



西安交通大学

xi'an jiaotong university

能源与动力工程学院
School of Energy & Power Engineering

<http://epe.xjtu.edu.cn>



燃 烧 学

西安交通大学能源与动力工程学院

主讲人： 周屈兰 李 娜



化学反应

化学热力学：

从静态的角度来研究化学反应，只研究一个过程的起始状态和终结状态，研究物质在各种条件下的物理和化学变化中所伴随着的**能量变化**，从而对**化学反应的方向和进行的程度**作出准确的判断。**不研究**反应的中间过程。

化学动力学：

从动态的角度由宏观唯象的到微观分子水平的探索化学反应的全过程，研究化学反应过程的**速率和反应机理**的物理化学分支学科。它的研究对象是物质性质随时间变化的非平衡的**动态体系**。它的作用是在**分子水平上**研究化学反应中从反应物到生成物变化**所经历的途径**。



第二章 燃烧化学反应动力学基础

学习目的：

- 确定化学反应的**速率**以及各种因素对反应速率的影响
- 研究化学反应的机理——从反应物到生成物的所经历**路径**。
- 物质的结构与化学反应能力之间的关系



目录

- 第一节 基本概念概述
- 第二节 燃烧化学反应速率
- 第三节 影响化学反应速率的因素
- 第四节 链式化学反应
- 第五节 燃烧化学反应中的化学平衡
- 第六节 氮氧化物形成的化学反应机理



第一节 基本概念概述

所有稳定单质在标准状态下的标准生成焓均为0。

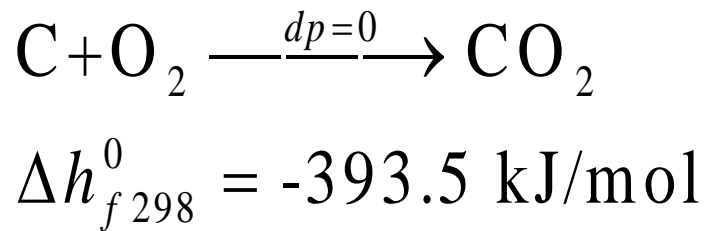
一、生成焓

定义：化合物的构成元素（最稳定的单质）经化合反应生成1mol该化合物的焓的增量。kJ/mol

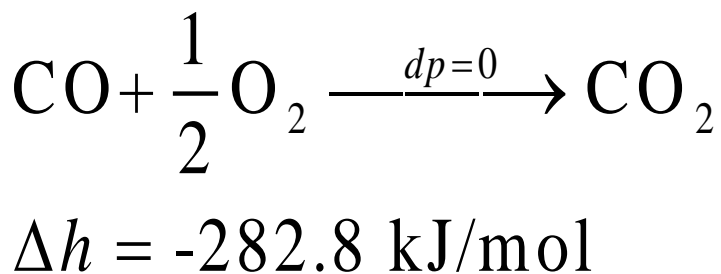
注意：生成焓概念中的1mol，指生成的化合物。

标准生成焓：是化合物的构成元素在标准状态下（298K，0.1MPa），经化合反应生成1mol该化合物的焓的增量。

$$\Delta h_{f,298}^0 \text{ kJ/mol}$$



当生成焓为负值时，表示生成的化合物的生成焓值低于其构成元素的生成焓值之和，为**放热反应**。反之为吸热反应。



由于CO并非构成元素（最稳定单质），所以该式不是CO₂的生成焓。如果化合物不是由元素的稳定单质直接反应的生成物，则反应后生成物与反应物间的焓差值，不是生成焓，而是**反应焓**。



二、反应焓与燃烧焓

- 在特定的温度压力下（等温等压）进行的反应，反应物与产物具有相同的 T, p ，则反应物与生成物间的焓值之差为该反应的**反应焓**。
- 各反应物与生成物的焓值以其生成焓来表示（标准反应焓）。



对于反应 $\sum_{j=r} n_j \cdot R_j \longrightarrow \sum_{i=p} n_i \cdot P_i$ 反应物为R，产物为P。

则该反应的生成焓为 $\Delta H_{RT}^0 = \sum_{i=p} n_i \cdot \Delta h_{fT_i}^0 - \sum_{j=r} n_j \cdot \Delta h_{fT_j}^0 \quad \text{kJ}$

例如：
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H_{R298}^0 = -393.5 - 2 \times 285.85 + 74.89 = -890.3 \text{kJ}$

$$\Delta H_R^0 < 0$$

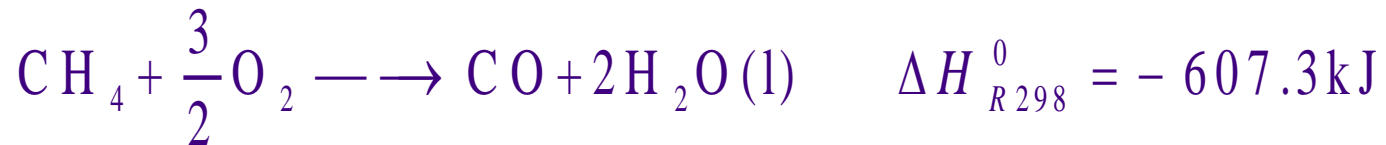
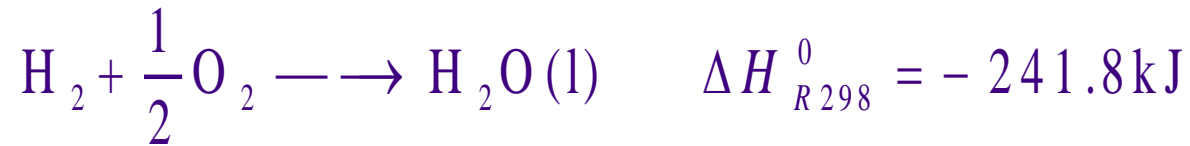
放热

吸热

$$\Delta H_R^0 > 0$$



常见燃烧反应的反应焓





燃烧焓为反应焓的特例，指单位量的燃料（不含氧化剂）作等压燃烧反应时的反应焓。

$$\Delta H_c^0 \quad \text{kJ/mol 燃料}$$

燃烧焓针对燃料（反应物）而言，生成焓则是针对化合物（产物）而言。



三、发热量

发热量：亦称“热值”，指的是单位量的燃料在等压或等容燃烧时所释放的热量，工程上用正值。单位一般用kJ/kg（固体，液体），kJ/m³（气体）

高位发热量：亦称“高热值”，简称“高发热量”。指燃料中的水分在燃烧过程结束后以**液态水**形式存在时的燃料发热量。



低位发热量：亦称“**低热值**”，简称“**低发热量**”。指燃料中的水分在燃烧过程结束后以**水蒸气**形式存在时的燃料发热量。恒容低位发热量即由高位发热量减去水（燃料中原有的水和燃料中氢燃烧生成的水）的气化热后得到的发热量。

低位发热量是锅炉设备等进行热力计算时的重要依据之一。



四、简单反应、复杂反应和总包反应

简单反应
(基元反应)

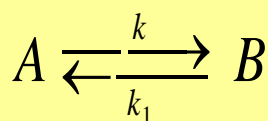


复杂反应

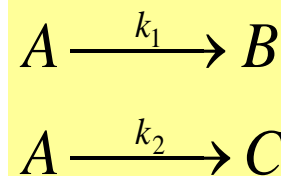


基元反应

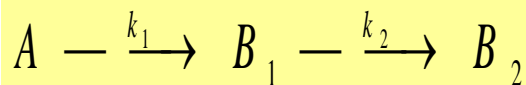
可逆反应



平行反应



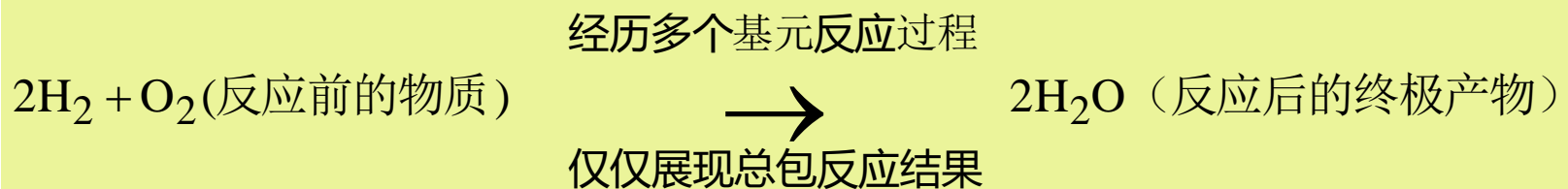
连续反应





总包反应：即经过各个基元反应过程后的终极结果。

采用总包反应表示某一特定过程的化学反应机理：“黑箱”方法，虽然可以有效地用于某些燃烧反应的热量平衡与质量平衡计算，但并不有助于理解化学反应机理以及进一步解决控制化学反应过程的问题。





五、单相反应和多相反应

同相反应

单相反应：系统内各个组成物质都是**同一状态**，在此系统内进行的反应称为单相反应。

异相反应

多相反应：系统内各个组成物质包含**多种状态**，非同一状态，在此系统内进行的反应称为多相反应。



第二节 燃烧化学反应速率

一、浓度的表示方法

1、**质量浓度**：单位体积的混合物中某一组分A的质量。

$$\rho_A = \frac{m_A (\text{A组分的质量})}{V (\text{混合物的体积})} \quad (\text{kg/m}^3)$$

2、**物质的量浓度**（摩尔浓度）：

$$c_A = \frac{n_A (\text{A组分物质的量})}{V (\text{混合物的体积})} \quad (\text{mol/m}^3)$$



3、摩尔分数：

$$x_A = \frac{n_A (\text{组分A的量})}{n_A + n_B + \dots}$$

4、理想气体摩尔分数与物质的量浓度的关系：

$$x_A p = n_A \frac{RT}{V}$$

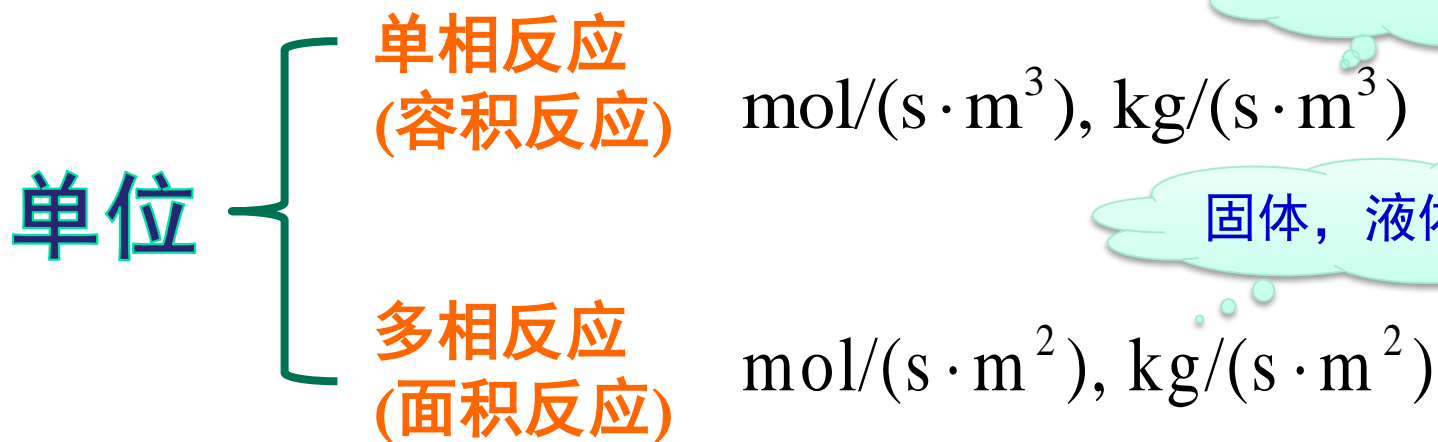
$$\frac{n_A}{V} = c_A$$

$$\Rightarrow x_A = c_A \frac{RT}{p}$$



二、化学反应速率

定义：通常用单位时间、单位空间内消耗的燃料量或者氧量来表示。单位时间内由于化学反应而使反应物（燃料产物）浓度改变的速率。



气相燃料

固体，液体燃料



1、化学反应速率

$$w = \pm \frac{\Delta c_A \text{ (初始反应或反应产物的 浓度变化量)}}{\Delta \tau \text{ (时间间隔)}}$$

