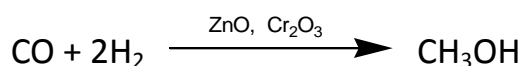


第一章 序論

當前全球社會正面臨著兩大難題：「能源危機」與「溫室效應」。石化燃料(石油、天然氣與煤炭)目前占全球使用能源總量的百分之八十五以上，依照現行能源消耗速率預估全世界石油蘊藏量只可再開採四十年，天然氣約可再開採六十二年，煤炭可開採二百二十七年¹。在二十一世紀結束以前，全世界目前最倚賴的石油及天然氣將日趨枯竭。「溫室效應」造成全球氣候的反常以及近年來南北極冰層面積逐年減少，引起了各國對於環保議題和替代能源的重視。縱觀各種替代能源的方案，同時考慮執行技術、未來發展、成本結構以及環保議題，生質能源、太陽能和核能最具有接班人的氣勢。

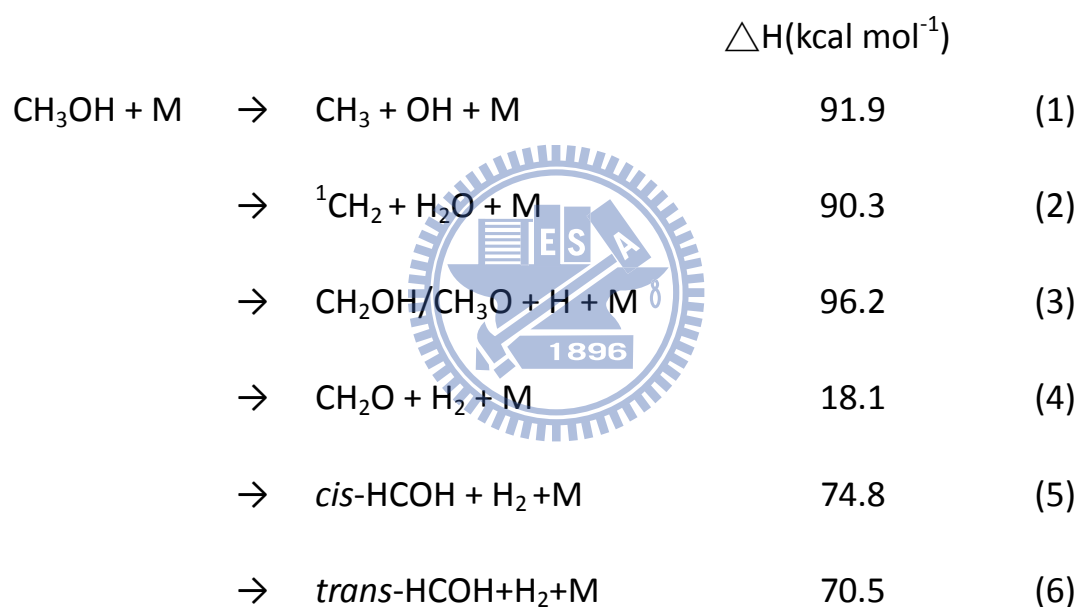
液態的生質燃料最大的優點是可以輕鬆地融入現有的燃料系統，在一般的汽油引擎中至少可以添加 10% 的生質酒精與汽油混合使用。甲醇是目前科技條件下，最有可能的替代性能源之一。從取得方式來說，甲醇的製備是非常容易的。利用木材去提煉或是藉由化學反應合成，都可以產生量多質精的甲醇。下列的化學反應式是最常用的甲醇製備方法：



此反應可以達成 60% 以上的轉換效率。就燃燒效率而言，甲醇之燃

燒效率比起石化燃料來說也毫不遜色。然而使用甲醇作為燃料最為人詬病的一點，就是它燃燒後會產生有毒的甲醛。所以要使用甲醇作為新興能源，抑制甲醛的產生是急需克服的一項難題。然而要抑制甲醛的產生我們必需從研究甲醇熱解的機制開始。

甲醇熱解的反應動力學已有多組實驗組進行研究過，²一般相信甲醇的熱解至少有以下六種途徑：



Dombrowsky 實驗組³利用氫氧基和氫原子的共振螢光吸收光譜技術(ARAS, Atomic Resonance Absorption Spectroscopy)研究甲醇熱解的反應機制，他們認為反應途徑(1)占了甲醇熱解總反應的 80%；反應途徑(2)(4)(5)(6)占甲醇熱解總反應速率常數 15%；反應途徑(3)占總反應比例小於 5%。然而上述結果和 Xia 等人⁴的理論計算結果有所出入，根據他們的計算結果，途徑(2)在反應壓力小於一大氣壓時為主要

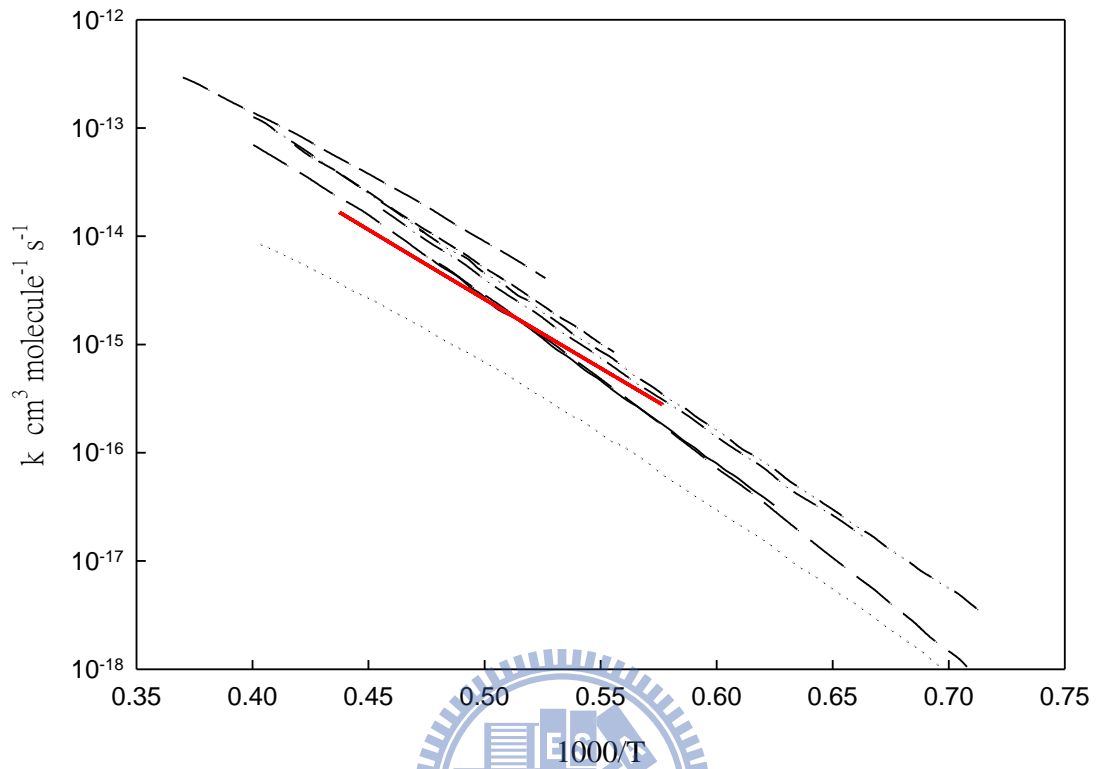
的反應；而在一大氣壓、溫度介於 1700 到 2500K 時，理論計算的甲醇總反應速率常數低於實驗值的十分之一；另一方面，他們也預測各個甲醇熱解的反應途徑分率由反應(1)至(6)分別為 0.33、0.52、0.00、0.00、0.13 和 0.01。上述反應途徑(3)的結果和 Domnrowsky 實驗組的結果有著相當大的差異。

2004 年 Krasnoperov 實驗組⁵以衝擊波管結合偵測 OH 的濃度變化來進行甲醇熱解研究，得到反應途徑(1)的速率常數 $k_1 = 4.39 \times 10^{-8} \exp(-31938 / T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，但是他們並未報導其他反應途徑之結果，而其實驗結果顯示反應途徑(1)的分枝比為 0.94 ± 0.09 ，和 Dombrowsky 等人的實驗值較相符，即(1)為主要反應途徑。

Srinivasan 實驗組⁶在 2007 年利用衝擊波管研究甲醇熱解，觀測 OH 基的濃度變化，並以模擬適解法求得反應(1)的速率常數為： $k_1 = 9.33 \times 10^{-9} \exp(-30857 / T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，並且推測反應(2)的速率常數為： $k_2 = 3.27 \times 10^{-10} \exp(-25946 / T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，但是此實驗組並未考慮反應(3)的途徑。圖(1-1)所示為各研究組報導之甲醇熱解反應速率，可見實驗與理論計算仍有不符之處待進一步釐清。因此，本實驗室利用衝擊波管結合氫原子共振螢光法(ARAS)來研究甲醇熱解時氫原子的濃度變化，進而求出各分枝反應的反應速率常數值，以提供模擬重要的數據。首先，我們研究低濃度甲醇之熱解以得到反

應(3)的速率常數值；接著再加入不同濃度的氫氣，如此熱解途徑(1)、(2)產生之 CH_3 、 OH 、 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $^1\text{CH}_2$ 等各種自由基，在低濃度的甲醇條件下，彼此之間的二次反應將可以被忽略，取而代之的是他們和大量的氫氣之間的反應並產生氫原子。藉由理論計算的模擬和實驗中得到的氫原子濃度相互比較，應可以得到較清楚的甲醇熱解反應機制。





圖(1-1)：對於甲醇熱解總反應速率常數(k_{total})，各實驗組及理論計算的結果。每條線的長度代表量測的溫度範圍。參考資料可對照第四章節的參考文獻編號。(---) Ref.3, (- -)Ref.5, (.....)Ref.4, (.....)Ref.21, (- - -)Ref.22, (- -)Ref 23., (—)Ref24 ,(—) Ref.5。

第二章 實驗原理

2-1 高溫系統

對研究高溫動力學而言，如何選擇一套合適的系統是非常重要的關鍵。目前存在的高溫系統有火焰、高溫爐和衝擊波管等，每一種加熱方式都有其優點和缺點，以下將一一介紹：

2-1-1 火焰

以火焰加熱⁷的方式是最早也是最方便的方法，以目前的實驗技術可涵蓋非常廣泛的溫度範圍，將 C_4N_2 和氧氣燃燒甚至可達 5000 至 6000 K 的高溫⁸。雖然以火焰的方式來加熱系統非常的便利，但其中也存在的不少的缺點：火焰的溫度分布具有二維甚至三維空間的依存性，火焰內焰的溫度高於外焰和焰心而非均勻的加熱，在上述的溫度梯度的情況下會導致系統無法均勻的加熱；此外，火焰加熱的不穩定性也會造成系統上的誤差。以吸收光譜偵測反應速率常數為例，偵測物的吸收截面積與其存在空間的溫度高低有關，倘若無法均勻的加熱系統，偵測物的吸收光譜將會受到影響。所以在使用火焰為加熱工具時，必須要設計適當的校正方法來減少溫度分佈所造成的誤差。

2-1-2 高溫爐

高溫爐(圖 2-1)是由本身的反應槽在外纏繞上加熱器組合而成(如

石英反應槽纏繞上加熱帶)，利用加熱器將反應槽內的溫度加熱至高溫。³ 高溫爐適用的溫度範圍約在 1500 K 左右，若要繼續增加溫度便有很大的困難。其困難點在於反應槽材料方面，要找到耐高溫、蒸氣壓低、活性低、不變形而保溫性佳的材料並不容易，並且熱量的散失也使得高溫爐無法隨意地加高溫度^{9,10,11}。另外，在高溫爐中也存在溫度梯度，越靠近加熱器的溫度會越高。但若只是在溫度 1500 K 以下的研究，相對於火焰高溫爐能提供更穩定的環境。

2-1-3 衝擊波管

衝擊波管的加熱方式是由壓力差產生的衝擊波，以絕熱壓縮的方式壓縮待測的氣體分子，對氣體分子作功，使得氣體分子的內能增加，進而達成高溫的狀態。衝擊波管具有快速到達高溫狀態、控制溫度精準、適用之溫度範圍廣及適用於多數氣體的優點，但是其缺點為研究的反應時間範圍在數毫秒之內且在偵測法上較受限制，詳細的原理與優缺點將在後續作詳細的探討。

2-2 衝擊波管的原理

2-2-1 衝擊波特性

在此利用圖(2-2)來說明衝擊波形成的原理和過程。想像在圓柱狀的管內有一個活塞，控制著管柱內氣體的體積；當活塞以一微小的速

度向前前進，壓縮管內的氣體代動其前進，並同時加熱管中的氣體。此時持續加速活塞使其產生第二道衝擊波，繼續壓縮加熱管中的氣體。在整個衝擊波形成並且壓縮管中的氣體的過程中，壓縮波前進的速度會隨著傳遞介質的溫度不同而有所改變，當傳遞介質的溫度越高壓縮波前進的速度會越快，因此，上述的第二道衝擊波會逐漸追上第一道衝擊波。當第一道衝擊波形成後活塞持續加速壓縮產生許多的子波，這些較晚產生的子波會逐漸追上第一道衝擊波，最終形成一道均勻的衝擊波¹²。當活塞以連續穩定的速度壓縮氣體後，柱中的氣體將會形成三種不同熱力學狀態的區域，分別是衝擊波波前（wave front）區、過渡區、衝擊波波後區。圖(2-3)說明了此三種區域的相對位置關係；圖中下標 1 和 2 分別表示衝擊波波前區(未被加熱)和衝擊波波後(已被加熱)的氣體分子， u_1 是衝擊波的速度， u_2 是衝擊波通過後氣體分子流動的速度， P 、 ρ 、 T 分別代表了壓力、密度和溫度。

在此對各個區域的氣體的熱力學狀態作一個描述，讓我們可以了解衝擊波通過前後氣體被加熱的過成，並利用此原理來製造高溫的環境。第一區是衝擊波通過前的區域，此區域的氣體分子並未受到壓縮波的影響，所以是靜止不動的，其熱力學狀態與初始的狀態相同。

第二區是衝擊波通過後的區域，經過壓縮波的壓縮與加熱後，此區域的氣體分子壓力與溫度都較初始狀態來的高。圖(2-4)為氫氣在馬

赫數 (mach number) 等於 2 的衝擊波通過前與通過後的熱力學狀態的變化情形，其中馬赫數為衝擊波之速度與未被加熱的氣體分子中的聲速之比值，管中的氣體分子受到壓縮波的帶動以一定的速度向前運動。

第三區是所謂的過渡區，因為從第一區轉變成第二區的過程中，必定需要經過一道連續的轉變過程，不可能突然直接由第一區轉換成第二區，所以此區的存在是可以理解的。以圖(2-3)來說明，過渡區即為圖中兩條虛線內的區域。如果對氣體分子的加熱是連續的，而且氣體分子亦具有非黏滯性與非熱傳導性，那麼熱力學狀態的變化應該是很突然的。也就是說發生變化的範圍應該非常地微小，其厚度甚至是可以被忽略的。但是真實氣體的加熱是不連續、且具黏滯性和熱傳導性的，所以在真實的系統中，熱力學的變化並不是一瞬間的，但其變化的厚度相當的小，幾乎可以忽略。以氫氣為例，當 P_1 等於一大氣壓，馬赫數 (mach number) 為 1.4 時，過渡區的厚度僅僅約 10^{-4} 公分。

其實讓我們感興趣的是我們可以利用衝擊波的原理可以將一系統加熱至多高的溫度？而這點我們可以從衝擊波所具有的能量來粗略估計，對於單位質量的氣體而言，衝擊波對氣體分子焓 (enthalpy, H) 的增加量，幾乎等於衝擊波速度平方的一半：即 $\Delta H = \frac{1}{2} mu_1^2$ ，

其中 m 為氣體的質量， u_1 為衝擊波的速度。如果衝擊波在運動的過程中，遇到一個垂直的平面反射回來，然後再次壓縮氣體分子，那麼氣體分子焓的增加量幾乎可以再提昇一倍。而目前在實驗室中，對氬氣 (Ar) 可以加熱至 15000 K，而對氮氣 (N_2) 則可達到 6000 K。

2-2-2 衝擊波的氣體動力學推導

藉由流體動力學理論的推導可以讓我們了解衝擊波過後，氣體分子的熱力學狀態之變化情形。在衝擊波的傳導過程中，氣體必須遵守三大守恆定律式(質量、動量及能量守恆)，分別如式(2-1)、(2-2)及(2-3)所示。



$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho \Delta x \Delta y \Delta z) = 0 \quad (2-1)$$

$$\frac{d}{dt}(mu) = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2-2)$$

$$\frac{d}{dt} \left[m \left(E + \frac{u^2}{2} \right) \right] = \frac{\partial p_{xx} u}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z - \frac{\partial q_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2-3)$$

式(2-1)是質量守恆定律式， m 代表的是質量， ρ 代表的是密度。方程式(2-2)中的獨立變量是 t ，和Lagrangian體積元素的三個座標參數 x 、 y 、 z 。如果 x 是衝擊波運動的方向，則 $\Delta y \Delta z$ 可以表示流體運動的單位面積。

而式(2-2)為動量守恆定律式，右邊的項表示在厚度 Δx 的流體元素上作用的淨力， p_{xx} 是 x 方向的流體力學壓縮應力。

一個流體分子的總能量的改變速率，等於單位時間內透過熱傳導失去的能量，在流體分子上做的淨功的負值。因此我們可以將能量守恆方程式以式(2-3)來表示。其中 E 是每單位質量的內部能量， $mu^2/2$ 是流體分子的動能， q_x 是 x 方向的熱變化。

藉助三大守恆式，可以推導出 Rankine-Hugoniot 方程式組：

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \phi_m \quad (2-4)$$

$$\rho_1 u_1^2 + P_1 = \rho_2 u_2^2 + P_2 = \phi_i \quad (2-5)$$

$$\frac{u_1^2}{2} + E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \frac{u_2^2}{2} + E_2 + \frac{P_2}{\rho_2} = \frac{\phi_e}{\phi_m} \quad (2-6a)$$

(2-3a)式亦可寫成：

$$\frac{u_1^2}{2} + H_1 = \frac{u_2^2}{2} + H_2 = \frac{\phi_e}{\phi_m} \quad (2-6b)$$

其中 H 是單位質量之焓 (*enthalpy*)， $H \equiv E + (P/\rho)$ ，而 ϕ_m 、 ϕ_i 及 ϕ_e 分別代表的是質量、動量及能量之通量，而 ρ 為密度、 u 為衝擊波的速度， P 為壓力， E 為能量，下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前和

通過後的氣體分子之狀態。

Rankine-Hugoniot 方程式，皆有其代表的物理意義，式(2-4)表示分子進入與脫離這個衝擊波作用的區域形成穩定狀態，即分子在衝擊波作用前後質量為恒定；式(2-5)說明由於衝擊波通過的壓力差，單位質量氣體分子在單位時間動量的變化；式(2-6)表明由於衝擊波動能的損失，造成衝擊波焓的增加。

利用式(2-4)和式(2-5)，可以替換式(2-6)中的 u_1 和 u_2 ，式(2-6)可變換成

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2-7a)$$

或者

$$H_2 - H_1 = \frac{1}{2}(P_2 - P_1) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2-7b)$$

Hugoniot 首先導出了這些方程式，描述了在一個平均壓力的壓縮下，通過衝擊波前後，流體內部能量的變化。由Hugoniot的關係式在很微弱的衝擊波變化的極限中，所得的流體內能變化量，等於在一個絕熱可逆過程中之內能變化量。

$$\Delta E = \int dE = \int Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = P\Delta\left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (2-8)$$

這情況與聲波的現象一致。

除了上述Hugoniot的關係式外，如果再藉由理想氣體方程式 $P = \rho RT$ 與氣體介質中聲速的等式 $a_1^2 = \gamma RT_1$ ，其中 a_1 為入射衝擊波通過前氣體分子中的聲速， γ 為熱容量 C_p/C_v 的比值。我們可以推導出衝擊波通過前與通過後 P_2/P_1 的關係式：¹²

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2-9)$$

M_1 定義為， $M_1 = u_1/a_1$ ，在此 a_1 代表的是衝擊波前方氣體的聲速，這種處理法在使用上較具方便性。而從Rankine-Hugoniot方程式的對稱性，可以得知：¹²

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{2\gamma M_2^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2-10)$$

在此 M_2 定義為 u_2/a_2 ，為在衝擊波運動的座標系統中，衝擊波通過後氣體流動速度的馬赫數。

P_2/P_1 和 M_1 是最經常用來詳述衝擊波強度的參數，因此其他的衝擊波前後的熱力學性質，如 ρ_2/ρ_1 、與 T_2/T_1 ，皆可用其來表示：¹²

首先是 ρ_2/ρ_1 ，由式(2-7a)得知

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) = C_v(T_2 - T_1)$$

將理想氣體方程式 $P = \rho RT$ 、與 $C_p - C_v = R$ 代入上式，可推導出

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \quad (2-11)$$

再將式(2-9)帶入式(2-11)即可得到

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2} \quad (2-12)$$

此時再由理想氣體方程式，便可得到 T_2/T_1

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_2} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1} \right] \left[\frac{(\gamma-1)M_1^2 + 2}{(\gamma+1)M_1^2} \right] \quad (2-13)$$

由式(2-9)、(2-12)及(2-13)可知，因為衝擊波通過前氣體的熱力學狀態

P_1 、 ρ_1 、及 T_1 皆是已知的，所以只要我們能量測出衝擊波的速度，將

其換算成馬赫數，代回式(2-9)、(2-12)及(2-13)後，我們即可精確地求

得入射衝擊波過後的氣體分子的熱力學狀態。^{13,14}而無須藉由其他儀

器作進一步的測量，這點在使用上相當具方便性。

在式(2-9)、(2-12)及(2-13)中，存有兩個常數為 M_1 和 γ ， M_1 值是可精確測量的，而 γ 值卻會隨著不同的氣體而有不同的數值。對於一個單原子理想氣體， γ 值等於1.67；而對僅考慮轉動自由度對熱容量的貢獻之雙原子分子氣體的 γ 值是1.40。隨著分子中原子的數目增加，分子的熱容量也會隨著增加，因此 γ 值會隨著原子的數目增加而趨近於一。然而真實氣體的 γ 值並非一成不變，也會隨著溫度的改變而有些許差異。以單原子分子氣體而言，在好幾千度範圍內分子的熱容量不會發生變化。以氫氣為例，熱容量在室溫至8000 K的範圍內，幾乎是不變的；而對於雙原子分子氣體，可忽略熱容量變化的溫度範圍相對就小了許多。以氮氣為例，熱容量在室溫至450 K可視為不變，一旦溫度高於450 K以上，部份分子會被激發到高的振動態， γ 值便會發生變化。對於多原子分子氣體， γ 值不變的假設，適用溫度範圍很小，溫度範圍通常大約就只有50度。

圖(2-5)、(2-6)和(2-7)分別為 P_2/P_1 、 ρ_2/ρ_1 和 T_2/T_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於1.10、1.20、1.40和1.67時之變化情形。從圖中我們可以看出，當衝擊波的馬赫數增大時，壓力 P_2/P_1 比值隨 γ 值小幅增加，而溫度 T_2/T_1 的比值隨著 γ 值增大而大幅增加，但是當 γ 值增加時，密度 ρ_2/ρ_1 比值卻會隨之減小，由此我們可以知道，溫度和密度對馬赫

數有較高的依存性。

2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

一維空間中，前進的衝擊波遇到障礙物時，通常有兩種現象可能發生。第一種是衝擊波撞擊障礙物之後，產生反射。另一種現象是，當障礙物的表面積比衝擊波表面積小很多，衝擊波便能越過這個障礙物，然後再形成一個穩定的衝擊波。第二種現象是屬於二維或三維空間的空氣動力學(aerodynamic)的範疇，這樣的相互作用相當複雜，因此用於衝擊波管的研究是以一維空間為主。

在衝擊波管中運動的衝擊波前進到管子的末端，氣體分子便會開始堆積，而衝擊波會轉變成相反的運動方向，形成反射衝擊波。因此，反射衝擊波通過後的熱力學狀態，我們應該也必須了解與探討。

在反射衝擊波後面的氣體分子，因邊界條件 ($w = u_1 - u_2 = 0$ ，末端平面處)，其運動狀態可視為靜止的。透過圖(2-8)可以幫助我們瞭解上述現象，圖(2-8)為入射、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的關係圖，在圖(2-8)中，正的斜率的虛線表示入射衝擊波的運動軌跡，而上半部中負的斜率的虛線表示反射的衝擊波的運動軌跡，實線則表示氣體分子的運動軌跡。圖中線的斜率與流動速度成反比，因此垂直的實線表示在反射衝擊波作用的區域，氣體分子處於靜止狀態；而具特定斜率的實線表示氣體分子以某一速度向前運動。實線的間隔表示

某一特定區域內氣體分子的密度，間距越小則密度越大。而下標1及2分別表示在入射衝擊波通過前與通過後之氣體分子的熱力學性質，下標5表示在反射衝擊波通過後之區域氣體的熱力學性質。

