



# ***Kinetika spalovacích reakcí***



# Základy kinetiky spalování

- **nauka o průběhu spalovacích reakcí a závislosti rychlosti reakcí na různých faktorech**

Hlavní faktory:

- koncentrace reagujících látek
- teplota
- tlak
- přítomnost katalyzátorů



Pro připomenutí:

Statika spalování je nauka zabývající kvantitativní stránkou spalovacích reakcí, bez ohledu na dobu jejího trvání a její průběh.



# Co ovlivňuje kinetika spalování?

- Intenzitu technologického děje
- Velikost zařízení
- Produkci za časovou jednotku apod.



# Co vlastně je rychlost reakce???



## Co vlastně je rychlost reakce???

Rychlostí reakce se rozumí **rychlost změny koncentrace reagentů nebo produktů** chemické reakce. Koncentrace produktů s časem roste, koncentrace reagentů s časem pochopitelně klesá.

Koncentrace může být vyjádřena několika způsoby:

- počtem molů v jednotce objemu .....  $C_i = \frac{n_i}{V} [kmol \cdot m^{-3}]$
- molovým zlomkem.....  $\gamma_i = \frac{n_i}{\sum V n} [I]$
- objemovou koncentrací.....  $C_i = \frac{V_i}{V} [I]$
- parciálním tlakem.....  $p = \sum p_i [Pa]$
- hmotnostní koncentrací.....  $C_i = \frac{m_i}{V} [kg \cdot m^{-3}]$



Podmínkou chemických reakcí jsou **srážky molekul**.

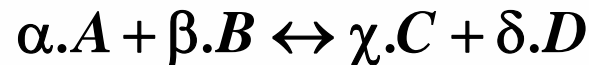
Srážky musejí mít takovou energii – **energie srážek**, aby se elektrony jednotlivých atomů dostaly do vzájemného působení a došlo tak ke vzniku nových molekul.

Ne každá srážka skončí reakcí.

**Čím větší je koncentrace reagentů, tím je větší pravděpodobnost srážek** molekul, a tedy i reakce.



Představme si reakci mezi látkami **A** a **B** při vzniku látek **C** a **D**. V níže uvedené rovnici jsou  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  jsou počty molů vstupujících do reakce.



Z předchozí úvahy vyplývá, že rychlost reakce je úměrná koncentracím složek reagentů. Koncentrace jsou však umocněny hodnotou počtu molů. ( $\alpha+\beta=\eta$ ...řád reakce)

$$w_R = k.C_A^\alpha.C_B^\beta$$

Kde **k** je konstanta rychlosti reakce.

Z prvotní úvahy o rychlosti reakce :

