyobb lángsebesség ahhoz az elegyhez tartozik, amelynek összetétele közel sztöchiometrikus (itt: $\varphi = 1,1$), és a lángsebesség csökken ettől az összetételtől mindkét irányba. Ha a metánkoncentráció csökken a gázelegyben, akkor előbb csökken a lángsebesség, majd hirtelen nulla lesz, tehát egy küszöb metánkoncentráció alatt nem terjed a láng. Ezt a koncentrációt alsó égési határnak (vagy alsó robbanási határnak) nevezik. Ugyanez játszódik le a metánkoncentráció növelésekor is: a lángsebesség először csökken, majd egy küszöbérték felett (felső égési vagy robbanási határ) nem lesz éghető az elegy.



2.1. ábra Metán–levegő elegy v_L lamináris lángsebessége, ha a hideg gázelegy nyomása 1 bar és hőmérséklete 298,15 K. A mérési adatok forrása Van Maaren és munkatársai közleménye [1]

A lamináris lángsebességet csak előkevert lángokra lehet értelmezni. A nem előkevert lángoknál az egyik oldalon csak tüzelőanyag (például a Bunsen-égő csövének belsejében a földgáz), a másik oldalon pedig csak oxidálószer van (például a Bunsen-égőn kívül a levegő). A láng frontja ott található, ahol a leggyorsabb az égés, tehát ahol diffúzióval közel sztöchiometrikus elegy alakulna ki.

Az égések geometriája a hétköznapi életben és az iparban általában bonyolult, gondoljunk csak a tábortűz vagy egy kályha lángjaira. Az ilyen lángokban a hőmérséklet és a koncentrációk minden időpontban három térbeli koordináta függvényeként adhatók meg (3D láng). A gyertya vagy a Bunsen-égő lángja hengerszimmetrikus, tehát a lángban a hőmérséklet és a koncentrációk két térbeli koordináta (például a magasság és a láng középpontjától mért távolság) függvényeként adhatók meg. Az ilyen lángokat térben kétdimenziós (2D) nevezik.

Geometriailag a legegyszerűbb előkevert láng az úgynevezett lapos láng. Az előkevert gázelegy ekkor egy nagyméretű, kör alakú sűrű szitán vagy porózus kerámián keresztül áramlik ki, a láng e felett ég, és a hőmérséklet és a koncentrációk jó közelítéssel egyetlen térbeli koordináta, a szita feletti magasság függvényeként adhatók meg. Ez tehát egy egydimenziós (1D) láng.

A laboratóriumokban az égéskémiai folyamatok tanulmányozásához általában a lehető legegyszerűbb térbeli elrendezést választják. Ebből a szempontból a legegyszerűbb eset a térben homogén (nulladimenziós, 0D) égési reakció. Ennek egyik megvalósítása, ha a tüzelőanyag–oxidálószer elegyet egy hengerbe töltik, és azt egy dugattyú néhány ezredmásodperc alatt összenyomja. Ezt a készüléket gyors összenyomós berendezésnek (angolul: rapid compression machine, RCM) nevezik. Az égési reakció időskálájához képest ekkor pillanatszerűen nő meg a reakcióelegy hőmérséklete és nyomása, és ezek az értékek nem változnak meg lényegesen a robbanás kezdetéig.

Az égési reakciók kémiája több nagy területre osztható, ilyen területek például a magas hőmérsékletű égések (pl. hidrogén, szén-monoxid, metán égése) kémiája, az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció, és a nitrogén-oxidok keletkezése égések során. Ezeket a következő alpontokban röviden bemutatjuk. Nem tárgyalunk itt más, környezetvédelmi és ipari szempontból szintén fontos tématerületeket, mint például az alkoholok égése vagy a koromképződés.

A téma iránt részletesebben érdeklődők számára javasoljuk az égéskémia néhány alapvető tankönyvének [2], [3], [4] elolvasását.

2.3.6.2. Égés magas hőmérsékleten

Az égési reakcióknál a nagyjából 900 K hőmérsékletérték fontos küszöb (a pontos küszöbhőmérséklet függ a gázelegy összetételétől és nyomásától). E küszöbhőmérséklet alatt a hidrogén, a szén-monoxid és a metán nem oxidálódik gyors láncreakcióban. E hőmérséklet felett a tüzelőanyag–oxigén elegyekben elágazásos láncreakció játszódik le, ami homogén elegyben robbanáshoz, inhomogén elegyben pedig lángterjedéshez vezet. Ezeknél az égési reakcióknál a $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökök játszanak kiemelkedő szerepet.

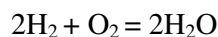
Az etán és az annál hosszabb láncú szénhidrogének esetén alacsony (kb. 600 K – 900 K) hőmérsékleten is lehetséges láncreakción alapuló oxidáció, amelynek lényege szerves hidroperoxi-vegyületek keletkezése és reakciói. Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-égés kémiai hátterét a következő alpontban tárgyaljuk részletesen.

A továbbiakban először megadjuk a $\text{H}_2\text{--O}_2$ gázelegyben lejátszódó kémiai reakciókat. Ehhez a reakciórendszerhez csak néhány további reakciót kell adni, hogy leírjuk a nedves szén-monoxid égését. Ha a szén-monoxid égési reakcióihoz néhány további reakciót adunk, megkapjuk a tüzelőanyagban szegény metán–oxigén elegy égési mechanizmusát, további reakciók hozzáadásával pedig rendre etán, propán, bután stb. égési mechanizmust kapunk. A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai tehát olyanok, mint egy [hagyma](#) vagy egy [Matrjoska-baba](#): legbelül a hidrogén–oxigén rendszer reakciói vannak, és ahhoz egy-egy újabb, elemi reakciólépésekből álló héjat adva újabb, egyre nagyobb molekulák oxidációját leíró mechanizmusokat kapunk (2.2. ábra).

