

Лекция №7

Реакция окисления СО; углерода, гетерогенные реакции.

Окисление углеводов.

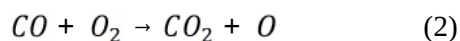
1. Трудность в окислении СО. Гибель активных центров при прямой реакции $\text{CO} + \text{O}$. Роль добавок воды и водорода. Полуостров воспламенения для сухих и влажных смесей.
2. Окисление углерода. Диффузионный и кинетический режимы реакции. Гетерогенный механизм горения С.
3. Цепной характер воспламенения углеводов. Низкотемпературное, высокотемпературное окисление.

1. Балансовое уравнение химической реакции

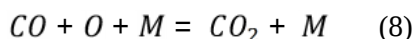
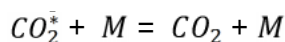
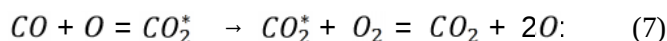
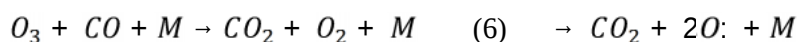
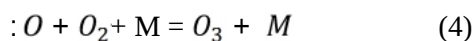


указывает на то, что реакция идет с уменьшением числа частиц, и что такое уменьшение не может быть обеспечено с помощью элементарных бимолекулярных актов.

Простая схема в два этапа:



не приводит к успеху так как реакция (2) имеет слишком высокую энергию активации $E = 47,85$ ккал/моль, а в реакции (3) активная частица сразу гибнет. Поэтому возможна схема, когда реакция (2) является только реакцией зарождения цепи, а дальше, вместо реакции (3) должны проявляться реакции, приводящие к разветвлению цепей. Например:



CO_2^* - возбуждённая молекула.

Реакция окисления CO так же обнаруживает первый и второй пределы воспламенения, причем полуостров воспламенения для этой смеси имеет существенно более высокие параметры по сравнению со смесью $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ рис.1

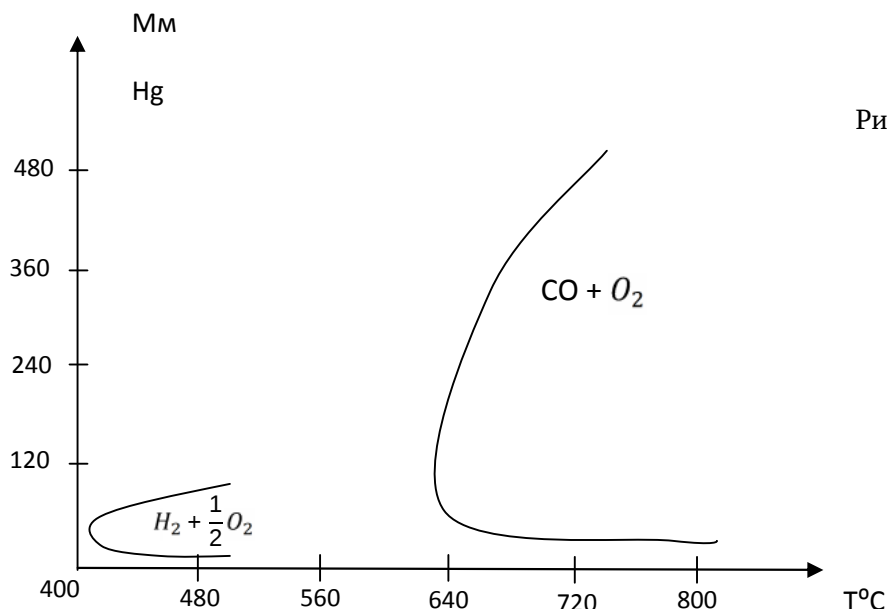
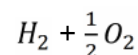


Рис.1. Полуостров воспламенения

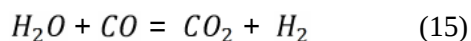
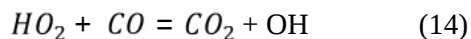
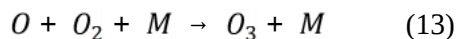
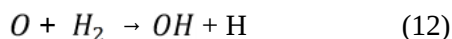
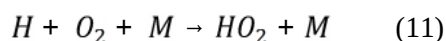
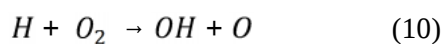
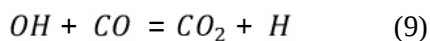
оксида углерода и кислорода.