$$w = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc_A}{d\tau}$$

2、混合物质燃烧化学反应前后反应速率的关系



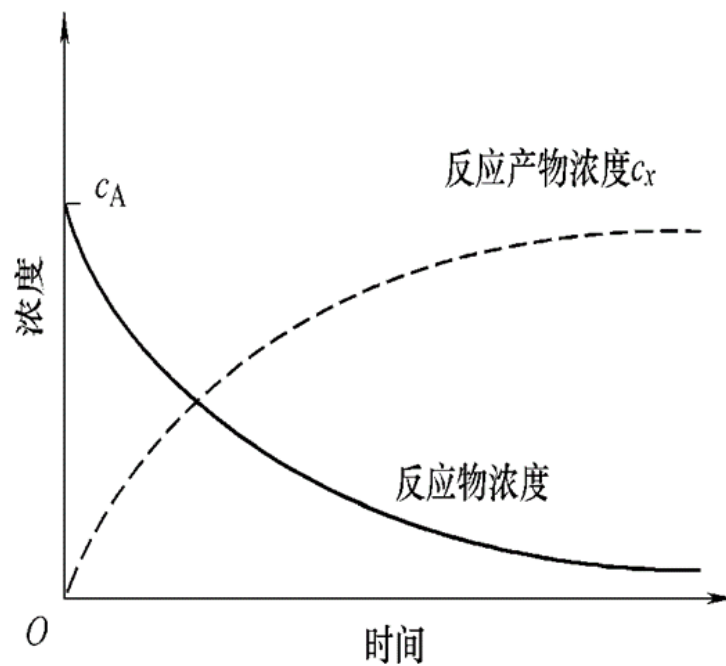
定比定律

A、B—参与反应的物质；
 G、H—反应后的产物；
 ν'_a —A物质的化学计量系数

$$-\frac{1}{\nu'_a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu'_b} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu''_g} \frac{dc_G}{d\tau} = \frac{1}{\nu''_h} \frac{dc_H}{d\tau}$$



3、反应物和反应产物的浓度随时间的变化曲线



一般实际中以较容易测得的物质的浓度变化来表示反应速率。



反应物浓度与反应速率的关系

三、质量作用定律

质量作用定律：在一定温度下，**基元反应**在任何瞬间的反应速率与该瞬间参与反应的反应物浓度幂的乘积成正比。

$$w = kc_A^{v_a} c_B^{v_b}$$

(k 为化学反应速率常数)

质量作用定律只能用于**基元反应**，而不能直接应用于总包反应。

k ：化学反应速率常数，也称比速率。（反应物浓度均为单位1时的反应速率）反映了进行燃烧化学反应难易的性质（活性，反应能力），该值仅与反应物的种类和温度有关，与压力和浓度无关。



用分子碰撞理论解释

简单反应 一步完成



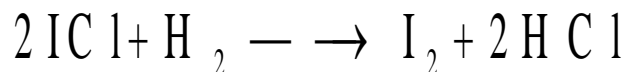
1个A分子与1个B分子同时碰撞的机会与他们浓度的乘积成正比，如果化学反应是由分子碰撞引起的，则反应速率应与A，B分子同时碰撞的机会成正比。

$$w_m = k \cdot C_A \cdot C_B$$



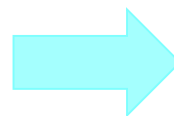
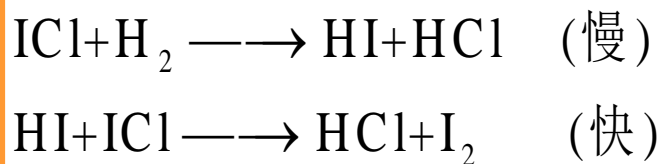
注意

① 对于复杂反应，所形成的最终产物是由几步反应所完成的，所以化学反应方程式并非表示整个化学反应的真实过程，因此无法用质量作用定律直接按反应方程判断反应速率与反应物浓度关系。



$$w_m \neq k [\text{ICl}]^2 [\text{H}_2]$$

真实反应
过程为：



$$w_m = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]$$

② 严格讲，质量作用定律仅适用于理想气体。

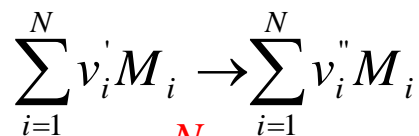
③ 对于多相反应，仅考虑气相物浓度，对于固相或液相物质不考虑。



四、反应级数

- 定量表示反应物浓度变化对化学反应速率的影响程度。
- 对一步完成的简单化学反应与所有的基元反应，反应速率表达式中的反应物浓度指数之和为该反应的反应级数，基元反应的反应级数总为整数。

一般化学反应方程式：



以n表示化学反应级数：

$$n = \sum_{i=1}^N \nu_i'$$

例如：对于基元反应 $A + B \rightarrow C$ 反应级数n为1+1=2



- 总包反应的反应级数由实验测定，可能是整数、分数、0，但不会是负数（浓度抑制反应的发生，非常罕见）。
- 此时， $\sum_{i=1}^N \nu_i'$ 是化学方程式反应比例系数，方程的质量平衡。两者概念不同，请注意区别。



0级反应: $n=0$

$$w_c = -\frac{dC}{d\tau} = k[C]^0 = k$$

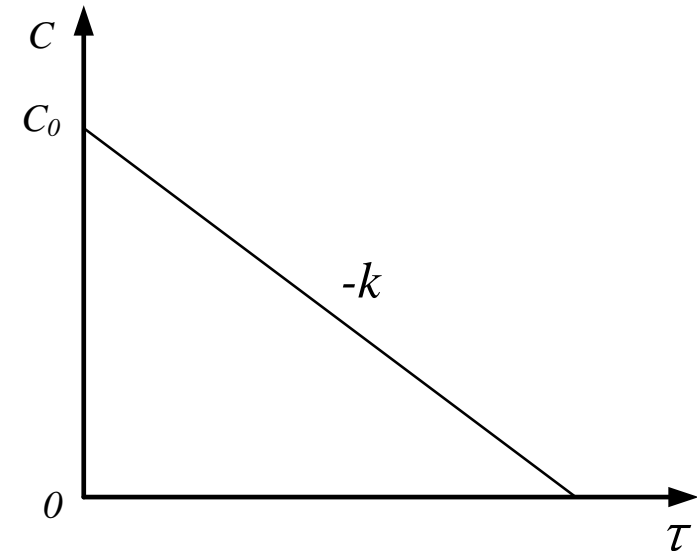
积分: $\tau = 0, \quad C = C_0$

$\tau: 0 \sim \tau \quad C: C_0 \sim C$

$$C - C_0 = -k\tau$$

半衰期: $C = \frac{C_0}{2} \quad \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$

$$\tau_{1/2} \propto C_0$$



$C \sim \tau$ 线性变化



1级反应: $n=1$

$$w_c = -\frac{dC}{d\tau} = k_1[C]^1$$

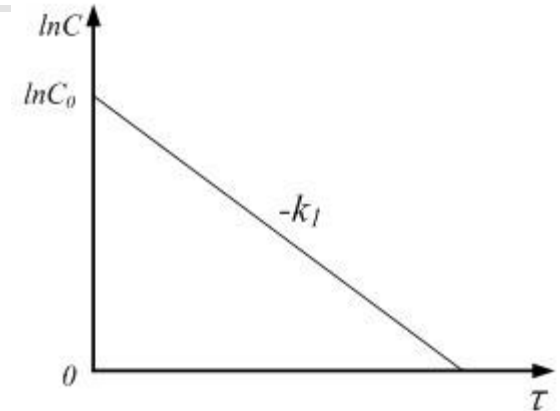
积分: $\tau = 0, \quad C = C_0$

$\tau: 0 \sim \tau \quad C: C_0 \sim C$

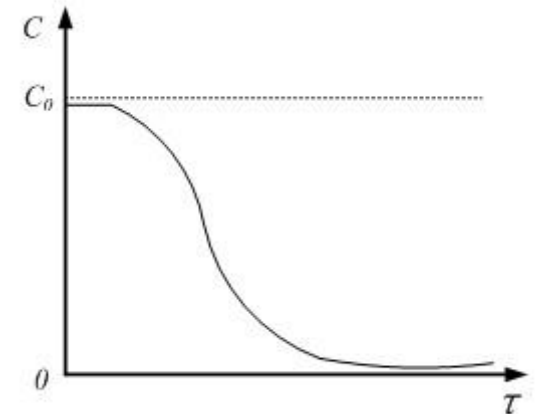
$$\ln C - \ln C_0 = -k_1 \tau$$

半衰期: $C = \frac{C_0}{2} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$

$\tau_{1/2}$ 与初始浓度无关 C_0 无关



煤、重油燃烧时 $n=1.0$



全部燃尽时



2级反应: n=2

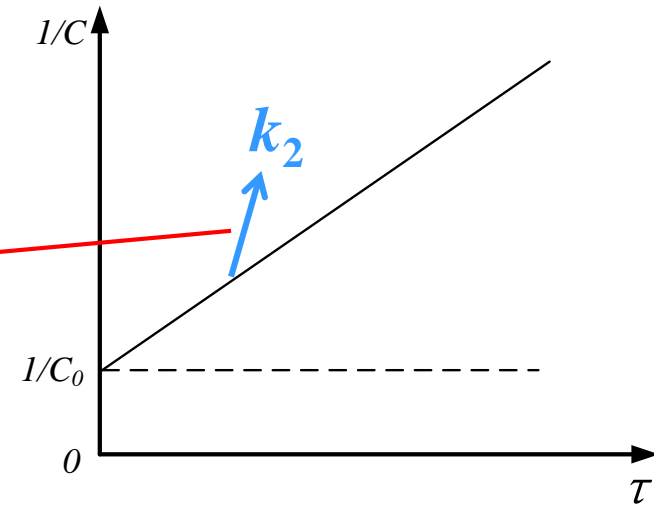
$$w_c = -\frac{dC}{d\tau} = k_2[C]^2$$

$$w_c = -\frac{dC}{d\tau} = k_2[C]^2$$

积分: $\tau = 0, \quad C = C_0$

$\tau: 0 \sim \tau \quad C: C_0 \sim C$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2\tau$$



