

摘要

我們利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜(ARAS)技術來測量高溫(1653 至 2062 K)下甲醇熱解反應動力學，並利用模擬適解法(modeling fit method)來獲得在 1653 - 2062 K 溫度範圍內甲醇的熱解速率常數(k_{total})及反應途徑(1)至(3)的分枝比(branching ratio)。結果為

$$k_{\text{total}} = (1.94 \pm 0.08) \times 10^{-9} \exp[- (27400 \pm 1470) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 = (7.44 \pm 0.45) \times 10^{-9} \exp[(-30250 \pm 2150) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (7.80 \pm 1.44) \times 10^{-12} \exp[(-20290 \pm 8890) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (4.38 \pm 0.22) \times 10^{-9} \exp[- (36920 \pm 1760) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

上述誤差值均為 1σ 。本實驗結果與文獻中 Srinivasan 實驗組的結果較為接近。在研究溫度範圍內，本實驗反應機制模型中反應(1)為甲醇熱解主要的途徑；且反應(1)和(2)共占甲醇熱解總反應的 95%。

ABSTRACT

A shock tube coupled with atomic resonance absorption spectrophotometry (ARAS) was employed to study the dissociation of methanol between 1663 and 2051 K.

The rate constants of the methanol thermal decomposition in the temperature range 1663 – 2051 K were determined with the help of computer simulation as $k_{\text{total}} = (1.94 \pm 0.08) \times 10^{-9} \exp[-(27400 \pm 1470)/T]$ $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Rate constants for three reaction channels [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$ (1), $\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ (2) and $\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O} + \text{H} + \text{M}$ (3)] were also determined. The derived expressions, in units of $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, are $k_1 = (7.44 \pm 0.45) \times 10^{-9} \exp[-(30250 \pm 2150)/T]$, $k_2 = (7.80 \pm 1.44) \times 10^{-12} \exp[-(20290 \pm 8890)/T]$ and $k_3 = (4.38 \pm 0.22) \times 10^{-8} \exp[-(36920 \pm 1760)/T]$ for this temperature range.

誌謝

在碩士班的這兩年中我最感謝的是我的指導教授王念夏老師，感謝王老師在我遇到瓶頸時提供我許多意見即研究方向。此外還要感謝動力組的學長隆哥、白馬以及老王學長，對於真空管件及衝擊波管的問題他們總是熱心地幫忙及提供解決問題的方法，在學長們的幫忙下許多事情往往是事半功倍，能在這種環境就讀碩士班對我來說非常幸運。當然，不能忘記實驗室的學長姐、同學還有學弟妹，感謝AD、小智、阿布以及廢賓學長總是在實驗室內搞笑以及鬥嘴；感謝阿隆索還有小朱同學在實驗方面給我許多幫助；對於新進的學弟妹我也要感謝他們陪我走過碩士班的一年，留下許多美好的回憶。希望畢業後有空能繼續和你們打打球、釣釣蝦聊天一下。

不知道還有漏打誰，畢竟需要感謝的人實在太多了，所有陪我走過碩士生活的人們，非常感謝你。

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章 序論	1
第二章 實驗原理	6
2-1 高溫系統	6
2-1-1 火焰	6
2-1-2 高溫爐	6
2-1-3 衝擊波管	7
2-2 衝擊波的原理	7
2-2-1 衝擊波的特性	7
2-2-2 衝擊波的氣體動力學推導	10
2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導	16
2-3 衝擊波管的優缺點	20
2-3-1 衝擊波管的優點	20
2-3-2 衝擊波管的缺點	22
2-4 衝擊波管的演進	26
第三章 實驗步驟	41
3-1 衝擊波管	41
3-1-1 低壓反應區(被驅動區)	41
3-1-2 高壓驅動區	42
3-1-3 真空抽氣系統	43
3-2 偵測系統	43
3-2-1 微波共振燈	43
3-2-2 真空紫外單光儀	44
3-2-3 光電倍增管	45
3-2-4 訊號放大器	46
3-2-5 示波器	46
3-3 樣品配置	47
3-3-1 無水甲醇	47
3-3-2 配置樣品	47
3-4 溫度和濃度計算	49