要推導出反射衝擊波通過後的氣體分子之熱力學狀態，依然可以利用Rankine-Hugoniot方程式，關係式不需因為反射衝擊波而加以改變。另外，入射衝擊波後方和反射衝擊波的氣體，其熱力學狀態皆是相同的，因此可直接沿用入射衝擊波後方氣體的熱力學狀態，無需對反射衝擊波前方氣體的熱力學狀態再作測量。

一般而言，衝擊波管問題中的末端平面條件，可以以下列的方程式來表達：

$$u_{1R} - u_{2R} = u_1 - u_2 \quad (2-14)$$

上式中 u_{1R} 及 u_{2R} 是在反射衝擊波運動座標系統中，進入和離開反射的衝擊波的氣體之流動速度。藉由Rankine-Hugoniot方程式及等式(2-9)和(2-10)的幫助，由式(2-14)可以得到反射衝擊波通過前與通過後氣體的壓力比例：

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) - 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \quad (2-15)$$

求出 P_5/P_2 後，可以像推導入射衝擊波過後其他熱力學狀態一樣，導出

ρ_5/ρ_2 :

$$\frac{\rho_5}{\rho_2} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1}} \quad (2-16)$$

欲求得氣體分子的起始狀態與反射衝擊波通過後的熱力學狀態的比

值，可將 P_5/P_2 乘上 P_2/P_1 :

$$\begin{aligned} \frac{P_5}{P_1} &= \frac{P_5}{P_2} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) - 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \times \frac{P_2}{P_1} \\ &= \left[\frac{\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right] \end{aligned} \quad (2-17)$$

同樣的

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \frac{\rho_5}{\rho_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1}} \times \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma+1}{\gamma-1}} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1}} \times \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2}$$

$$= \frac{\left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} M_1^2 - 1 \right] \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) M_1^2}{\left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right] \left[M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1} \right]} \quad (2-18)$$

因為 $\frac{T_5}{T_1} = \frac{P_5}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_5}$ ，所以

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2 \right] \left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right]}{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)^2 M_1^2} \quad (2-19)$$

接著便是要計算出反射衝擊波的速度，在實驗室座標系統 (laboratory coordinates) 中，反射衝擊波後方的氣體的流動速度為零，在此座標系統中，反射衝擊波的速度便是 u_{2R} 。為了入射衝擊波的速度 u_1 做比較，將反射衝擊波速度表示為 u_5 。則式(2-14)可以表示為 $u_{1R} = u_1 - u_2 + u_5$ 。因此可以從式(2-14)重新推導出 u_5 的關係式，其計算結果如下：

$$u_5 = M_{2R} \left(\frac{a_5}{a_1} \right) a_1 = \frac{a_1 \left[2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1} \right]}{\left\{ \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) \left[\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1 \right] \right\}^{1/2}} \quad (2-20)$$

$$= \frac{a_1 \left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right]}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} M_1} \quad (2-21)$$

圖(2-9)、(2-10)和(2-11)分別為 P_5/P_1 、 ρ_5/ρ_1 和 T_5/T_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於1.10、1.20、1.40和1.67時之變化情形。從圖中可以看出流體在通過反射衝擊波後壓力的變化，比通過入射衝擊波壓力的變化大了很多倍；在 γ 值很小時，通過反射衝擊波後密度的增加是通過入射衝擊波的數倍；溫度的增加（ T_5-T_1 ）粗略地估算約為（ T_2-T_1 ）之兩倍。壓力和密度的變化隨著 γ 值的增加而減少，而溫度變化隨著 γ 值的增加而加大。因為在反射衝擊波壓縮後所得到的溫度，比在入射衝擊波壓縮後所得到的溫度來的大得多，且可維持一段穩定的高溫，因此利用衝擊波管來研究高溫的反應動力學，可以利用的最佳時間是在反射衝擊波通過後。

2-3 衝擊波管的優缺點

2-3-1 衝擊波管的優點

和前述的火焰、高溫爐及其他加熱方法相比，利用衝擊波來加熱的衝擊波管有以下幾項優點：

(a) 加熱過程迅速且均勻

衝擊波以絕熱壓縮的方式對系統內氣體分子做功所需的時間非常短暫，以本次實驗為例，當入射衝擊波馬赫數等於 2 時，從反射衝擊波通過到系統完成加熱達到高溫只需要幾十個微秒，而且因為其加熱的時間短，實驗中衝擊波管內氣體對流的影響通常可以忽略。此外，在衝擊波管中，所產生的衝擊波可視為以一度空間前進並壓縮管內氣體，無論是管徑內部或靠近管壁的地方氣體加熱的條件幾乎相同，可讓氣體分子均勻加熱至高溫。相較於具有溫度梯度現象的火焰與高溫爐來說，衝擊波管在用於研究高溫反應上是比較好的方式。

(b) 容易控制溫度且可達溫度範圍非常廣

由衝擊波的能量可以控制最終的溫度，由式(2-6)可以看出，馬赫數是一個相當重要的物理量，而馬赫數為衝擊波速度和介質聲速的比值。進行衝擊波管實驗時，可藉由改變驅動區(高壓區)和被驅動區(低壓區)的壓力大小來調整衝擊波的馬赫數；當驅動區和被驅動區的壓力差越大的時候，產生的衝擊波波速越快，馬赫數越大，最後得到的反應區的溫度越高。反之，驅動區和被驅動區的壓力差越小的時候，反應區的溫度越低。另一種控制溫的方法是改變介質的聲速，藉由更換緩衝氣體的種類可以改變研究的溫度範圍。當我們要研究低溫的反應時，可以用氬氣做為緩衝氣體。因為氬氣的聲速較其他惰性氣體快，故對於相同速度的衝擊波，氬氣所得到的馬赫數會較其他的惰性

氣體小，所以使用氬氣做為緩衝氣體時，可以達到較低的溫度。一般而言，只要實驗條件控制得當，在數百度到數萬度的溫度範圍之內，我們皆可精確達到，而這對研究高溫的反應而言，這是相當重要的一項特點。

(c)可加熱任何氣體

在衝擊波管系統，氣體加熱所需的能量皆由所產生的衝擊波提供，這點不像火焰系統，除了待測氣體外，仍須混入一種可燃的氣體，藉此提供一個的放熱反應，來供應待測氣體昇溫時所需的熱能，而造成所觀測的反應複雜化。因為這項優點，衝擊波管系統較能自由選擇想要觀測的氣體。



2-3-2 衝擊波管的缺點

(a)只能維持短暫的高溫

衝擊波管雖然能在短時間內將系統中的氣體分子加熱達到高溫的狀態，但是高溫狀態下的氣體分子只能短暫的維持幾毫秒。進一步考慮產生的衝擊波不夠均一化等等的因素，實際上最佳的偵測時間被縮短到只有一個毫秒左右；由於上述的影響，對於研究反應速度較慢的實驗就會有所限制。

(b)僅適用於低濃度的氣體樣品

由於衝擊波管是運用高壓驅動區和低壓被驅動區的壓力差形成衝擊波，故低壓被驅動區不能存在太多的氣體樣品，通常低壓被驅動區內僅有幾毫米汞柱，將其換算成氣體分子數也只有幾毫莫爾，而這些氣體分子又絕大部分是傳遞介質，真實的待反應氣體分子實際上只有幾百個 ppm 左右。

(c) 需要快速及單次的偵測方法


由於衝擊波加熱氣體分子的速度相當快速，但高溫維持的時間相當短暫，所以與衝擊波管結合的偵測系統，其響應時間不可太長，這使得需要較長時間的技術，如：霍氏紅外光譜法 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 就無法使用。同時為了避免干擾反應，每次實驗後，必須將管內的氣體分子抽掉。進行實驗之前真空度都得維持在 10^{-7} torr 甚至是更低壓，要到達如此的真空度會讓每次實驗的時間間隔至少在 30 分鐘左右，所以對於本系統的偵測，單發的偵測法較為適用，以下列舉幾項常和衝擊波管結合的偵測方法：

- (1) 吸收光譜法：這種方法是目前較常與衝擊波管結合的偵測法，是藉由偵測反應物或產物對某一特定波長光源的吸收度變化，得知被偵測物的絕對濃度變化情形，進而取得待測反應之反應速率常數。

- (2) 紅外光譜法：觀測待測分子因高溫所產生的紅外放光強度變化，一般而言，因在衝擊波管的實驗中，大部份的反應物或生成物振動鬆弛的速度都相當快速，所以我們可以假設此處的放光是處在一種振動平衡(vibrational equilibrium)的狀態，因而我們只要知道最終狀態的溫度、總壓力與放光強度變化，即可推算出偵測物的濃度變化情形，進而得知待測反應之反應速率常數。故此種偵測法亦可與衝擊波管作結合。
- (3) 脈衝雷射誘發成像法(pulsed laser-induced fluorescence imaging)：利用脈衝雷射激發待測分子，使其放出螢光，利用衝擊波到達偵測區域各位置時間不同，偵測區中不同區域的待測分子狀態和時間相關，紀錄整個偵測區的螢光強度即可得一在一維方向的螢光影像，這一張一維螢光影像即是發出螢光分子的濃度對時間的圖，以此偵測分子濃度對時間的變化圖，可進一步求出反應常數。
- (4) 雷射紋影法(laser-Schlieren spectroscopy)：它是利用一道雷射光通過偵測區，當反應發生氣體樣品濃度產生變化的時候會影響其折射率，會使得雷射光通過時折射角不同，可以藉由觀察雷射光進入偵測區之偏折角求得折射率的變

化，進一步得知濃度的變化，不過因為此方法對特定分子之偵測不具鑑別性，較少用於化學反應之研究。但是另一種牽涉到電子激發態(electronically excited state)躍遷的放光，如雷射誘發螢光光譜法(laser induced fluorescence)就較不適合作為衝擊波管的偵測法。因為此處之放光強度會受緩弛效應(quenching effect)的影響，造成我們無法依其放光強度得知偵測物的絕對濃度。因此，若要配合此偵測方法，必須計算出緩弛效應對所偵測的螢光訊號影響。

(d)相對計算的誤差



利用衝擊波加熱氣體分子所達到的溫度並不能用溫度計直接地測量，必須要藉由流體力學理論由衝擊波的波速推算衝擊波管內的溫度。雖然說衝擊波管已經相當符合一維空間系統計算的性質，但是在管壁附近形成的邊界效應(boundary effect)仍會影響計算的結果。這些影響必須仔細地考慮，由修改理論計算的參數，或依實驗數據來修正。

(e)二次反應增加系統的複雜度

因為衝擊波管是用來研究高溫的動力學，在高溫的環境下，往往會產生許多的自由基，而這些自由基可能和反應中的分子或其他自由基進行反應，使得觀測得到的反應常數和真實情況的反應常數會有差

異，此時必須使用模擬適解方法去模擬有可能在實驗中發生的各反應在實驗件下的影響，以求出較精確而貼近實際反應的數值，但是這個方法必須要所有發生的反應之反應常數，故處理數據上的複雜度就大大的增加，必須小心處理，但是相較於用擬一級反應的原理所求出的反應常數，模擬適解方法之準確度已被大幅提升。

2-4 衝擊波管的演進

圖（2-12）為一衝擊波管構造的簡單示意圖，由圖可知衝擊波管由一層薄膜區隔為兩區分，一邊是被壓縮區亦稱之為被驅動區（driven section），此區通常充入低壓的待測氣體分子樣品，而薄膜的另一邊是壓縮區亦稱為驅動區（driver section），此區通常充入高壓的惰性氣體，如：氮氣、氬氣...等。衝擊波管運作的方式相當簡單，首先我們逐漸增加驅動區的壓力，一直到氣體壓力迫使薄膜破裂形成一個衝擊波，此衝擊波會向低壓區行進，壓縮被驅動區的待測分子達成預期的高溫。

多年來因為實驗技術上的進步改善了以往產生衝擊波時的不方便，也使得現今設計出的衝擊波管能夠更符合實驗上的需求。其構造上的演進略述如下：

(a) 薄膜型：

薄膜型衝擊波管是最早發展出來的衝擊波管，操作方式即利用上述的原理，而此種衝擊波管在操作上卻有很多不便的地方。其衝擊波的形成，是利用驅動區的氣體壓力擠破薄膜。所以每一次完成實驗後都需要更換薄膜。然而每一片薄膜的厚度及裝設方式不盡相同，因此會造成衝擊波管控溫不精確，沒有實驗的再現性。每次進行實驗後，因為薄膜破裂散落在系統內，薄膜碎片可能會造成管壁的污染。拆開系統更換薄膜時會讓衝擊波管內壁暴露大氣之中，空氣中的一些雜質和水氣就會附著在衝擊波管壁上污染實驗系統。衝擊波管內壁在暴露大氣之後，需要花很長的時間持續加熱管壁並抽氣才能回復到能夠進行實驗的真空度。

(b) 針頭型

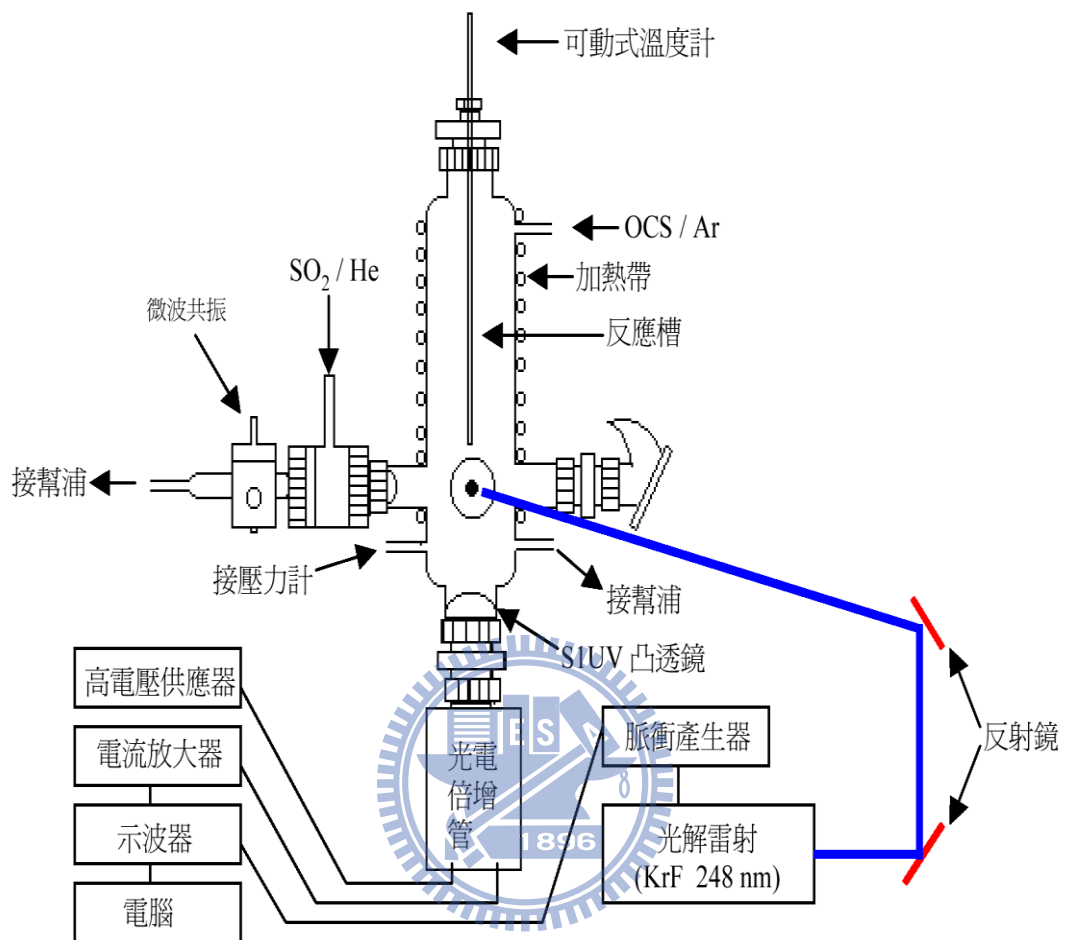
圖（2-13）為此種衝擊波管的簡單示意圖。¹⁵ 此種衝擊波管即是在薄膜型衝擊波管的薄膜的後方加了一個針頭。當壓縮區與被壓縮區的壓力差到達我們預定的數值時，即利用針頭將薄膜刺破，這麼做可以精確的控制溫度，讓實驗再現性提高。但是更換並清理薄膜時造成暴露大氣的問題仍然無法避免。

(c) 活塞型

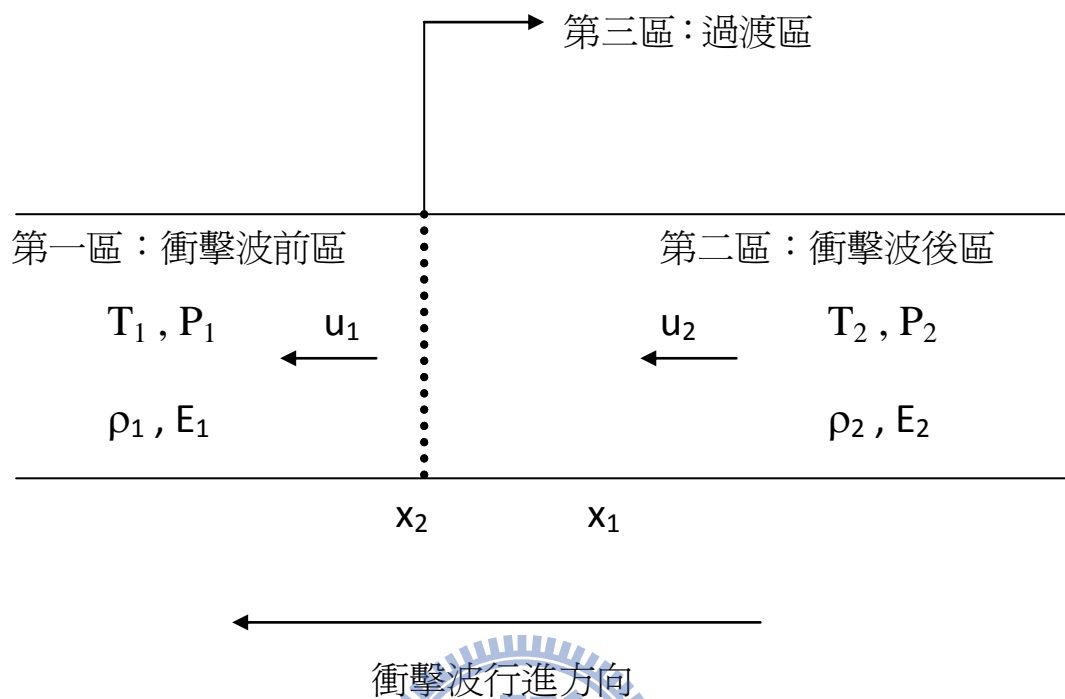
為了解決上述之問題，Takano 和 Akamatsu 在 1984 年發展出了活

塞型衝擊波管，或稱為無膜式(diaphragmless)衝擊波管。圖(2-14)為此種衝擊波管的簡單示意圖。此種衝擊波管利用活塞來代替薄膜，藉著活塞兩邊的壓力差瞬間的改變，使得活塞瞬間打開以產生衝擊波，所以這種衝擊波管也可精確的控制實驗的溫度。同時因為活塞不會耗損，可以往復運動，所以沒有必要將系統拆開暴露大氣，而且也解決了破碎的薄膜造成內壁污染的問題。因此每次實驗的間隔可大大的縮短，約 30 分鐘便可重複一次實驗，此點相較於其他兩型的衝擊波管，佔了相當大的優勢。此型衝擊波管另有一個重要的特性，就是它具有相當高的溫度再現性，只要驅動區與被驅動區的壓力比值固定，那麼產生的溫度幾乎相當一致。以本實驗系統而言，可將 2000 K 左右的反應溫度精確地控制在誤差 20 K 以內，這點特性在從事高溫研究時相當重要。

由上所述，衝擊波管是一個研究高溫及極快速氣相反應的最佳工具，沒有其他高溫系統能與之相提並論。所以當我們要研究高溫的反應動力學時，衝擊波管可說最佳的選擇。



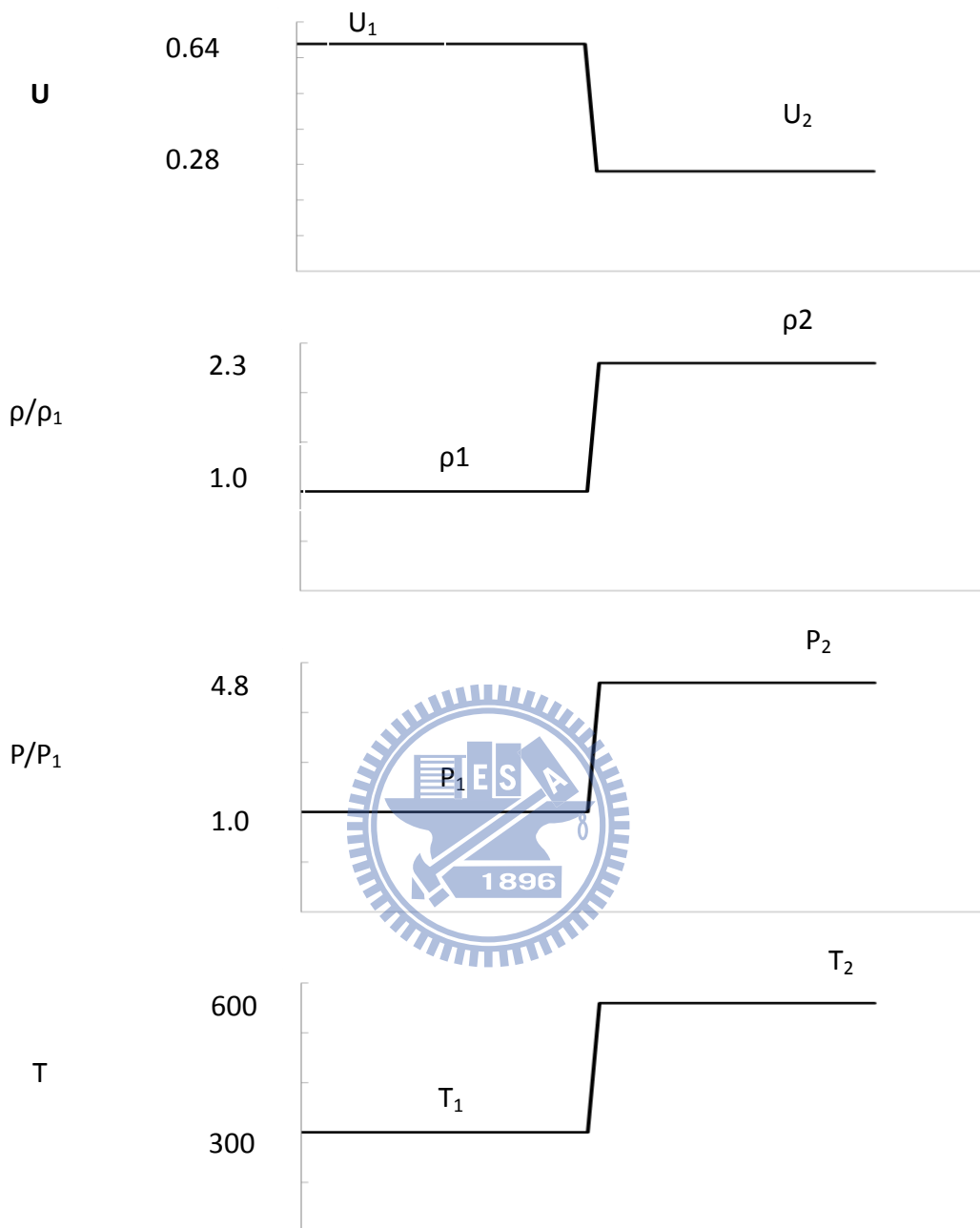
圖(2-1)：高溫盧實驗裝置圖，可由側邊導入光解雷射光並於 90°角偵測信號變化。