半衰期: $C = \frac{C_0}{2} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}$

$\frac{1}{C} \sim \tau$ 线性变化



常见燃料的表现反应级数

燃料	反应级数
煤气	2
轻油	1.5~2
重油	1
煤粉	~1



五、基元反应的化学反应速率

- 由分子直接碰撞而发生的反应称为**基元反应**，基元反应发生在分子、原子、离子和自由基水平，严格符合质量作用定律。
- 每一个基元反应的反应速率均源于各自分子间的碰撞的频率。

基元反应的化学计量系数代表参与反应的组分的摩尔数，基元反应分为以下形式，根据**质量作用定律**，相应的化学反应速率为：

1、双分子反应：
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{bi}c_Ac_B$$

2、单分子反应：
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{uni}c_A$$

3、三分子反应：
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{ter}c_Ac_Bc_M$$



六、总包反应的化学反应速率

- **不能**按总的反应方程式直接应用质量作用定律来表征反应速率与反应物浓度的关系。
- 质量作用定律只有应用于描述正确反应机理的基元反应方程式时才具有意义。
- 在分析实际燃烧系统时，为了简化起见，基于总包反应的概念，写出总反应方程式，并**借用**质量作用定律的形式写出其反应速率表达式。燃料的消耗速率可表示为：

$$\frac{dc_F}{dt} = -kc_F^a c_{O_2}^b$$

- 对总包化学反应，指数 a 、 b 与反应级数有关，由试验曲线拟合而得。



第三节 影响化学反应速率的因素

- 一、温度对化学反应速率的影响——阿累尼乌斯定律
- 二、活化能 E 对化学反应速率的影响
- 三、压力对化学反应速率的影响
- 四、反应物浓度对化学反应速率的影响
- 五、催化作用对化学反应速率的影响



一、温度对于化学反应速率的影响——阿累尼乌斯定律

Arrhenius 在一系列等温条件下实验测定了反应物浓度随时间变化关系，发现反应常数 k 与温度的关系，温度对化学反应速率的巨大影响主要表现在反应常数上，建立了阿累尼乌斯定律：

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

温度影响质量作用定律中的化学反应速率常数 k

k_0 —频率因子；

E —活化能，与反应物温度及浓度无关。

- ☀ 适用于简单化学反应（**基元反应**），或复杂化学反应中的每一步基元反应。
- ☀ 有明确反应级数 n 和速率常数 k 的复杂反应。



二、活化能E

1、分子运动学说：化学反应由反应物分子相互碰撞引起。

并不是每一次碰撞都会引起化学反应，只有那些动能很大，超过某一数值而足以破坏其原有结构者才会引起化学反应。这种分子称为活化分子。

化学反应本质：参与反应的物质分子中的原子重新排列组合生成新的物质的过程。破坏原有分子结构需要一定的能量，因此只有具有该能量的分子碰撞后才能引起化学反应。



活化能：

使普通分子（平均能量）变为活化分子所需的能量。

活化分子碰撞理论：

分子从当前的状态到可以发生化学反应状态所需的最小能量，就被称为活化能E。

麦克斯韦尔-波尔兹曼分子能量分布定律： 动能超过E的分子在分子总数中的份额，根据速度分布计算，近似等于 $\exp(-\frac{E}{RT})$

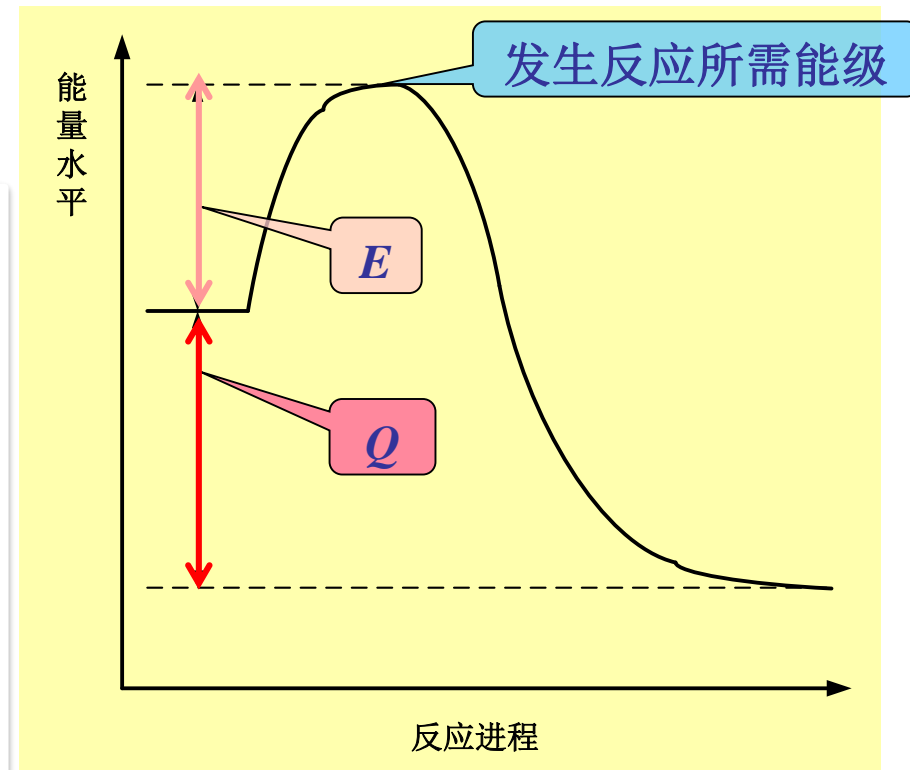


不同的反应，活化能是不相同的。



活化分子起化学反应时的能量变化：

- 反应初，分子吸收一批能量，每mol吸收活化能 E 后达到反应所需能级；
- 随着反应进行，再放出大量能量；
- 放出能量—吸收能量=化学反应燃烧热 Q 。





- 活化分子浓度决定了化学反应速率
- 当温度↑时，分子平均动能↑，活化分子数↑↑，化学反应速率急剧↑。
- 一定温度下， E 越小，活化分子数越多，反应速率越大。

褐煤	$E = 80 \sim 105 \text{ kJ/mol}$
烟煤	$E = 105 \sim 125 \text{ kJ/mol}$
无烟煤	$E = 125 \sim 148 \text{ kJ/mol}$



$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

- 普通化学反应的活化能在40~400kJ/mol 范围内， $E > 400\text{kJ/mol}$ 可以认为不起反应。
- 从分子运动论来说， k_0 是反应物质分子碰撞总次数的特性，分子碰撞总次数和分子运动速度成正比，而速度正比于 $T^{1/2}$ ，因此 $k_0 \propto \text{const} \cdot T^{1/2}$
- 但是从实验数据来看，通常把总包反应的 k_0 视作一定范围内的常数。



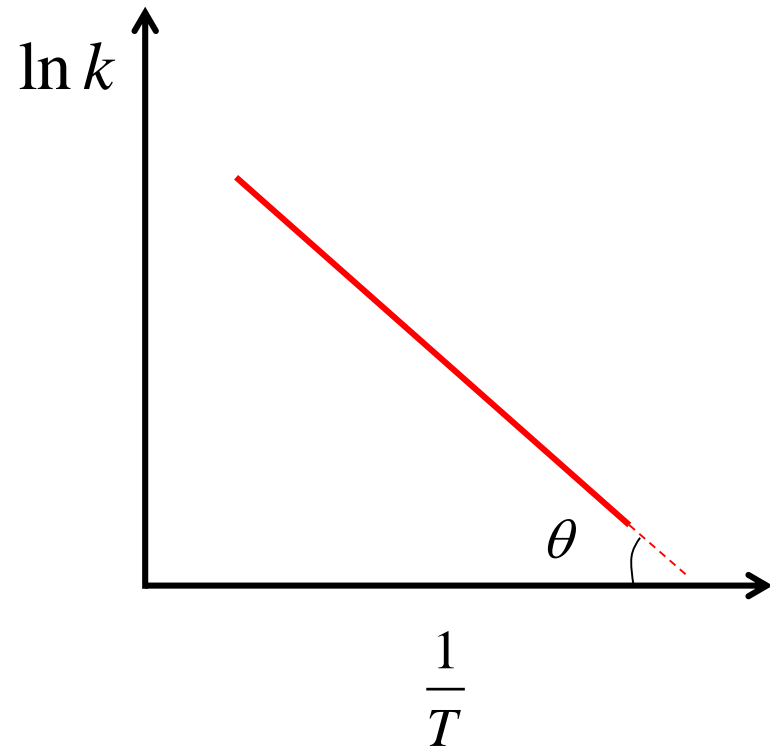
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

2、活化能的测定

(1) 图解法

对数式：
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

拟合直线斜率即
$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{E}{R}$$

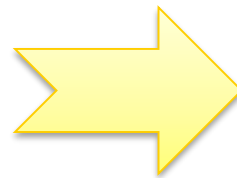




$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(2) 计算法

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}$$



$$E = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}$$

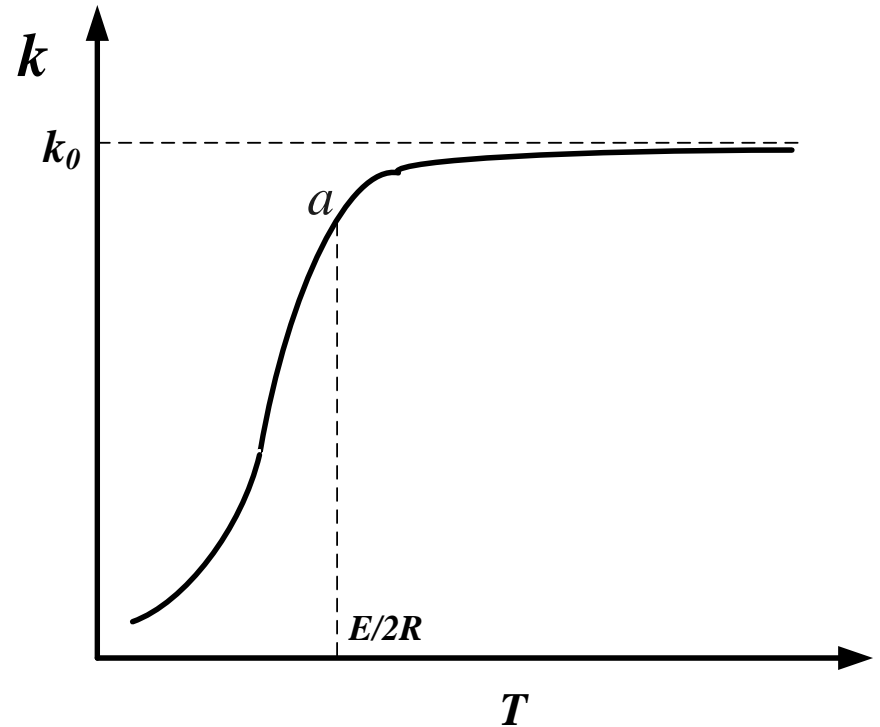
$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$



3、反应常数与T的变化关系

温度由低向高，反应常数不断增大，增加速度越来越大（等比数列关系），但是最终增速将减慢下来。这个拐点 a 可以用下式求出：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$