- střední rychlost reakce

$$w_R = -\frac{C_{A0} - C_{A1}}{\tau_0 - \tau_1}$$

- okamžitá rychlost reakce

$$w_R = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

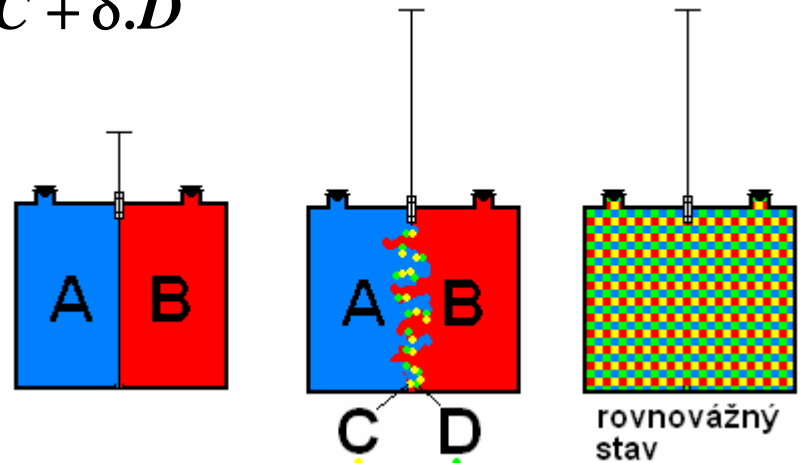
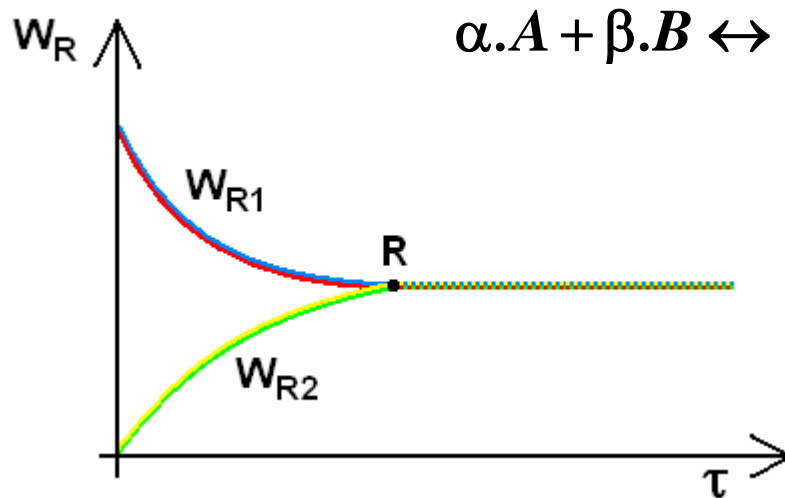
**Záporné znaménko představuje úbytek koncentrace reagentu, rovnice nemají udán rozměr, záleží na použité koncentraci.**





# Chemická rovnováha

Představme si uzavřenou soustavu s látkami A a B, které jsou však odděleny stěnou, takže spolu nereagují. Po odstranění stěny, dojde k reakci R1 a koncentrace reagujících složek klesá. Narůstá koncentrace produktů C a D, které spolu také reagují R2, a vytvářejí původní látky A a B. Po čase dojde k ustálení, kdy se rychlosti obou reakcí vyrovnají. Tento stav je nazýván jako rovnovážný (R).





Rychlost přímé reakce:  $w_{R1} = k_1 \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$

Rychlost opačné reakce:  $w_{R2} = k_2 \cdot C_C^\chi \cdot C_D^\delta$

Tato reakce je tzv. zvratná, může probíhat oběma směry, ale existují i reakce nezvratné, které probíhají pouze jedním směrem.

V rovnovážném stavu (index R) se tedy rychlosti obou reakcí vyrovnají a platí:

$$w_{RR1} = w_{RR2}$$
$$k_1 \cdot C_{AR}^\alpha \cdot C_{BR}^\beta = k_2 \cdot C_{CR}^\chi \cdot C_{DR}^\delta$$

Z této rovnice můžeme dostat rovnici chemické rovnováhy, kde **K** je konstanta chemické rovnováhy.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{CR}^\chi \cdot C_{DR}^\delta}{C_{AR}^\alpha \cdot C_{BR}^\beta}$$

**K** je závislé na teplotě, při konstantní teplotě je konstantní.



Konstanty chemické rovnováhy vyjádřené pomocí různých koncentrací se nerovnájí.

$$K_C \neq K_\gamma \neq K_p$$

Velikost rovnovážné konstanty ovlivňuje tlak a teplota, při kterých reakce probíhá. Závislost na teplotě udává **Van't Hoffova rovnice**.

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{R \cdot T^2}$$

$$K = e^{\frac{Q}{R \cdot T}} \quad [1]$$

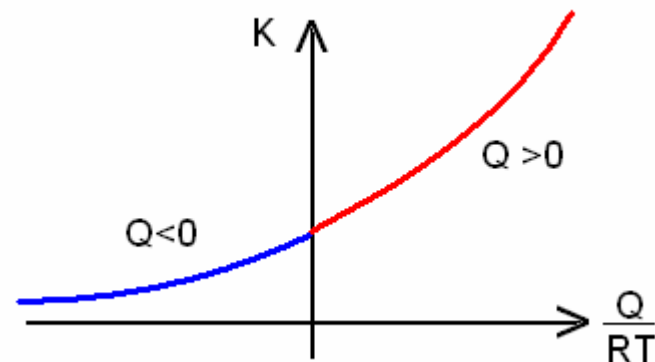
Q...reakční teplo [kJ.kmol<sup>-1</sup>]

R...univerzální pl.konstanta [kJ.kmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]

T...termodynamická teplota [K]

Pro endotermické reakce  $Q < 0$  platí:  
s rostoucí teplotou roste hodnota K.