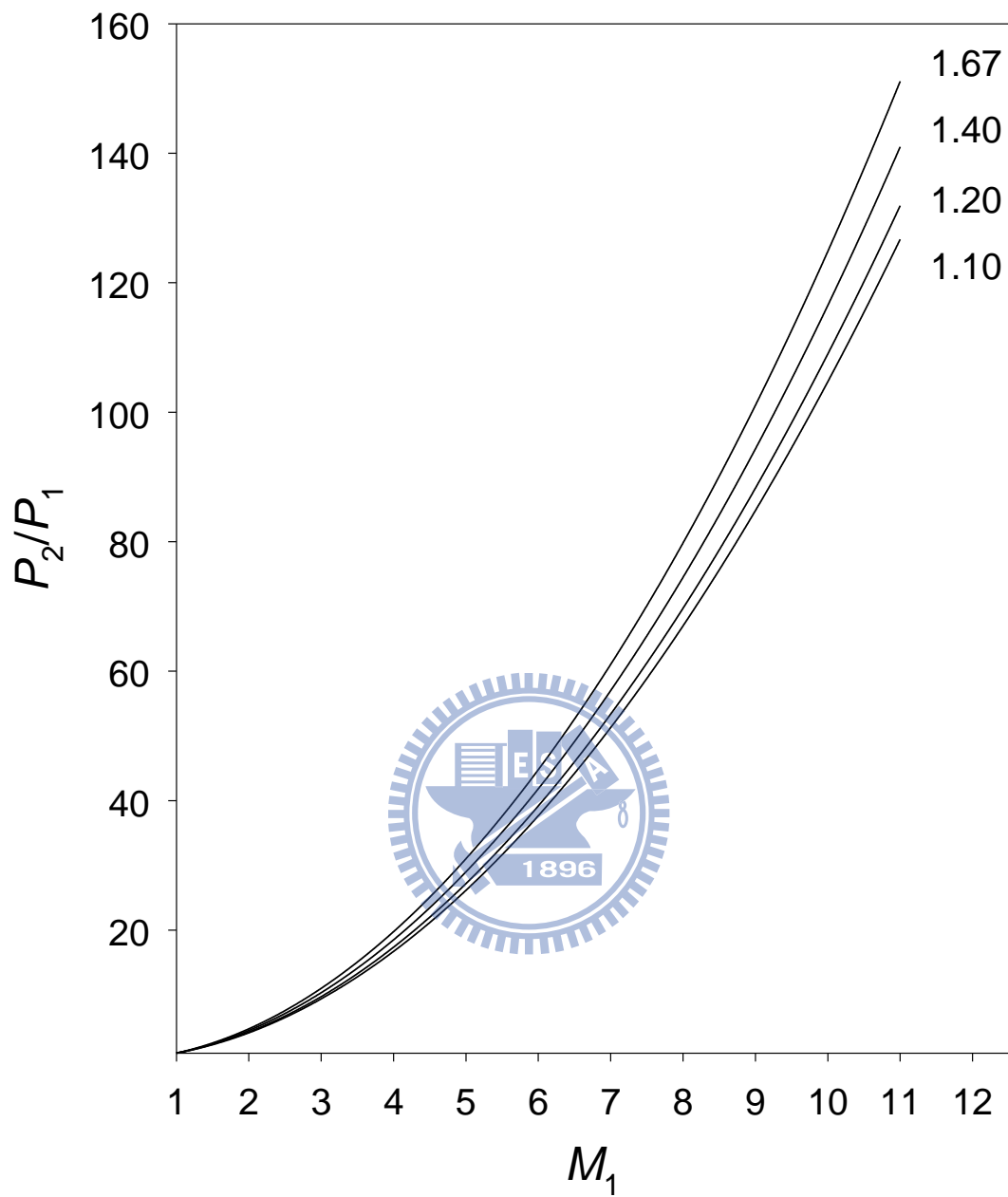
圖(2-3)：實驗室座標系統中，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。

其中下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後的流體之性質。 $u, P,$

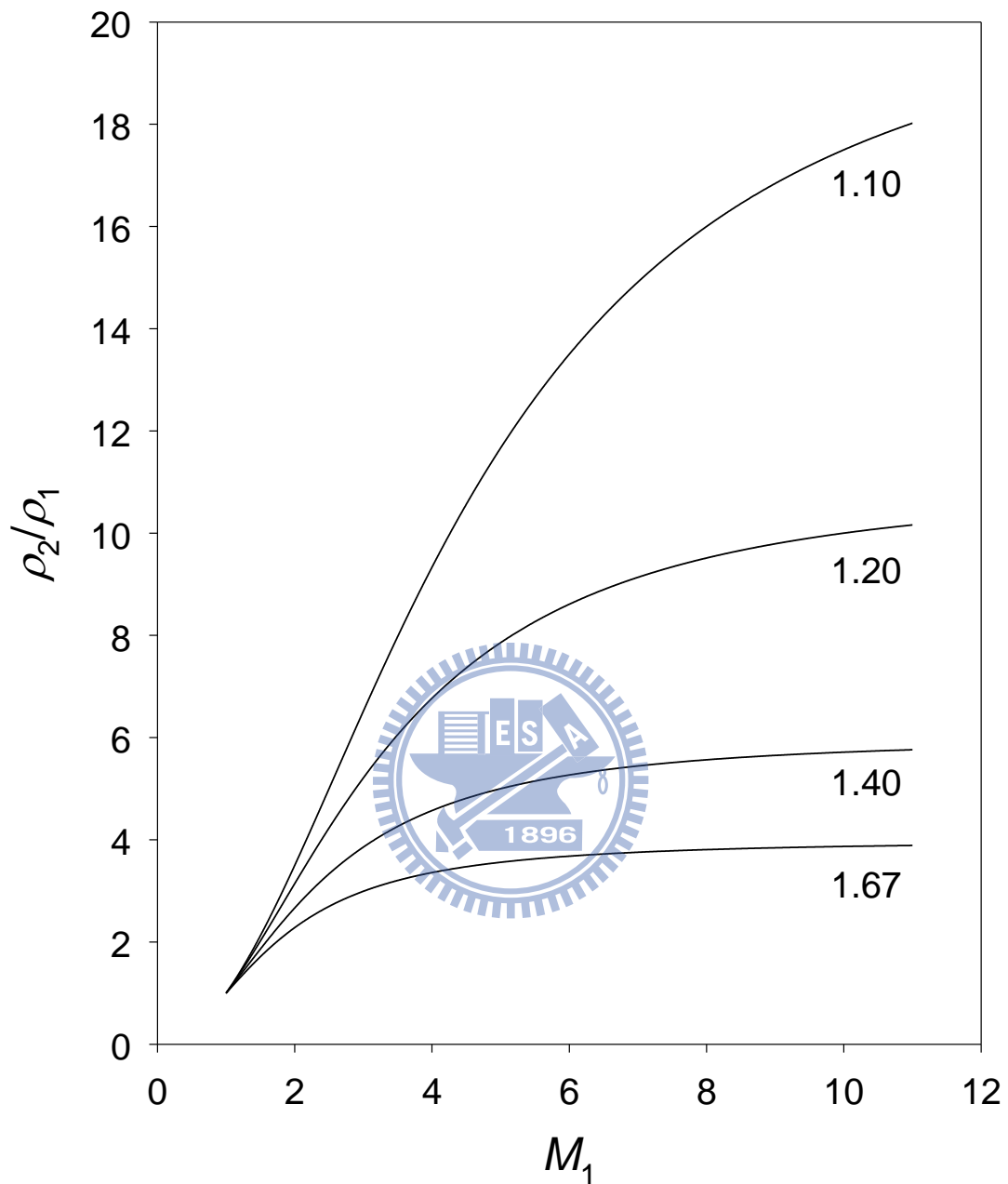
ρ, T, E 分別為流體速度、壓力、密度、溫度及內能。¹⁰



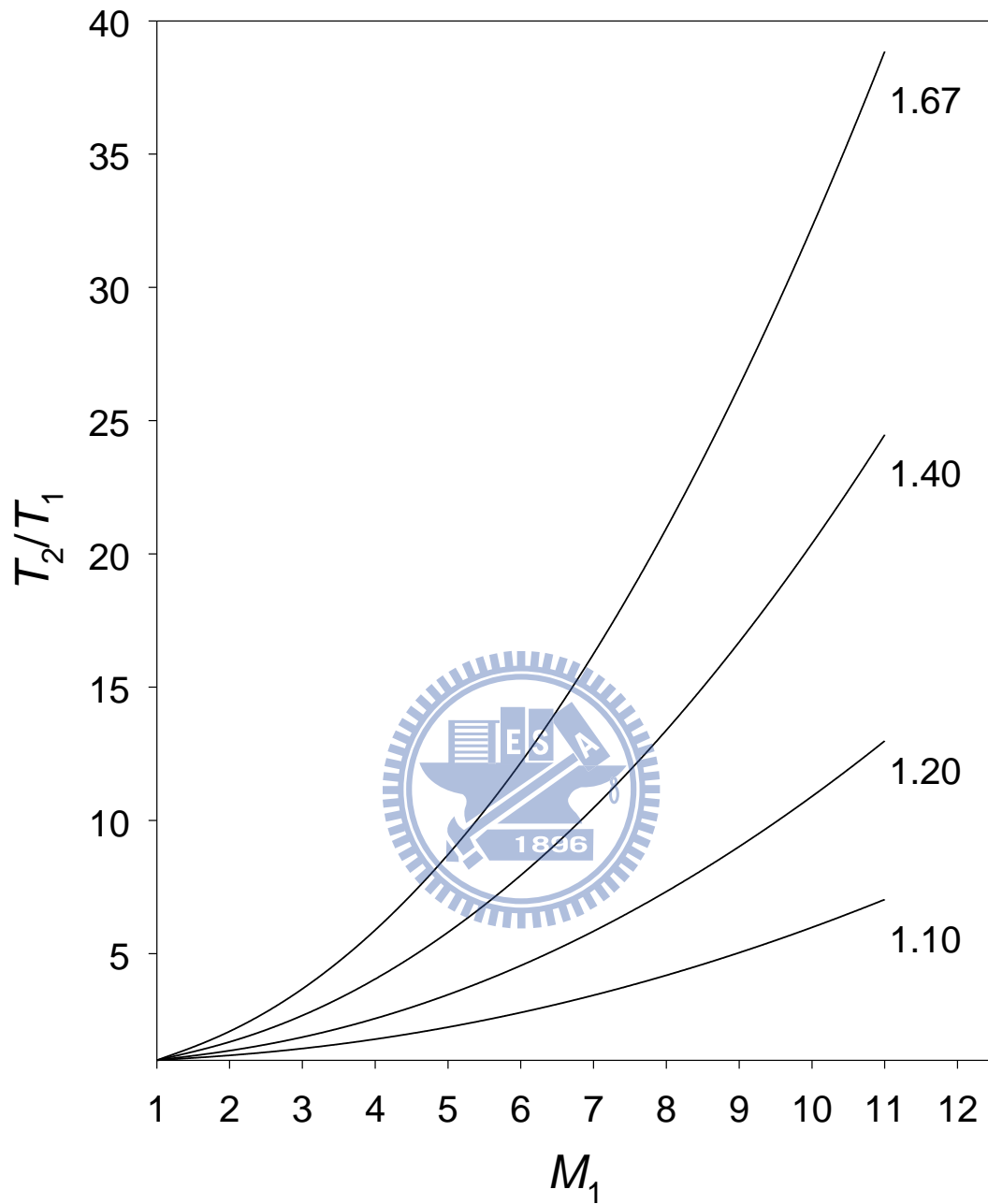
圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖，流體的流動速度 (u)、密度 (ρ)、壓力 (P) 和溫度 (T)，其中衝擊波的波速為馬赫數 2。下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前後流體之性質。



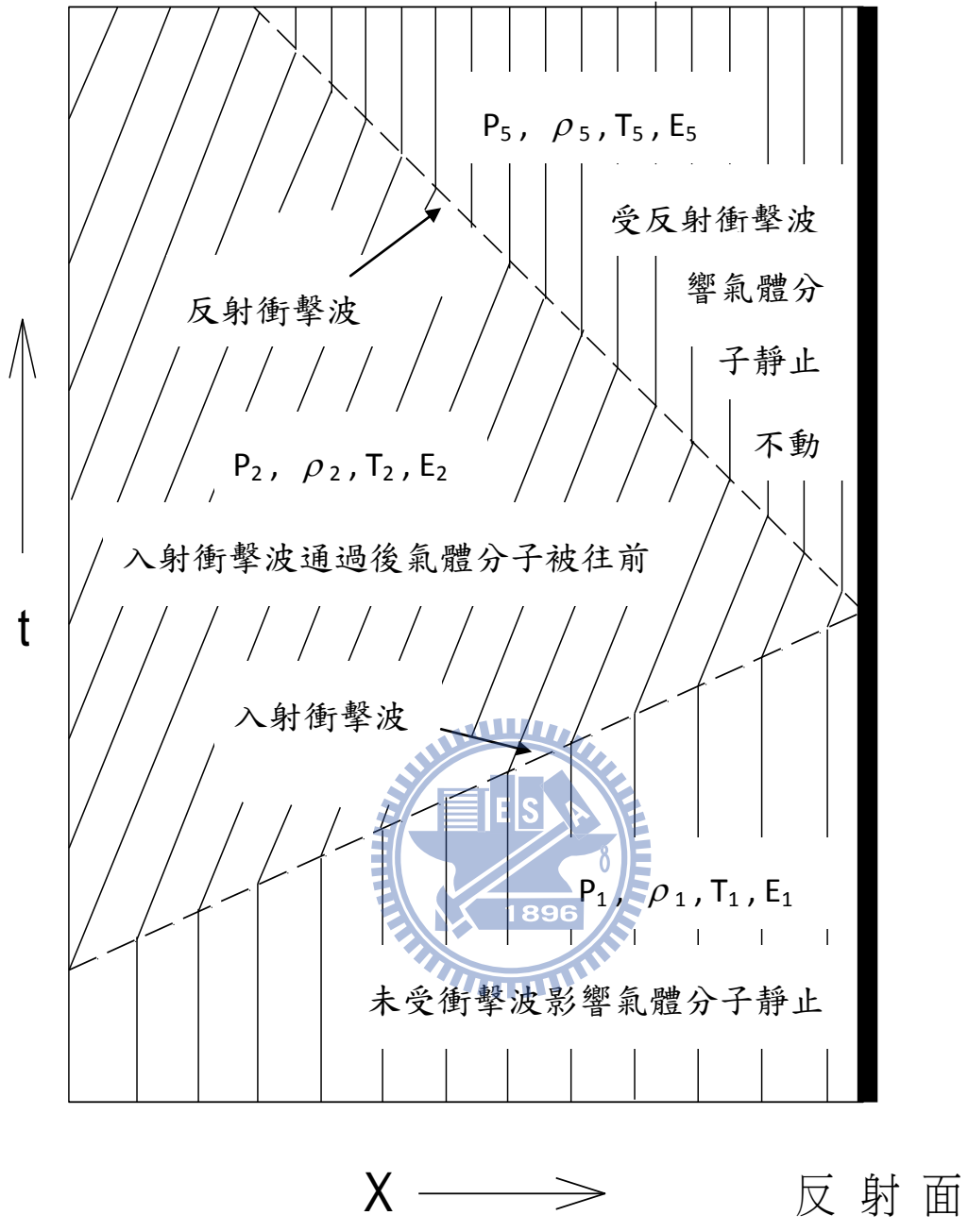
圖(2-5)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 ρ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， P_2/P_1 比值幾乎與 ρ 值無關。



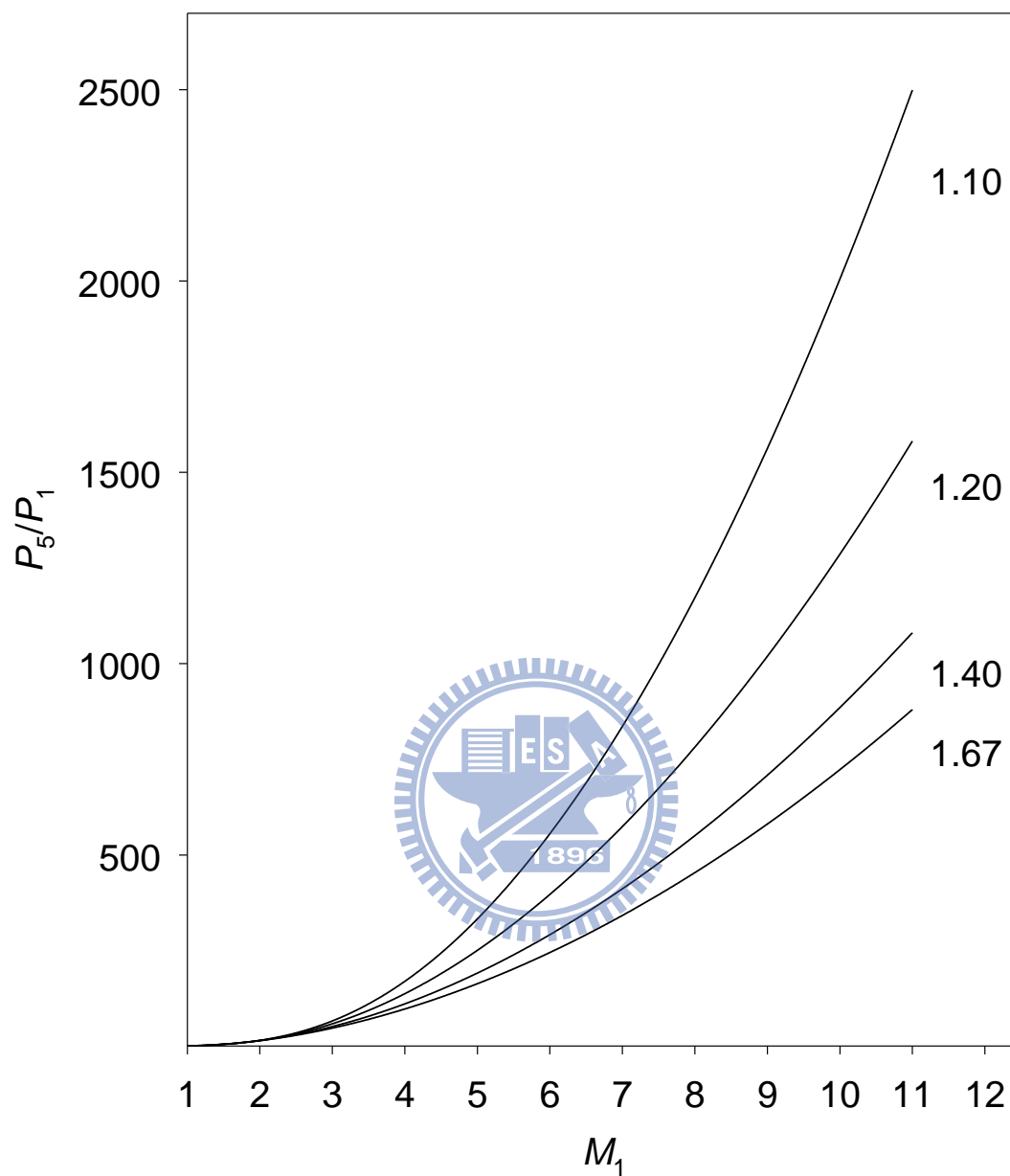
圖(2-6)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10，當 γ 值增加時密度 ρ_2/ρ_1 比值隨之減小。



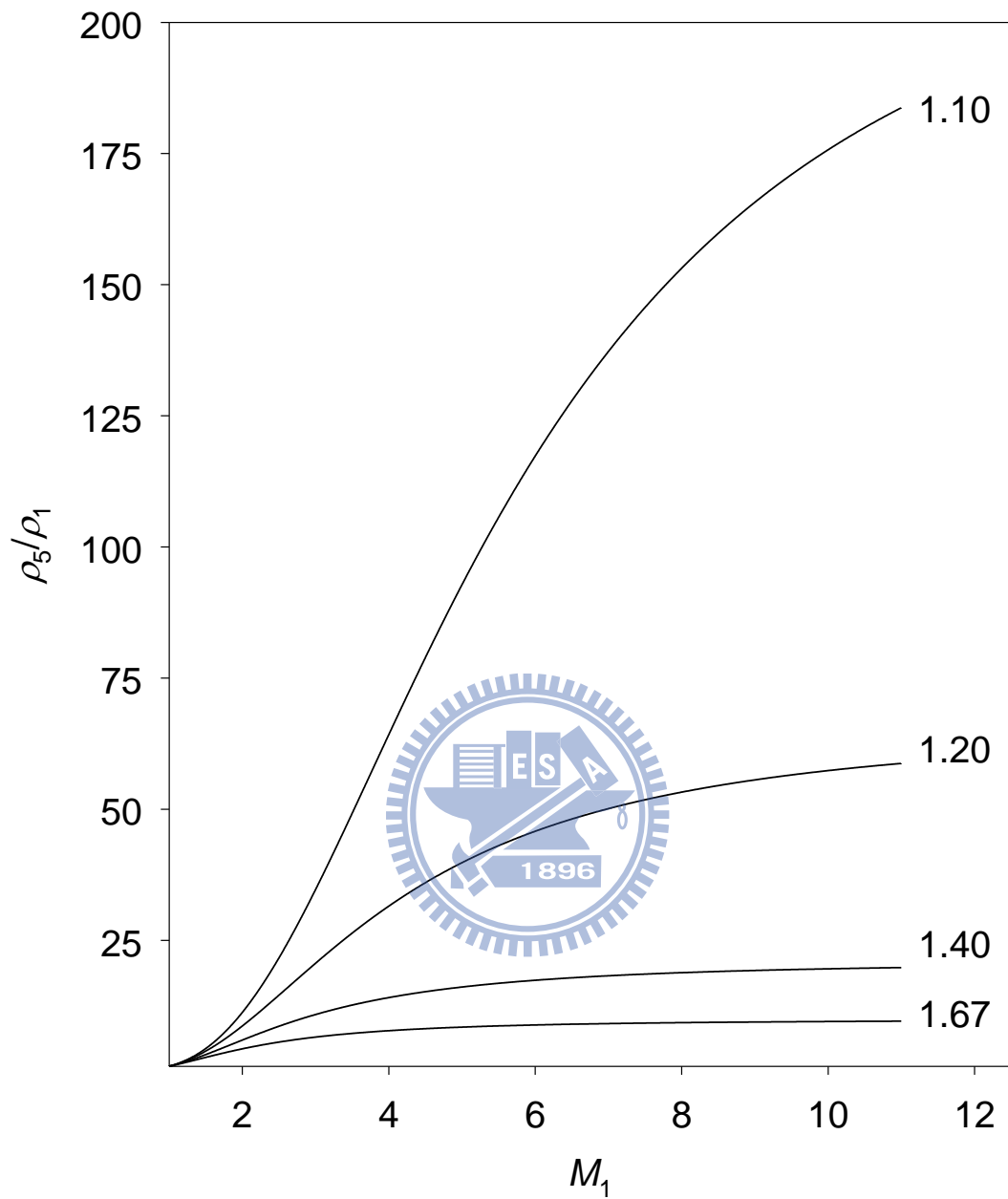
圖(2-7)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 ρ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



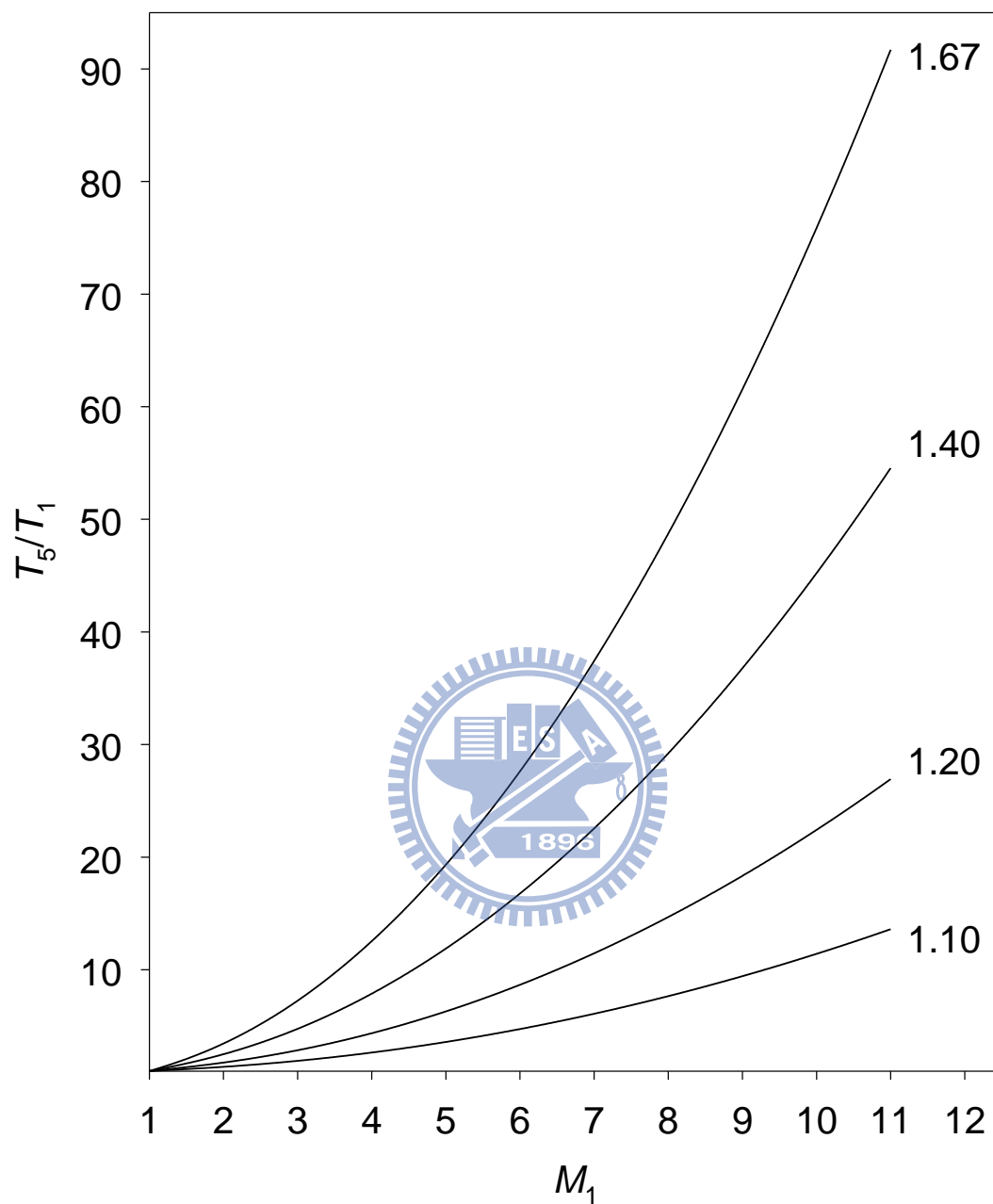
圖(2-8)：入射衝擊波與反射衝擊波時間 t 與位置 x 的關係圖。



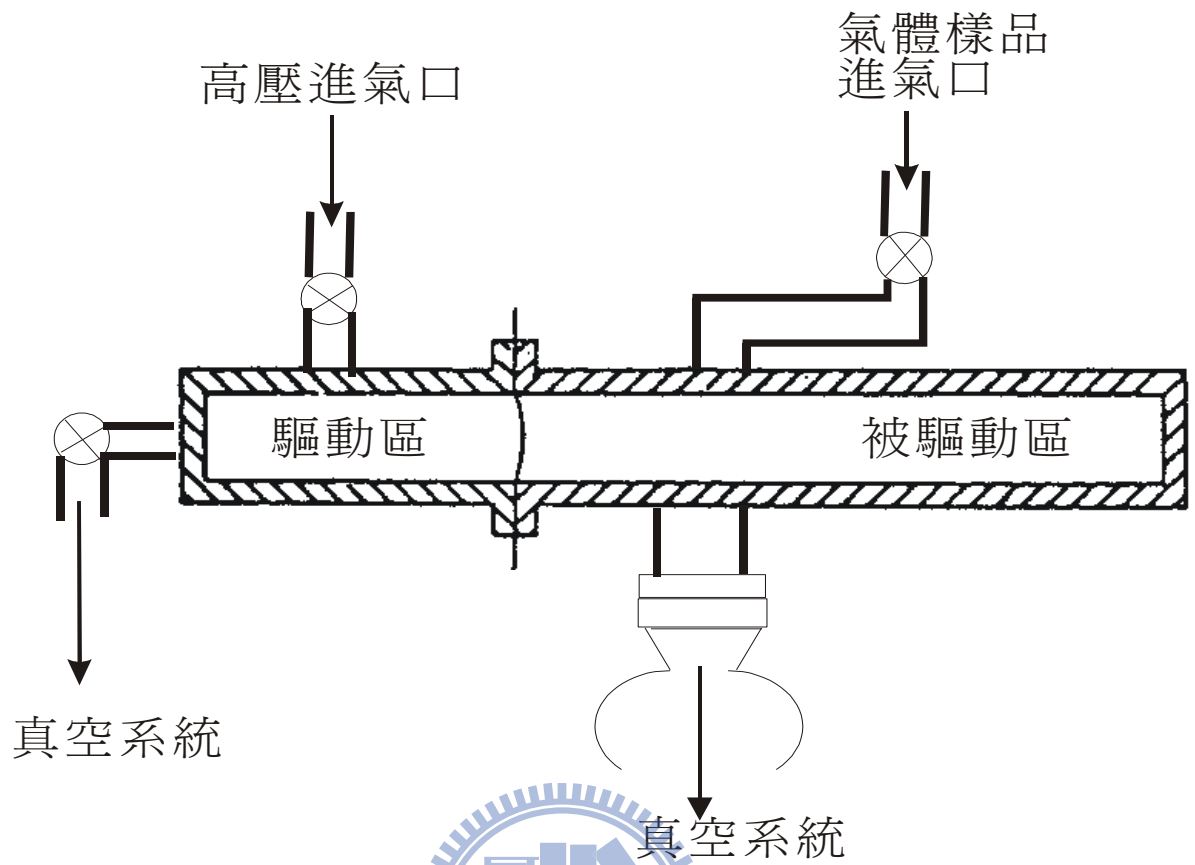
圖(2-9)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