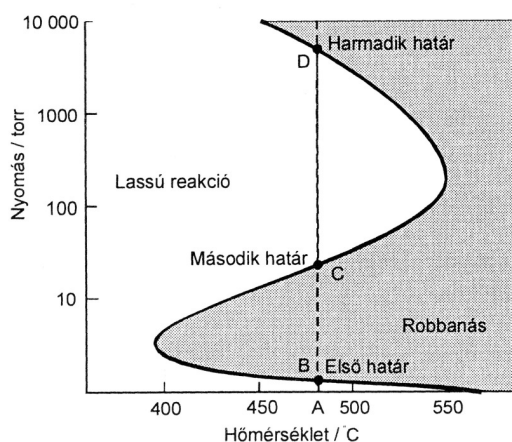


2.2. ábra A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai egymásba ágyazódnak

A hidrogén–oxigén reakció (videó, [ugrás a forgatókönyvéhez](#)) bruttó egyenlete olyan egyszerű, hogy általában ez az első kémiai egyenlet, amit az általános iskolai tanulóknak felírnak:



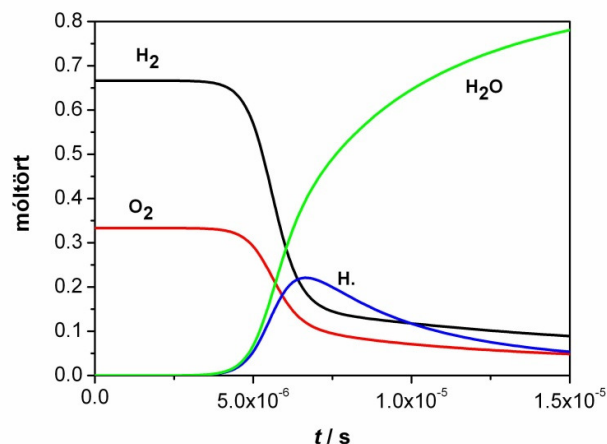
Az 1930-as években kezdték el vizsgálni, hogy egy adott hőmérsékletű és nyomású hidrogén–oxigén elegy felrobban-e? A meglepő eredményt a 2.3. ábra mutatja.



2.3. ábra Sztöchiometrikus hidrogén–oxigén elegy robbanási határai a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Az ábra forrása Pilling és Seakins reakciókinetika tankönyve [5]

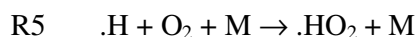
A 2.3. ábra fordított S alakú görbéjét a következő mechanizmussal lehet értelmezni [5]:

R1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
R2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
R3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
R4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
R5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
R6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
R10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés



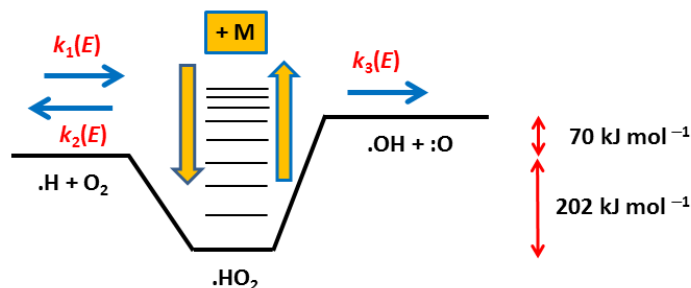
2.4. ábra A kiindulási anyagok, a végtermék és a $\cdot\text{H}$ gyök koncentrációjának változása az időben sztöchiometrikus hidrogén–oxigén elegy robbanása során

Ha a nyomást tovább növeljük, a gázelegy nem fog felrobbanni. Ennek a meglepő eredménynek az oka az R5 reakció:



Formálisan ez egy láncfolytató reakció, hiszen egy gyökből egy másik gyök keletkezik, valójában azonban ez a reakció a nagyon reaktív $\cdot\text{H}$ gyököt a kis reaktivitású $\cdot\text{HO}_2$ gyökké alakítja át, emiatt lánczáró reakciólépésként viselkedik. A reakcióban az „M” tetszőleges ütközőpartnert jelenthet. Egy hidrogén–levegő elegyben az ütköző részecske leggyakrabban N_2 , H_2 , O_2 vagy H_2O -molekula, de bármely más, az elegyben jelenlevő részecske ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2) is lehet. Az ütközőpartner részecske (amit szoktak „harmadik testnek” is nevezni) kémiaiilag nem változik meg. Az R5 reakciólépés sebessége növekszik az „M” koncentrációjával, tehát a nyomással, emiatt egy küszöbnyomás (a 2. robbanási határ) felett ez a reakció kerül előtérbe. Az R5 reakció tehát eltávolítja a gázelegyből az igen reaktív $\cdot\text{H}$ gyököket, és emiatt a gázelegy nem robban fel.

Érdekes az R2 és R5 reakciókat egyetlen rendszernek tekinteni és együtt vizsgálni. A két reakció összetartozása a 2.5. ábra alapján érthető meg. A $\cdot\text{H}$ gyök és az O_2 molekula reaktív ütközésekor egy forgásilag és rezgésileg gerjesztett $\cdot\text{HO}_2$ részecske keletkezik. Ez a gyök vagy visszaalakul $\cdot\text{H}$ és O_2 anyagfajtákká, vagy elbomlik $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökökre (R2 reakció), vagy pedig ütközésekkel stabilizálódik (R5 reakció). Az ütközések során változik (általában csökken) a gerjesztett $\cdot\text{HO}_2$ gyök energiaszintje, és ha az kellően alacsony lesz, akkor már nem tud egyik irányba sem tovább alakulni.



2.5. ábra .H és O₂ részecskék ütközésekor létrejött, gerjesztett .HO₂ részecske vagy visszaalakul, vagy elbomlik .OH és :O gyökökre, vagy ütközésekkel stabilizálódik. A $k_1(E)$, $k_2(E)$, és $k_3(E)$ sebességi együtthatók nagysága függ a .HO₂ részecske E energiájától