Слева для сравнения для смеси



Из рис.1. видно, что окисление CO идет гораздо труднее, чем окисление H_2 и добавление водорода или водяных паров существенно ускоряет эту реакцию, что сказывается при окислении углеводородов, когда на первой стадии образуется CO и H_2O , а затем уже CO окисляется до CO_2 в присутствии воды и водорода.

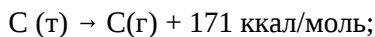
Ускорение окисления CO в присутствии H_2O происходит благодаря следующим реакциям:



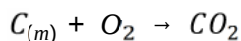
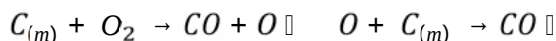
Действие воды заключается в том, что она является более эффективной в роли третьей частицы в 40 раз, по сравнению с CO и O_2 . Далее по реакции водяного пара (15) образуется водород, и это приближает скорость реакции окисления CO к кинетике окисления H_2 , о чем свидетельствует тот

факт, что при парциальном добавлении H_2 - 2 мм Hg, полуостров воспламенения CO значительно приближается к полуострову воспламенения H_2 .

2. Особенность окисления углерода связана с его агрегатным состоянием (кристаллическое состояние) и с высокой энергией его газификации $H_f = 171$ ккал/моль



Сильная связь атомов C в углероде приводит к тому, что углерод не испаряется. Углерод покидает твердое состояние только вместе с кислородом в форме CO и CO_2 , то есть реакция окисления идет на поверхности в результате диффузии кислорода к горячей поверхности углерода, на которой происходят реакции:



В газовой фазе проходят реакция $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$,

но не идет реакция $2CO \rightarrow CO_2 + C_{(с)} + 129$ (16)

так как, при этом необходимо преодолеть большой энергетический барьер. Эта реакция энергетически выгодна только в расчете на частицы сажи $2CO \rightarrow CO_2 + C(т) - 41$, но частицы сажи не могут образоваться, так как нет газообразного углерода, и нет возможности, то есть нечему конденсироваться в C(т). Именно поэтому при горении чистого угля нет копоти.

При высоких температурах горения $T > 1200$ C горение происходит в диффузионной области, то есть скорость горения определяется медленным процессом диффузии кислорода к поверхности угля. В этом случае можно увеличить скорость горения путем дутья, то есть вынужденной подачи воздуха к поверхности горения. Но при дальнейшей интенсификации дутья может произойти охлаждение поверхности горения, и процесс перейдет в кинетическую область, когда скорость процесса лимитируется химической кинетикой (скорость реакции падает с понижением температуры). Реакция горения угля является гетерогенной, так как идет на поверхности раздела фаз.

3. Область воспламенения углеводородов имеет те же особенности, что и водорода с кислородом.
Рис.2.

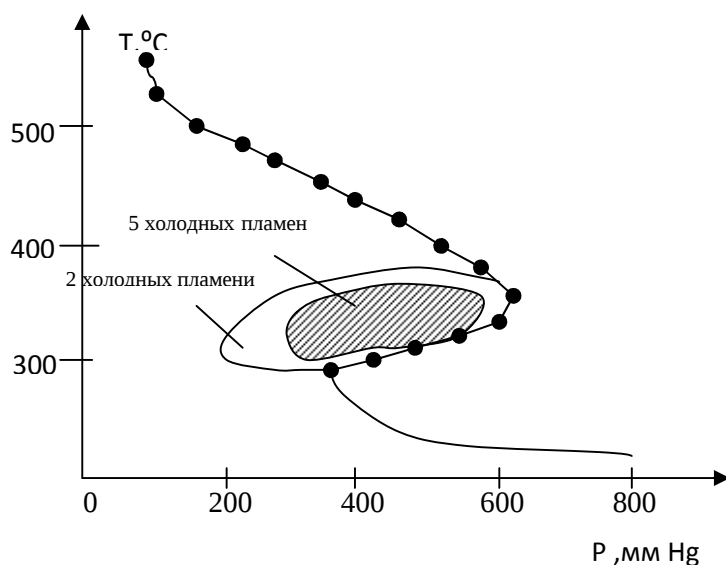


Рис.2. Область воспламенения эквимолекулярной смеси пропана и кислорода.