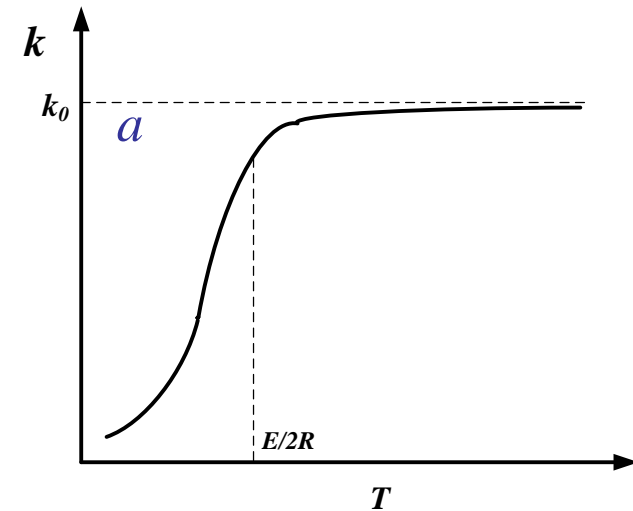
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\frac{dk}{dT} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{E}{RT^2}$$

$$\frac{d^2k}{dT^2} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{E}{RT^3} \cdot \left(\frac{E}{RT} - 2\right) = 0$$



$$\frac{E}{RT} = 2 \longrightarrow T = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{R}$$



拐点温度一般达到 2500 ~ 25000K (对应 40 ~ 400kJ/mol)，一般燃烧技术上不可能达到此温度，因此一般只画出或研究k对T的前半段。

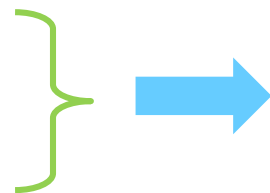


三、压力对化学反应速率的影响

对于理想气体

$$x_i p = n_i \frac{RT}{V}$$

$$\frac{n_i}{V} = c_i$$



$$c_i = x_i \frac{p}{RT}$$

由于

$$w = k c_A^{v_a} c_B^{v_b}$$



$$w \propto p_A^{v_a} p_B^{v_b}$$

一级反应

$$w_m = k c_1 = k x_1 \frac{p}{RT}$$

二级反应

$$w_m = k c_1 c_2 = k x_1 x_2 \left(\frac{p}{RT}\right)^2$$

n 级反应

$$w_m = k c_1 c_2 \dots \quad c_n = k x_1 x_2 \dots \quad w_m = c_n \left(\frac{p}{RT}\right)^n$$

$$w \propto p^n$$



或者对理想气体

$$[A] \propto p$$

$$w \propto [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \propto p^{\alpha + \beta} = p^n$$

$$w \propto p^n$$

举例：

- 1、高原上的燃烧设备
- 2、油气锅炉的微正压燃烧
- 3、汽车的涡轮增压技术



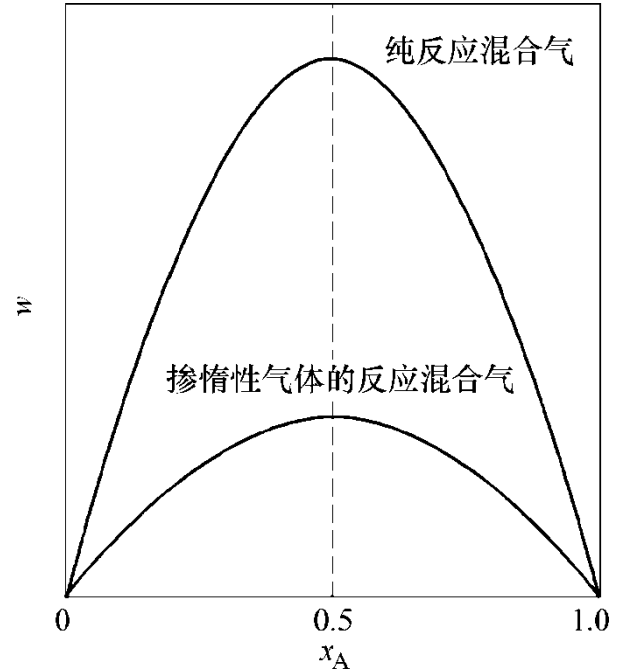
四、反应物浓度对化学反应速率的影响

质量作用定律： $w = -kx_A x_B \left(\frac{p}{RT}\right)^2$

对双组份混合气体 $x_B = 1 - x_A$

令 $e = -k \left(\frac{p}{RT}\right)^2$

得 $w = ex_A (1 - x_A)$



当含有惰性气体组份 β ，且有效气体组份为 ε ， $\varepsilon + \beta = 1$

则 $w = e\varepsilon x_A (1 - x_A)$

举例：

- 1、灭火
- 2、汽车的涡轮增压技术



五、催化作用对化学反应速率的影响

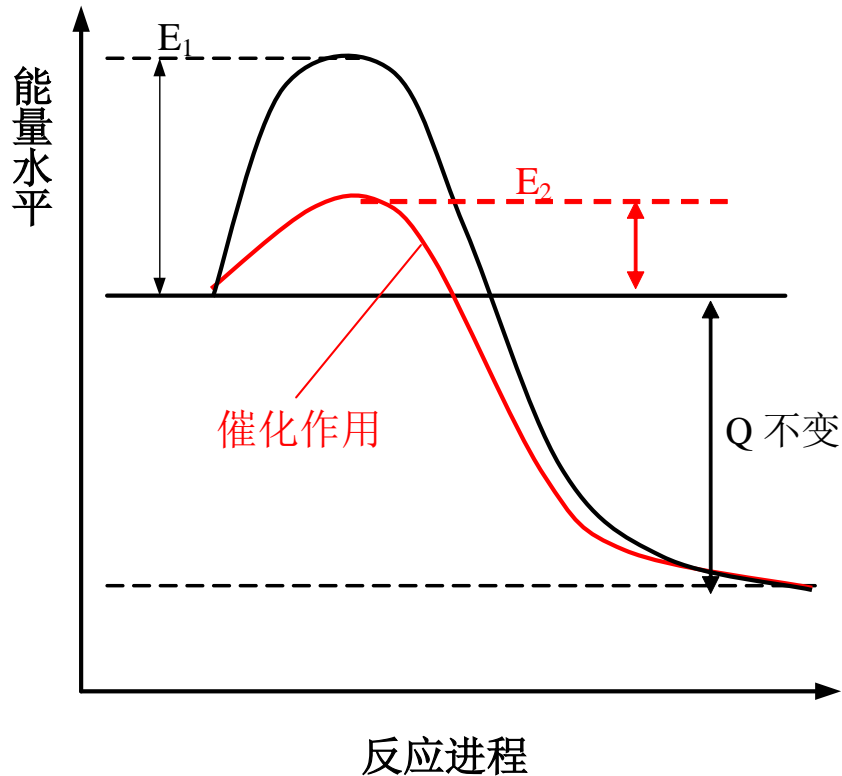
催化剂：是一种能够改变化学反应速率，但本身在反应前后质量和化学组成均不改变的物质。

正催化剂

加快反应速率，如潮湿环境加快金属的腐蚀，光催化制氢等

负催化剂

减慢反应速率，如减慢金属腐蚀速率的称缓蚀剂；防止高分子老化的称抗老剂；阻缓燃烧过程的称阻燃剂。



- ☀ 催化剂能加快化学反应速率的实质是有效地降低了反应活化能 E 。

加入催化剂后，并不改变反应物和生成物的相对能量（ Q 不变），除活化能降低外，不改变反应物和生成物的初始态和终态。一般认为催化剂的作用是形成了“中间活化配合物”。



反应物	催化剂和催化条件	生成物
酒精 C_2H_5OH	浓 H_2SO_4 , 140°C	乙醚 $(C_2H_5)_2O + H_2O$
	浓 H_2SO_4 或 Al_2O_3 , 170°C	乙烯 $C_2H_4 + H_2O$
	Cu , 200-250°C	乙醛 $CH_3CHO + H_2O$
	ZnO/Cr_2O_3 , 400-500°C	丁二烯 $CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O$
水煤气	Cu , 264°C, 30MPa	甲醇 CH_3OH
	$Fe-CO$, 200°C, 2MPa	烷烃和烯烃的混合物+ H_2O ---合成油
	Ni 催化, 250°C, 常压	甲烷 $CH_4 + H_2O$
	Ru 催化, 150°C, 15MPa	固体石蜡

- 催化剂具有很高的选择性
- 某一特定的化学反应只能使用某一种或几种催化剂才有效
- 同一反应采用不同的催化剂可以得不同的效果(即指产生不同的生成物, 或不同的反应速率)



第四节 链式化学反应

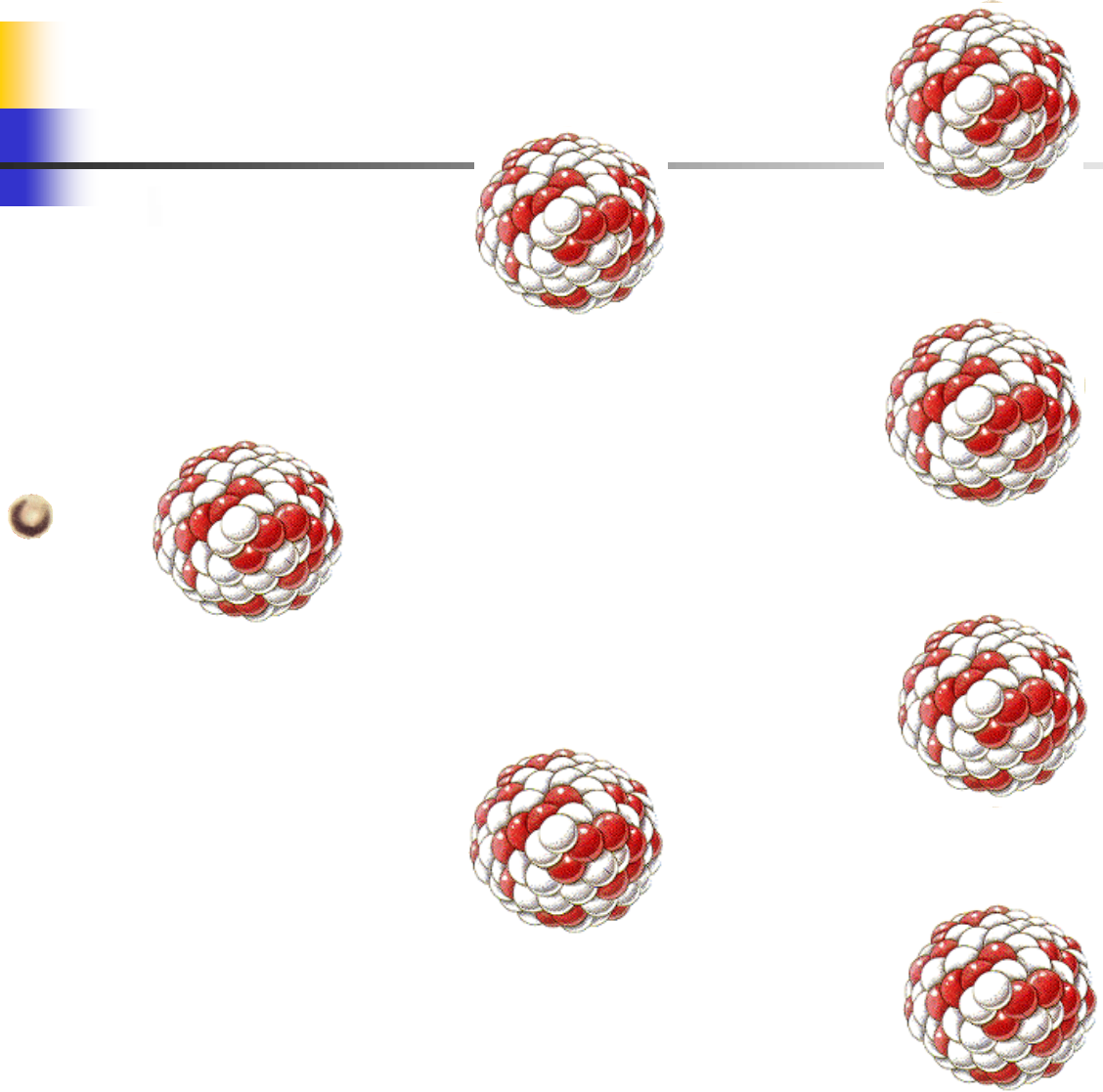
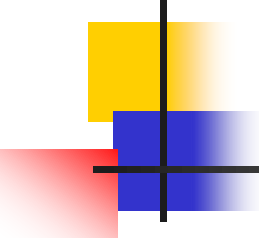
定义：是一种在反应过程中含有自由原子或自由基等活化物质的特殊反应，如果通过某一种方式（如光照射等）将其引发，便相继发生一系列的链锁反应，使反应一环扣一环的不断进行下去。