Az R2 és R5 reakciók sebességét az alábbi egyenletekkel számíthatjuk:

$$v_2 = k_2[.H][O_2]$$

$$v_5 = k'_5[.H][O_2]$$

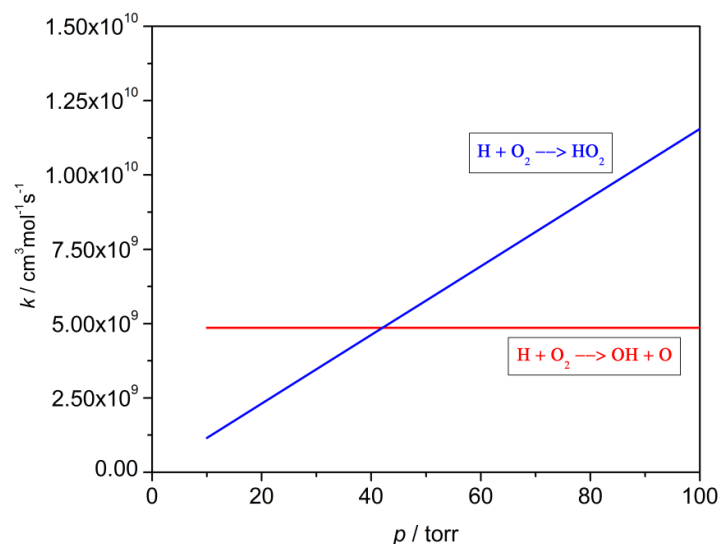
ahol k'_5 egy nyomásfüggő, látszólagosan másodrendű sebességi együttható, amely a megfelelő k_5^0 és k_5^∞ alacsony, illetve magas nyomású határértékből számítható ki. A k_2 , k_5^0 és k_5^∞ sebességi együtthatók értékét adott T hőmérsékleten a $k = A T^n \exp(-E/RT)$ kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel lehet számítani, míg a k'_5 értéke adott nyomáson (tehát adott M koncentrációnál) a következő egyenletekkel számítható, ahol a P_r mennyiség neve redukált nyomás.

$$P_r = \frac{k_5^0[M]}{k_5^\infty}$$

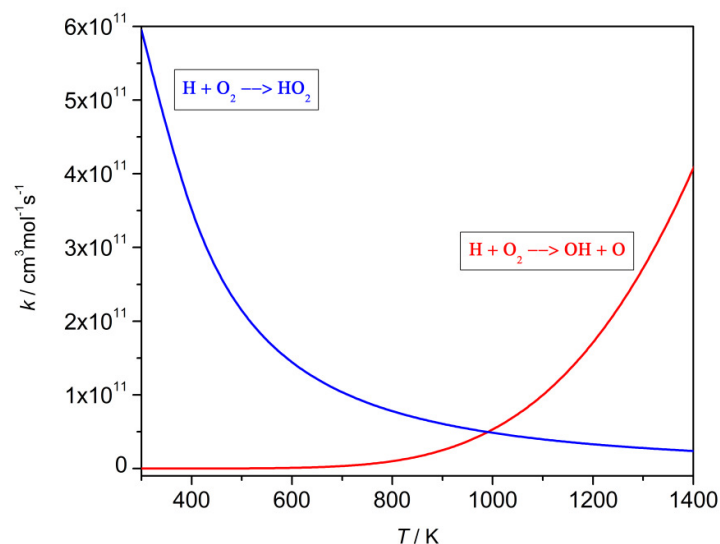
$$k'_5 = k_5^\infty \left(\frac{P_r}{1+P_r} \right)$$

Tekintsük a reakciók Arrhenius-paramétereit [6] és [7] alapján: az R2 reakció Arrhenius-paramétere: $A = 3,003 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0,965$, $E/R = 6158 \text{ K}$; az R5 reakció alacsony nyomású határérték sebességi együtthatója Arrhenius-paramétere: $A = 7,856 \cdot 10^{18} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n = -1,100$, $E/R = 0 \text{ K}$, míg a megfelelő magas nyomású határérték Arrhenius-paraméterek: $A = 4,65 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0,44$, $E/R = 0 \text{ K}$. Ezeket a sebességi együtthatókat felhasználva a 2.6. ábra és a 2.7. ábra adódik. A 2.6. ábra azt mutatja, hogy állandó hőmérsékleten (itt a 2.2. ábra függőleges vonalának megfelelő hőmérsékleten) a nyomás növekedésével az R2 és R5 reakciók közötti arány eltolódik az R5 reakció irányába, tehát a termék elsősorban a kis reaktivitású .HO₂ gyök lesz.

Igaz-e minden esetben, hogy magasabb hőmérsékleten a kémiai reakciók gyorsabbak? Ez összetett reakciórendszerekre sokszor nem igaz (erre példa lesz a szénhidrogének alacsony hőmérsékletű oxidációja), de gyakran még elemi reakciókra sem igaz. Az R5 reakció sebességi együtthatója például csökken a hőmérséklet növekedésével, míg az R2 reakcióé növekszik. Mint a 2.7. ábra mutatja, a két görbe $T = 1000 \text{ K}$ hőmérséklet közelében metszi egymást, ha a nyomás $p = 1 \text{ atm}$. A küszöbertéknél alacsonyabb hőmérsékleten nem következik be robbanás, mert ezen a hőmérsékleten a láncelágazást indító R2 reakció lassú, a lánclezáró R5 reakció pedig gyors. Ha azonban a hőmérséklet 1000 K feletti, akkor éppen fordítva a láncelágazást indító R2 reakció gyors, a lánclezáró R5 reakció pedig lassú és bekövetkezik a láncrobbanás.



2.6. ábra Az R2 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$) és R5 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$) reakciók k_2 és k_5' sebességi együtthatóinak nyomásfüggése $T = 750 \text{ K}$ hőmérsékleten (N_2 ütközőpartner feltételezésével)



2.7. ábra Az R2 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$) és R5 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$) reakciók k_2 és k_5' sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése $p = 1 \text{ atm}$ nyomáson

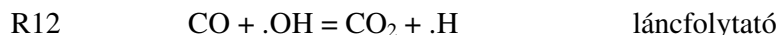
Ha állandó 750 K hőmérsékleten tovább növeljük a nyomást, újra robbanási tartományba jutunk a harmadik robbanási határ átlépésével. Ebben a tartományban fontos, hogy az R9 és R10 reakciókban a $\cdot\text{HO}_2$ gyökök H_2O_2 -dá alakulhatnak, a hidrogénperoxid pedig a nyomásfüggő R11 reakcióban, magas nyomáson gyorsan elbomlik, és nagy reaktivitású $\cdot\text{OH}$ gyököt termel.