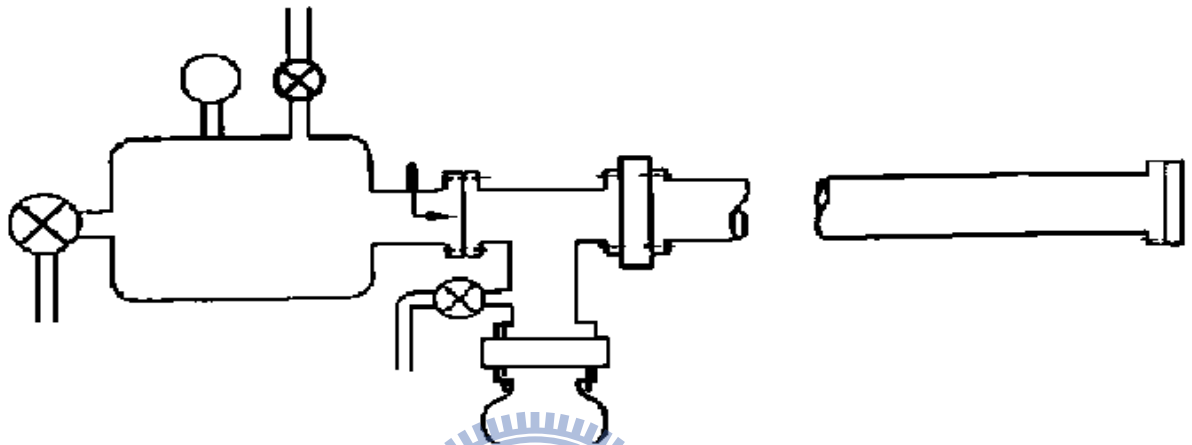
圖(2-10)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



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。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



圖(2-12)：薄膜型衝擊波管結構示意圖。衝擊波的形成，是利用驅動區的氣體壓力擠破薄膜。



圖(2-13)：針頭型衝擊波管結構示意圖。在薄膜型衝擊波管的薄膜的後方加了一個針頭。當壓縮區與被壓縮區的壓力差到達我們預定的數值時，即利用針頭將薄膜刺破。

第三章 實驗步驟

本次實驗使用活塞型衝擊波管-原子共振螢光吸收系統 (diaphragmless shock tube-atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。此系統由衝擊波管和偵測系統兩大部分組成^{16,17}。其中衝擊波由活塞型衝擊波管產生，形成一高溫氣體狀態的環境；衝擊波管中亦包含由壓電材料和計時器所組成的速度偵測裝置。偵測系統中包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大器和示波器。

3-1 衝擊波管


衝擊波管本體是由低壓反應區、高壓驅動區和真空抽氣系統三個部分所組成(如圖 3-1)。細節分別敘述如下：

3-1-1 低壓反應區(被驅動區)

本區由內徑 7.6 公分、長度 6.9 公尺的不鏽鋼管組成。鋼管內徑經由電子鍍膜和刨光處理，表面極為平滑不易吸附分子，有利於達到高真空度。在距離不鏽鋼管末端 3、20、30 和 40 公分處設置了四個壓電材料偵測器，用來偵測衝擊波的波速，當衝擊波達到偵測器時，衝擊波會壓縮反應區內的氣體造成壓力上升，氣體分子撞擊管壁內的壓電裝置引發其觸發電晶體 (FET 2SK30) 產生 0.5-5.0V 的信號，此信號會觸發時間計數器得知波通過兩組偵測器的時間差，接著帶入已知的偵測器間距即可得到衝擊波的波速。需要特別注意的是當三個區間

所得到的時間差，彼此之間的差異大於 5%時，此次實驗產生的衝擊波行進可能有問題，故當次實驗數據不予採用。不鏽鋼管的末端以 S1UV 石英窗口隔絕大氣，必要時可將光解雷射光由此窗口導入反應區。低壓反應區末端是代測物進行反應的地方，當衝擊波射入反應區後，壓縮內部的氣體使環境達到高溫的狀態。由先前介紹的原理中得知，反應區的溫度範圍和選擇的不鏽鋼管長度有關，而不銹鋼管內部的反應溫度是藉由衝擊波的速度來決定。本實驗組的衝擊波管最高溫度可達到 4500K，最低溫度可達 1000K。

3-1-2 高壓驅動區



此區主要由主活塞、副活塞[圖(3-1)中綠色的區域]和兩個高壓氣室[圖(3-1)中黃色與藍色的區域]所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區。副活塞的功能是協助主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。它是藉由黃色氣室與藍色氣室間的壓力差，控制活塞的運動，產生衝擊波。而控制活塞運動的程序是，首先利用 V2 的進氣閥將高壓的氬氣灌入黃色的高壓氣室中，此時副活塞會將黃色氣室分隔成兩個部分。因為 V1 進氣閥與 V2 進氣閥之間有一導管相通，所以打開 V1 進氣閥時，藍色氣室與黃色氣室的壓力會自動平衡，高壓會迫使主活塞緊緊的壓住低壓區的衝擊波管，達到分離高壓驅動區與低壓反應區的效果。此時我們再藉由 V2 進氣閥增加高壓氣室的

壓力，直到我們所需的壓力值。待達到所需的壓力後，關閉 V1、V2 進氣閥，此時黃色與藍色氣室完全隔離。最後再將 V3 洩氣閥打開，黃色氣室的壓力驟然變小，使副活塞快速的向後退。亦使得藍色氣室的高壓氣體便將主活塞瞬間地推開，並進入低壓區，形成衝擊波往低壓反應區行進，壓縮其內的反應氣體。

3-1-3 真空抽氣系統

真空抽氣系統由渦輪分子幫浦（turbo molecular pump；Varian，Turbo-V 700HT，700 L/s）和乾式旋渦真空幫浦（dry-scroll vacuum pump；Varian，Triscroll 300，250 L/m）所組成。衝擊波管先由乾式旋渦真空幫浦抽氣至 1×10^{-3} torr，再切換渦輪分子幫浦抽氣 30 分鐘後可達 5×10^{-7} torr。

3-2 偵測系統

3-2-1 微波共振燈

微波共振燈在偵測系統中扮演著光源的角色，其利用氫氣做為載流氣體運送欲偵測原子的前驅物分子，經由微波裂解前驅物分子產生激發態的原子，並放出該原子的特性螢光。表(3-1)列出常用的紫外光原子光譜線¹⁸。

本實驗使用氫原子共振螢光做為偵測系統光源，先將 1% 氫氣和

99%氫氣混合，在工作壓力 5torr 的條件下以 60W 的功率微波裂解產生激發態的氫原子，接著激發態的氫原子放出波長 121.6nm 的特性螢光。

3-2-2 真空紫外光單光儀

上述共振螢光經過直徑 12.7mm、厚度 5mm 的氟化鋰(LiF)平面窗口後，進入衝擊波管中反應區，經由反應產生的氫原子吸收後再通過另一側相同的氟化鋰平面窗口離開衝擊波管，進入單光儀 (Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm) 分光，後再由光電倍增管偵測。由單光儀的線性色散的倒數(reciprocal linear dispersion) 方程式：

$$D^{-1}=d/nF \quad (3-1)$$

其中 d 為光柵之刻痕間距(groove spacing), n 為干涉級數(order of the diffractuan), F 為反射鏡焦距。藉由此公式推算得到其線性色散的倒數 $D^{-1} = (1 \text{ mm}/1200 \text{ gr}) / (1 \times 208 \text{ mm}) = 4 \text{ nm/mm}$ 。由於進行實驗時單光儀入口及出口狹縫寬度皆為 350 μm ，由上式得到的結果可以推算得到單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。在氟化鋰平面窗口和單光儀之間放置一中心孔洞大小 5mm \times 30mm 的 PE 膜，由於 PE 膜會將氫原子放光完全吸收，故只有由中心孔洞穿過的光可以被 PMT 偵測；放置此 PE 膜孔洞之目的是為了減少觀測區域，如此可避免反射衝擊波

通過觀測區時波前後低／高溫，即低／高氫原子濃度同時被觀測到而造成的干擾，在示波器上產生氫原子的訊號呈現延遲的狀態會被改善。

3-2-3 光電倍增管(photomultiplier tube, PMT)

依據光電子發射、二次電子發射和電子光學的原理製成的。如圖(3-3)光陰極在光子撞擊下發射電子，這些電子被外電場加速，聚焦於第一次極(dynode)。這些衝擊次極的電子能使次極釋放更多的電子，它們再被聚焦在第二次極。這樣，一般經十次以上倍增，放大倍數可達到 10^8 - 10^{10} 。最後，在高電位的陽極收集到放大的光電流；輸出電流和入射光子數成正比，整個過程時間約 10^{-8} 秒。一般光電倍增管之頻譜響應(spectral response)取決於光敏陰極及封管視窗之材質。本實驗所使用的光電倍增管為Hamamatsu R972型(MgF₂視窗，直徑19 mm)，其陽極靈敏度為980 A/W，有效波長範圍為115到200 nm。此種光電倍增管是一種solar-blind的光電倍增管，無法偵測到可見光波長範圍的光子。因為本實驗使用的光源，皆在真空紫外光的範圍，故使用此種光電倍增管，可以避免實驗室內不必要的光源干擾。同時其亦可避開因高溫而產生的放光干擾，或因待測氣體與產物在照射真空紫外光之後，所產生的螢光干擾。

3-2-4 訊號放大器

氫原子特性螢光進入光電倍增管後產生電流，此電流訊號可在經由訊號放大器做進一步的放大。本實驗系統使用兩種訊號放大器，分別是電流放大器（Stanford Research Systems，SR570；low-noise current preamplifier）及電壓放大器（Stanford Research Systems，SR560；low-noise preamplifier）；電流經由放大器放大並轉換為電壓訊號，最後由示波器讀出。目前電流放大器 SR570 的設定為放大倍率： $2 \mu\text{A}/\text{V}$ ；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth：1 MHz；gain mode：low-noise。而轉換所得的電壓訊號會再由電壓放大器作進一步的訊號放大。而目前電壓放大器 SR560 的設定為放大倍率：5；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth：1 MHz；gain mode：low-noise；coupling：DC。

3-2-5 示波器

氫原子共振螢光的訊號變化經由電壓(SR570)及電流(SR560)放大器最後被傳送到示波器上，由示波器捕捉瞬間的信號變化波形，再利用電腦擷取波形變化進而得到濃度衰減速率常數值。本實驗中使用 Tektronix TDS 380 之數位示波器（digital real time oscilloscope），解析度 8 bit，取樣速度為 2 GS/s，頻寬為 400 MHz。實驗時示波器之設定為：horizontal scale time scale：100 μs /格；vertical scale：500 mV/格；

coupling : DC ; trigger level : 780 mV ; coupling : DC ; trigger source :

Ext.。本實驗是以位於衝擊管上最後一個壓電材料偵測器送出的電壓訊號，當作訊號觸發來源。當衝擊波到達此偵測器時，其可觸發示波器開始運作。

3-3 樣品配製

3-3-1 無水甲醇

本實驗使用純度 99.9% 光譜級甲醇，在樣品配製前必須先進行甲醇除水。圖(3-4)中將甲醇和分子篩(molecular sieve Type 3A)分別放入容器 A 和 B 中，使用液態氮將 A 瓶中的甲醇凝固接著將甲醇上方的氣體抽去，藉由上述步驟可以先將空氣等不純物去除，之後再將液態氮移至 C 容器，此時甲醇氣體由 A 容器經由 B 容器中的分子篩除水後達到 C 容器形成固態甲醇。重複上述步驟兩到三次即完成甲醇的除水。

3-3-2 配製樣品

本次實驗的樣品配製系統由六個不鏽鋼瓶和三個電容式壓力計所組成，如圖(3-5)。在配置樣品前先將加熱帶纏繞六個不鏽鋼瓶，加熱至 150°C 並利用渦輪分子幫浦對系統抽氣持續 12 小時之

後等待鋼瓶冷卻；在配製稀薄濃度之混合氣體時，我們採取逐次稀釋的方式。即先配製一瓶濃度較高（通常是 1%）的混合氣體，然後再利用此高濃度的樣品稀釋成所需濃度（約數十到數百 ppm）之氣體樣品。配製樣品的步驟如下：以在 1 號鋼瓶中配製 2000 torr 的 1% CH₃OH 為例，首先關閉除了 V12 與 V14 號以外的閥，隨後打開 V3 與 V4 閥，將 30 torr 的 CH₃OH 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V4 閥，靜置 30 分鐘左右後，打開 V9 閥，利用真空幫浦將氣體抽掉，當真空度到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 閥，再次打開 V4 閥，灌入 20 torr 的 CH₃OH 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V3 與 V4 閥，並打開 V9 閥，將鋼瓶外區域的氣體抽掉，在圖(3-5)中以藍色區塊表示，當真空度再次到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 與 V14 閥，打開 V2 閥，將 2000 torr 高純度的 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關閉 V2 閥，開 V3 閥，此時藍色區域的高壓 Ar 氣體，會向 1 號鋼瓶擴散，待壓力接近平衡時，關 V3 閥，再次打開 V2 閥將高壓 Ar 氣體灌入藍色區域的管中，關 V2 閥，開 V3 閥，Ar 再次灌入鋼瓶中，如此反覆數次，直到鋼瓶的壓力到達 2000 torr 為止，然後將加熱帶纏繞鋼瓶下方加熱約 40°C 並靜置一晚等待鋼瓶中的氣體樣品混合均勻，如此即可得 1% 的 CH₃OH 樣品。接下來我們可以利用上述步驟將高濃度氣體樣品稀釋成所需的濃度。本實驗所使用的各類高

純度氣體如下：Ar：99.9995%，He：99.9995% (均為 AGA Specialty Gas 生產)，H₂:99.9995%，CH₃OH:99.8%，C₂H₅I:99%(SIGMA-ALDRICH 生產)

3-4 溫度和濃度計算

在衝擊波管的研究中，反應區的壓力、濃度與溫度皆由流體力學相關方程式所換算求得，即第二章中的式(2-18)-式(2-19)。只要能正確的估計衝擊波的馬赫數數值(入射衝擊波的馬赫數就是入射衝擊波速度 u_1 和介質聲速 a_1 的比值)，就可以求得系統的壓力、反應物濃度與反應溫度等物理量。在衝擊波管的實驗中，聲速 a_1 值係由氣體動力學理論求得：

$$a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2} \quad (3-2)$$

其中 $\gamma = C_p/C_v$ ，因為本實驗係以 Ar 作為介質，故單原子分子 $\gamma = 5/3$ 。
 R_s 為單位重量(kg)的氣體常數，Ar 的 $R_s = 8.314/0.039984 = 207.9$ m²s⁻²K⁻¹，可得：

$$a_1(\text{Ar}) \cong 18.62T_1^{1/2} \text{ m s}^{-1} \quad (3-3)$$

在 298 K 時，利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 298^{1/2} = 321$ m s⁻¹。在 1850 K 時利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 1850^{1/2}$

$= 890 \text{ m s}^{-1}$ 。

衝擊波的速度則由實驗直接量測，藉由位於衝擊波管末端的四個計時器所偵測到的時間差，我們可以得知衝擊波在衝擊波管內的行進速度 u_1 ，再依式 $M_1 = u_1/a_1$ 即可求出入射衝擊波在管內的行進速率之馬赫數，再將馬赫數代入方程式(2-17)至(2-19)便可求出反射衝擊波後，氣體分子的壓力(P_5)、密度(ρ_5)、及溫度(T_5)。

在實驗中只需要固定高壓驅動區和低壓被驅動區的壓力比例，就能使衝擊波管內的入射衝擊波的馬赫數恒定，而達到控制實驗溫度的效果。同時在固定的馬赫數之下，吾人只要調整反應前的氣體樣品濃度，經由方程式(2-10)推算就可以估計反射衝擊波壓縮過後的樣品濃度。以實驗溫度為 1850 K 為例，在高壓驅動區及低壓被驅動區分別固定為 2600 torr 及 40 torr 下，當甲醇樣品起始濃度為 10 ppm 時，經由反射衝擊波壓縮過後的濃度為 $8.04 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ 。若要讓實驗的濃度為 $2.01 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ ，可推算得甲醇起始樣品濃度為 25 ppm。若在不同的起始濃度之下，要得到相同之 ρ_5 (反射衝擊波壓縮過後的濃度)，亦可由式(2-18)反推，得到其驅動區和被驅動區的分壓比，亦可得知進行反應時的溫度。因此使用衝擊波管實驗系統時，我們可以控制反應在特定的濃度和溫度下進行。

3-5 實驗條件

本次進行的甲醇熱解實驗其條件如下：

高壓驅動區 (P_4) : 2850 - 2200 torr

低壓被驅動區(P_1) : 30 - 50 torr

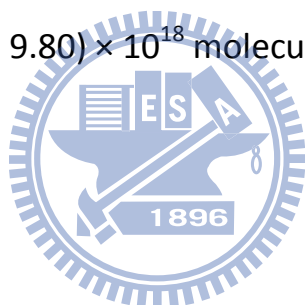
溫度範圍(T_5) : 1650 - 2054 K

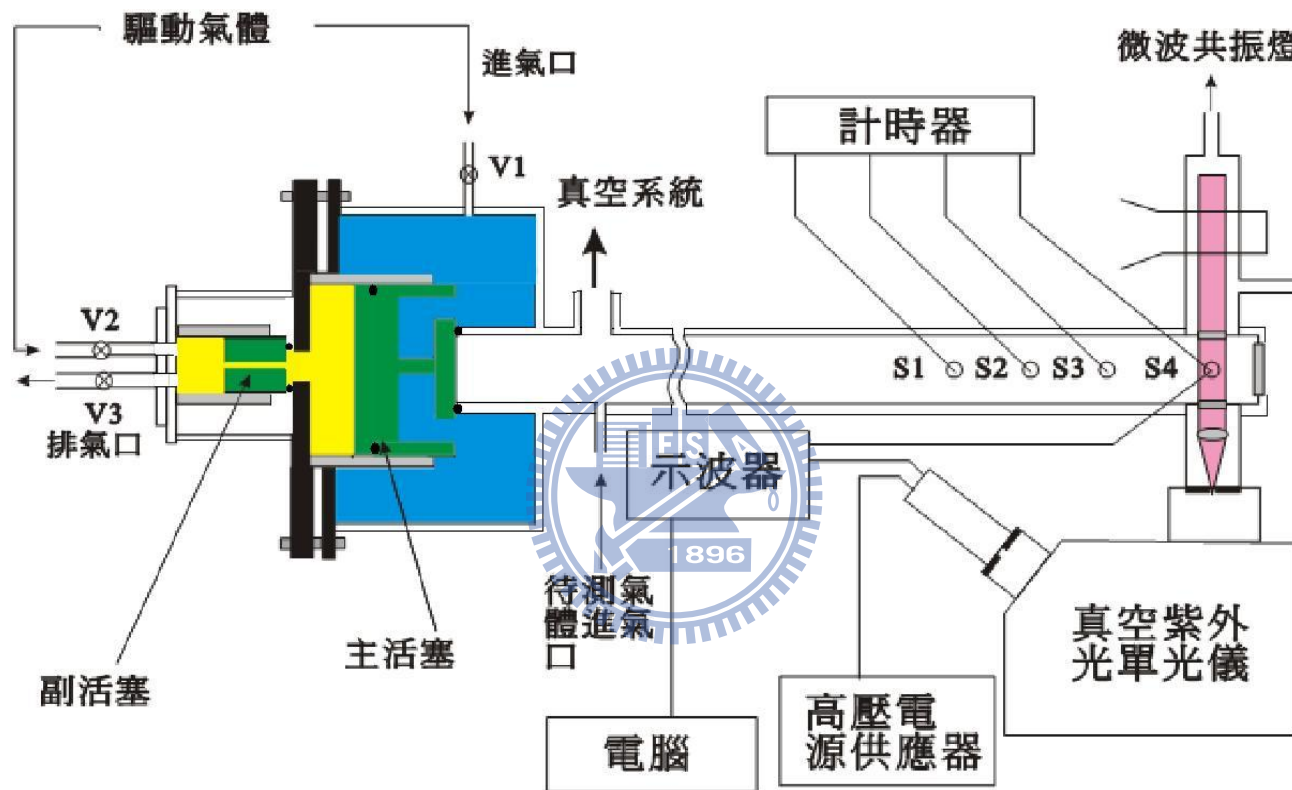
反射衝擊波通過後反應區起始濃度：

甲醇起始濃度 $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$: $(0.32 - 9.80) \times 10^{13}$ molecule/cm³

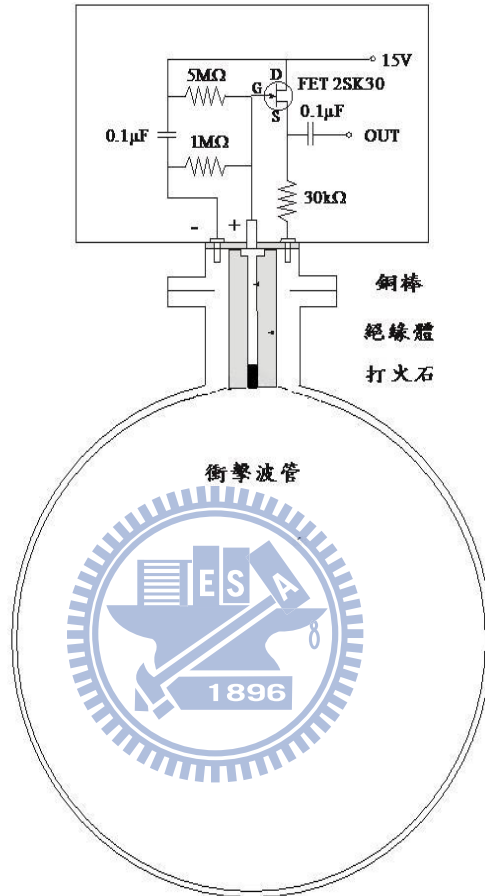
氫氣起始濃度 $[\text{H}_2]_0$: $(0.32 - 9.80) \times 10^{15}$ molecule/cm³