- ❁ 链式反应与简单反应的主要**不同点**在于反应中存在一种称为“自由基”的链载体，它是分子获得能量而裂解成的原子或原子基团，称为“活化中心”。
- ❁ 中间反应生成若干不稳定的活性中心，以很高的化学反应速率与原始反应物分子反应，本身消失，同时产生新活化中心，使反应一直进行，生成最终产物。
- ❁ 活化中心起到中间链节的作用



链式反应是化学反应中最普通、最复杂的反应形式，
主要特征：

- 各个中间反应均属于基元反应
- 各个反应具有各自不同的反应速率常数
- 是燃烧过程中必然发生的复杂化学反应





链式反应基本过程

a) 链的激发（引发）

在引发剂、热、光、电等作用下反应物分子断裂生成自由基，由原反应物产生中间活性产物的过程，该过程需要足够的能量分裂原反应物分子以产生活化产物。是反应最艰难的阶段。

b) 链的传递

自由基与分子相互作用，旧的自由基消失的同时重新产生一个或几个自由基。



c) 链的断裂（中断）

自由基结合（或反应）生成正常分子后，新的自由基不再产生，反应就中断（止）。自由基结合产生的多余的能量被其他分子带走称气相销毁，被器壁吸收称碰壁销毁。



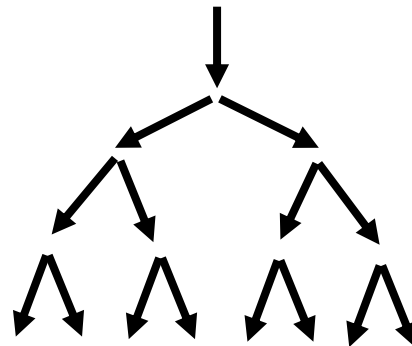
链式反应分类

➤ **不分支链反应（或直链反应）**：如果一个自由基与分子反应的结果是旧的自由基消失，但同时产生一个新的自由基，此时自由基的数目不变。

➤ **分支链反应**：如新的自由基数目大于原自由基数目则称分支链反应。



不分支链



分支链反应



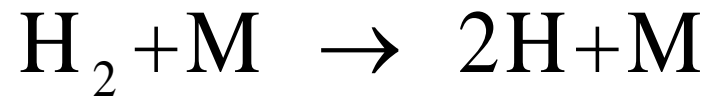
链中断



氢的链式反应

一、燃烧化学反应机理

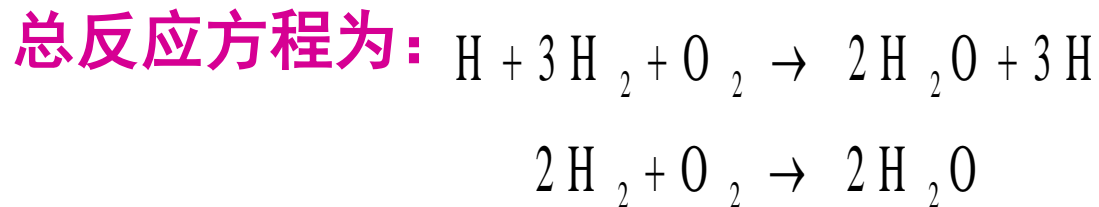
① H_2 分解成氢原子H ——活化中心的形成，链的激发



其中M 除 H_2 以外的其他高能分子



② 氢原子H（活化中心）与 O₂发生化学反应——链的传播



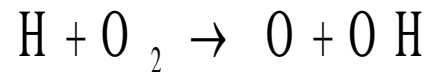




二、讨论

质量作用定律和阿累尼乌斯定律适用于式 (a) - (d) 的每一步反应。而不能套用到总反应方程。

式(a)决定了整个反应的速率，所以氢燃烧化学反应速率为（用生成物水分子来表示）：



$$w_m = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = 2kC_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2}$$

$$k = 6 \times 10^{-6} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{75.4 \times 10^3}{8.314T}\right) \quad \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$$



- *在链式反应过程中，开始阶段的反应速率取决于由麦-波能量分布规律所决定的活化分子数目，即初始活化分子浓度。
- *随着反应的进行，由反应本身所创造的活化分子数目远远超过麦-波定律所决定的分子数目。



氢原子H是H₂燃烧反应中的活化中心，故研究氢原子H浓度的变化：

氢原子浓度变化 氢原子初生反应速率 氢原子繁殖速率 氢原子销毁速率

$$\frac{dC_H}{d\tau} = w_H + fC_H - gC_H$$

繁殖
比例常数

销毁
比例常数



解此一阶线性常微分方程

$$\tau = 0 \quad C_H = 0$$

$$C_H = \frac{W_H}{f - g} \left\{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \right\}$$

如果：

① 活化中心（H原子）销毁比例常数 $g >$ 繁殖比例常数 f

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} C_H = \frac{W_H}{f - g} (-1) = \frac{W_H}{g - f}$$

此时， W_H 很小， C_H 趋向一个很小的定值，反应可以忽略



② 活化中心（H原子）销毁比例常数 g = 繁殖比例常数 f

$$C_H = \lim_{f \rightarrow g} \frac{w_H}{f - g} \left\{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \right\} = w_H \cdot \tau$$

注：泰勒级数展开去掉高阶无穷小量最后可得到上式简化

$$e^x - 1$$

氢原子浓度 C_H 随时间线性增加，由于斜率很小，故增加缓慢。



③ 活化中心（H原子）销毁比例常数 $g <$ 繁殖比例常数 f

$$\exp[(f - g)\tau] \gg 1$$

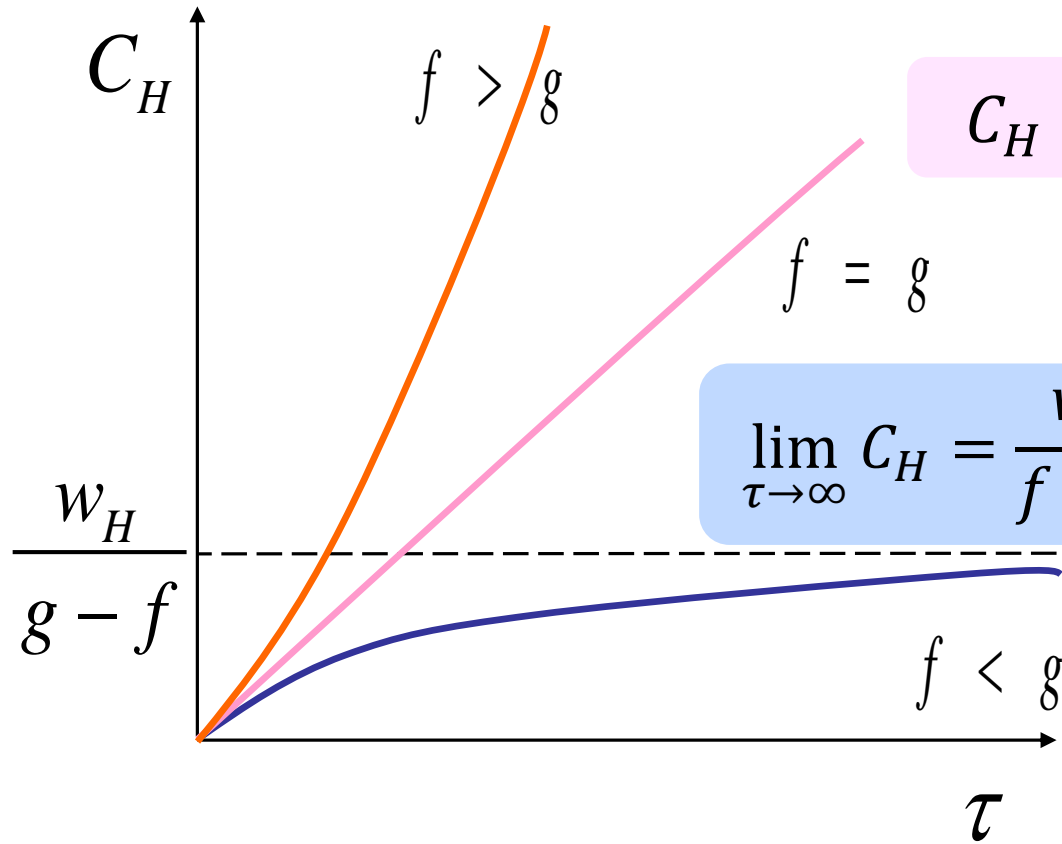
$$C_H = \frac{w_H}{f - g} \left\{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \right\}$$

$$C_H = \frac{w_H}{f - g} \exp[(f - g)\tau] = A \exp[(f - g)\tau]$$

$$\therefore w \propto C_H = A \exp[(f - g)\tau]$$

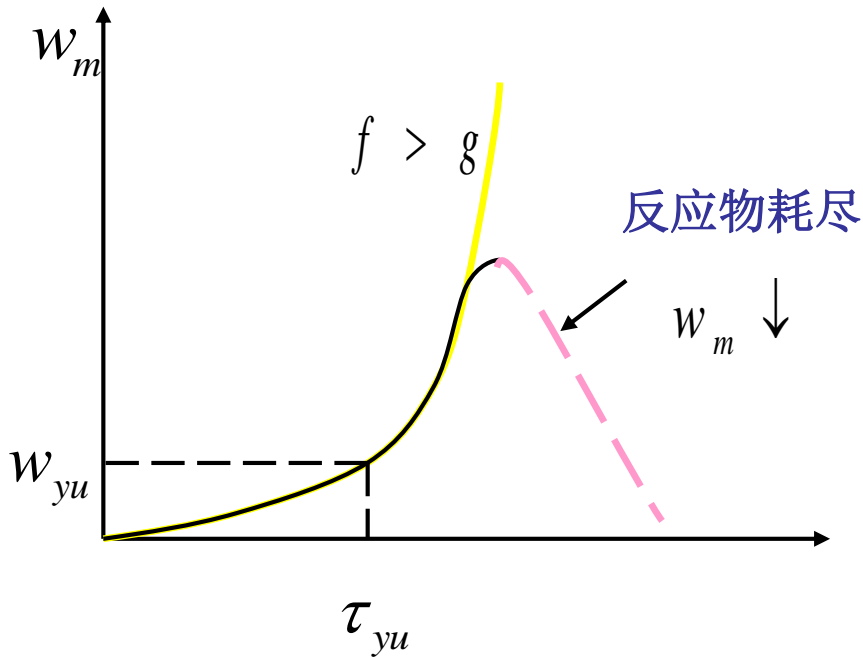


$$C_H = A \exp[(f - g)\tau]$$



$$C_H = w_H \tau$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} C_H = \frac{w_H}{f - g} (-1) = \frac{w_H}{g - f}$$