Pro exotermické reakce  $Q > 0$  platí: s  
rostoucí teplotou klesá hodnota K.





Spalování je exotermická reakce, a při vyšších teplotách se začínají projevovat opačné reakce, klesá hodnota  $K_p$ , jelikož roste hodnota  $k_2$ .

Reakce	log $K_p$			
	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
$C + O_2 = CO_2$	41,04	20,42	13,55	10,11
$2CO + O_2 = 2CO_2$	50,02	20,16	10,28	5,38
$C + CO_2 = 2CO$	-8,98	0,26	3,27	4,74
$C + 2H_2 = CH_4$	3,31	-0,98	-2,35	-2,92

Vysoké hodnoty  $K$  znamenají, že reakce při dané teplotě probíhají převážně a reakce opačné se téměř nevyskytují.

Nízké hodnoty  $K$  znamenají, že při dané teplotě probíhá reakce spíše opačně.



Na rovnovážnou konstantu má vliv i tlak, jeho vliv je však třeba řešit pro každou reakci zvlášť. Pro vysvětlení několik rovnic.

Koncentrace v  $\text{kmol}/\text{m}^3$ : 
$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V} \cdot \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = \gamma_i \cdot \frac{\sum n_i}{V}$$

Stavová rovnice: 
$$p \cdot V = \sum n_i \cdot R \cdot T \Rightarrow C_i = \gamma_i \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

Pak rovnovážná konstanta:

$$K = \frac{C_C^\chi \cdot C_D^\delta}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta} = \frac{\gamma_C^\chi \cdot \gamma_D^\delta}{\gamma_A^\alpha \cdot \gamma_B^\beta} \cdot \left( \frac{p}{R \cdot T} \right)^{\chi + \delta - \alpha - \beta} \quad K_\gamma = K_C \cdot \left( \frac{R \cdot T}{p} \right)^{\chi + \delta - \alpha - \beta}$$

Po dosazení za  $K_\gamma$  a za  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$  a  $\delta$  můžeme vyjádřit  $K_C$  pro určitou rovnici. Místo molárních zlomků můžeme dosazovat objemové koncentrace, jelikož se díky Avogadrovu zákonu obě hodnoty číselně rovnají. Můžeme vyjádřit i závislost koncentrace některé složky na tlaku.



# Disociace produktů hoření

Disociační reakce jsou reakce rozkladu produktů hoření, především  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Tyto reakce jsou endotermické a odebírají teplo spalinám, projevují se až od teplot  $1500^\circ\text{C}$ .



Konstanta disociace je obrácenou hodnotou rovnovážné konstanty přímé reakce. Množství disociované látky udává stupeň disociace  $\alpha$  [1].

$$K_{DIS} = \frac{1}{K} \quad [1]$$

Disociační teplo:  $Q_{DIS} = \text{CO}_2 \cdot \alpha_{\text{CO}_2} \cdot Q_i^{\text{CO}} + \text{H}_2\text{O} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_i^{\text{H}_2} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}]$