氬氣濃度 $[\text{Ar}]$: $(6.33 - 9.80) \times 10^{18}$ molecule/cm³

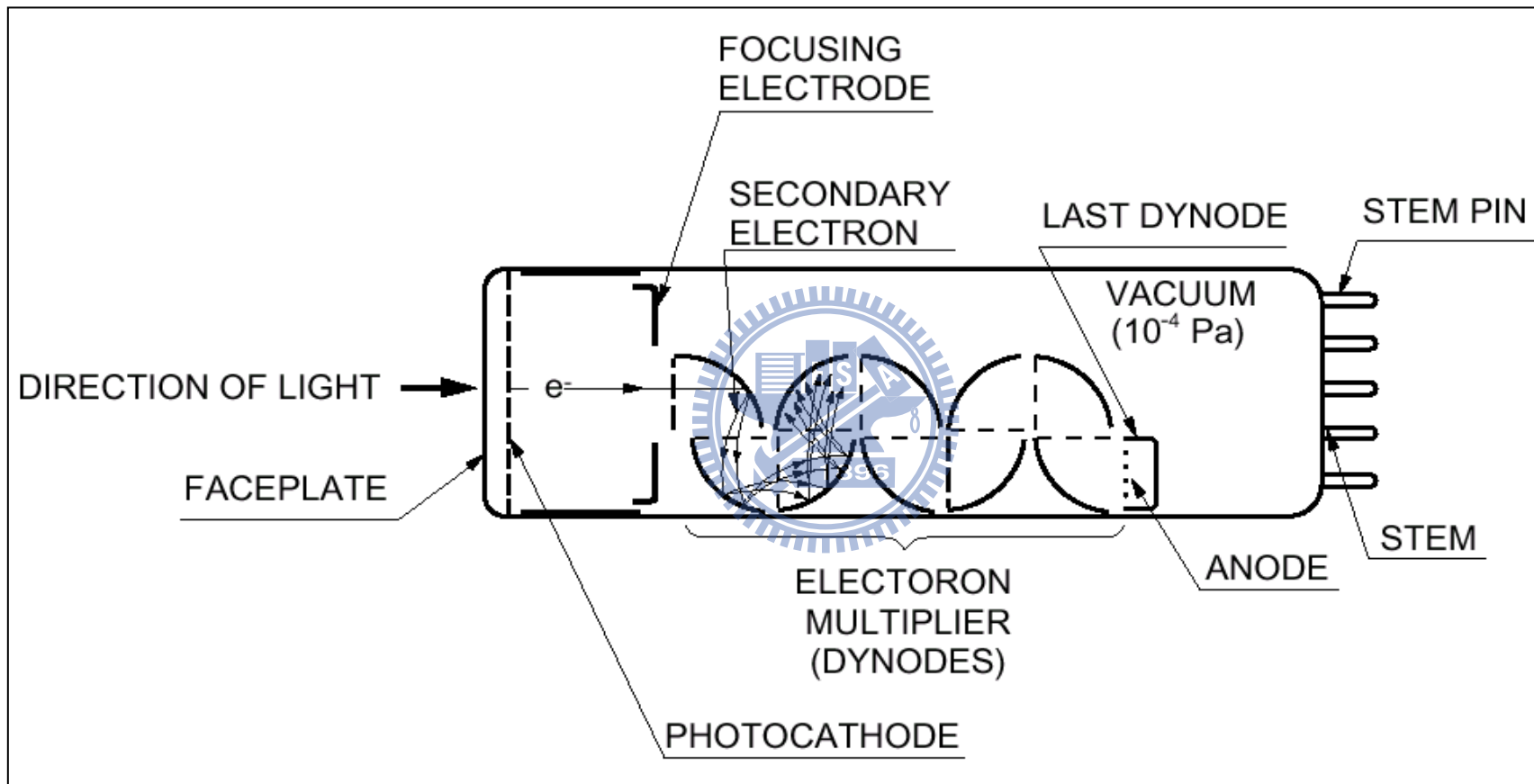




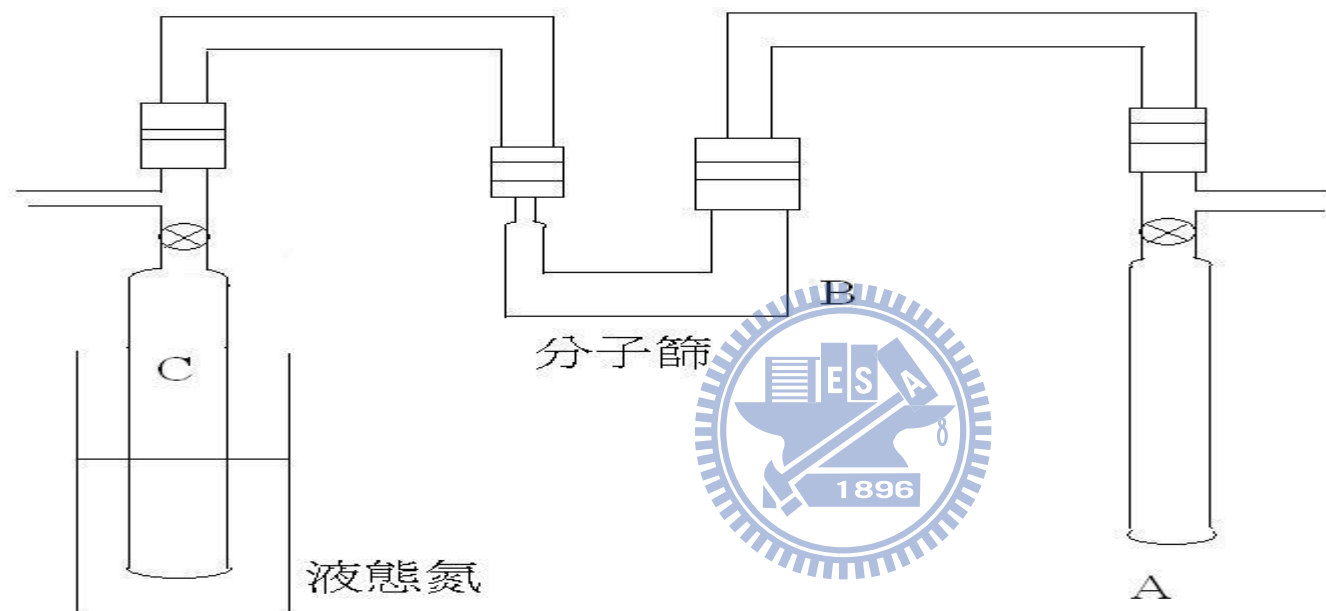
圖(3-1)：衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統、及數據處理系統。



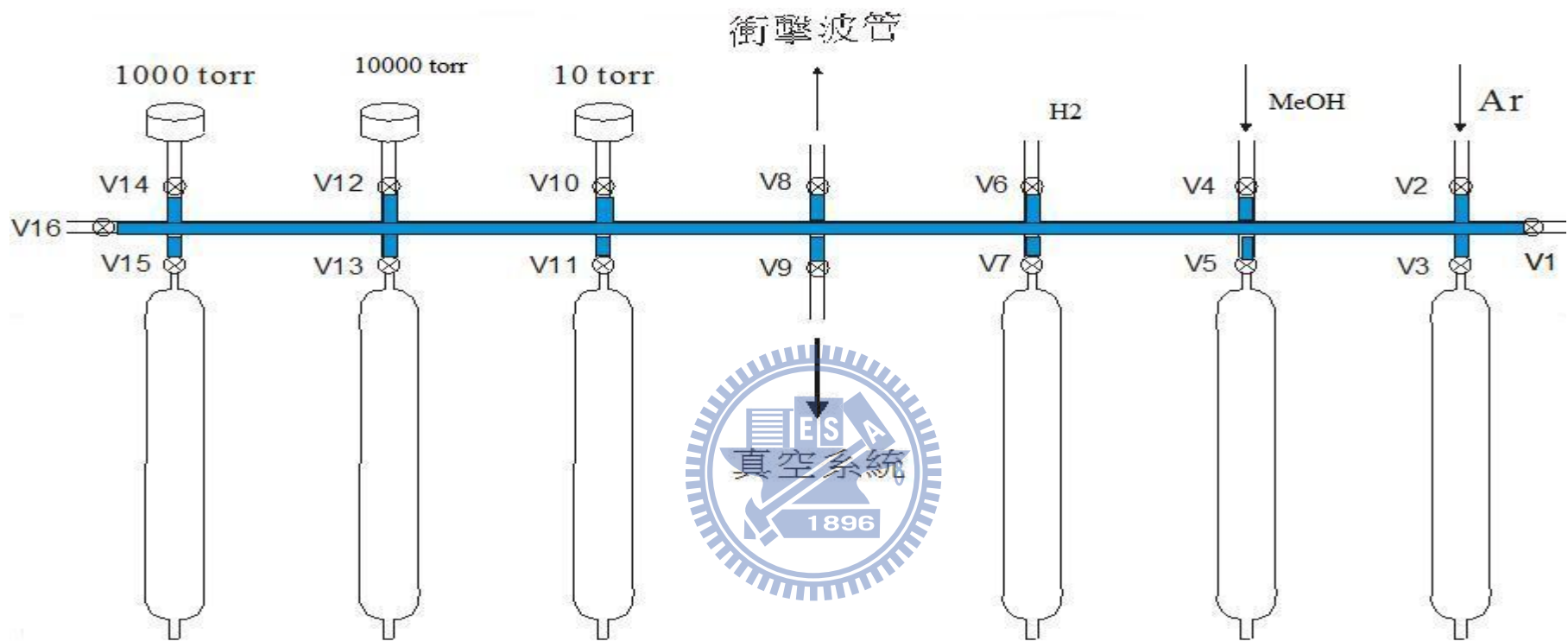
圖(3-2)：壓電變化偵測器(壓電材料)的構造及相關電路圖。



圖(3-3)：光電倍增管(PMT)構造示意圖。



圖(3-4)：使用分子篩(molecular sieve Type 3A)進行無水甲醇的配置。



圖(3-5)：真空系統(氣體樣品配置圖)。

表(3-1)：常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線。^a

atomic specie	gas mixture	emission line(Å)	transition	relative intensity
H	2% H ₂ in He	1215.7	$^3P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ 2p-1s	
Xe	3% Xe in He	1469.6	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$ 5p ⁴ 6s-5p ⁵	
Kr	3% Kr in He	1235.8	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$ 4p ⁴ 5s-4p ⁵	1.00
		1164.9	$P_{1/2} \rightarrow S_0$	0.20
O	1% O ₂ in He	1302.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_2$ 2p ³ 3s-2p ⁴	0.61
		1304.9	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_1$	0.97
		1306.0	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_0$	1.00
N	1% N ₂ in He	1745.2	$^2P \rightarrow ^2P^0$ 2p ² 3s-2p ³	0.78
		1742.7		1.00
		1494.7	$^2P \rightarrow ^2D^0$	0.15
		1492.6		0.30
		1411.9	$^2P \rightarrow ^2P^0$	0.06
Cl	0.1% Cl ₂ in He	1396.5	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$ 3p ⁴ 4s-3p ⁵	0.35
		1389.9	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	1.00
		1379.6	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.13
		1363.5	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.17
		1351.7	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.05
		1347.3	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.03
Br	0.1% Br ₂ in He	1633.6	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$ 4p ⁴ 5s-4p ⁵	1.00
		1582.4	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.50
		1576.5	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.92
		1540.8	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.25
		1575.0	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.46
		1531.9	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.17
		1488.6	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.15
		1449.9	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$	0.03
		1384.6	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	0.01
C	1% CH ₄ in He	1930.9	$^1P^0 \rightarrow ^1D$ 2s ² 2p3s-2s ² 2p ²	1.00
		1658.1	$^3P^0 \rightarrow ^3P$	
		1657.0		0.52
		1656.3		
		1560.3		

$$^3D_0 \rightarrow ^3P$$

		1560.7			0.58
		1561.4			
S	0.1% SO ₂ in He	1914.9	$^5S_2^0 \rightarrow ^3P_1$ $^5S_2^0 \rightarrow ^3P_2$	$3p^34s-3p^4$	0.16
		1900.3			0.52
		1826.2	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_0$		1.00
		1820.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_1$		0.64
		1807.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_2$		0.18
		1667.0	$^1D_2^0 \rightarrow ^1D_2$		0.13

a : Davis, D.; Bruan, W. *Applied Optics* **1968**, 7, 2071.



第四章 結果與討論

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(1660 至 2054 K)下甲醇熱解反應動力學，並利用模擬適解法(modeling fit method)來獲得甲醇的熱解速率常數及分枝比(branching ratios)。

4-1 氫原子濃度校正曲線

在此甲醇熱解的實驗中，我們是利用氫原子共振吸收光譜(ARAS)的吸收度(A)變化來得到氫原子濃度隨時間變化的情況。由於共振吸收的測量方法靈敏度不高，吸收度必須夠大至足以觀察訊號的變化量。然而，Beer-Lambert law(吸收度與濃度成線性關係)是適用於低濃度的氫原子的條件，因為高濃度的氫原子已經使得吸收度(A)與濃度偏離了線性關係，因此必須校正氫原子的吸收度和氫原子濃度之間的關係。

在本次實驗中吾人用 C_2H_5I 在高溫下熱解產生氫原子來進行氫原子濃度之校正。 C_2H_5I 的熱解反應如下：





$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在高溫下會經由式(4-1)迅速的熱解產生 C_2H_5 自由基¹⁹，而 C_2H_5 會立刻熱解成 C_2H_4 和 H ，如式(4-3)。在高溫環境下，有90%的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 會經由式(4-1)和式(4-3)熱解產生氫原子²⁰，因此在衝擊波實驗中反射衝擊波通過後熱解產生的氫原子濃度可以由 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的起始濃度算出($\times 0.9$)，因此利用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子的熱解來校正氫原子濃度是一種在衝擊波實驗中常見的方法。圖(4-1)為一標準的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子熱解前後光電倍增管訊號強度變化圖，實驗條件為6.16 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Ar}$ 混合氣體，低壓被驅動區(P_1)和高壓驅動區(P_4)壓力分別為46.5和2709 torr，最終溫度為1766 K；圖(4-1)中 I_0 代表的是入射衝擊波到達偵測區前，氫原子微波共振燈光源經偵測區後由光電倍增管所量測的光強度值； I_t 代表的是反射衝擊波通過後，在時間 t 時光電倍增管所測得的光強度。我們可以發現， I_t 相較於 I_0 強度明顯地變小了，此乃反射衝擊波通過後 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子因高溫而裂解產生氫原子，產生的氫原子會吸收氫原子共振燈的放光使得光電倍增管偵測到的光強度變弱。藉由 I_0 與 I_t 值，我們即可知道氫原子在此濃度下的吸收度 $A(t)$ 大小。

$$A(t) = \ln[I_0/I(t)] \quad (4-4)$$

由上述吸收度可知，在吾人欲研究的溫度範圍(1661 – 2050 K)內，我們可以利用不同起始濃度的C₂H₅I(0.5 - 6.16 ppm)熱解產生不同濃度的氫原子並得到其吸收度(A)，進而得到氫原子濃度與吸收度(A)之間的關係。圖(4-2-1)至圖(4-2-4)是1766至2050 K溫度範圍內不同濃度的C₂H₅I熱解產生的氫原子吸收度對時間作圖，由於C₂H₅I熱解產生的氫原子會繼續和其他的自由基反應使得其濃度(即吸收度(A))呈現減少狀態，所以本實驗選取時間軸為零時(即入射衝擊波通過後C₂H₅I開始熱解)的吸收度作為該濃度下氫原子的吸收度。表(4-1)列出1760-2050K溫度範圍內C₂H₅I熱解數據，圖(4-3)為不同氫原子濃度(= 0.9×[C₂H₅I]₀)對吸收度A(t)作圖。由圖(4-3)，可以看出各個不同的起始濃度的數據點，其分布有重疊的部分，而且接續成一條完整的校正曲線。然而要由不同的起始濃度得到相同或者近似的ρ₅(高溫時的濃度)，其驅動區和被驅動區的分壓必然不相同最終達到的溫度也一定不同。在此溫度1766-2050 K範圍內所有吸收度(A)對應氫原子濃度作圖，得到的校正曲線在不同之A值範圍下分列如下，並示於圖(4-3-1)及(4-3-2)中：

$$[H]/10^{13}\text{atom/cm}^3 = f_T(0.5467A^2 + 0.4559A) \quad A < 0.8875 \quad (4-5)$$

$$[H]/10^{13}\text{atom/cm}^3 = f_T(3.5251A^2 - 3.9829A + 1.5934) \quad A > 0.8875 \quad (4-6)$$

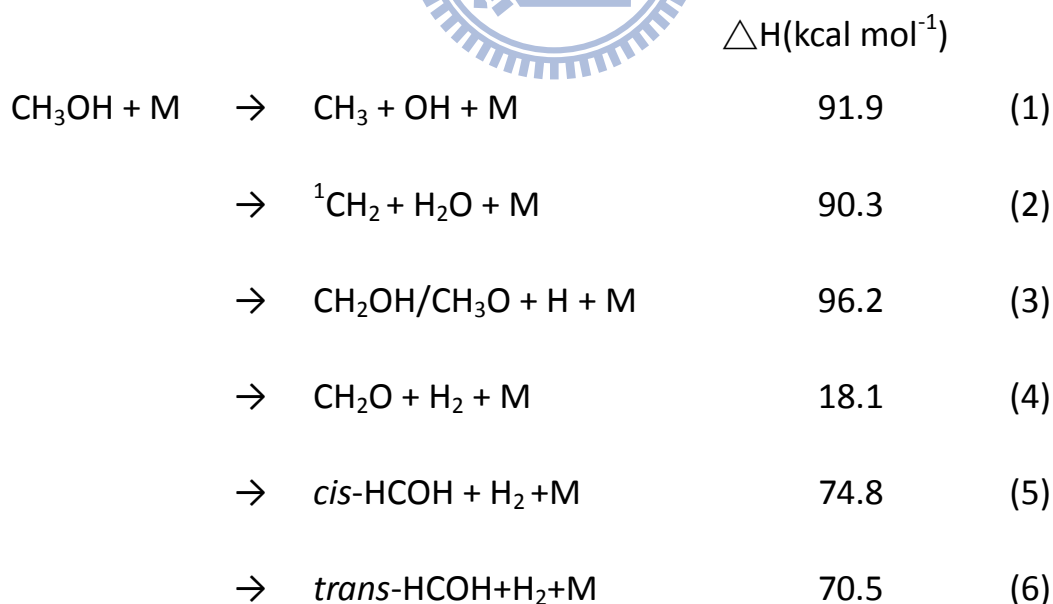
其中 $f_T = 1888.8/T - 0.0004$ ，因在不同溫度下氫原子的吸收截面積並不完全相同，故加入 f_T 的參數來修正不同溫度的氫原子濃度校正曲線。得到上述校正曲線後，往後的實驗只要將所得的吸收度 $A(t)$ 代入方程式(4-5)及(4-6)中，即可由校正曲線推算出各個時間點氫原子的濃度。

4-2 CH₃OH 熱解反應速率常數與反應機制的研究

4-2-1 1ppm 甲醇熱解($[CH_3OH]_0 = (6.03-9.80) \times 10^{12}$ molecule cm⁻³)

如前所述，一般相信甲醇的熱解反應有以下六種途徑，而又以

(1)及(2)為主(> 95%)：²



在 1659 - 2054 K 溫度範圍內 1ppm 甲醇 ($[CH_3OH]_0 = (6.03-9.80) \times 10^{12}$

molecule cm^{-3})熱解的實驗條件如表(4-2)所列。在此低濃度甲醇實驗條件下，甲醇經由反應途徑(1)和(2)產生 CH_3 、 OH 和 $^1\text{CH}_2$ 等自由基的濃度將不高，在如此自由基濃度甚低的條件下，實驗中藉由二次反應，如 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{OH} + \text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ 等，產生的氫原子濃度極低而可被忽略，我們預期觀測到的氫原子均由途徑(3)而來，但由於途徑(3)分枝比不大(<5%)產生之氫原子的濃度不高，使得其吸收訊號容易被電路雜訊干擾，而 S/N 值不佳，所以在各個溫度條件下均進行三次衝擊波實驗取其平均值來加以改善。圖(4-4)為實驗溫度 2054 K 下 6.3×10^{12} molecule cm^{-3} 甲醇熱解產生氫原子的結果，觀測到的氫原子是由甲醇熱解途徑(3)及後續之 CH_2OH 熱解所產生，即每一經此途徑熱解之甲醇會產生兩個氫原子，我們觀察時間最末的氫原子濃度($[\text{H}]_f$)和反應前甲醇的起始濃度($[\text{CH}_3\text{OH}]_0$)相比，即可得到各個溫度下反應途徑(3)在甲醇熱解總反應速率(k_{total})中的分枝比。表(4-3)列出溫度 1659 至 2054K 的溫度範圍內反應途徑(3)所佔有的百分比，在 1659K、1763K、1867、1947 K 和 2054 K 溫度下反應途徑(3)分別為總反應之 0.81、0.95、1.23、2.03 和 2.07 %；反應途徑(3)佔總反應的比例和 Xia⁴ 等人利用 RRKM 的計算結果預測在一大氣壓下，溫度範圍是 1700-2500 K 的反應(1)–(6)的分枝比分別為 0.33, 0.52, 0.00,

0.00, 0.13, 和 0.01 的結果有些許出入；但和 Dombrowsky 實驗組³ 的結果較為接近，他們報導反應途徑(3)約佔總反應速率常數不到 5%。

4-2-2 0.48ppm CH₃OH + 1000ppm H₂ 之實驗結果

甲醇在高溫的熱解已經被許多實驗組研究過，然而熱解的反應途徑(1)和反應途徑(2)之間的比例仍然有些許的爭議，Domnrowsky³、Krasnoperov⁵ 以及 Srinivasan⁶ 實驗組分別在溫度範圍 1438-2250 K、1841-2309 K 以及 1591-2287 K 下量測甲醇熱解反應途徑(1)和反應途徑(2)之間的分枝比(branching ratios)，上述實驗組認為在高溫環境下反應途徑(1)是甲醇熱解的主要途徑；然而根據 Xia et al. 的理論計算結果⁴，反應途徑(2)在環境壓力小於一大氣壓時是主要的反應；而在一大氣壓、溫度介於 1700 到 2500K 時，理論計算的甲醇總反應速率常數低於實驗值的十分之一；另一方面，Xia 等人預測的各個甲醇熱解的反應途徑分率由反應(1)至反應(6)分別為 0.33、0.52、0.00、0.00、0.13 和 0.01；上述理論計算的結果和三組實驗組得到的結果有所出入，故本實驗利用低濃度的甲醇和高濃度的氫氣之混合氣體進行衝擊波實驗，來進一步探討甲醇熱解反應機制，其著眼點為氫氣可與反應

途徑(1)、(2)產生之自由基快速反應後產生氫原子。在進行甲醇熱解反應機制中途徑(1)和途徑(2)的比例探討之前，必須先決定甲醇熱解總反應速率常數值(k_{total})。本實驗配置 0.48 ppm 甲醇+ 1000 ppm 氫氣的混合氣體其反應條件列於表(4-4)，反射衝擊波通過後吸收度變化如圖(4-5)所示；圖(4-6)是模擬在溫度 1760 K、高濃度的氫氣反應環境下甲醇熱解反應的結果，所使用的反應機制列於表(4-5)中。甲醇熱解後產生的自由基會迅速地和高濃度氫氣反應產生氫原子，圖(4-6)所示之模擬結果顯示氫原子的產生只和甲醇總反應速率常數(k_{total})有關和反應途徑(1)及(2)之分枝比(branching ratios)關係不大，即在此條件下我們無法分辨途徑(1)及(2)對產生氫原子的個別貢獻。故 0.48 ppm 甲醇和 1000 ppm 氫氣的混合氣體實驗中，唯一需要考慮的變數即甲醇熱解的總反應速率常數值(k_{total})。

因為影響模擬結果之主要參數為 k_{total} ，而我們的[H]校正曲線之誤差值(約為 $\pm 20\%$)也需加以考慮。為了找到適解之 k_{total} 值之誤差最小的條件，我們做了以下分析：由於[H]之校正曲線誤差範圍為 20%，因此我們測試將氫原子濃度分別乘上 0.8、1.0 及 1.2(b value)再來做適解，而模擬中起始輸入之 k_{total} 是以 Srinivasan⁶ 實驗組的 k 值乘以 0.8、1.0 及 1.2(a value)來測試，如

圖(4-7a)所示，可知 b 值在 0.8-1.0 及 a 值在 1.0 附近有較佳之結果。而求得最佳 a、b 值之方法如下：首先定義 D 值

$$D_{(a,b,t)} = (H_{th(a,t)} - b \times H_{exp(b,t)}) / H_{th(a,t)} \quad (4-7)$$