$$w_{yu} = A' \exp[(f - g)\tau]$$

$$\tau_{yu} = \frac{1}{f - g} \ln \frac{w_{yu}}{A'}$$

$$w \propto C_H = A \exp[(f - g)\tau]$$

浓度上升,孕育时间可以减小



烃的燃烧反应

也属于链式反应。以烷为例进行研究：



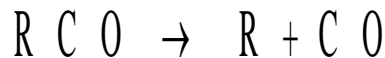
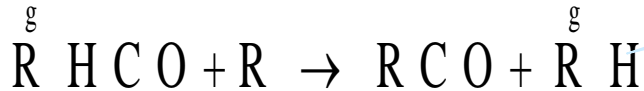
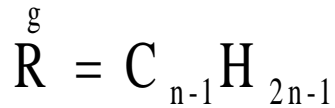
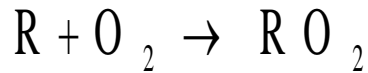
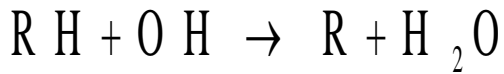
RH (R是烷基)

烷 + O₂ 反应的
活化中心，主
要是羟基OH

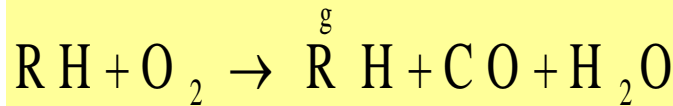
烃的燃烧是一种蜕化的分支反应，这种反应的新链锁环节要靠中间生成物分子的分解才能完成，故其反应速率较H₂及CO慢。



一、有O₂燃烧反应机理



总反应

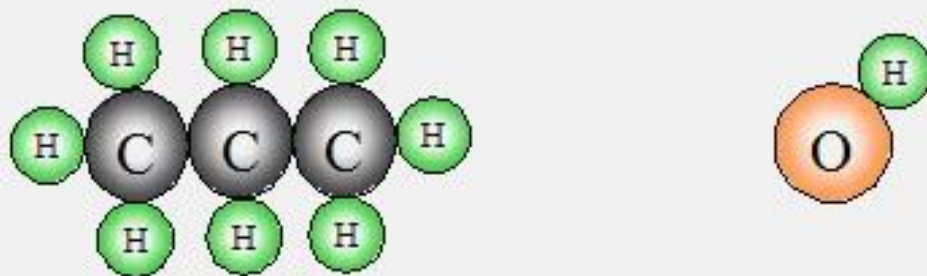
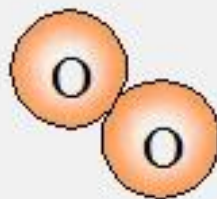
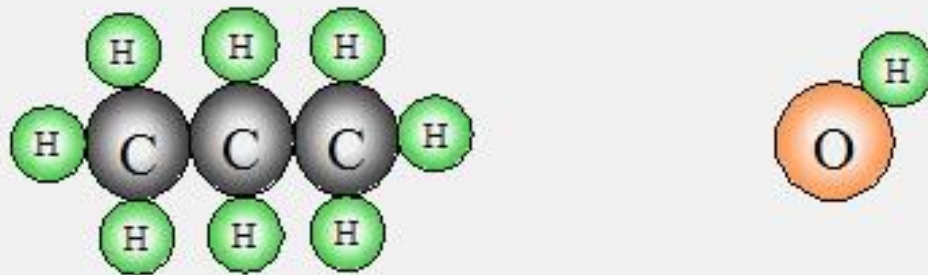


与RH同一
C级的醛

比RH低一
C级的烷



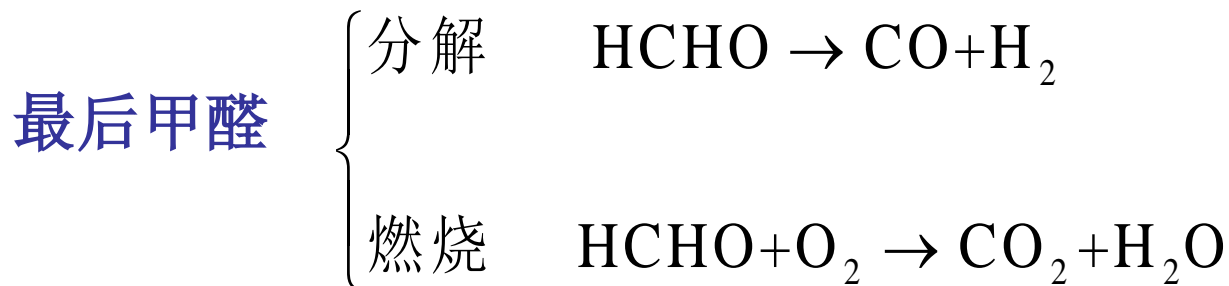
C_3H_8 的有氧燃烧链式反应中间过程





总的过程为：

高C级的烷→同一C级的醛→低一C级的烷→……→甲醛

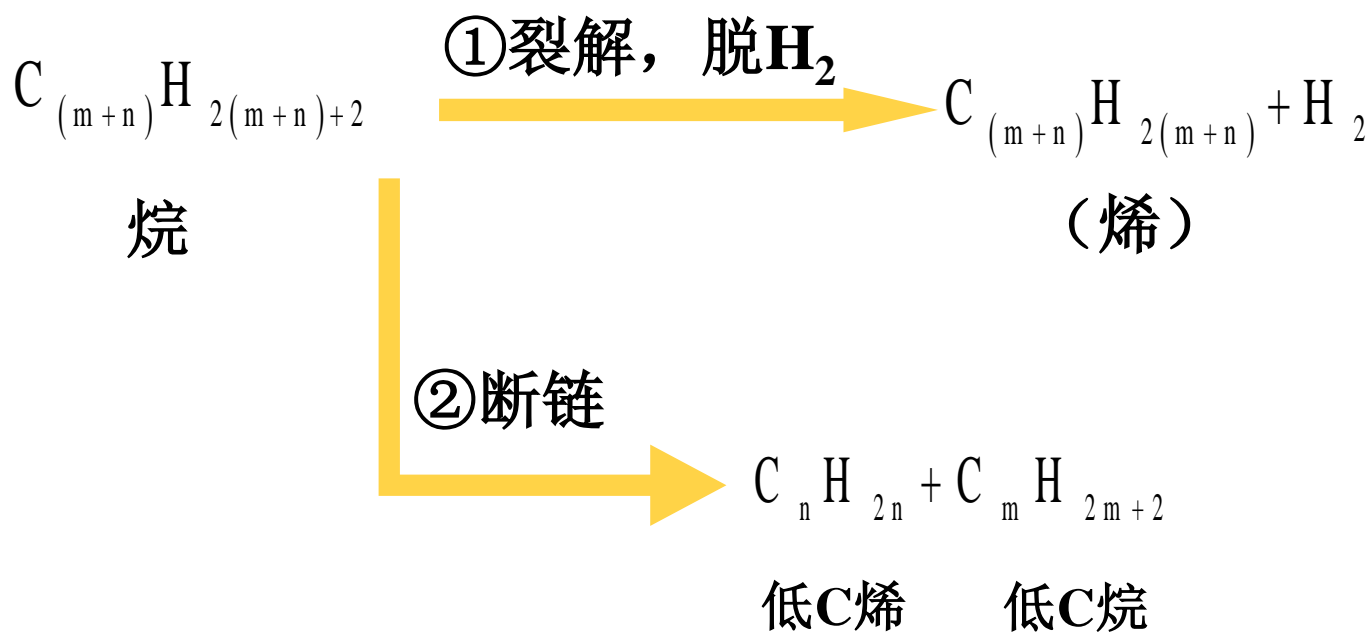


在200~300℃左右，甲醛发出浅蓝光——冷焰。
一般不会引起爆炸。

第一次出现冷焰的温度称为**闪点**。

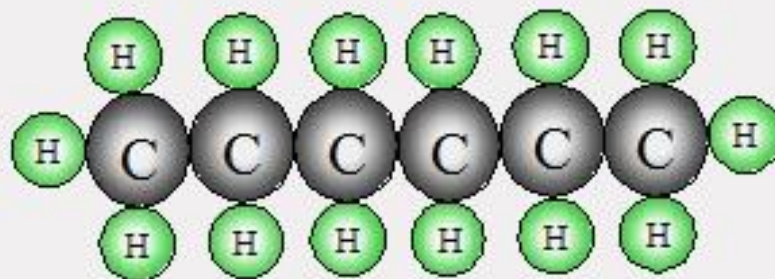


二、缺O₂燃烧反应—裂解



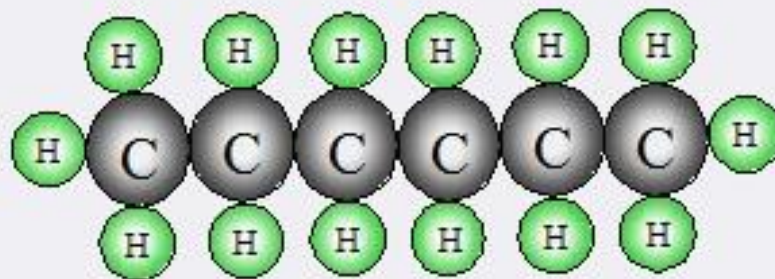


C₆H₁₄的脱氢





C₆H₁₄的断链





举例:

一次反应



乙烯二次反应

高温下 (> 900 ~ 1100°C)

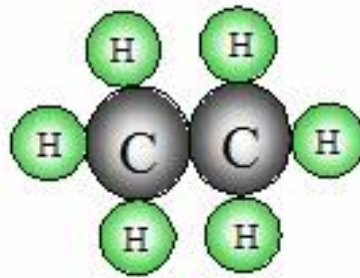


中温下 (> 500°C)





C₂H₆的高温裂解





结论：

- ① C/H比大的高碳烃（烷）裂解析炭反应速率比甲烷快得多。且C/H越大析炭越严重。丁烷比甲烷析炭速率快3~10倍，甲苯比甲烷析炭速率快几个数量级。
- ② 不饱和烃（烯、炔）比饱和烃（烷）更容易裂解析 C。
渣油>重油>清柴油>汽油>液化石油气>天然气