На рис. 3. Приведены данные, полученные методом впуска для воздушных смесей пентана. Из этих данных видно, что при неизменном (атмосферном) давлении и неизменном составе смеси, воспламенения наблюдаются в интервале температур 270-290°C, а затем исчезает при повышении температур, от 290° до 450° и снова появляется при температурах выше 450°C.

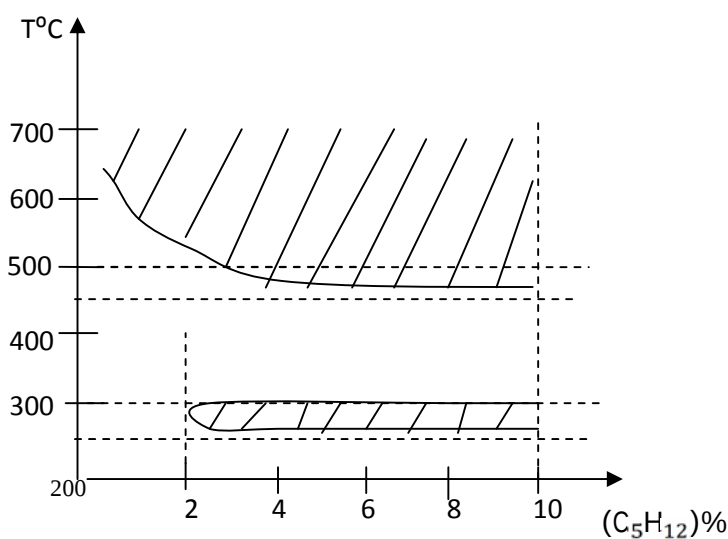
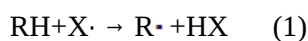


Рис.3 Границы воспламенения пентановоздушных смесей при атмосферном давлении.

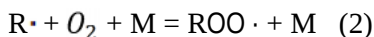
Окисление углеводородов при их горении удобно рассматривать в зависимости от температурного диапазона.

Низкотемпературное окисление (500-750° K).

Если обозначить углеводородное горючее как RH, то атом водорода может быть выведен из молекулы при ее атаке радикалом X·



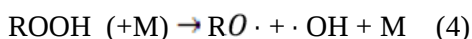
Затем радикал $R\cdot$ взаимодействует с молекулой кислорода O_2 :



Далее относительно устойчивые радикалы $RO_2\cdot$ при взаимодействии с молекулой топлива оттягивают от нее атом водорода



И наконец следует термический распад молекулы перекиси



Образовавшиеся радикалы $RO\cdot$ и $\cdot OH$, затем атакуют молекулы топлива и продолжают цепь, отторгая атом водорода от молекулы топлива.

Реакции (1) – (4) образуют три новые активные частицы $R\cdot$, $RO\cdot$ и $\cdot OH$ взамен одной $X\cdot$. Реакция (4) является реакцией, так называемого, вырожденного разветвления. Здесь разветвление налицо, так как образуется две активные частицы $RO\cdot$ и $\cdot OH$ из одной стабильной молекулы $ROOH$, то есть число активных частиц увеличивается. Вырожденность заключается в том, что в образовании новых активных частиц не участвуют первоначально активные частицы, а поэтому при определенных условиях (при понижении температуры) молекулы перекиси $ROOH$ не диссоциируют, а, следовательно, разветвления нет, оно вырождается.

Важной, подтвержденной экспериментально особенностью низкотемпературного окисления, является температурная зависимость скорости брутто-реакции (по расходованию горючего). Эту особенность определяет температурная зависимость константы равновесия реакции (2).

Равновесие с ростом температуры смещается в сторону исходных веществ, и скорость разветвления замедляется, так как уменьшается концентрация радикала $RO_2\cdot$, из которого образуется перекись. В результате наступает такая температура, начиная с которой скорость брутто реакции уменьшается с ростом температуры. Хотя скорость каждого элементарного акта с температурой растет, но скорость обратной реакции в (2) растет быстрее, чем скорость прямой реакции. Экспериментально наблюдается как: 1) уменьшение средней скорости расходования горючего, так и 2) увеличение периода индукции перед взрывом при увеличении температуры. Рис. 4. Это явление характеризуется так называемым отрицательным температурным коэффициентом.