Stupeň disociace  $\text{CO}_2$

t	°C	1500	2000	2500	3000
$\alpha_{\text{CO}_2}$	%	0,8	4	19	40

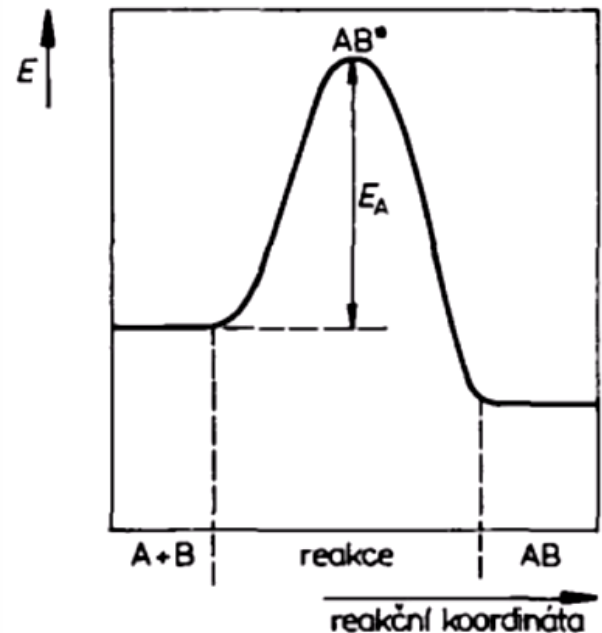


# Rychlost chemických reakcí

Jak již bylo řečeno v úvodu, ne každá srážka molekul skončí reakcí. Pokud by došlo ke srážce a k reakci všech molekul, byla by rychlost maximální. Maximální hodnotu by také měla konstanta rychlosti reakce  $k_0$ .

$$w_{Rmax} = k_0 \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

Molekuly musejí mít dostatečnou energii, aby byly schopny překonat silové vazby mezi sebou. Molekuly je třeba aktivovat energií z vnějšku, tzv. aktivační energií  $E_A$  [kJ/kmol]. Po reakci se molekula dostává do nižší energetické hladiny, stává se tak stabilnější.





Podíl aktivovaných molekul je dán vztahem:

$$C_a = C_n \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$C_a$  je podíl aktivovaných molekul [kmol/m<sup>3</sup>]  
kde  $C_n$  je celkový počet molekul [kmol/m<sup>3</sup>]

Jestli je rychlost bimolekulární reakce:  $w_{RA} = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_{nA} \cdot C_{nB}$

Pak s použitím vztahu nahoře:  $w_{RA} = k \cdot C_{aA} \cdot C_{aB} \cdot e^{\left(\frac{E_{AA} + E_{AB}}{RT}\right)}$

Pokud jsou všechny molekuly aktivovány,  $C_a = C_n$ :

$$w_{RAmax} = k_0 \cdot C_{aA} \cdot C_{aB} = k \cdot C_{nA} \cdot C_{nB}$$

$$k \cdot C_{aA} \cdot C_{aB} \cdot e^{\left(\frac{\Sigma E_A}{RT}\right)} = k_0 \cdot C_{aA} \cdot C_{aB}$$





Úpravou předchozí rovnice dostaneme vztah, známý jako **Arrheniův zákon**, který popisuje závislost konstanty rychlosti reakce na teplotě.

$$k = k_0 \cdot e^{\left( -\frac{\Sigma E_A}{RT} \right)}$$

V předchozí rovnici jsou  $k_0$  a  $E_A$  [kJ.kmol<sup>-1</sup>], tzv. kinetické konstanty. Křivka je exponenciální a má inflexní bod v oblasti teplot při spalování nedosažitelných.

Vliv tlaku na rychlost reakce lze znázornit pomocí koncentrace vyjádřené počtem molů v objemové jednotce a pomocí předcházejících vzorců.

$$C_i = \gamma_i \cdot \frac{p}{R \cdot T} \quad [ \text{kmol.m}^{-3} ]$$

Pro jednomolekulární reakci  $A \rightarrow B + C$  je rychlost reakce:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A = -k \cdot \gamma_A \cdot \frac{p}{R \cdot T} \quad [ \text{kmol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} ]$$



Pro bimolekulární reakci  $A+B \rightarrow C+D$  je rychlost reakce:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B = -k \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \left( \frac{p}{RT} \right)^2 \quad [kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$$

Tedy obecně pro reakci  $i$ -tého řádu:

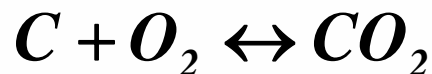
$$\frac{dC_A}{dt} \approx p^i$$



# Skutečný průběh spalovacích reakcí

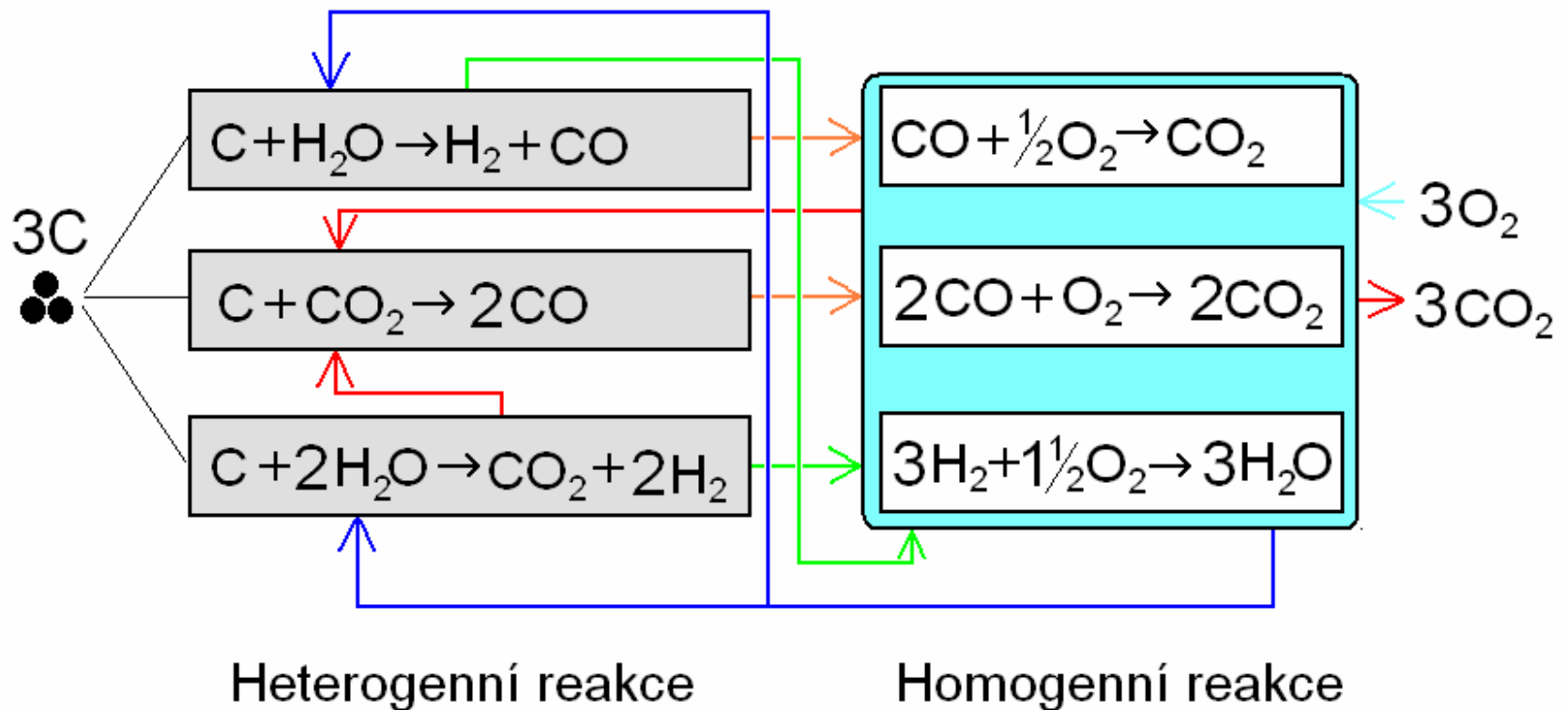
Spalovací reakce rozhodně neprobíhají dle stechiometrických rovnic. Stechiometrické rovnice vyjadřují pouze kvantitativní stránku reakce, reakce však neprobíhá najednou, ale několika dílčími (přechodovými) reakcemi. Reakce vyšších řádů by podle uvedené teorie probíhaly velice pomalu případně by vůbec proběhly. Proto se předpokládá, že reakce probíhají pomocí dílčích reakcí nízkého řádu.

Příkladem může být hoření uhlíku, který hoří velmi neochotně bez přítomnosti vody. Jelikož se voda obvykle vyskytuje v palivu i ve vzduchu, reakce probíhá a kvantitativně ji můžeme popsat stechiometrickou rovnicí:





## Schéma hoření uhlíku





Děkuji za pozornost.