式(4-7)中 $H_{th(t,a)}$ 值是各個時間點用不同的 k_{total} ($a=0.8、1.0、1.2$) 模擬得到的氫原子濃度， $H_{exp(t)}$ 是實驗測得的氫原子濃度並考慮校正曲線的誤差乘以 b 值修正 ($b=0.8、1.0、1.2$)。即 D 為模擬結果所得之氫原子濃度 ($H_{th(t,a)}$) 與測量所得之氫原子濃度 ($H_{exp(t,b)}$) 之相對誤差值。我們將反應時間 30-400 微秒的 $D_{(t)}$ 值取平均，不同 a 值模擬的結果可以分別得到最接近的 b 值 ($D_{(t)}$ 平均值為零)，即代表在固定 a 值 (k 值) 下實驗和模擬誤差最小結果之 b 值。再將上述 b 值帶入式(4-7)並將 D 值平方後取平均分別對 a、b 作圖，如圖(4-8)所示，得到 D 平方最小值即為 a、b 的最佳結果。下列為各溫度下適解得之甲醇熱解最佳 a、b 值及總反應速率常數值：

	k_{total} ($cm^3/molecule\ s$)	a	b
1669 K	1.34×10^{-16}	1.00	1.00
1764 K	3.19×10^{-16}	0.89	0.92
1863 K	6.66×10^{-16}	0.76	1.35
1943 K	1.14×10^{-15}	0.63	1.31

2046 K 3.33×10^{-15} 0.88 1.15

圖(4-9)為本實驗所得此反應之 Arrhenius 圖，在 1663-2051 K 溫度範圍量測甲醇熱解速率常數可表示如下：

$$k_{\text{total}} = (1.39 \pm 0.07) \times 10^{-9} \exp[-(26927 \pm 1908) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

其中誤差值為一個標準偏差(σ)。

圖(4-10)列出 1669 至 2046 K 溫度範圍內本次實驗所得到的甲醇熱解總反應速率常數和其他實驗組^{21、22、23、24}所做的比較。本次實驗值(k_{total})在 1669 – 2046 K 溫度範圍內和 Srinivasan 實驗組的結果較為接近，較 Xia 理論計算結果高了約 50%，也比 Krasnoperov 實驗組結果低了約 50%。

4-2-3 1ppm CH₃OH + 100ppm H₂ 之實驗結果

在前述之實驗中吾人已量測出在 1669 至 2046 K 溫度範圍內甲醇熱解的總反應速率常數值(k_{total})並和各個實驗組的結果做比較；表(4-6)為 1 ppm CH₃OH + 100 ppm H₂ 之實驗條件，如果將實驗中氫氣濃度改為 100 ppm 則我們預期甲醇熱解產生的 CH₃、OH 和 ¹CH₂ 等自由基和 H₂ 的反應速率的差異和 1000 ppm 氫氣實驗

相比將會被明顯放大，途徑(1)和途徑(2)之間的分枝比(branching ratios)將可被量測。然而由表(4-5)中的反應機制模擬結果得知，當改變途徑(1)和途徑(2)的分枝比時氫原子濃度的差異只有10%，如圖(4-11)所示，不易由實驗結果加以區別。因此本實驗如同 0.48 ppm CH₃OH + 1000 ppm H₂ 實驗僅能測得總速率常數值 k_{total} ，求得的方法如前述並列於圖(4-12)即(4-13)。所得的結果如下所列：

	k_{total} (cm ³ /molecule s)	a	b
1769 K	3.78×10^{-16}	1.05	1.17
1854 K	8.85×10^{-16}	0.92	0.90
1949 K	1.90×10^{-15}	1.05	0.96
2061 K	4.54×10^{-15}	0.81	0.64

圖(4-14)是包含 1 ppm 甲醇加上 100 ppm 氫氣反應以及 0.48 ppm 甲醇加上 1000 ppm 氫氣兩種實驗條件所得到的 Arrhenius plot。綜合兩種實驗條件得到甲醇熱解速率常數在溫度範圍 1663 - 2061 K 如下：

$$k_{\text{total}} = (1.94 \pm 0.08) \times 10^{-9} \exp[-(27402 \pm 1468)/T]$$

cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

誤差值為一個標準偏差(σ)。在之前 1 ppm 甲醇熱解實驗裡我們已經測得反應途徑(3)佔甲醇熱解反應速率(k_{total})的分枝比，將其代入不同條件下測得的反應速率(k_{total})即得到反應途徑(3)的速率常數 $k_3(\text{cm}^3/\text{molecule s})$:

(0.48 ppm 甲醇 / 1000 ppm H ₂)		(1 ppm 甲醇 / 100 ppm H ₂)	
1669 K	$k_3 = 1.09 \times 10^{-18}$		
1764 K	$k_3 = 3.03 \times 10^{-18}$	1769 K	3.59×10^{-18}
1863 K	$k_3 = 8.19 \times 10^{-18}$	1854 K	9.91×10^{-18}
1943 K	$k_3 = 2.31 \times 10^{-17}$	1949 K	3.86×10^{-17}
2046 K	$k_3 = 6.89 \times 10^{-17}$	2061 K	6.33×10^{-17}

k_3 之 Arrhenius plot 如圖(4-15)所示。在溫度範圍 1653 - 2062 K 內可將其表示為:

$$k_3 = (4.38 \pm 0.22) \times 10^{-9} \exp[-(36916 \pm 1764) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

誤差值為一個標準偏差。

4-2-4 10ppm 甲醇的熱解

在前述甲醇熱解實驗中，我們已經測得甲醇熱解反應速率常數(k_{total})。接下來我們進行 10ppm 甲醇熱解實驗，並固定甲醇總反應速率常數值，僅改變途徑(1)和途徑(2)之間的分枝比 (branching ratios)以求得最佳分率。表(4-7)為 10 ppm 甲醇高溫熱解之實驗條件，在 10 ppm 甲醇熱解實驗中最需要注意的事是甲醇熱解後產生的自由基(CH_3 、 OH 以及 $^1\text{CH}_2$)的二次反應，複雜的二次反應將會影響到模擬的結果，故找出最佳的反應機制顯得相當重要。為了找到適解之分支比之誤差值最小的條件，我們做了以下分析：因為[H]校正曲線誤差範圍為 20%，因此我們測試將氫原子濃度分別乘上 0.8、1.0 及 1.2 再進行適解，而 k_{total} 值是前述甲醇熱解實驗所量測的數值，我們僅改變途徑(1)和(2)的分支比進行模擬，如圖(4-16)，利用式(4-7)可得到最佳的結果，圖(4-17)。以下為本實驗在不同溫度得到的分枝比：

T(K)	$k_1(\text{cm}^3/\text{molecule s})$	$k_2(\text{cm}^3/\text{molecule s})$	$\varphi_2(\%)$
1762	2.72×10^{-16}	5.96×10^{-17}	18
1857	5.83×10^{-16}	2.16×10^{-16}	27
1953	1.47×10^{-15}	1.63×10^{-16}	10
2046	2.42×10^{-15}	9.40×10^{-16}	28

圖(4-18)是 k_1 、 k_2 和 Srinivasan 實驗組⁶結果的比較；由結果得知

在溫度 1762-2046 K 範圍內，甲醇熱解主要由反應途徑(1)所消耗。k₁ 及 k₂ 之 Arrhenius plot 如圖(4-18)所示，本次實驗測得速率常數如下：

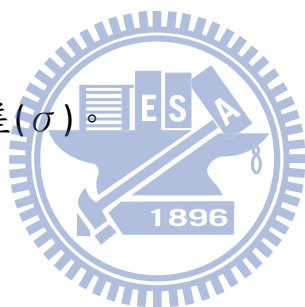
$$k_1 = (7.44 \pm 0.45) \times 10^{-9} \exp[(-30247 \pm 2149) / T]$$

cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

$$k_2 = (7.80 \pm 1.44) \times 10^{-12} \exp[(-20286 \pm 8885) / T]$$

cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

誤差值均為一個標準偏差(σ)。



第五章 總結

我們利用衝擊波管和原子吸收光譜技術並配合軟體模擬，在 1653 – 2062 K 範圍內研究甲醇之熱解反應，測得甲醇熱解反應速率常數值為：

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

cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

誤差值為一個標準偏差(1 σ)；除了得到其反應速率外，也測得不

同途徑之分枝比以及反應速率常數：

$$k_1 = (7.44 \pm 0.45) \times 10^{-9} \exp[(-30250 \pm 2150) / T]$$


$$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (7.80 \pm 1.44) \times 10^{-12} \exp[(-20290 \pm 8890) / T]$$

$$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (4.38 \pm 0.22) \times 10^{-9} \exp[-(36920 \pm 1760) / T]$$

$$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



誤差值均為一個標準偏差(1σ)。本次實驗測得的甲醇熱解速率常數(k_{total})在 1663 – 2051 K 溫度範圍內和 Srinivasan 實驗組的結果較為接近；在 1762 - 2046 K 高溫下甲醇熱解以反應(1)為主要途徑，占了總反應速率(70 - 80)%；反應途徑(3)占總反應不到 5%。

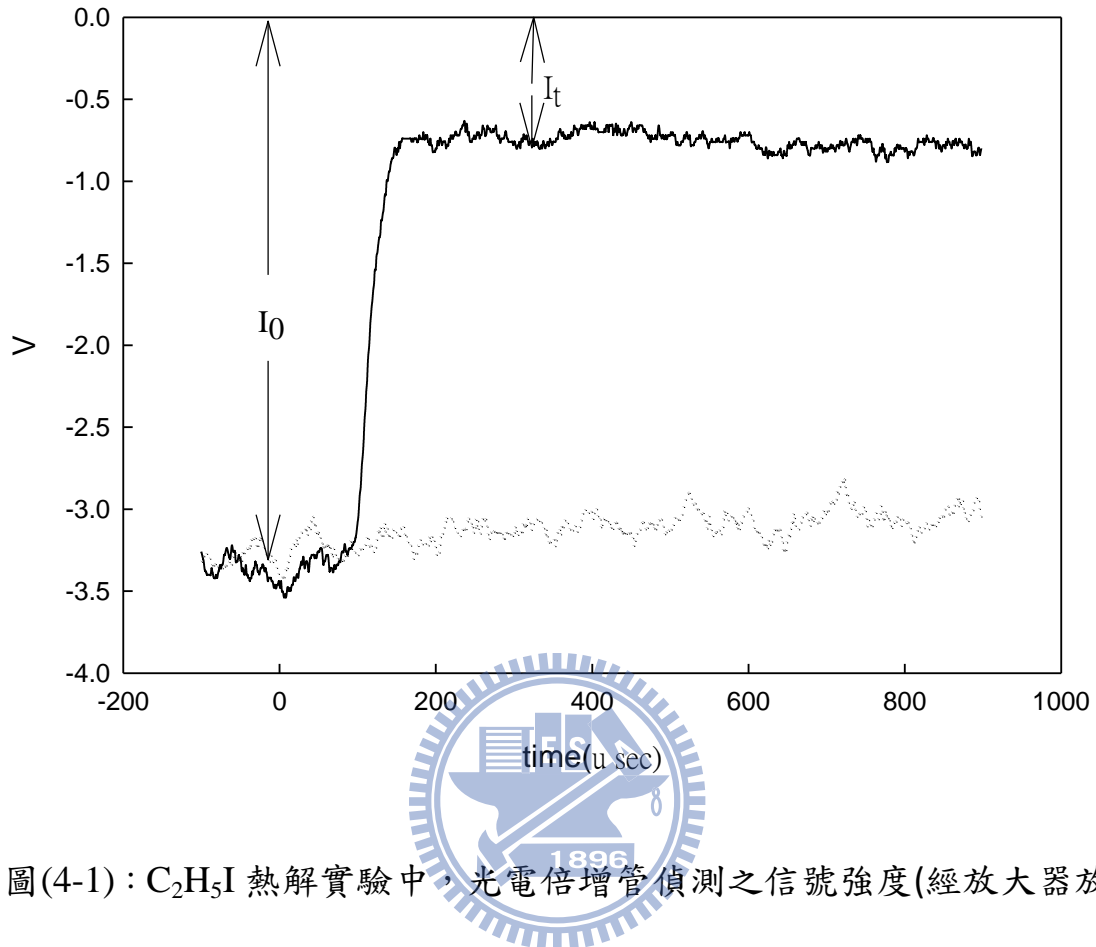
參考文獻

1. 經濟部能源委員會，”臺灣能源統計年報（九十年）”，91 年 5 月。
2. (a) *NIST Chemical Kinetics Database*; NIST Standard Reference Database 17; Gaithersburg, MD, 2000. (b) Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. T.; Cox, R. A.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 1059.
3. Dombrowsky, Ch.; Hoffman, A.; Klatt, M. and Wagner, H. *Gg. Ber.*

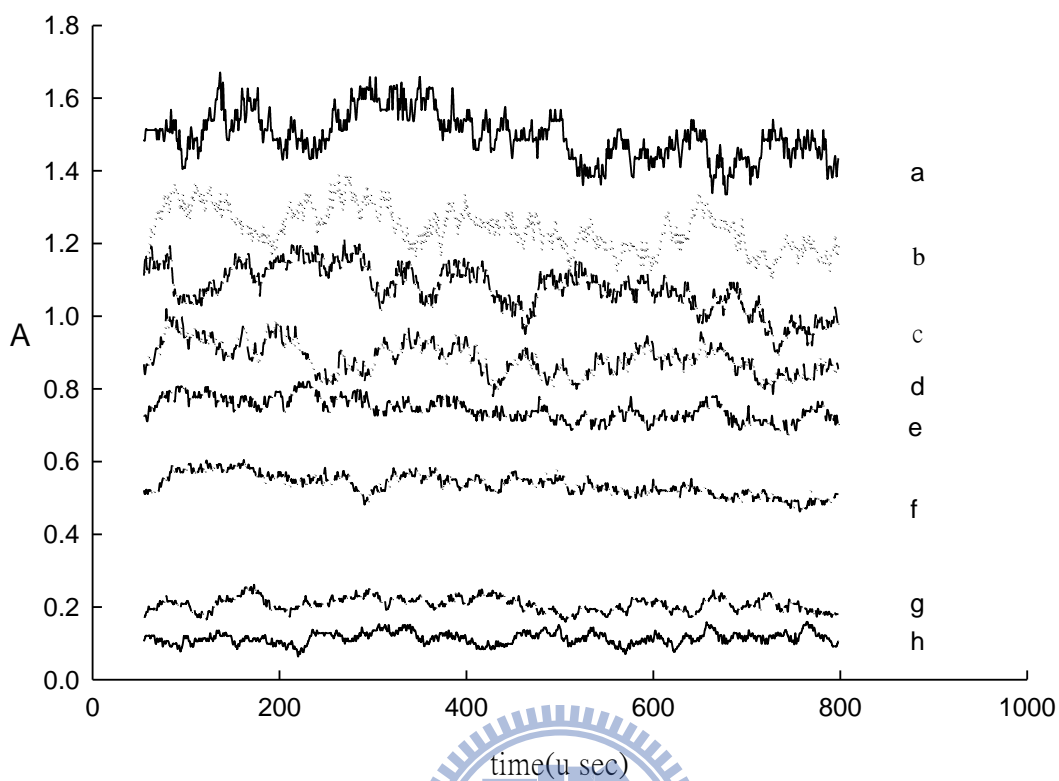
- Bunsen* – *Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1685
4. Xia, W. S.; Zhu, R. S.; Lin, M. C.; Mebel, A. M. *Faraday Discuss.* **2001**, 119, 19
 5. Krasnoperov L. N.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8317-8323
 6. Srinivasan, N. K., Su, M.-C., and Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3951
 7. Gaydon, A. G.; Wolfhard, H. G. *Flames, Their Structure, Radiation, and Temperature*, 2nd ed. Macmillan, New York, 1960.
 8. Kirshenbaum, A. D.; Grosse, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2020.
 9. Rasor, N. S.; McClelland, J. D. *Rev. Sci. Instr.*, **1960**, 31, 595.
 10. Srtart, P. L. *J. Sci. Instr.* **1960**, 37, 17.
 11. Kingery, W. D. *Property Measurements at High Temperatures*. J. Wiley and Sons, New York, 1959.
 12. Greene, E. F.; Toennies, P. J. *Chemical Reactions in Shock Waves*. New York, 1964.
 - ¹3. Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A*. **2003**, 107, 11020.
 14. Lu, C. W.; Chou, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244314.
 15. Takano, Y.; Akamatsu, T. *J. Phys. E: Sci. Instrum* **1984**, 17, 644.
 16. Koshi, M.; Yoshimura, M.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Saito, K.; Watanabe, M.; Imamura, A.; Chen, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8703.
 17. Hsiao, C.-C.; Lee, Y.-P.; Wang, N.-S.; Wang, J. H.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10231.

18. Davis, D.; Bruan, W. *Applied Optics* **1968**, 7, 2071.
19. Michael, J. V., Su, M.-C. And Sutherland, J. W. *J. Chem. Phys. A* **2004**, 108, 432
20. Akira Miyoshi; Noboru Yamauchi; Keishi Kosaka; Hiroyuki Matsui, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 46.
21. Cribb, P. H.; Dove, J. E.; Yamazaki, S. *Combust. Flame* **1992**, 88, 169.
22. Koike, T.; Kudo, M.; Maeda, I.; Yamada, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 1.
23. Jasper, A. W.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 3932.
24. Spindler, K.; Wagner, H. *Gg. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2.

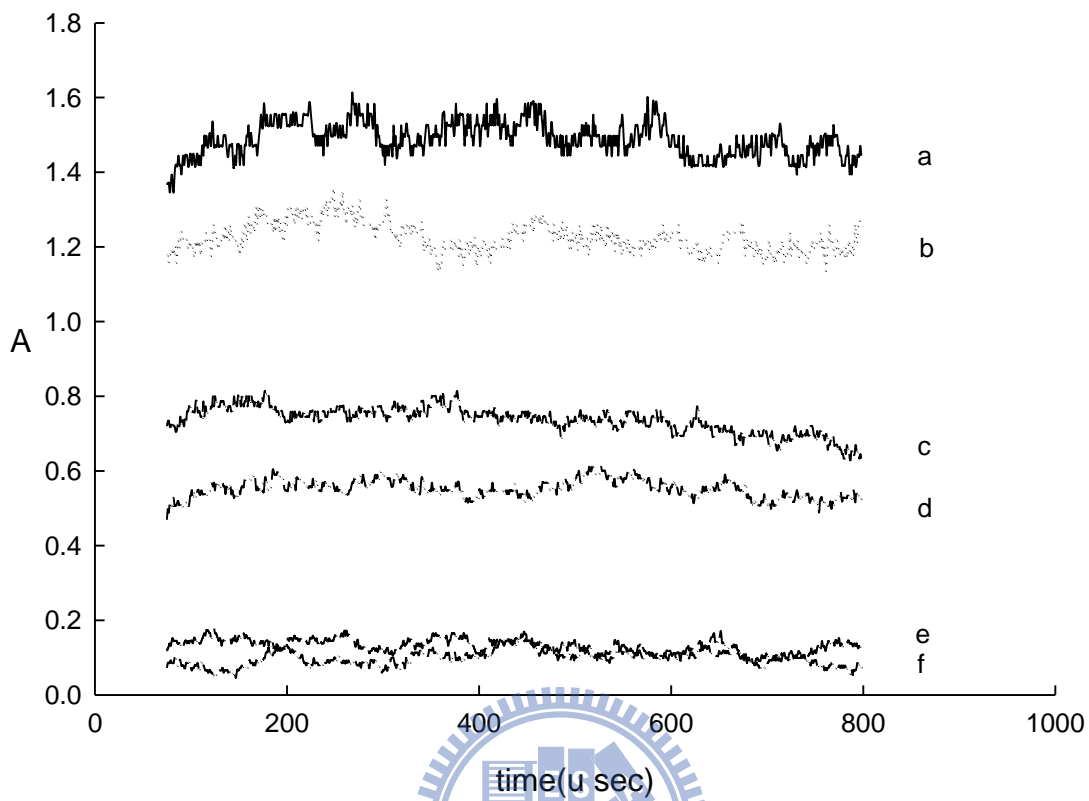




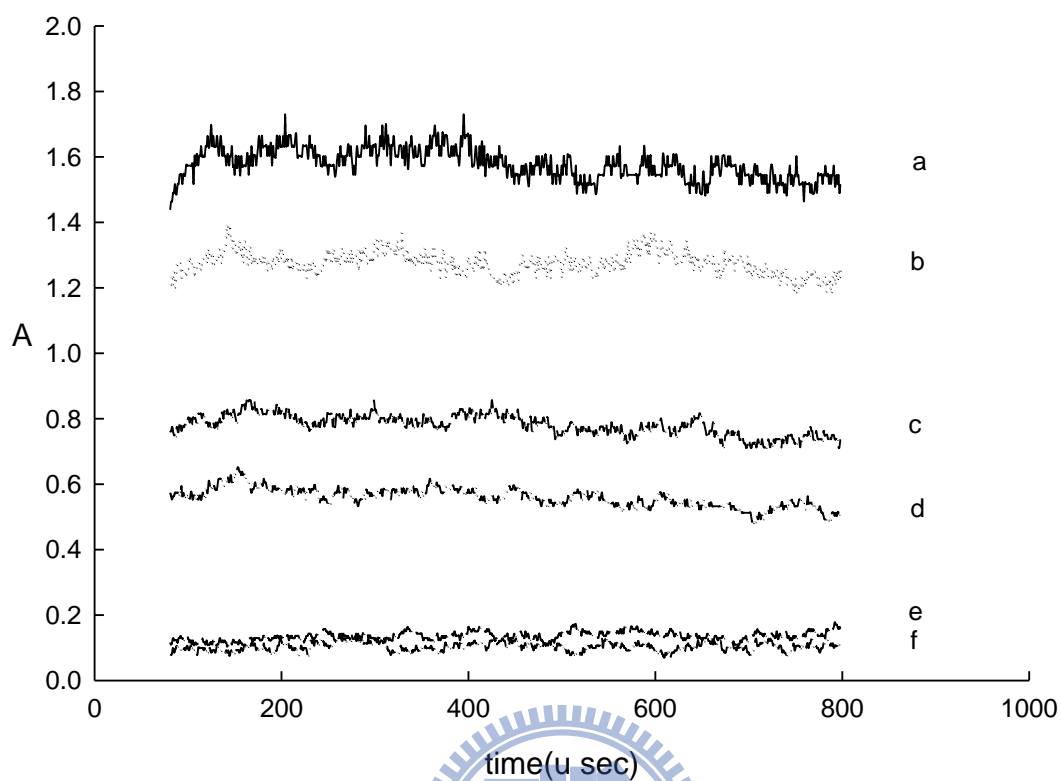
圖(4-1)： C_2H_5I 熱解實驗中，光電倍增管偵測之信號強度(經放大器放大)隨時間之變化圖 (a)。初始狀態：298 K；6.16ppm C_2H_5I/Ar 混合氣體，低壓被驅動區(P_1)/高壓驅動區(P_4)為 46.5 torr/2709 torr；最終溫度：1766 K。 I_0 代表的是入射衝擊波到達偵測區前，氫原子微波共振燈光源經偵測區後，由光電倍增管所測得的光強度； $I_{(t)}$ 代表的是衝擊波通過後，在時間 t 時光電倍增管所測得的光強度。(b) 為純 Ar 的空白測試(blank test)。



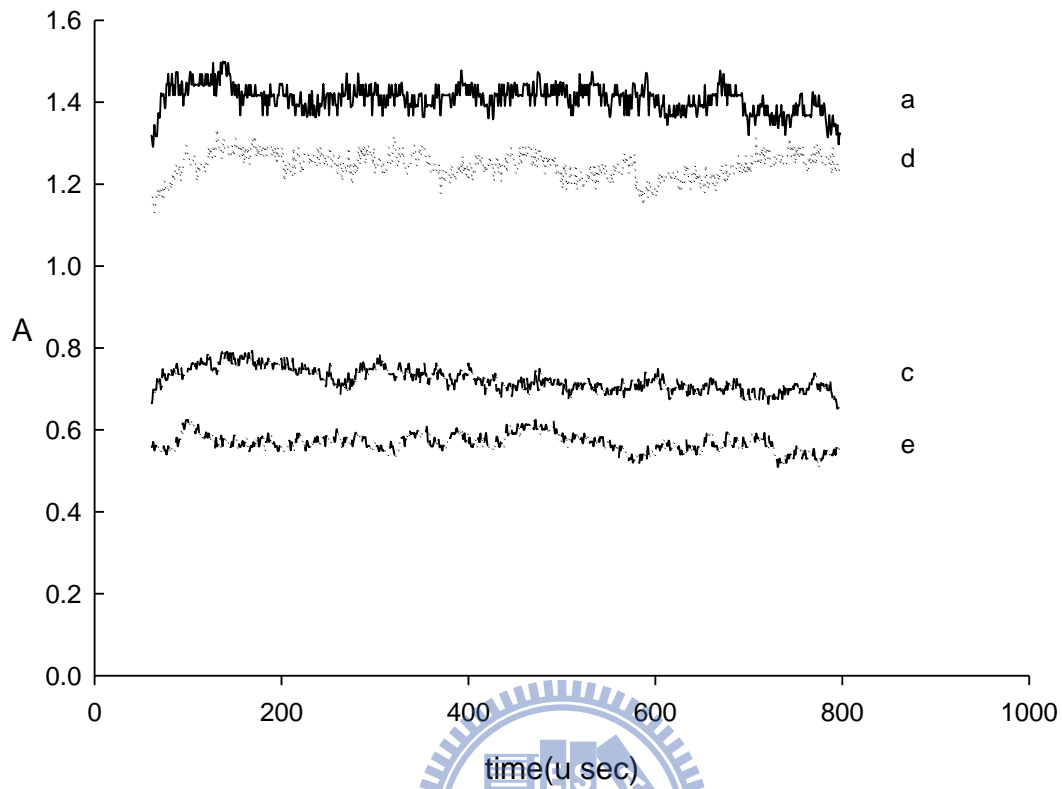
圖(4-2-1)：在最終溫度 1766 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h)的吸收度(A)對時間做圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H](10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$ 及對應之 A 值分別為 (a)5.06, 1.56；(b)3.2, 1.31；(c)1.69, 1.16；(d)1.00, 0.93；(e)0.80, 0.79；(f)0.50, 0.58；(g)0.16, 0.22；(h)0.08, 0.11。