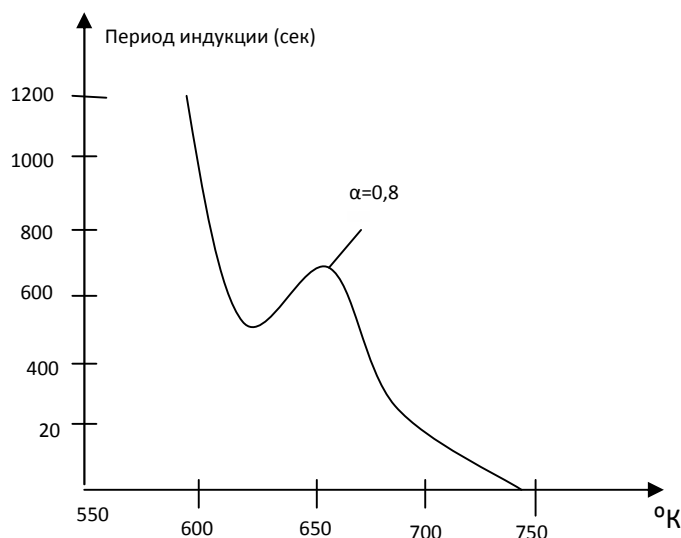
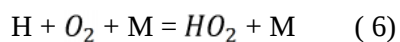
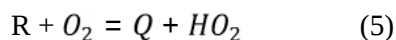
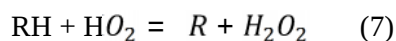


Рис. 4. Период индукции для смеси пропилена $\alpha = 0,8$ с воздухом

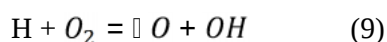
При температурах выше тех, при которых наступает явление характеризующее отрицательным температурным коэффициентом, окисление углеводородов происходит через механизм, где радикал HO_2 определяет разветвление цепи.



Где Q - стабильная промежуточная частица, обычно олефин.

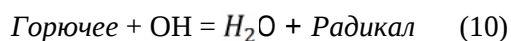


В результате получается 3 радикала (R , OH , OH) из одного R или H . Для реализации такого механизма требуется более высокая температура, так как перекись водорода H_2O_2 устойчивее как соединение, чем ROOH . По мере того как температура повышается до 1000°K в механизме окисления углеводородов все большую роль начинает играть наряду с реакцией (6) высокотемпературная реакция разветвления:

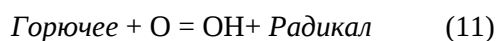


Энергия активации (9) ~ 17 ккал/ моль, и она больше чем для реакции (6), поэтому при низких температурах эта реакция себя не проявляла.

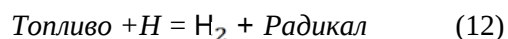
Разные элементарные акты вносят разный вклад в конечный результат в зависимости от состава смеси. В бедных горючих смесях главные акты:



Следующее по важности:



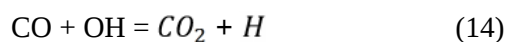
Для богатых смесей наиболее важная реакция



в добавлении к реакции (10) с OH радикалом.

В дальнейшем бедные смеси окисляются с участием молекулярного O_2 с образованием HO_2 (5), а богатые с мономолекулярным распадом радикалов $\text{R} \cdot \rightarrow \text{Q} + \text{H} \cdot$.

Далее даже для самых сложных углеводородов наиболее важные простые реакции:



Реакция (13) важна как реакция разветвления, а реакция (14) как экзотермичная и являющаяся основой для развития реакции (13).

На рис.5. представлены результаты изучения окисления бутана в проточном реакторе. По мере продвижения смеси состав и температура изменяются. Окончательное повышение температуры связано с образованием CO_2 .