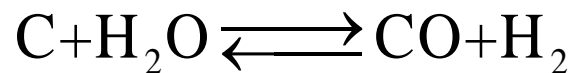
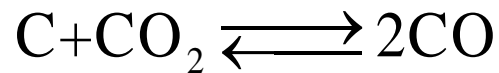
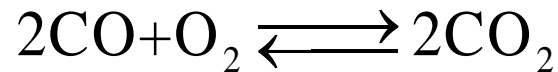
③ 为防止析C，在燃烧技术上采用一次风，随燃料送入空气，即用氧化反应代替缺O₂裂解析C；给足氧（提高过量空气系数），组织好气体流场使混合均匀；化工上掺混水蒸气（蒸气雾化），缩短反应时间等措施以抑制二次反应。

④ 当有催化剂存在时，裂解速率加快，温度在150~200度时和无催化剂时高温裂解一样。（碳黑本身也是一种催化剂）



第五节 燃烧化学反应中的化学平衡

燃烧过程中很多可逆反应，在高强度燃烧中这些可逆反应常常是引起不完全燃烧的重要因素，如二氧化碳的离解等。



任何反应都是双向可逆反应，只不过正反速率有时差异明显，可以认为是完全反应。



平衡常数

对于反应 $\nu_a' A + \nu_b' B \rightleftharpoons \nu_g'' G + \nu_h'' H$

$w_+ = w_-$ 平衡，此时系统内各组成成分不变，除非 T, p 改变或成分数量改变，破坏平衡。

$$\left. \frac{dc_A}{d\tau} \right|_+ = k_f c_A^{\nu_a'} c_B^{\nu_b'}$$

$$\left. \frac{dc_A}{d\tau} \right|_- = k_b c_G^{\nu_g''} c_H^{\nu_h''}$$

平衡常数

$$\frac{c_G^{\nu_g''} c_H^{\nu_h''}}{c_A^{\nu_a'} c_B^{\nu_b'}} = \frac{k_f}{k_b} = K_c$$



注意：

- 化学平衡是一种动态平衡，反应一直在进行，但反应物和生成物浓度、压力不变；
- 平衡常数只是温度和物料种类的函数，而与压力和浓度无关；
- 对于异相反应，平衡常数概念同样可用，因为 k 本身对异相反应也可用，此时只需在表达式中去掉固相组分那项。



影响化学平衡因素

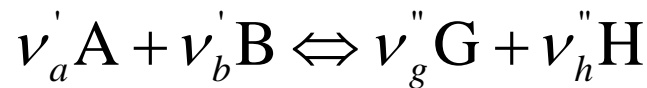
外界条件改变，平衡被破坏。系统变化遵循吕·查德里反抗规则：当化学平衡由于某一外因（ T , p 或成分含量）而被破坏时平衡将向反抗这一外因的方向移动。

- ① 压力增加，平衡将向分子数减少的方向移动；
压力减小，平衡将向分子数增多的方向移动；
- ② 温度升高，平衡将向吸热方向移动，抵抗温度升高的影响；
温度降低，平衡将向放热方向移动，抵抗温度降低的影响；
- ③ 如果增加可逆反应中某一种成分，平衡将向消耗这种组分方向移动。



Gibbs自由能变及平衡常数

对于反应



平衡常数

$$\frac{C_G^{\nu_g''} C_H^{\nu_h''}}{C_A^{\nu_a'} C_B^{\nu_b'}} = \frac{k_f}{k_b} = K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{或} \quad K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

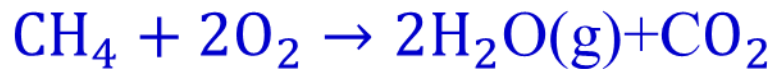
$K > 1$ 反应偏向产物，即向正方向进行

$K = 1$ 反应系统平衡

$K < 1$ 反应偏向反应物，即向负方向进行



Gibbs自由能变及平衡常数K的计算



由热力学性质表查得:

$$\Delta G_{f298}^0(\text{CH}_4) = -50.7 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{f298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{f298}^0(\text{CO}_2) = -394.4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{f298}^0(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{反应1: } \Delta G_{R298}^0 &= 2 \times (-228.6) + (-394.4) - (-50.7) - 2 \times 0 \\ &= -800.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

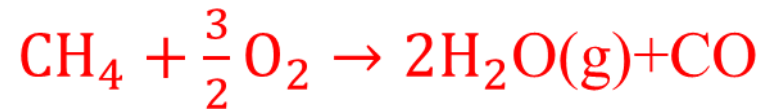
$$\ln K^0 = -\frac{1}{RT} \Delta G_{R298}^0 = -\frac{(-800.9 \times 10^3)}{8.314 \times 298} = 323.26$$

$$K^0 = 2.45 \times 10^{140}$$

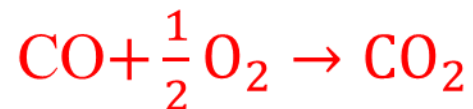


Gibbs 自由能变及反应常数K的计算

同理算得:



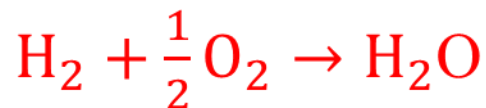
$$\Delta G_{R298}^0 = -645.1 \text{ kJ/mol} \quad K^0 = 1.202 \times 10^{113}$$



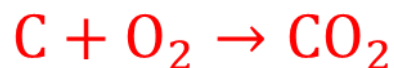
$$\Delta G_{R298}^0 = -257.2 \text{ kJ/mol} \quad K^0 = 1.215 \times 10^{45}$$



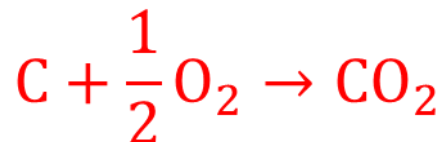
Gibbs 自由能变及反应常数K的计算



$$\Delta G_{R298}^0 = -228.6 \text{ kJ/mol} \quad K^0 = 1.179 \times 10^{40}$$



$$\Delta G_{R298}^0 = -394.4 \text{ kJ/mol} \quad K^0 = 1.363 \times 10^{69}$$



$$\Delta G_{R298}^0 = -137.2 \text{ kJ/mol} \quad K^0 = 1.122 \times 10^{24}$$



第六节 氮氧化物形成的化学反应机理

在燃烧问题中，通常研究化学反应动力学的目的在于掌握污染物生成的原理和路径，从而从化学动力学的角度控制燃烧及污染物生成。

热力型 NO_x

- 空气中氮气在高温下氧化而生成的 NO_x ，在火焰后区域内生成，温度足够高时，可占总 NO_x 的 20%

快速型 NO_x

- 燃烧时空气中的氮和燃料中的碳氢离子团如CH等反应生成的 NO_x ，在火焰锋面内形成，含量相对少

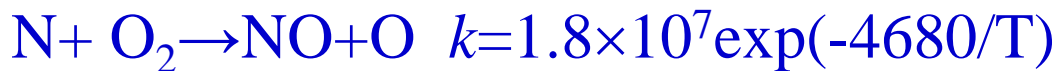
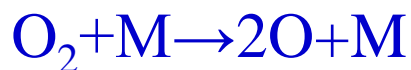
燃料型 NO_x

- 燃料中含有的有机氮化合物在燃烧过程中热分解而又接着氧化而成的 NO_x ，75%~90%以上



(1) 热力型NO_x生成机理

由前苏联科学家捷里多维奇提出的，称作Zeldovich机理，是一种不分支链式反应：



需要高活化能，是控制步骤



- **R2**的活化能很大，达到319050kJ/kmol，是链式反应中最困难的一环，但一旦该反应完成并生成了N原子，则**R3**、**R4**活化能较低，容易完成并生成另外的NO
- **R2**与温度的关系非常显著，所以称为热力型NO

热力型NO_x的生成速率强烈依赖于反应温度，与 T 呈指数关系，同时正比于N₂浓度、氧气浓度的平方根，总的反应级数 $n=1.5$



热力型NO的生成机理

当系统中存在氢元素的时候：



贫燃料（燃料化学当量比 $\Phi < 0.8$ ）和低温条件下， N_2O -中间体机理变得重要了：



R5是低温燃烧过程中生成 N_2O 的主要机理。



费尼莫尔反应机理

(2) 快速型NO_x生成机理

所谓“快速型NO”是在碳氢燃料的火焰区域中快速地产生，并且先于热力型NO生成。燃料燃烧时产生的烃（CH_i）等撞击燃烧空气中的N₂分子而生成CN，HCN，然后HCN等再被氧化成NO_x。



R8是初始步骤，是限制速率的步骤。进一步的转化取决于燃料当量比Φ。



费尼莫尔反应机理

快速型NO生成机理

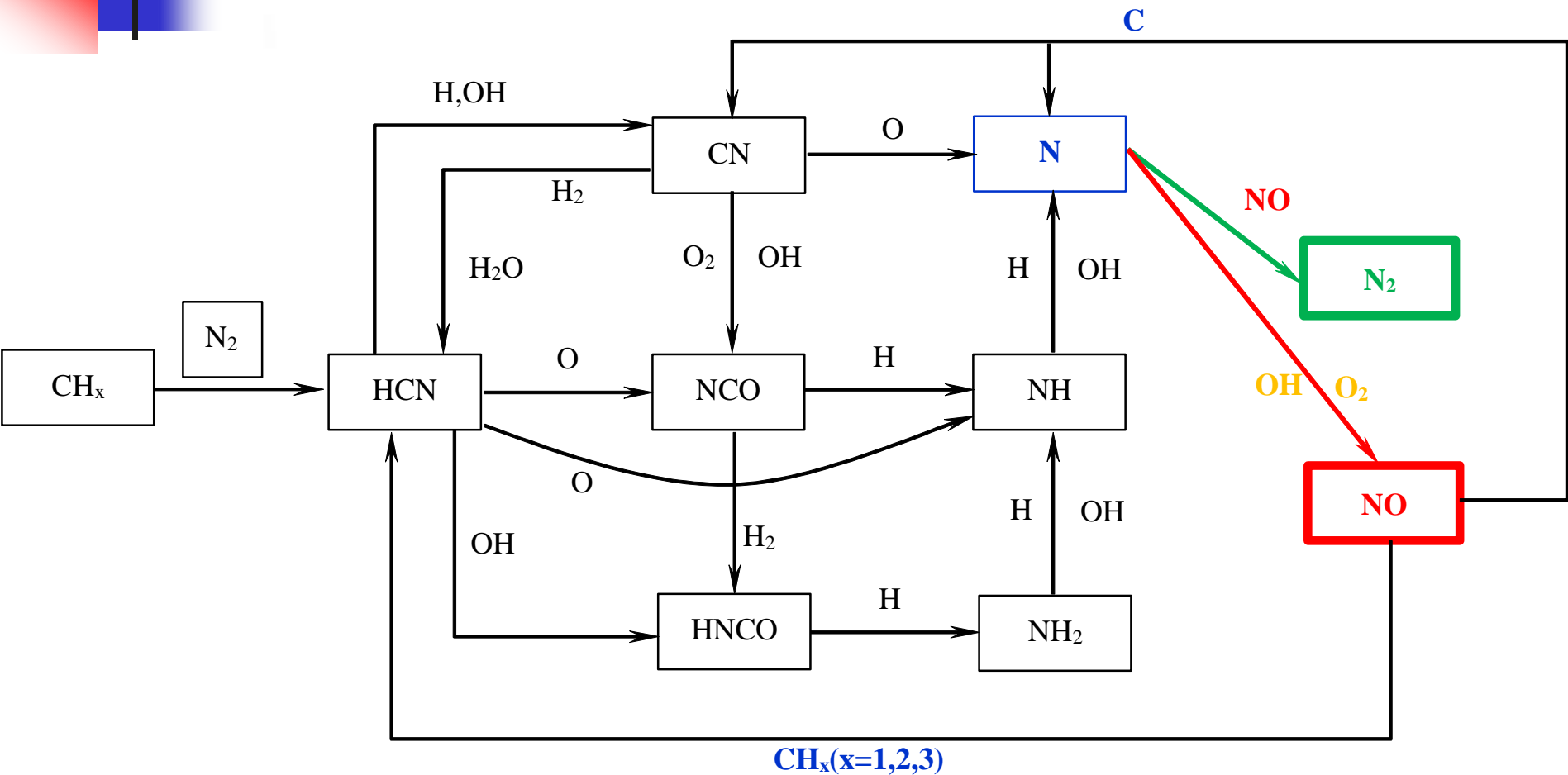
当量比 $\Phi < 1.2$ （燃料较贫）的情况下，HCN以下面的链式过程形成NO