A hidrogén égésének kémiája nem lezárt terület. Az utóbbi 10 évben több kutatócsoport, egymástól függetlenül közölt újabb és újabb reakciómechanizmusokat a hidrogén égésének leírására (l. például [8], [9], [10], [11]). Ezek a mechanizmusok ugyanazokat a reakciólépéseket tartalmazzák, de az alkalmazott sebességi paraméterek egymástól különböznek, emiatt az egyes mechanizmusokkal különböző szimulációs eredményeket lehet számítani. A fenti 11 reakciólépés csak a folyamatok minőségi megértéséhez elegendő, a mérési adatok mennyiségi leírása 26 elemi reakcióból álló részletesebb reakciómechanizmust kíván meg.

Az eddigiekben mindig csak homogén robbanásokról volt szó, de a vázlatos reakciómechanizmus és a 2.7. ábra alapján az egydimenziós hidrogénláng terjedése is könnyen megérthető. Egy nagy térfogatot képzeletben megtöltünk sztöchiometrikus hidrogén–oxigén eleggyel, majd ezt a teret homogénnek tekintett rétegekre osztjuk fel úgy, hogy a legszélső rétegben már lezajlott a reakció (itt magas a hőmérséklet és magasak a gyökkoncentrációk), míg kezdetben a többi rétegben a gázelegy szobahőmérsékletű és a gyökkoncentrációk nullák. A láng terjedését a hődiffúzió és a gyökök diffúziójának együttes hatása okozza. A hidrogénatomok gyorsan (a többi gyöknél gyorsabban) diffundálnak a legszélső rétegből a mellette levő gázrétegbe, de ekkor még nem következik be robbanás, mert a hideg gázrétegbe érkező $\cdot\text{H}$ gyökök nem reaktív $\cdot\text{HO}_2$ gyökké alakulnak az R5 reakcióban (2.7. ábra). A szélső gázelegy azonban felmelegíti a mellette levő gázréteget, ekkor már az oda diffundáló $\cdot\text{H}$ gyökök az R2 reakcióval láncrobbanást váltanak ki, és ebben a rétegben is megnövekszik a hőmérséklet és a gyökkoncentráció. Ez kiváltja a mellette levő gázréteg felmelegedését, majd felrobbanását is, és így a lángfront képes továbbhaladni. Semmiképpen nincs szó arról, hogy az eredetileg homogén reakcióelegy egyszerre robbanna fel. Viszonylag lassú a lángfront terjedése, mert a sebességmeghatározó a szomszédos gázréteg felmelegedése a küszöbhőmérsékletnél magasabb hőmérsékletértékre.

A lángok terjedése lényegében azonos a 2.3.4. pontban leírt reakciófront terjedéssel, amikor is a gerjeszthető rendszerben az autokatalizátor diffúziója határozta meg a reakciófront terjedését. A lángok esetén a hődiffúzió és legalább egy gyök diffúziójának is be kell következnie.

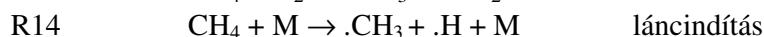
A száraz szén-monoxid nem ég, és a $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ reakció nem játszódik le, ha a kiindulási reakcióelegy nem tartalmaz valamilyen formában hidrogént. Azt tapasztalták ugyanakkor, hogy ha a szén-monoxid–oxigén elegy akár nyomnyi mennyiségben is tartalmaz vizet, hidrogént, vagy valamilyen szénhidrogént, akkor élénk égési reakció játszódik le. A nedves szén-monoxid égése során a reakció kezdetekor keletkező $\cdot\text{H}$ gyökök mennyisége a fenti, R2, R3, és R4 reakciók során megnövekszik és ezzel az $\cdot\text{OH}$ gyökök koncentrációja is megnő. A CO elsősorban az alábbi reakcióval alakul át szén-dioxiddá:



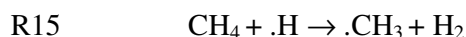
Ez a láncfolytató lépés a gyökök számát a reakcióelegyben nem csökkenti, a keletkező $\cdot\text{H}$ gyök pedig az R2, R3, és R4 reakciók útján gyorsan visszaalakul $\cdot\text{OH}$ gyökké. Ez az oka annak, hogy a szén-monoxid–oxigén elegy robbanásához elegendő nyomnyi mennyiségű hidrogén jelenléte is.

A metán égésének leírásához csak folytatni kell a hidrogén és a szén-monoxid égésének leírását. Ha a metán–oxigén elegy tüzelőanyagban szegény, akkor a következő reakciók játszódhatnak le.

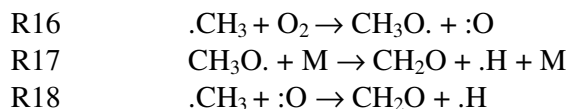
Az első lépés a $\cdot\text{CH}_3$ gyök keletkezése CH_4 -ből. Homogén robbanásnál ez a következő reakciólépések útján valósul meg:



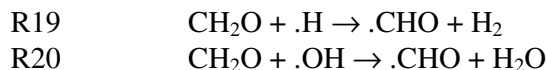
Metánlángnál a CH_3 gyökök fő forrása a metánmolekula reakciója a szomszédos gázrétegből diffundáló $\cdot\text{H}$ gyökkel:



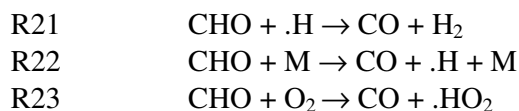
Az R13 – R15 reakciókban keletkező $\cdot\text{CH}_3$ gyök reagál és formaldehid keletkezik belőle:



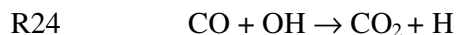
A következő lépés $\cdot\text{CHO}$ keletkezése CH_2O -ból:



CO keletkezése $\cdot\text{CHO}$ -ból:



CO_2 keletkezése CO-ból:



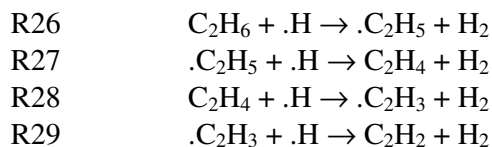
A oxidációs lánc tehát a következő anyagfajtákon keresztül megy végbe: CH_4 , CH_3 , CH_2O , CHO , CO , CO_2 . Ezekben az anyagfajtákban a szén oxidációs száma rendre -4 , -3 , 0 , $+1$, $+2$ és $+4$, tehát a reakció előrehaladása során egyre oxidáltabb anyagfajták keletkeznek.