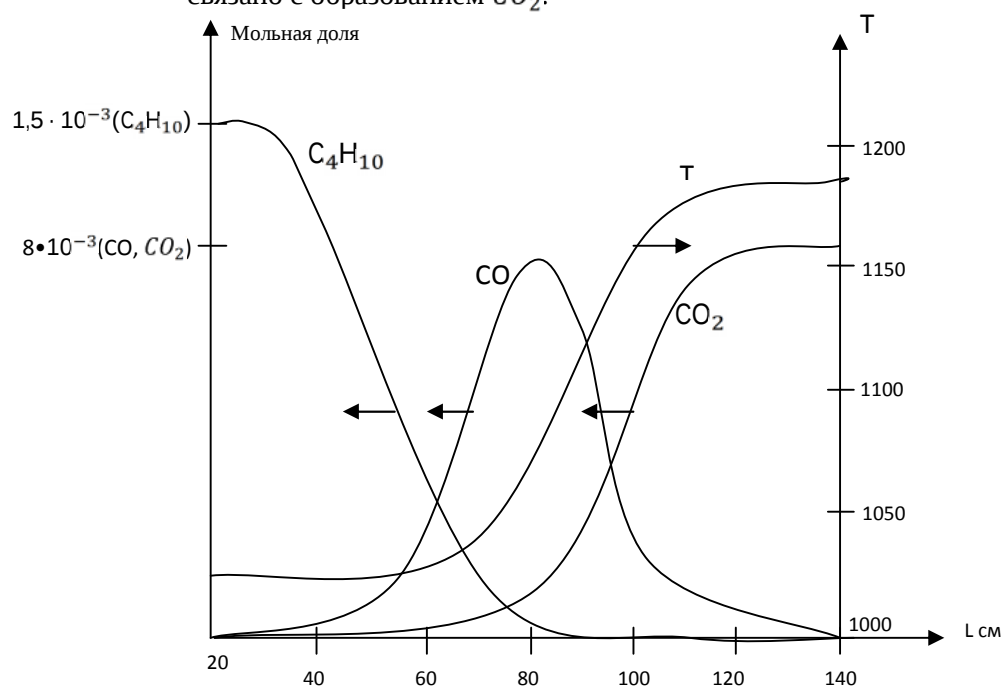
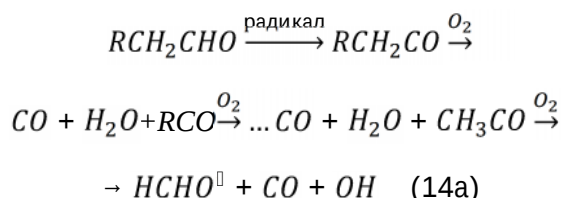


Рис.5. Окисление бутана в турбулентном потоковом реакторе. По оси абсцисс позиция в реакторе

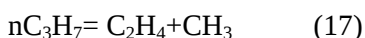
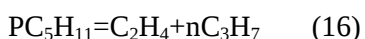
$$L = U \cdot t$$

Оксид углерода получается по различным механизмам. Например по схеме:

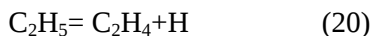
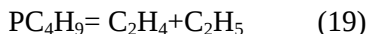
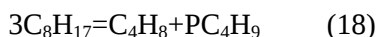


По мере того как температура реагентов возрастает выше 1100 - 1200°K, окисление углеводородов упрощается. Атом H, оторванный от молекулы топлива, полностью доминирует в процессе. По этой причине очень важным является факт, насколько прочна связь C-H или другая связь водорода в молекуле горючего. Высокотемпературное окисление исследуется в основном в ударной трубе. Наиболее прочная связь C-H в метане, так как молекула полностью симметрична и далее для нормальных алканов связь C-H с ростом номера алкана уменьшается, и как следствие уменьшается период индукции воспламенения за ударным фронтом. Кроме того важным является строение изомеров, так как очень важно место, где атакован и вырван атом H у алкана.

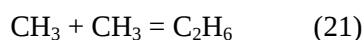
Например, если n-октан потерял •H от второго атома C и получился октил - радикал 2-C₈H₁₇, свободная валентность у второго атома, который термически разлагается по схеме:



Если же в октане удален 3^{ий} атом H, то октил-радикал 3-C₈H₁₇ ведет себя по схеме:



Разница в разложении рассмотренных октилов состоит в том, что 2 – октил радикал образует олефины и метил радикал, 3 – октил радикал образует олефины и атом водорода. Это различие приводит к важным последствиям по причине, что метильные радикалы рекомбинируют с выделением энергии и обрывом валентностей



А атом водорода разветвляет цепь по реакции $H + O_2 = O + OH$

Еще большая разница обнаруживается в поведении изомеров, например n-октан и изооктан.