当量比 $\Phi > 1.2$ （燃料较富）的情况下，反应变得复杂很多，NO会被还原成HCN从而阻止NO的形成。Zeldovich机理也会发生反向的耦合 $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ 。



快速型 NO_x 生成机理





快速型NO生成机理

NNH机理

新近发现了NNH机理



这种机理对氢气燃烧和大碳氢比燃料燃烧很重要。



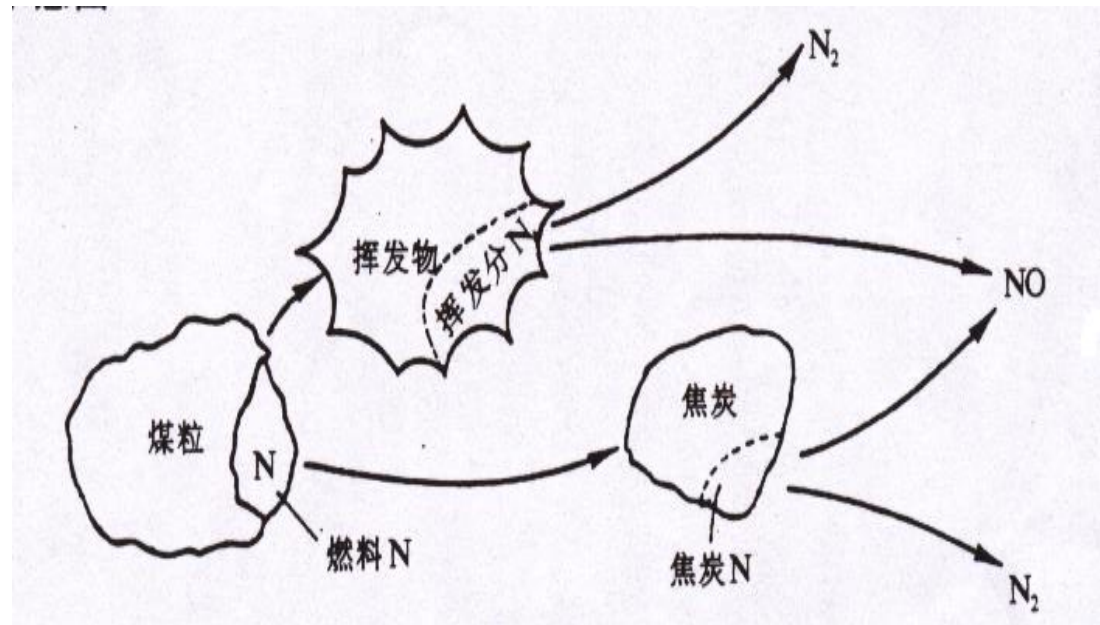
(3) 燃料型NO_x生成机理

- ✦ 原油中含有0.1%~0.2%的有机氮
- ✦ 煤炭中含有0.2%—1.6%的有机氮，与C、H结合成不同的含氮环状有机化合物
- ✦ 有机化合物C—N结合键能比空气中氮分子的N—N键能小得多，在燃烧时容易断裂分解，先形成中间反应产物HCN，在火焰后区域内再进一步与O、OH、H反应生成NO
- ✦ 在工程燃烧系统中一般有20%—50%的燃料氮转化为NO，也是NO_x排放的主要来源



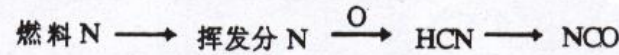
燃料型NO_x生成机理

燃料型NO_x的生成机理非常复杂，在一般的燃烧条件下，燃料中的氮有机化合物首先热分解成氰化氢（HCN）、氨（NH₃）和CN等中间产物，它们随挥发分一起从燃料中析出，称之为挥发分N。挥发分N析出后仍残留在焦炭中的氮化合物，称之为焦炭N

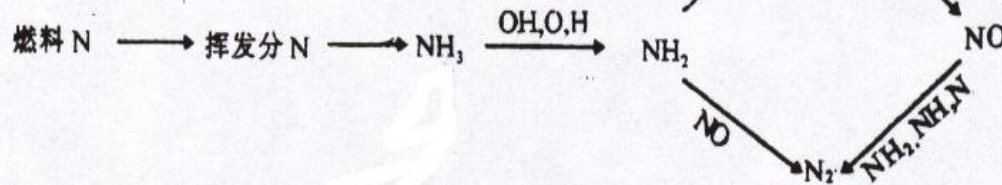
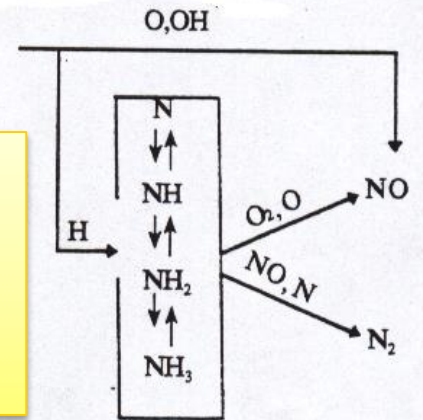




在通常的煤燃烧温度下，燃料型 NO_x 的60~80%来自挥发分；由焦炭N所生成的 NO_x 占到20%~40%。



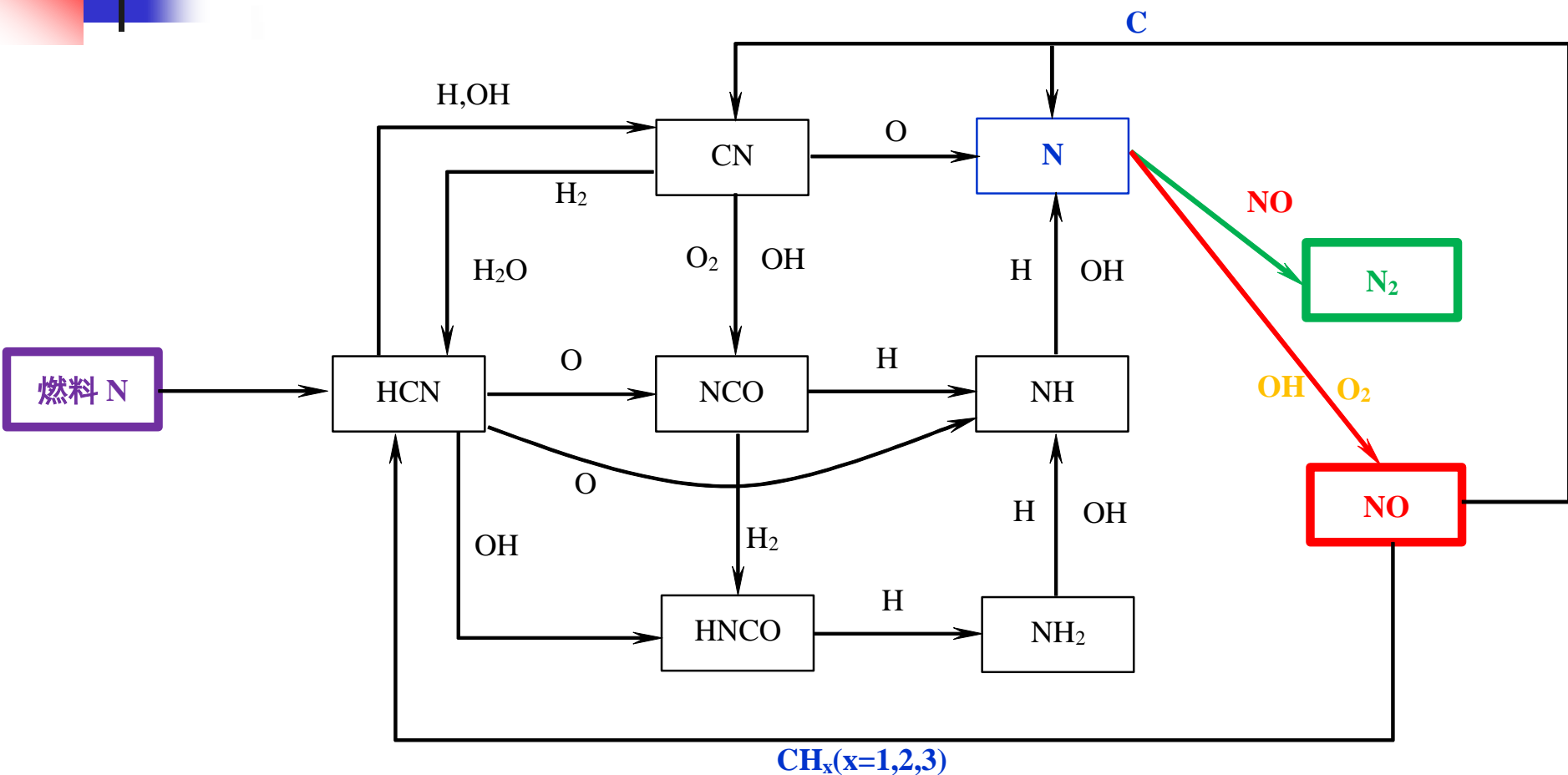
挥发分N中HCN被氧化的主要反应途径



挥发分N中NH₃被氧化的主要反应途径



新近的理论认为，燃料型N先转化为HCN之后，反应的路径和费尼莫尔机理一样





氮氧化物生成机理总结

- 热力型NO对温度和氧浓度非常敏感
- 但是控制燃烧温度有可能生成 N_2O ，并不能完全保证不生成 NO_x
- 捷里多维奇机理中没有反向的反应，也就是说，热力型NO一旦生成，不能在捷里多维奇反应机理中转化
- 快速型NO的费尼莫尔反应机理中存在反向的反应，NO在特定的条件下可以被转化——这是低氮燃烧的主要原理
- 费尼莫尔反应机理中，最后一步取决于N原子遇到氧化性基团还是还原性基团——所以控制反应气氛很重要
- 燃料型NO与快速型NO有着相似的形成和转化机理



思考题

- 1级反应半衰期与浓度无关是否与反应级数反应浓度对化学反应速率的影响程度相违背？请解释原因。
- 为什么轻油燃烧时的反应级数更接近煤气？
- “一次风”是指工业燃烧过程中，预先和燃料混合在一起的空气，试从析碳的角度解释工业燃烧时预混的一次风（或根部风）的作用。
- 为什么我国的锅炉燃料发热量通常使用低位发热量来计算？