圖(4-2-2)：在最終溫度 1855 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h)的吸收度(A)對時間做圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H](10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$ 及對應之 A 值分別為(a)4.46, 1.51；(b)2.63, 1.26；(c)0.73, 0.79；(d)0.43, 0.56；(e)0.07, 0.16；(f)0.05, 0.09。



圖(4-2-3)：在最終溫度 1957 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h)的吸收度(A)對時間做圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H]/10^{13} \text{ molecule cm}^{-3} = a : 4.57$ 、 $b : 2.85$ 、 $c : 0.74$ 、 $d : 0.46$ 、 $e : 0.07$ 、 $f : 0.05$ 。



圖(4-2-4)：在最終溫度 2055 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h)的吸收度(A)對時間做圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H](10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$ 及對應之 A 值分別為(a)3.49, 1.44；(b)2.08, 1.26；(c)0.57, 0.76；(d)0.40, 0.58。

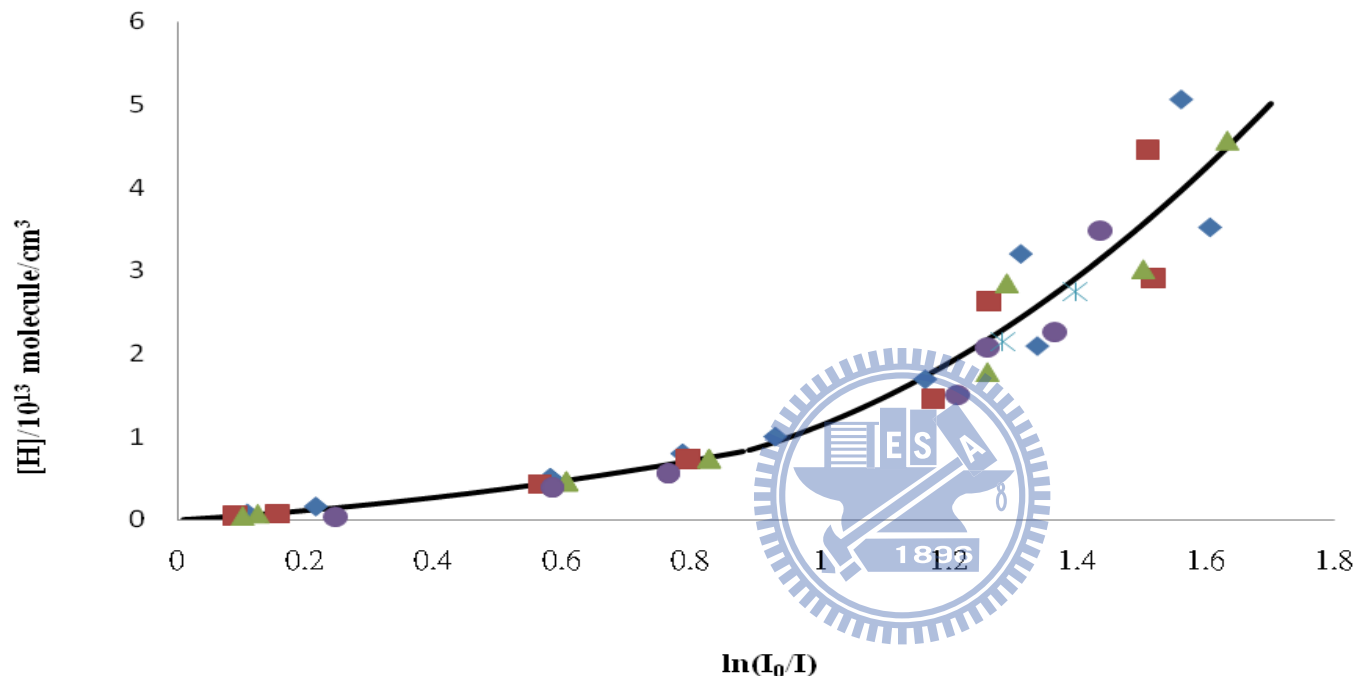
表 4-1：溫度範圍 1763 至 2055 K 內，不同濃度 C₂H₅I 熱解實驗之條件。

C ₂ H ₅ I(ppm)	P ₁ (driven) ^a	P ₄ (driver) ^a	馬赫數(M)	T ₁ (K)	T ₅ (K)	ρ ₅ (C ₂ H ₅ I)/10 ¹³ b	ρ ₅ (Ar)/10 ¹⁸ b	[H]/10 ¹³ b
6.16	46.5	2709	2.69	298	1766	5.62	9.13	5.06
6.16	29.4	1900	2.69	298	1763	3.55	5.77	3.20
1.92	50.0	2859	2.69	298	1766	1.88	9.82	1.69
1.92	29.4	1903	2.69	298	1766	1.11	5.77	1.00
0.97	46.5	2706	2.70	298	1769	8.86	9.14	0.80
0.97	29.4	1908	2.69	298	1760	5.59	5.76	0.50
0.19	46.5	2702	2.69	298	1763	1.75	9.12	0.16
0.19	22.1	1659	2.70	298	1771	8.34	4.35	0.08
					T _{avg} = 1766			
6.16	40.0	2603	2.77	298	1861	4.96	8.05	4.46
6.16	23.5	1870	2.78	298	1867	2.92	4.73	2.63
1.00	40.3	2610	2.77	298	1864	8.11	8.11	7.30
1.00	23.5	1870	2.77	298	1858	4.72	4.72	4.25
0.10	40.0	2601	2.77	298	1861	8.05	8.05	7.25
0.10	24.8	1890	2.78	298	1867	5.00	5.00	4.50
					T _{avg} = 1863			
6.16	40.2	2800	2.84	298	1947	5.08	8.25	4.57
6.16	25.0	2006	2.85	298	1957	3.17	5.14	2.85

1.00	39.9	2803	2.84	298	1954	8.20	8.20	7.38
1.00	25.0	2003	2.85	298	1964	5.15	5.15	4.64
0.10	40.0	2803	2.84	298	1950	8.22	8.22	7.40
0.10	25.0	2001	2.85	298	1964	5.15	5.15	4.64
					$T_{\text{avg}} = 1956$			
6.16	30.1	2503	2.91	298	2044	3.88	6.31	3.49
1.00	30.0	2502	2.92	298	2051	6.29	6.29	5.66
0.10	30.1	2506	2.92	298	2047	6.31	6.31	5.68
0.10	20.0	1905	2.92	298	2055	4.20	4.20	3.78
6.16	19.9	1908	2.92	298	2055	2.57	4.18	2.31
1.00	21.1	1913	2.92	298	2047	4.42	4.42	3.98
					$T_{\text{avg}} = 2050$			

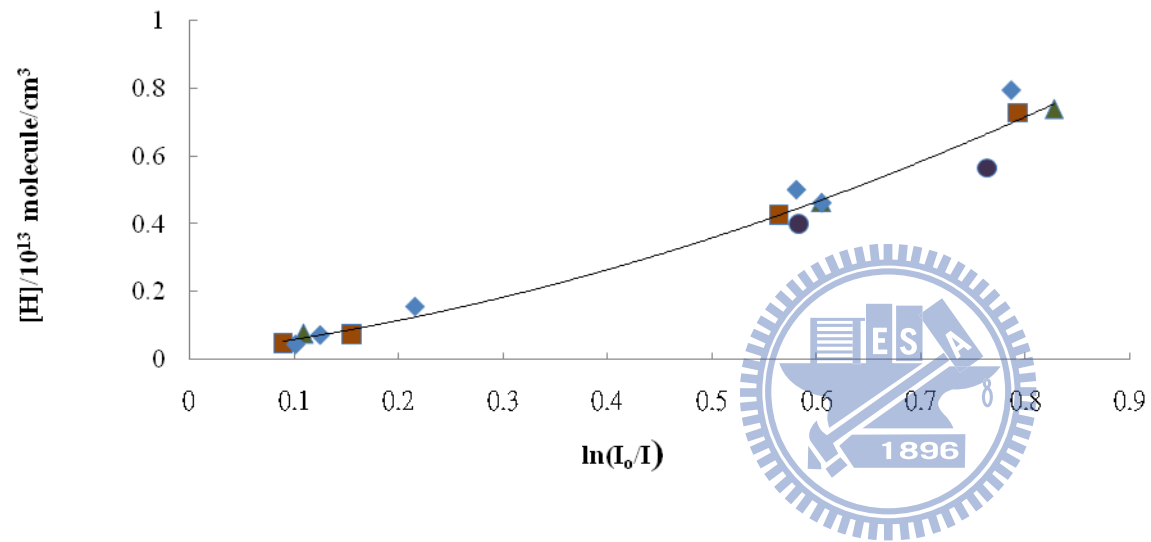
a : 單位為 torr

b : 單位為 molecule / cm³



圖(4-3)：不同實驗條件下，吸收度 $A = \ln[I_0/I(t)]$ 與氫原子濃度（亦即 90% C_2H_5I 濃度）之關係圖。

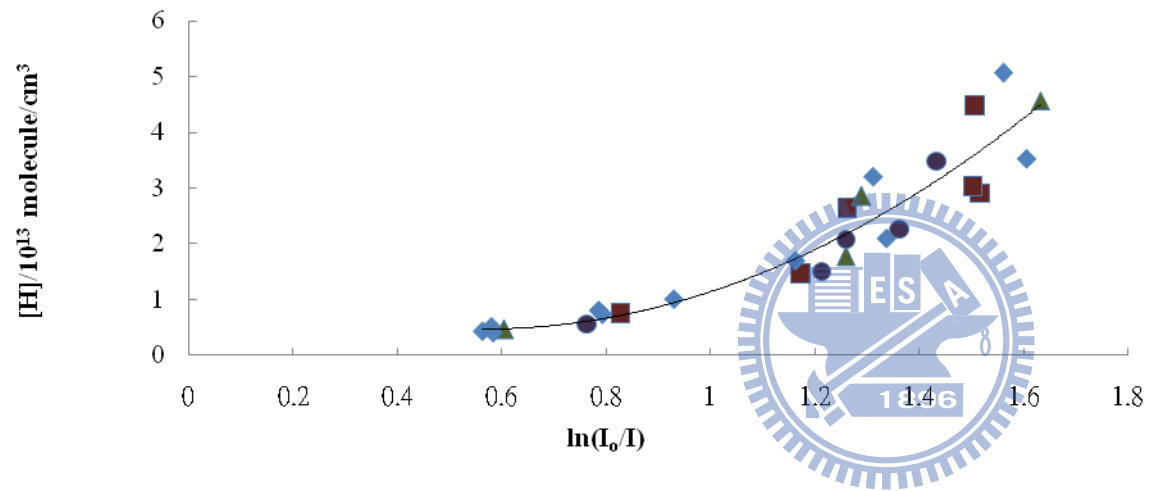
(◆) 1760 K ; (■) 1860 K ; (▲) 1950 K ; (●) 2050 K ; (*) 1660 K



圖(4-3-1)：在吸收度(A)小於 0.8875 下，由各個不同濃度的 C₂H₅I 熱解實驗所得到的校正曲線。

(◆) 1760 K ; (■) 1860 K ; (▲) 1950 K ; (●) 2050 K ; (*) 1660 K

$$[H]/10^{13} \text{ molecule/cm}^3 = 0.5467A^2 + 0.4559A \quad A < 0.8875$$



圖(4-3-2)：在吸收度(A)大於 0.8875 下，由各個不同濃度的 C_2H_5I 熱解實驗所得到的校正曲線；其中吸收度 $A = (0.52-0.86)$ 部分和圖 4-3-1 重疊，用來描述最佳的校正曲線。

(◆) 1760 K ; (■) 1860 K ; (▲) 1950 K ; (●) 2050 K ; (*) 1660 K

$$[H] / 10^{13} \text{ molecule/cm}^3 = 3.5251A^2 - 3.9829A + 1.5934 \quad A > 0.8875$$

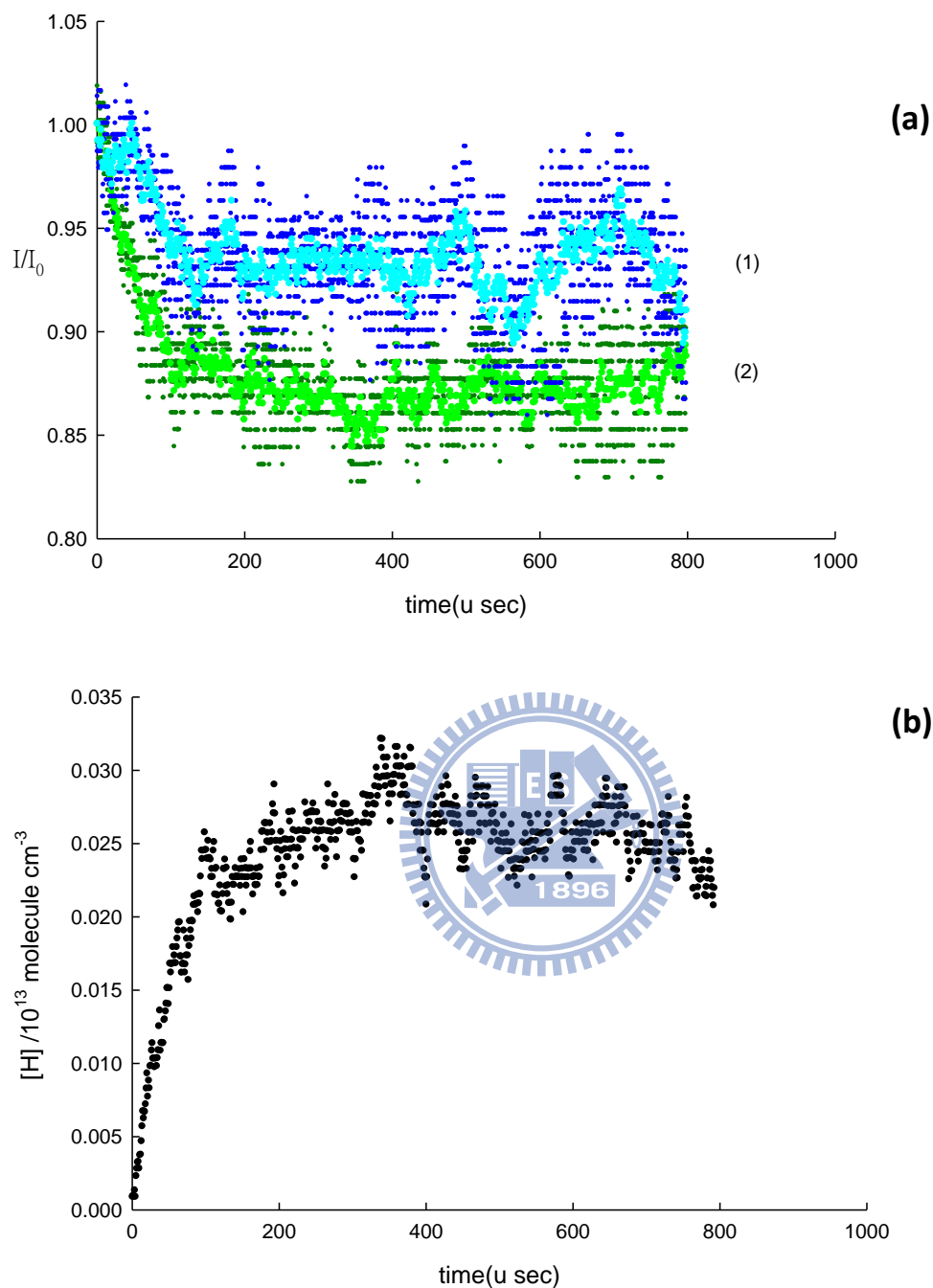
表 4-2： 1653 - 2062 K 溫度範圍內 1 ppm 甲醇熱解的實驗條件，各溫度條件下均進行三次衝擊波實驗並取其平均值

MeOH(ppm)	$P_1(\text{driven})^a$	$P_4(\text{driver})^a$	馬赫數(M)	$T_1(\text{K})$	$T_5(\text{K})$	$\rho_5(\text{MeOH})/10^{12}{}^b$	$\rho_5(\text{Ar})/10^{18}{}^b$
1.00	40.0	2208	2.61	298	1663	7.63	7.63
1.00	40.1	2205	2.60	298	1653	7.62	7.62
1.00	40.0	2205	2.61	298	1660	7.62	7.62
0.00	40.3	2208	2.61	298	1660	0.00	7.68
					$T_{\text{avg}} = 1659$		
0.00	50.4	2851	2.68	298	1749	0.00	9.85
1.00	50.1	2857	2.69	298	1763	9.83	9.83
1.00	50.0	2867	2.70	298	1771	9.83	9.83
1.00	50.1	2855	2.70	298	1769	9.84	9.84
					$T_{\text{avg}} = 1763$		
0.00	40.0	2607	2.78	298	1867	0.00	8.06
0.97	40.0	2606	2.78	298	1873	7.83	8.07
0.00	40.2	2609	2.77	298	1864	0.00	8.09
0.00	40.0	2608	2.78	298	1867	0.00	8.06
0.97	40.0	2602	2.78	298	1867	7.82	8.06
0.97	40.1	2603	2.77	298	1864	7.83	8.07
					$T_{\text{avg}} = 1867$		

0.00	40.1	2705	2.84	298	1947	0.00	8.23
1.00	40.0	2704	2.84	298	1954	8.22	8.22
1.00	40.0	2700	2.83	298	1937	8.19	8.19
1.00	40.0	2706	2.84	298	1944	8.20	8.20
0.00	40.3	2707	2.84	298	1947	0.00	8.27
0.00	40.6	2705	2.84	298	1954	0.00	8.35
					$T_{\text{avg}} = 1947$		
0.00	40.0	2710	2.91	298	2044	0.00	8.38
0.00	40.0	2702	2.92	298	2051	0.00	8.39
0.00	30.0	2510	2.92	298	2055	0.00	6.30
1.00	30.0	2509	2.92	298	2058	6.30	6.30
1.00	30.0	2508	2.92	298	2055	6.30	6.30
1.00	30.0	2512	2.93	298	2062	6.31	6.31
					$T_{\text{avg}} = 2054$		

a : 單位為 torr

b : 單位為 molecule/cm³



圖(4-4)：甲醇在高溫下熱解產生氫原子。初始狀態：298 K，1 ppm $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 混合氣體，最終溫度：2054 K。 $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 6.3 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$ ， $[\text{H}]_f = 2.6 \times 10^{11} \text{ molecules/cm}^3$ 。(a)圖是反射衝擊波通過後空白測試(1)和甲醇熱解實驗(2)各三次並取平均的結果。(b)圖是將吸收度($\ln(I_0/I)$)帶入校正曲線後得到的氫原子濃度隨時間變化。

表 4-3：溫度 1653-2062 K 溫度範圍內，1ppm 甲醇熱解實驗的甲醇起始濃度、反應最終時間的氫原子濃度和反應途徑(3)所佔有的比例。

溫度 (K)	甲醇起始濃度 ^a	氫原子濃度[H] _f ^a	k ₃ branching ratio (φ ₃)
1659	7.62×10 ¹²	1.24×10 ¹¹	0.81%
1763	9.83×10 ¹²	1.85×10 ¹¹	0.95%
1867	8.10×10 ¹²	2.00×10 ¹¹	1.23%
1947	8.22×10 ¹²	3.34×10 ¹¹	2.03%
2054	6.30×10 ¹²	2.60×10 ¹¹	2.07%

a：單位為 molecule/cm³

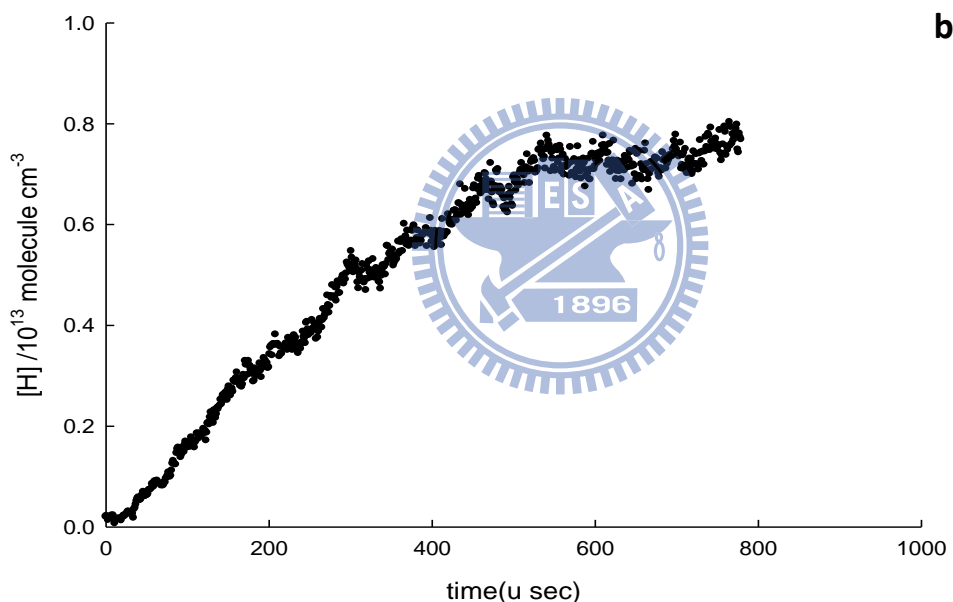
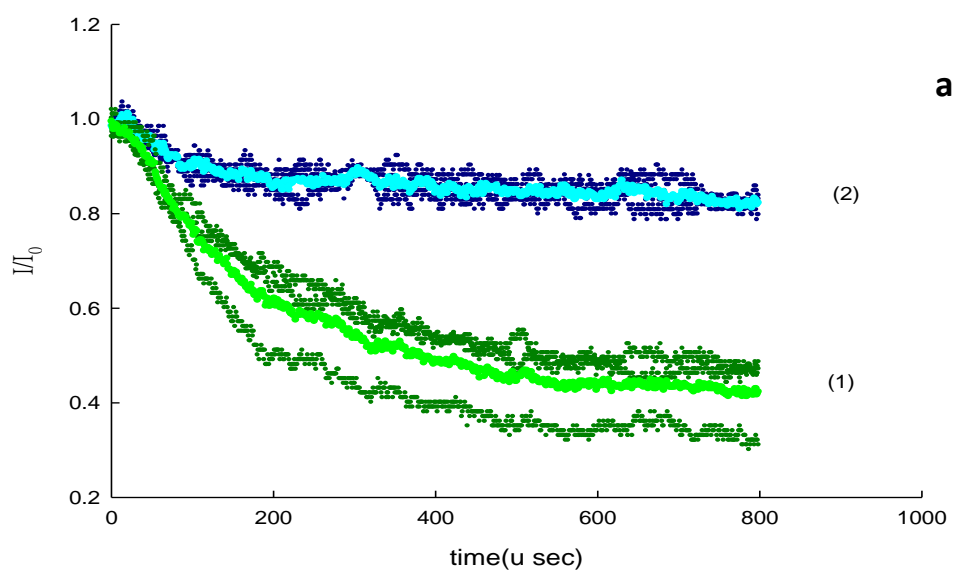
$$\varphi_3 = [\text{H}]_f / 2 \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0$$

表(4-4)：0.48 ppm CH₃OH + 1000 ppm 氫氣在溫度範圍 1663 - 2051 K 內進行的實驗條件。每一個溫度均進行三次空白實驗和甲醇實驗，再取其實驗數據平均。