A fenti folyamatokban az átalakulást általában a kis gyökök ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$) reakciói idézik elő, ezek a gyökök pedig autokatalitikus folyamatban az R2, R3 és R4 reakciók során keletkeznek.

Sztöchiometrikus és tüzelőanyagban gazdag lángban a fenti reakciók mellett az úgynevezett „C2-reakciólánc” játszódik le, aminek az első lépése az etán keletkezése:



A keletkező etán H-atommal reagálva továbbalakul:



Az R26 – R29 reakciókhoz hasonló hidrogénelvonó reakciósorozatban vehetnek részt az $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökök is. Végül minden esetben etin (acetilén) keletkezik, amely elbomlik:



A keletkező $\cdot\text{CH}$ gyökből CO majd CO_2 lesz.

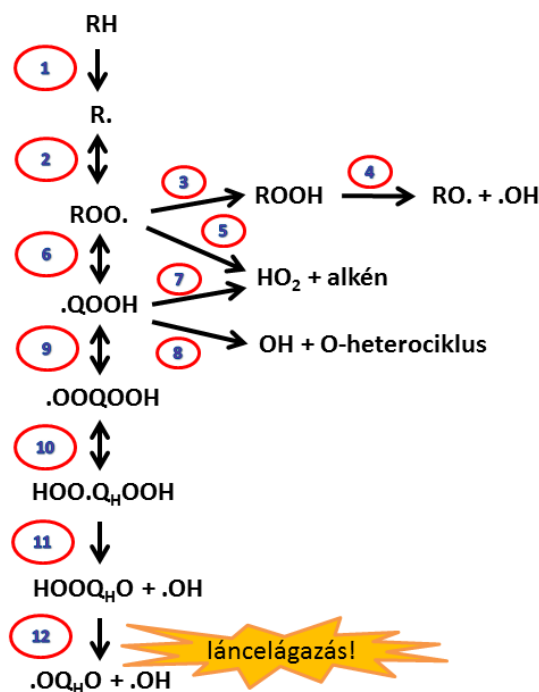
A fenti reakciósorozat már leírja az etán magas hőmérsékletű égését is. Hasonló reakciólépéseket lehet felírni a több szénatomot tartalmazó szénhidrogének magas hőmérsékletű égésének leírásához.

2.3.6.3. Égés alacsony hőmérsékleten

Ha a kezdeti hőmérséklet nagyjából 900 K alatti, akkor a szénhidrogén–oxigén elegy nem képes a fenti reakciólépések útján felrobbanni, mert ekkor a hidrogén–oxigén elemi reakciók nem tudnak elágazó láncreakcióban elegendő mennyiségben gyököket termelni. Nagy volt a meglepetés amikor kiderült, hogy a metánon kívül a többi alkán alacsonyabb hőmérsékleten is képes elágazó láncreakcióban oxidálódni. Az ehhez kapcsolódó jelenséget lángok esetén hideg lángnak hívják, ha pedig a „hideg gyulladás” a hőmérséklet emelkedésével átmegy a szokásos magas hőmérsékletű gyulladási folyamatba, a kettőt együtt kétlépcsős gyulladásnak nevezik.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció kémiai érdekességnek tűnik csupán, valójában azonban az autógyárak érdeklődésének középpontjában áll. Ha ugyanis Diesel-olaj–levegő elegyet megfelelően gyorsan összenyomnak, akkor a kompresszióhő okozta hőmérsékletemelkedés először beindítja a Diesel-olaj alacsony hőmérsékletű oxidációját, ami átmegy a Diesel-olaj magas hőmérsékletű égésébe. A benzinmotorok esetében az alacsony hőmérsékletű gyulladás egy nem kívánt jelenség, amely a motorok úgynevezett kopogását okozza. Kopogás esetén a forró hengerben a friss benzin–levegő elegy is képes begyulladni az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidációs mechanizmussal, még mielőtt a gyertyával indított lángfront odaérne. A kopogás megakadályozása fontos szempont autómotorok és motorhajtó üzemanyagok tervezésénél.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjait a 2.8. ábra foglalja össze.

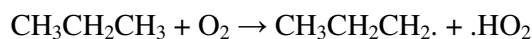


2.8. ábra Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjai

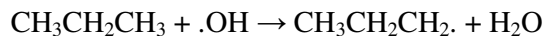
A legjellemzőbb reakciókat [12] nyomán a propán példáján követjük. A reakciók számozása megfelel a 2.8. ábra szerinti számozásnak.

(1) Lánckezdés:

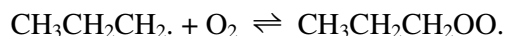
Propán–levegő elegyben a lánckezdő lépés a következő, nagyon lassú reakció:



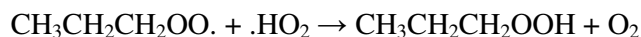
A reakció során később OH-gyökök keletkeznek, és azok gyorsabban termelik a propilgyököket:



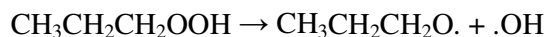
(2) *Alkil-peroxi gyökök keletkezése az alkilgyökökből:*



(3) *Alkilhidroperoxid keletkezése:*

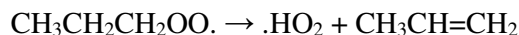


(4) *Az alkilhidroperoxid elbomlik és OH-gyök keletkezik:*

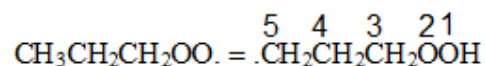


A (3) és (4) reakciók a kevésbé reaktív $\cdot\text{HO}_2$ gyököt nagyon reaktív $\cdot\text{OH}$ gyökké alakítják át, és így gyorsítják az oxidációs folyamatot.