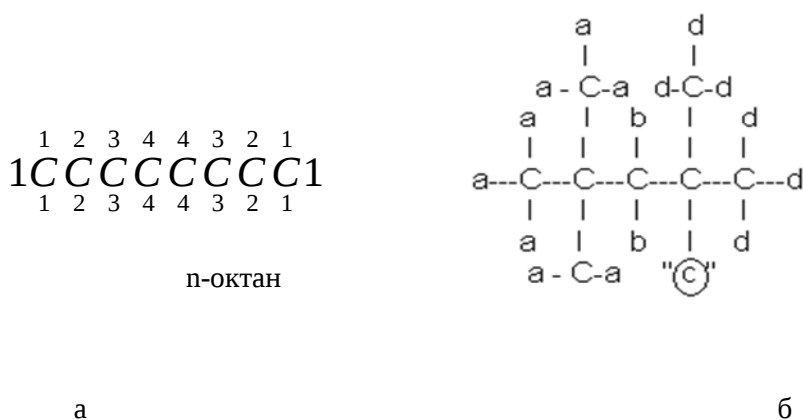


рис. 6

Можно увидеть, что имеется 10 атомов H (рис. 6а), которые можно оторвать от n-октана, и это приводит к образованию H, и следовательно, к разветвлению цепей и отрыв 8 атомов приводит к рекомбинации, т.е. к подъему температуры. В изооктане удаление 17 атомов водорода приводит к термическому возбуждению, и только обрыв одного – «C» атома H (рис. 6б) приводит к образованию только одного атома H. Именно этим обстоятельством объясняется то, что изооктан имеет октановое число 100, то есть имеет высокие антидетонационные свойства.

Сравнение кинетических свойств различных углеводородов при высокотемпературном окислении дано на рис. 7.

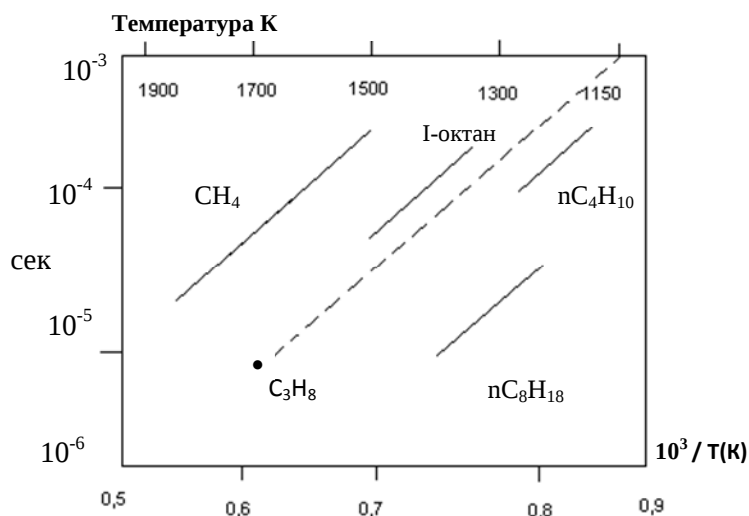


рис. 7. Время задержки
воспламенения за ударным
фронтом для различных
углеводородов

Основные результаты:

1. Окисление CO до CO₂ является медленным процессом, происходит только при высоких температурах и определяет скорость окисления углеводородов.
2. Добавление в систему CO+O₂ паров воды или водорода приводит к резкому увеличению скорости окисления, что свидетельствует о важной роли активных частиц H, OH и O в процессе окисления. Поэтому происходит образование CO затем H₂O и затем CO₂.
3. Горение (окисление) угля происходит на поверхности и углерод покидает поверхность только в молекулах CO и CO₂, то есть только с кислородом. Это обусловлено высокой энергией связи атомов углерода между собой в конденсированной фазе, и это объясняет тот факт, что уголь при горении не коптит.
4. Механизм окисления углеводородов изменяется с изменением температуры. При температуре 500-700°K окисление происходит по механизму вырожденного разветвления с участием гидроперекисей. При распаде перекисей образуются радикалы RO и OH. Радикал RO₂, образующийся по реакции (2) может образовывать кетон + альдегид, которые при дальнейшем окислении образуют CO и H₂O.
5. При более высоких температурах реакция окисления происходит быстрее, так как появляются атомы водорода и может проявлять себя реакция разветвления

$$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$$
а температура растет из-за реакции $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$.
6. При температурах выше 1100°K важную роль в зарождении цепей играют реакции термического разложения углеводородов, и углеводороды при распаде которых образуются больше атомов H окисляются быстрее.

Вопросы для домашней работы.

1. В чем причина медленного окисления CO.
2. Почему нет копоти при горении чистого угля.
3. В чем состоит вырожденное разветвление при окислении углеводородов.

4.Почему при повышении температуры происходит смена механизмов окисления углеводородов.

5.Почему время задержки воспламенения за ударным фронтом для метана больше чем для n-бутана.

6.Почему изооктан хуже воспламеняется за ударной волной чем n-октан.