3-5	實驗條件	51
第四章	結果與討論.....	59
4-1	氫原子校正曲線	59
4-2	CH ₃ OH 熱解反應速率常數與反應機制的研究.....	62
4-2-1	1ppm 甲醇熱解.....	62
4-2-2	0.48ppm CH ₃ OH + 1000ppm H ₂ 之實驗結果	64
4-2-3	1ppm CH ₃ OH + 100ppm H ₂ 之實驗結果.....	67
4-2-4	10ppm 甲醇的熱解.....	70
第五章	結論	71
參考文獻	72



表目錄

		頁次
表 3-1	常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線.....	57
表 4-1	不同濃度 C ₂ H ₅ I 熱解實驗之條件	80
表 4-2	1ppm 甲醇熱解的實驗條件	85
表 4-3	1ppm 甲醇熱解實驗	88
表 4-4	0.48ppm 甲醇+1000ppm 氫氣實驗條件	89
表 4-5	本實驗模擬的反應機制.....	93
表 4-6	1 ppm 甲醇和 100 ppm 反應條件.....	99
表 4-7	不同溫度範圍內 10 ppm 甲醇熱解實驗的反應條件	106



圖目錄

		頁次
圖 1-1	甲醇熱解總反應速率各實驗組及理論計算的結果...	5
圖 2-1	高溫盧實驗裝置圖	29
圖 2-2	由活塞運動形成衝擊波示意圖.....	30
圖 2-3	衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖.....	31
圖 2-4	衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖.....	32
圖 2-5	壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	33
圖 2-6	密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	34
圖 2-7	溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	35
圖 2-8	入射衝擊波與反射衝擊波時間與位置的關係圖	36
圖 2-9	壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	37
圖 2-10	密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	38
圖 2-11	溫度比(T_5/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	39
圖 2-12	薄膜型衝擊波管結構示意圖	40
圖 2-13	針頭型衝擊波管結構示意圖	41
圖 2-14	活塞型衝擊波管結構示意圖	42
圖 3-1	衝擊波管實驗系統	54
圖 3-2	壓電變化偵測器(壓電材料)的構造及相關電路圖 ...	55
圖 3-3	光電倍增管(PMT)構造示意圖	56
圖 3-4	無水甲醇配置圖	57
圖 3-5	真空系統	58
圖 4-1	1766 KC_2H_5I 熱解實驗	76
圖 4-2	不同濃度 C_2H_5I 熱解的吸收度對時間做圖.....	76
圖 4-3	氫原子校正曲線	82
圖 4-4	1ppm 甲醇高溫熱解	87
圖 4-5	0.48ppm 甲醇和 1000ppm 氫氣高溫反應.....	91
圖 4-6	1760 K 0.48ppm 甲醇 + 1000ppm 氫氣模擬的結果 ...	92
圖 4-7	模擬值和實驗值的比較	95
圖 4-8	模擬值和實驗值的比較	96
圖 4-9	k_{total} Arrhenius plot.....	97
圖 4-10	本實驗 k_{total} 與不同實驗組之間的比較	98
圖 4-11	模擬溫度 1860 K 甲醇和氫氣反應的結果	101
圖 4-12	1860 K 模擬和實驗所得之結果	102
圖 4-13	a 和 b 值.....	103
圖 4-14	k_{total} Arrhenius plot.....	104

圖 4-15	k_3 Arrhenius plot	105
圖 4-16	模擬溫度 1760 K 甲醇和氫氣反應的結果.....	107
圖 4-17	φ_2 和 b 值.....	108
圖 4-18	k_1 及 k_2 和 Srinivasan 實驗組比較.....	109