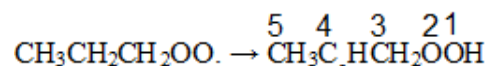
(5) *HO_2 -gyök és alkén is képződhet az alkilperoxi gyökökből:*



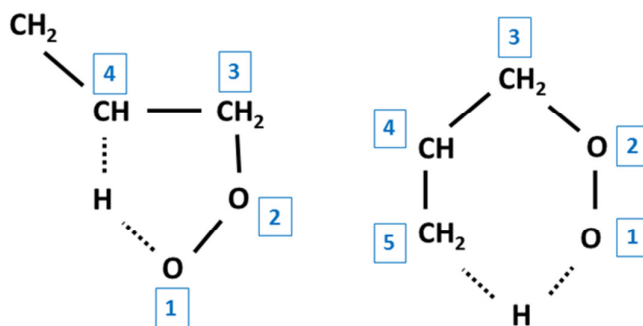
(6) A *belső (intramolekuláris) hidrogénatom-absztrakció* (hidrogénatom-lehasítás) a reakciólánc legfontosabb lépése. Ennek során az OO $\cdot$ csoport megszerzi a szénhidrogén-lánc egyik hidrogénatomját, például:



A reaktáns feletti számok a lánc atomjainak hagyományos számozását mutatják. Ennek megfelelően ez egy 1,5-hidrogénatom-átadás, aminek során az átmeneti állapot egy hattagú gyűrű. Lehetséges az is, hogy az $\cdot\text{OO}$ -csoport a 4-es szénatomról vesz le egy hidrogént:



Ez egy 1,4-hidrogénatom-átadás, aminek során az átmeneti állapotban öttagú gyűrű keletkezik. A 2.9. ábra bemutatja az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapotát.



2.9. ábra Az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapota

Az 1,3-hidrogénatom-átadás jelentősége sokkal kisebb, és nagyon ritka az 1, n -hidrogénatom-átadás, ha $n > 5$. Ennek okát többféleképpen lehet megvilágítani.

Az egyszerűen érthető magyarázat szerint az öttagú és a hattagú gyűrűkben kicsi a gyűrűfeszülési energia, így ezek kialakulása viszonylag kis energiát igényel. Négytagú gyűrű képződéséhez (ami az 1,3-átmenetnek felelne meg) már jelentős energia kell, ezért ez a reakció nagyon lassú. Ez azonban nem indokolja, miért kevés az 1,6- és 1,7-átmenet, hiszen a megfelelő gyűrűfeszülési energiák itt is kicsik, tehát az ezeknek megfelelő gyűrűk keletkezése is kis energiabefektetést igényel. Ez utóbbinak az az oka, hogy az alkilperoxi-gyök láncának véletlen mozgása során az OO csoporton levő párosítatlan elektron egyre kisebb eséllyel találkozik távolabbi szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatommal, tehát a hidrogénatom leszakítása nagy távolságról egyre kevésbé valószínű.

A fejlett fizikai kémiai gondolkodású olvasó számára a magyarázat az, hogy a kis gyűrűs átmeneti állapot a viszonylag nagy energiáját miatt kevésbé kedvezményezett, míg a nagy gyűrűs átmeneti állapot elérését az átmeneti állapotot jellemző nagy entrópiájú konfiguráció nehezíti meg.

Végül egy magyarázat **élénk fantáziájú emberek** számára. A kecskénk egy kötéllel van kikötve, és bár odadobtunk neki egy káposztát, de azt nem látja a sűrű gazban (2.10. ábra). Rövid vagy hosszú kötel esetén találja-e meg biztosabban a káposztát? Ha a kötel túl rövid és nem engedi a kecskét a káposztához, akkor a kecske éhen marad (energiáját). Ha kötel több száz méteres, akkor lehet hogy sok bolyongás után sem találja meg a kecske a káposztát (entrópiáját).

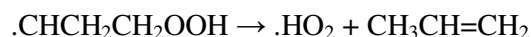
Látható, hogy az intramolekuláris hidrogénabsztrakció sebessége nagyon függ a szénhidrogén szerkezetétől. Ha egy szénhidrogénnek hosszú egyenes lánc van (pl. n -heptán), akkor kevés hidrogénatom van az OO-csoport számára elérhető közelségben, és a hidrogénátadási reakciólépés lassú. Ha a szénhidrogén erősen elágazó (pl. izooktán), akkor sok hidrogénatom kerülhet a .OO-csoport közelébe úgy, hogy 5- vagy 6-tagú gyűrű keletkezik az átmeneti állapotban, emiatt a reakció gyors lesz.

Az üzemanyagok kopogási tulajdonsága az üzemanyag-elegyet alkotó szerves vegyületek minőségétől és koncentrációjától függ. A 95-ös oktánszámú benzin kopogási tulajdonságai megegyeznek egy 95 mól% izooktánból és 5 mól% n -heptánból álló elegy kopogási tulajdonságaival. Az üzemanyagok oktánszámát kísérletileg határozzák meg, és jelenleg nem lehet az összetétel alapján kiszámítani, mert a 2.8. ábra bemutatott összes reakciólépés sebessége jelentős mértékben és pontosan nem ismert módon függ a megfelelő szerves molekula szerkezetétől.



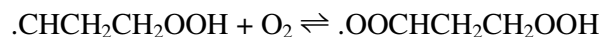
2.10. ábra Kecske és káposzta sűrű gazban

(7) – (8) A keletkező alkil-hidroperoxi gyök elbomolhat HO_2 és alkén (7), vagy OH-gyök és egy O-heterociklusos vegyület (8) termékek keletkezése mellett:

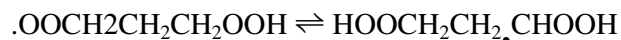


Mivel a HO_2 -gyök igen kevésbé reaktív nagyjából 900 K alatt, a (7)-es reakció lánczáró lépésnek tekinthető, míg a (8)-as reakció a reaktív OH-gyök keletkezése miatt láncfolytató. E két reakció relatív sebessége jelentősen befolyásolja a különféle szénhidrogének gyulladási idejét.

(9) Az alkil-hidroperoxi gyök reagálhat molekuláris oxigénnel:

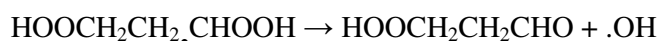


(10) Második belső hidrogénatom-elvonás: A létrejövő újabb OO -csoport is képes egy hidrogénatomot leszakítani a molekula belsejéből, a (6) reakcióhoz hasonló módon:

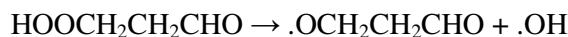


A termékmolekulán jelöltük, hogy az oxigénatom melletti szénatomra került a párosítatlan elektron.

(11) OH-gyök kihasadással átalakul a keletkezett molekula és egy keto-hidroperoxid keletkezik:

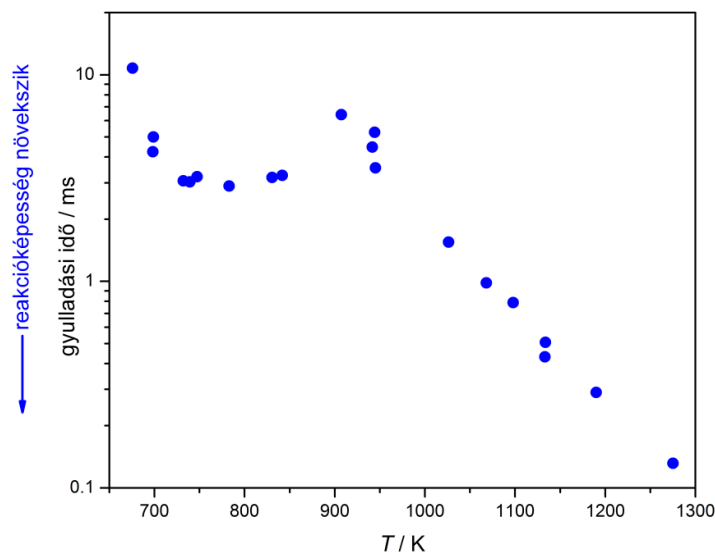


(12) A keto-hidroperoxid elbomlik és újabb OH gyök keletkezik:



Az utolsó két reakciólépés összesen 2 OH gyököt termel, ami végül is az egész (1)–(12) reakcióláncot elágazó láncú láncreakcióvá teszi. Ez lehetővé teszi a szénhidrogén–levegő elegyek felrobbanását 900 K alatti hőmérsékleten is.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció legérdekesebb jelensége a negatív hőmérsékleti együtthatójú (angolul: negative temperature coefficient, NTC) tartomány létezése. Adiabatus körülmények között megmérték a sztöchiometrikus, homogén, $p = 13,5$ bar nyomású n-heptán–levegő elegy felrobbanásáig eltelt időt az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. Ez az úgynevezett gyulladási idő nagyjából 10 ezredmásodpercről 0,1 ezredmásodpercre csökken (tehát az elegy reakcióképessége növekszik), ha a hőmérséklet 650 K-ről 1300 K-re növekszik (2.11. ábra). Azt találták azonban, hogy az elegy reakcióképességének növekedése nem monoton, az oxidációs reakció sebessége csökken a ≈ 750 K – ≈ 900 K hőmérséklettartományban. Ennek a viselkedésnek az az oka, hogy a ≈ 650 K – ≈ 750 K hőmérséklettartományban a hőmérséklet növekedésével egyre gyorsabb az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció. Ennél magasabb hőmérsékleten azonban (≈ 750 K – ≈ 900 K) a 2.8. ábra szerinti (2), (6), (9), és (10) egyensúlyi reakciók a reaktánsok felé tolódnak el, és emiatt a (11) és (12) láncelágazáshoz vezető reakciók sebessége lecsökken. Nagyjából 900 K felett a magas hőmérsékletű, a $\cdot\text{H} + \text{O}_2 = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ reakciólépésen alapuló láncelágazásos reakció veszi át a főszerepet a n-heptán oxidációjában, amelynek hőmérsékletfüggése újból pozitív.



2.11. ábra Sztöchiometrikus, $p = 13,5$ bar nyomású n-heptán–levegő elegy gyulladási ideje az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. A mérési adatok forrása Ciezki és Adomeit cikke [13]

A negatív hőmérsékleti együtthatójú (NTC) tartomány létezésének több érdekes következménye van. Adiabatus rendszerben 650 K-től indulva a hőmérséklet előbb lassan növekedik, majd a hőmérséklet hirtelen megszalad. A hőmérséklet 750 K felett újra lassan növekszik, majd 900 K felett újra felgyorsul a hőmérséklet növekedése. Ezt a jelenséget kétlépcsős gyulladásnak nevezik. Megfelelően beállított hőelvonás esetén egy n-heptán–levegő rendszer sokáig tartósan 750 K körül, az alacsony hőmérsékletű oxidáció tartományában tartható.

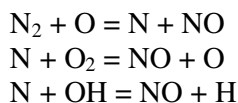
2.3.6.4. Nitrogénoxidok képződése

A nitrogénoxidok közül nitrogén-monoxid (NO) és dinitrogén-oxid (N₂O) keletkezhet égési folyamatok során. Nitrogén-dioxid (NO₂) közvetlenül nem keletkezik égések során, de a légkörbe kijutva a NO gyorsan oxidálódik NO₂-dá (l. a 2.3.7.2. alpontot). [A N₂O üvegház-hatású gáz](#), emiatt cél lenne a kibocsátásának csökkentése. Közvetlenül még több kárt okoz a légkörbe kerülő NO, hiszen ez a fotokémiai szmog képződéséhez szükséges egyik anyag. A savas eső egyik fő alkotórésze is a főképpen NO-ból keletkező HNO₃.

Az égések során a NO alapvetően öt úton keletkezhet [14]:

1. Termális, avagy Zeldovics-féle NO-képződés:

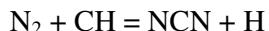
Magas hőmérsékleten a következő reakciók útján keletkezik a NO:



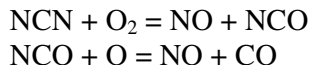
Ezt a reakcióutat [Jakov Boriszovics Zeldovics](#) javasolta 1939-ben, és sokáig ezt tartották az égési NO-képződés egyetlen módjának. Az első reakció aktiválási energiája nagy, emiatt ez a reakció csak magas hőmérsékleten számottevő. A lángfront mögött kellőképpen magas a hőmérséklet, és itt az O-atom koncentráció is nagy, emiatt itt gyors a Zeldovics-féle NO-képződés.

2. Prompt, avagy Fenimore-féle NO-képződés:

Fenimore 1971-ben kísérletileg kimutatta [15], hogy szénhidrogén lángokban a lángfront előtt is sok NO képződik. Az így talált NO előbb jelent meg, mint arra a Zeldovics-féle reakciók alapján számítottak, ezért ezt az utat prompt (hirtelen) NO-képződésnek nevezték el. Az utóbbi években tisztázták, hogy a kulcsreakció a következő:



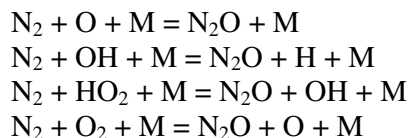
A keletkező NCN gyors reakciólépéseken keresztül végül NO-dá alakul. Ilyen reakciók például a következők:



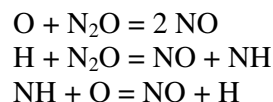
A prompt NO-képződés magas hőmérsékleten sokkal lassabb, mint a termális NO-képződés, azonban közepes hőmérsékleten, szénhidrogénben gazdag lángokban ez a fő NO-képződési út.

3. NO képződése N₂O-on keresztül:

A következő reakciólépések során a levegő nitrogénjéből N₂O keletkezik:



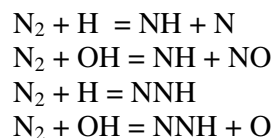
A keletkező N₂O egy része a légkörbe jut, másik részéből NO keletkezik:



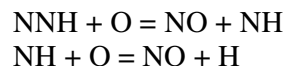
Tüzelőanyagokban szegény és alacsony hőmérsékletű lángokban fontos ez a reakcióút, mert itt a termális és a prompt NO-képződés szerepe is kicsi. Az N_2O keletkezési reakciólépések sebessége és így fontossága is jelentősen növekszik a nyomás növekedésével. Emiatt ez a reakcióút fontos nagy nyomású égési rendszerekben.

4. NO képződése NNH-n keresztül:

Egy további NO-képződési reakcióút kezdete a levegő nitrogénjének reakciója H és OH gyökökkel:



A keletkező NNH és NH gyökökből végül NO keletkezik:



Ez a reakcióút fontos olyan körülményeknél, ahol a kis gyökök (O, H, OH) koncentrációja nagy.

5. NO képződése a tüzelőanyag nitrogénjéből:

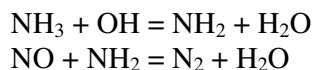
A szén és a kőolaj sok szerves nitrogénvegyületet (aminok, N-heterociklusok) tartalmazhatnak. Ezek nitrogéntartalmának jelentős része végül a levegőbe kerül NO formájában. A szén és a kőolaj égésénél keletkező NO-nak akár 50-80%-a is származhat a tüzelőanyagban levő szerves nitrogénvegyületekből.

Látható, hogy számos úton keletkezhet NO az égések során. Szerencsére több olyan kémiai módszer is van, amivel a NO visszaalakítható N_2 -né még az égetőberendezésen belül, vagy a füstgázban. Néhány ilyen módszer a következő:

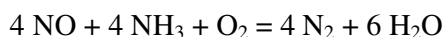
a) A kazán felső részében levő forró gázokba metánt kevernek, és a keletkező CH, CH_2 és CH_3 gyökök hatására a NO redukálódik. Ezt a NO-csökkentési eljárást szekvenciális vagy lépcsős tüzelésnek hívják.

b) NO átalakítása N_2 -né heterogén katalizátor felületén (pl. katalizátoros autókban).

c) NO redukálása úgy, hogy ammóniát adnak a füstgázhoz („Thermal De-NOx” folyamat). Ennek kulcslépései:



A folyamat bruttó egyenlete:



Az eltávolítandó NO-dal azonos mólarányban kell tehát az ammóniát adagolni kis oxigénfeleslegnél, és a folyamatban rendkívül környezetbarát módon csak N_2 és víz keletkezik.

Az utóbbi évtizedben csaknem minden égési berendezésnél (autómotorok, kazánok) elkezdték alkalmazni a NO-kibocsátás csökkentésének valamilyen módját, emiatt ezeknek a berendezéseknek a működése most már sokkal kevésbé terheli a környezetet.

3.10. Irodalom

- [1] A. Van Maaren, D. S. Thung and L. R. H. De Goey, "Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 327-344, 1994.
- [2] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 4th edition, Springer, 2006.
- [3] S. Turns, *An introduction to combustion: Concepts and applications*, 3d Ed., McGraw-Hill, 2011.
- [4] I. Glassman and R. A. Yetter, *Combustion*, 4th Edition, Academic Press, 2008.
- [5] M. J. Pilling, *Reakciókinetika*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.
- [6] T. Turányi, T. Nagy, I. G. Zsély et al. "Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 284-302, 2012.
- [7] R. X. Fernandes, K. Luther, J. Troe et al. "Experimental and modelling study of the recombination reaction $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$ between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases $\text{M} = \text{He}, \text{Ar}$ and N_2 ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 4313-4321, 2008.
- [8] M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie et al. "A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, pp. 603-622, 2004.
- [9] A. A. Konnov, "Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion," *Combust. Flame*, vol. 152, pp. 507-528, 2008.
- [10] Z. Hong, D. F. Davidson and R. K. Hanson, "An improved H_2/O_2 mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements," *Combust. Flame*, vol. 158, pp. 633-644, 2011.
- [11] M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju et al. "Comprehensive H_2/O_2 kinetic model for high-pressure combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 444-474, 2012.
- [12] J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes, "Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 371-421, 2011.
- [13] H. K. Ciezki and G. Adomeit, "Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions," *Combust. Flame*, vol. 93, pp. 421-433, 1993.
- [14] I. G. Zsély, J. Zádor and T. Turányi, "Uncertainty analysis of NO production during methane combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, pp. 754-768, 2008.
- [15] C. P. Fenimore, "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 13, pp. 373-380, 1971.