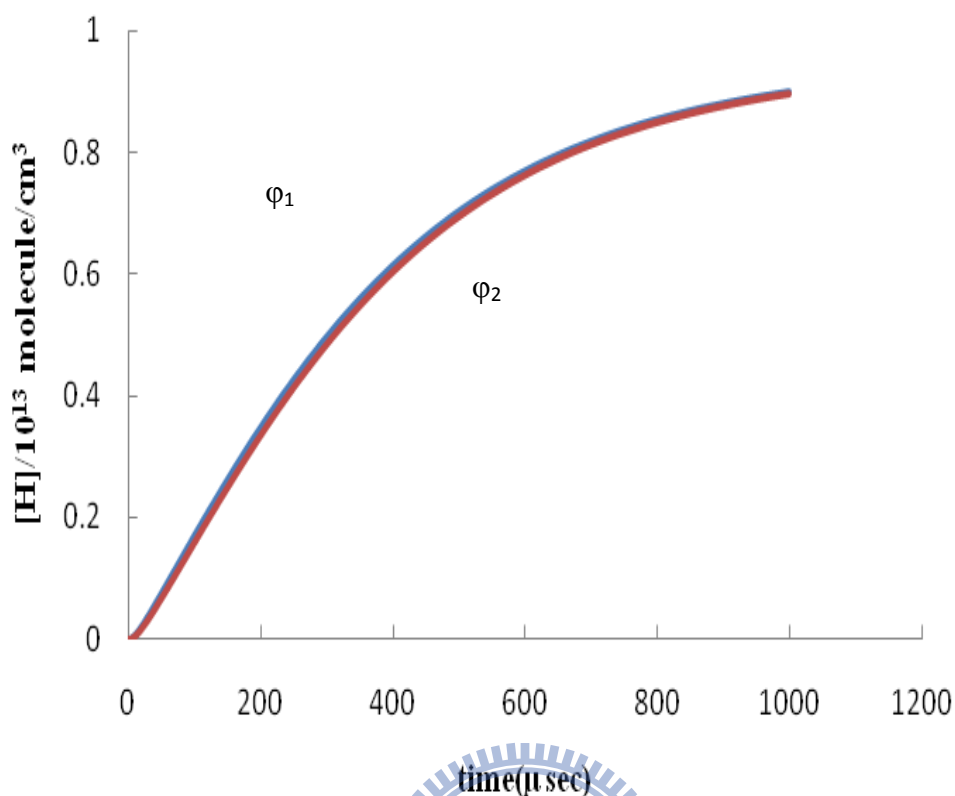
H ₂ (ppm)	MeOH(ppm)	P ₁ (driven) ^a	P ₄ (driver) ^a	馬赫數(M)	T ₁	T ₅	ρ ₅ (H ₂)/10 ^{15 b}	ρ ₅ (MeOH)/10 ^{12 b}	ρ ₅ (Ar)/10 ^{18 b}
1000	0.00	40.00	2201	2.61	298	1671	7.64	0.00	7.64
1000	0.00	40.00	2203	2.61	298	1669	7.64	0.00	7.64
1000	0.00	40.00	2205	2.62	298	1671	7.64	0.00	7.64
1000	0.48	40.00	2201	2.61	298	1666	7.63	3.66	7.63
1000	0.48	40.00	2202	2.62	298	1671	7.64	3.67	7.64
1000	0.48	40.10	2204	2.61	298	1663	7.64	3.67	7.64
						T _{avg} = 1669			
1000	0.00	50.00	2854	2.69	298	1758	9.79	0.00	9.79
1000	0.00	50.20	2857	2.68	298	1755	9.82	0.00	9.82
1000	0.00	50.30	2858	2.70	298	1769	9.88	0.00	9.88
1000	0.48	50.00	2850	2.69	298	1761	9.80	4.90	9.80
1000	0.48	50.00	2856	2.70	298	1769	9.82	4.91	9.82
1000	0.48	50.00	2851	2.70	298	1769	9.82	4.90	9.82
						T _{avg} = 1764			
1000	0.00	40.00	2603	2.77	298	1861	8.05	0.00	8.05

1000	0.00	40.10	2601	2.77	298	1858	8.06	0.00	8.06
1000	0.00	40.00	2606	2.78	298	1867	8.06	0.00	8.06
1000	0.48	40.00	2609	2.78	298	1867	8.06	3.87	8.06
1000	0.48	40.10	2603	2.77	298	1855	8.05	3.87	8.05
1000	0.48	40.10	2602	2.78	298	1867	8.08	3.88	8.08
						$T_{\text{avg}} = 1863$			
1000	0.00	40.20	2800	2.83	298	1938	8.23	0.00	8.23
1000	0.00	40.10	2806	2.83	298	1934	8.21	0.00	8.21
1000	0.00	40.00	2802	2.84	298	1944	8.20	0.00	8.20
1000	0.48	40.00	2806	2.84	298	1948	8.21	4.10	8.21
1000	0.48	40.00	2803	2.84	298	1948	8.21	4.11	8.21
1000	0.48	40.00	2802	2.84	298	1944	8.20	4.10	8.20
						$T_{\text{avg}} = 1943$			
1000	0.00	30.10	2408	2.92	298	2048	6.31	0.00	6.30
1000	0.00	30.20	2406	2.91	298	2041	6.32	0.00	6.30
1000	0.00	30.00	2409	2.92	298	2051	6.29	0.00	6.34
1000	0.48	30.00	2408	2.92	298	2048	6.29	3.15	6.29
1000	0.48	30.00	2408	2.91	298	2044	6.29	3.14	6.29
1000	0.48	30.00	2406	2.91	298	2041	6.28	3.15	6.28
						$T_{\text{avg}} = 2046$			

a : 單位為 torr b : 單位為 molecule / cm³



圖(4-5)：a 圖是 1760 K，0.48 ppm 甲醇和 1000 ppm 氫氣反應的結果。入射光強度(I_0)除以反射衝擊波通過後光強度變化(I_t)對時間作圖；時間軸零點表示反射衝擊波通過的時間點(1)： $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 3.15 \times 10^{12}$ molecule cm^{-3} + $[\text{H}_2] = 6.29 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3} ，(2)： $[\text{H}_2] = 6.29 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3} 。b 圖是將吸收度 $A(\ln(I_0/I_t))$ 帶入校正曲線即得到氫原子濃度隨時間變化的關係圖。



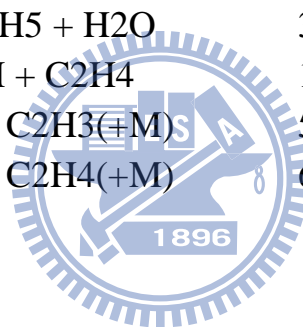
圖(4-6)：溫度 1760 K，0.48 ppm 甲醇 + 1000 ppm 氫氣模擬的結果。
 ϕ_1 表示在模擬條件中，我們假設所有的甲醇都經由反應途徑(1)熱解；
 ϕ_2 表示在模擬條件中，假設所有的甲醇只經反應途徑(2)熱解。由圖
 中兩種不同條件的模擬結果可以看出，在 1000 ppm 高濃度的氫氣條
 件下氫原子的產生與反應途徑(1)和(2)的分枝比無關，只和甲醇總反
 應速率常數有關。

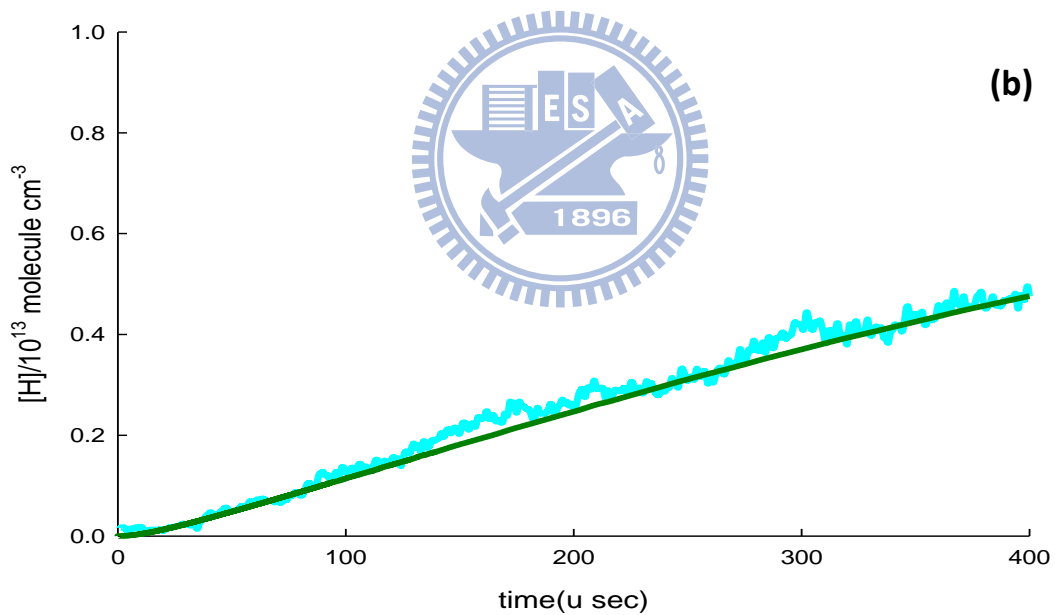
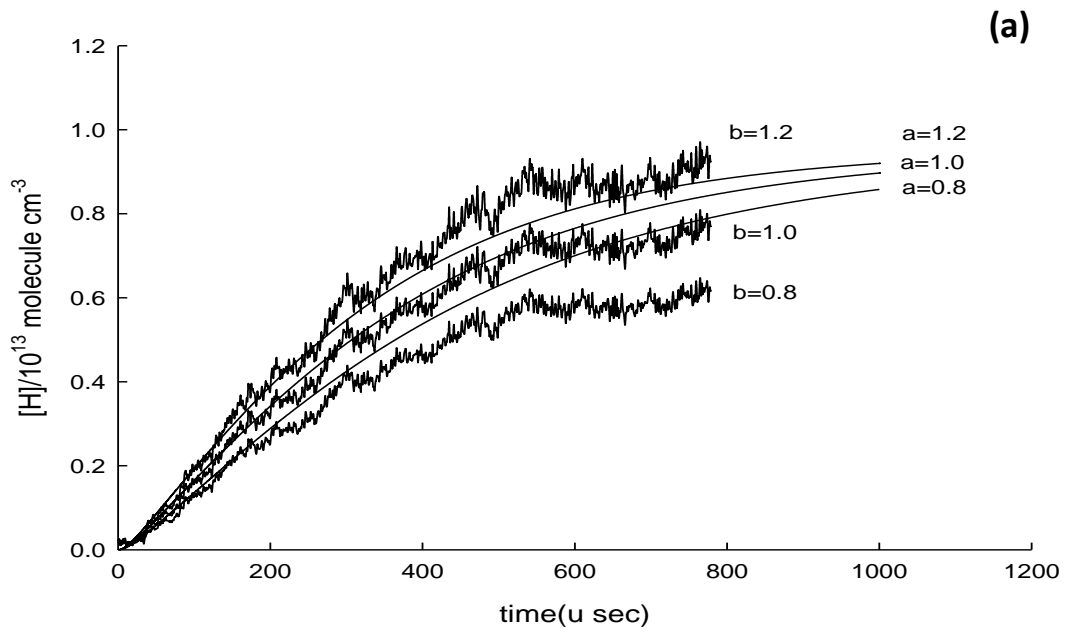
表(4-5)：本實驗模擬的反應機制：

$$k = A \times T^n \times \exp(-B/RT)$$

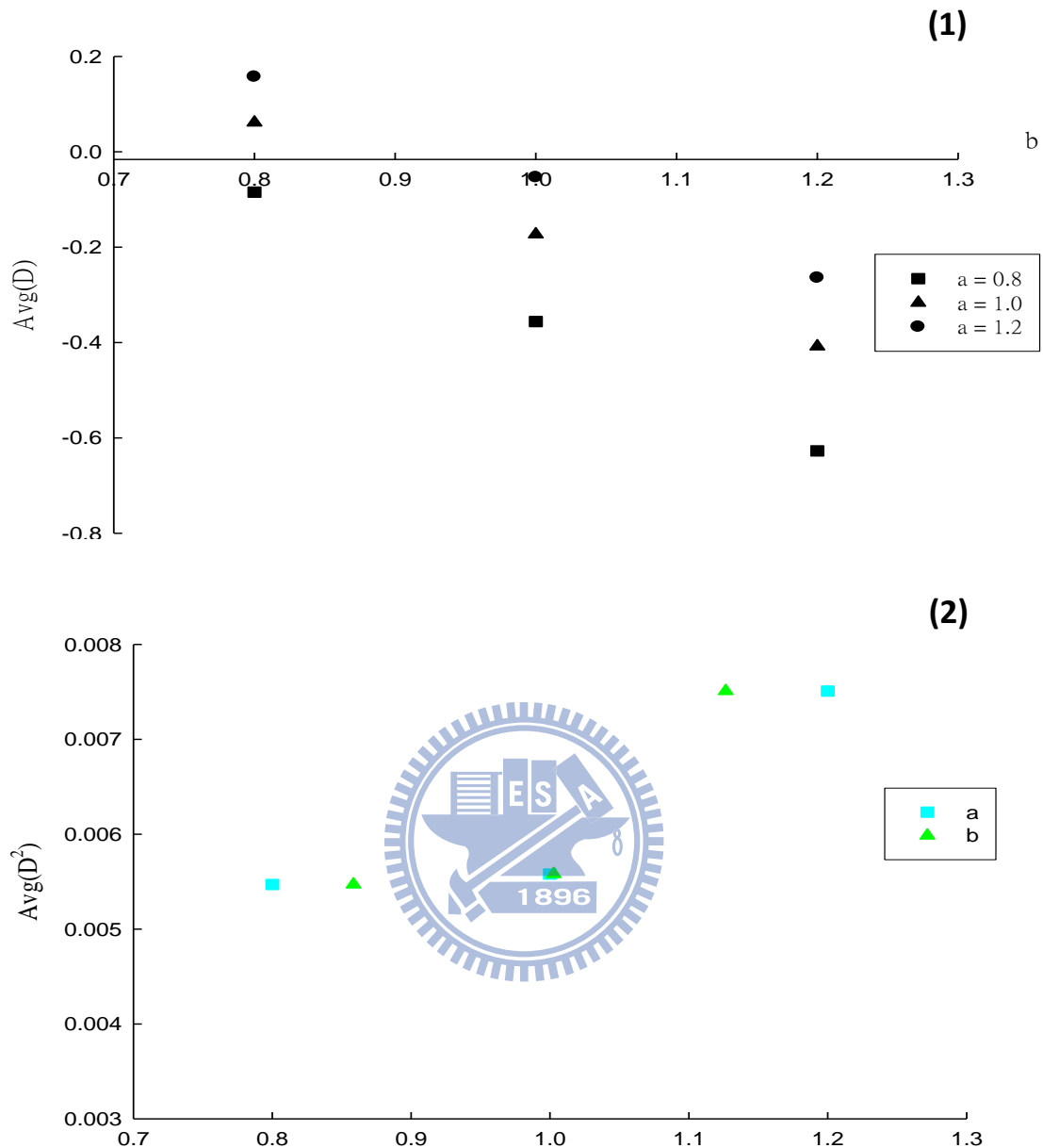
		A(mol cm ³ /s K)	n	B(cal/mol)
1	CH ₃ OH + M = CH ₃ + OH + M	7.52E+07	0	0
2	CH ₃ OH + M = CH ₂ (S) + H ₂ O + M	0.00E+00	0	0
3	CH ₃ OH + M = H + CH ₂ OH + M	1.16E+06	0	0
4	CH ₃ + H ₂ = CH ₄ + H	6.86E+03	2.7	9413.1
5	OH + H ₂ = H ₂ O + H	2.14E+08	1.5	3447.5
6	CH ₂ + H ₂ = CH ₃ + H	4.07E+02	3.2	4190.2
7	CH ₂ (S) + M = CH ₂ + M	2.41E+10	0.9	0
8	CH ₃ O + H + M = CH ₃ OH + M	-1.68E+79	22.6	35039
9	CH ₃ O + H = CH ₂ (S) + H ₂ O	9.09E+07	1.4	-2442.6
10	CH ₃ O + H = CH ₂ O + H ₂	1.59E+02	2.7	-2806
11	CH ₃ O + H = CH ₃ + OH	6.32E+13	0.2	61.6
12	CH ₃ O + H = CH ₂ OH + H	5.70E+05	2.2	-989
13	CH ₂ OH + H = CH ₂ (S) + H ₂ O	1.60E+09	1	-2639.2
14	CH ₂ OH + H = CH ₂ O + H ₂	6.74E+02	2.5	-2359.2
15	CH ₂ OH + H = CH ₃ + OH	5.70E+04	0	343.6
16	CH ₃ + OH = CH ₂ (S) + H ₂ O	2.04E+10	0.6	-1767.4
17	CH ₃ + OH = CH ₂ O + H ₂	2.29E+06	1.3	977.1
18	CH ₂ (S) + H ₂ O = CH ₂ O + H ₂	2.19E-09	5	-9802.3
19	CH ₂ O + H = HCO + H ₂	1.37E+05	2.6	1522.2
20	CH ₂ OH + M = CH ₂ O + H + M	4.52E+34	-7.1	44039
21	CH ₃ O + M = CH ₂ O + H + M	5.40E+13	0	13494
22	H + CH ₃ OH <=> CH ₂ OH + H ₂	1.70E+07	2.1	4870
23	H + CH ₃ OH <=> CH ₃ O + H ₂	4.20E+06	2.1	4870
24	OH + CH ₃ OH = H ₂ O + CH ₂ OH	3.18E+04	2.6	-204.4
25	OH + CH ₃ OH = H ₂ O + CH ₃ O	1.50E+02	3	-193.4
26	CH ₃ + CH ₃ = C ₂ H ₄ + 2H	3.17E+14	0	14679.6
27	CH ₃ + CH ₂ = C ₂ H ₄ + H	1.14E+14	-0.1	16.3
28	CH ₃ + H + M = CH ₄ + M	1.24E+14	-0.4	0
29	CH ₃ + O = H ₂ + CO + H	1.52E+13	0	0
30	CH ₃ + O = CH ₂ O + H	6.91E+13	0	0

31	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$	6.31E+13	0	0
32	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	1.44E+14	0	34
33	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	6.68E+13	0	18.1
34	$\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	2.00E-10	0	0
35	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	4.33E+03	2.7	-1821
36	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	5.08E+04	2.7	6289.3
37	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	9.76E+13	0	14842.4
38	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{OH} + \text{HCO}$	4.17E+11	0.6	2760.4
39	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	3.61E+13	0	15334.9
40	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	4.59E+14	0	44722
41	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.42E+14	-0.2	-111.2
42	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	3.43E+09	1.2	-446.8
43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	6.14E+15	0	76865.4
44	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{M}$	2.81E+15	0	63766.5
45	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3.60E+06	2	2500
46	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	3.54E+06	2.1	870
47	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{OH} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	1.13E+14	0	7844.2
48	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	5.60E+12	0	2400
49	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	6.08E+12	0.3	280





圖(4-7)：(a)圖是修正參數 a 及 b 值模擬所得之結果； $a = 0.8$ 、 1.0 及 1.2 ； $b = 0.8$ 、 1.0 及 1.2 。(b)圖 $a = 0.89$ 及 $b = 0.92$ 時模擬值和實驗值兩者之間有最小誤差。



圖(4-8)：圖(1)為模擬結果所得之氫原子濃度($H_{th(t,a)}$)與測量所得之氫原子濃度($H_{exp(t,b)}$)之相對誤差值 D 對 b 值作圖，在 D 等於零時可得最佳 b 值(即代表在固定 a 值下實驗和模擬誤差最小結果之 b 值)。圖(2)將相對誤差值取平方後分別對 a 、 b 作圖，得到 D 平方最小值即為 a 、 b 的最佳結果。

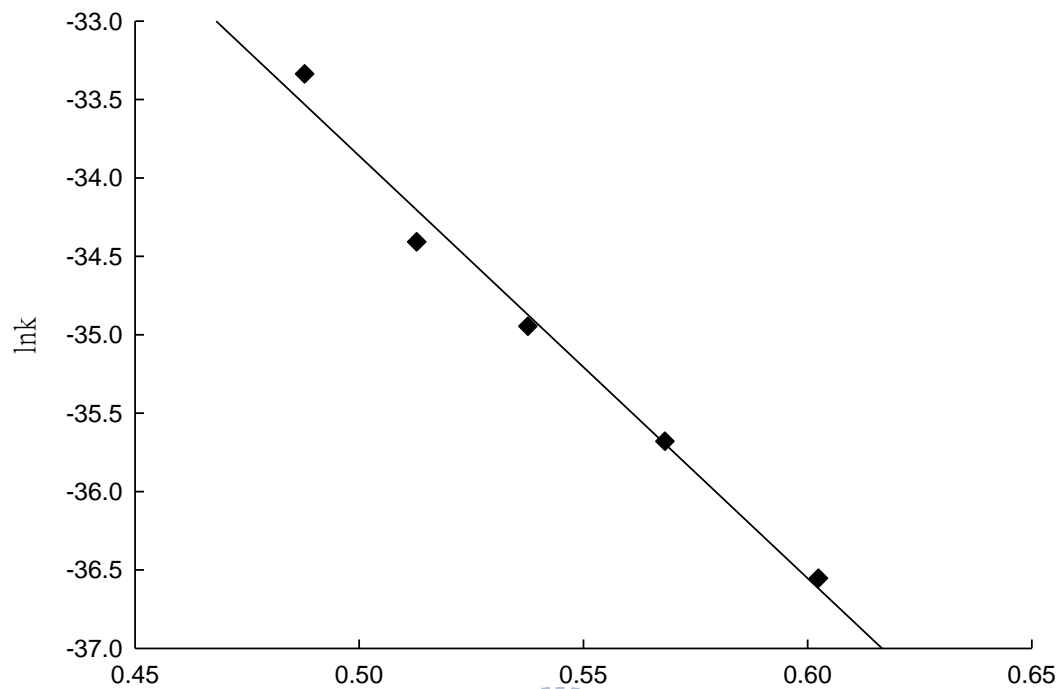
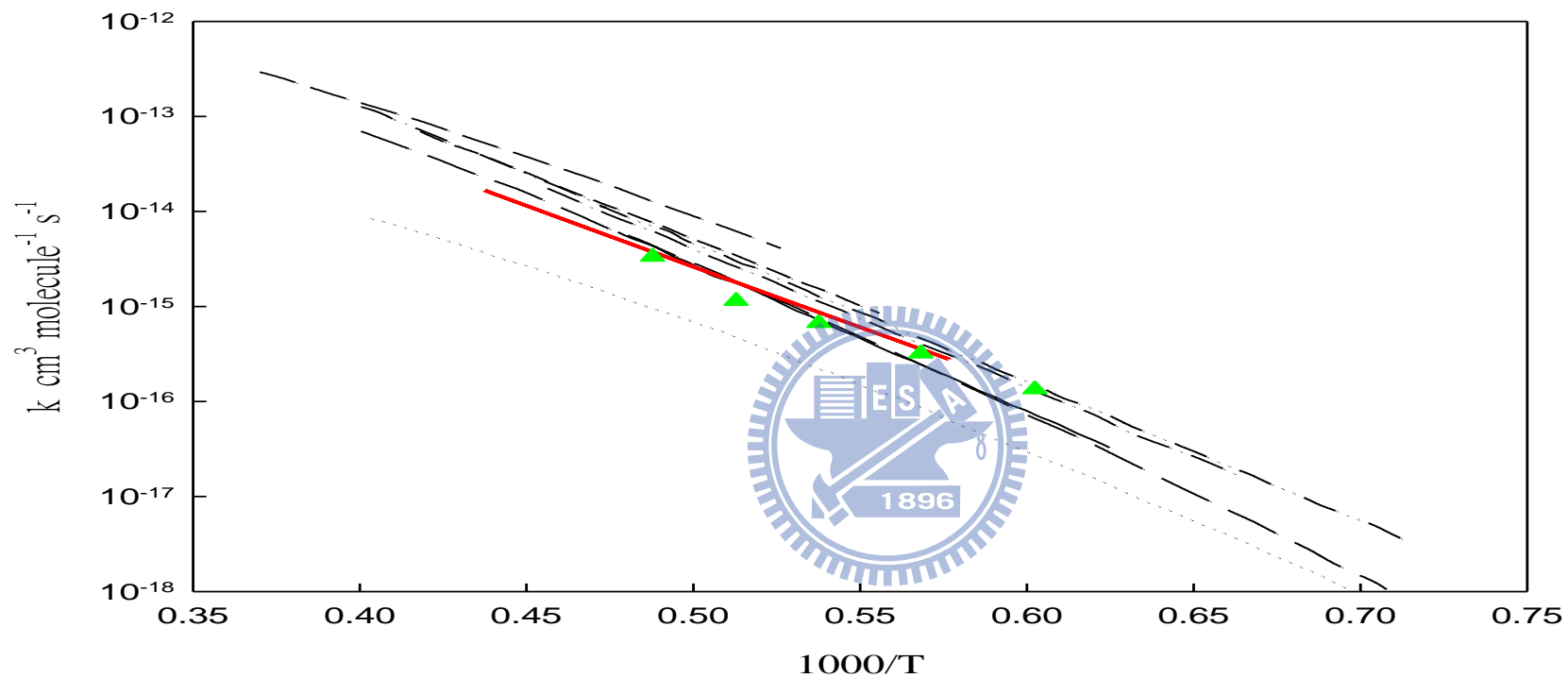


圖 (4-9)：將速率常數取 \ln 值並和 $1000/T$ 作圖，由斜率和截距可以得到活化能以及 pre-exponential factor (A)。 $k_{\text{total}} = (1.39 \pm 0.07) \times 10^{-9} \exp[- (26927 \pm 1908) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 誤差為 1σ 。



圖(4-10)：1663 至 2051 K 溫度範圍內本次實驗的甲醇總反應速率常數值與不同實驗組之間的比較。(.....) Ref.3, (-----)Ref.5, (.....)Ref.4, (.....)Ref.21, (---)Ref.22, (---)Ref.23, (—)Ref24,(—)Ref.5, (▲)this work (0.48 ppm CH₃OH + 1000 ppm H₂)。

表(4-6)：1 ppm 甲醇和 100 ppm 氫氣反應之各個溫度下的反應條件。甲醇反應在每一個溫度下皆進行三次實驗，並將其結果取平均值。

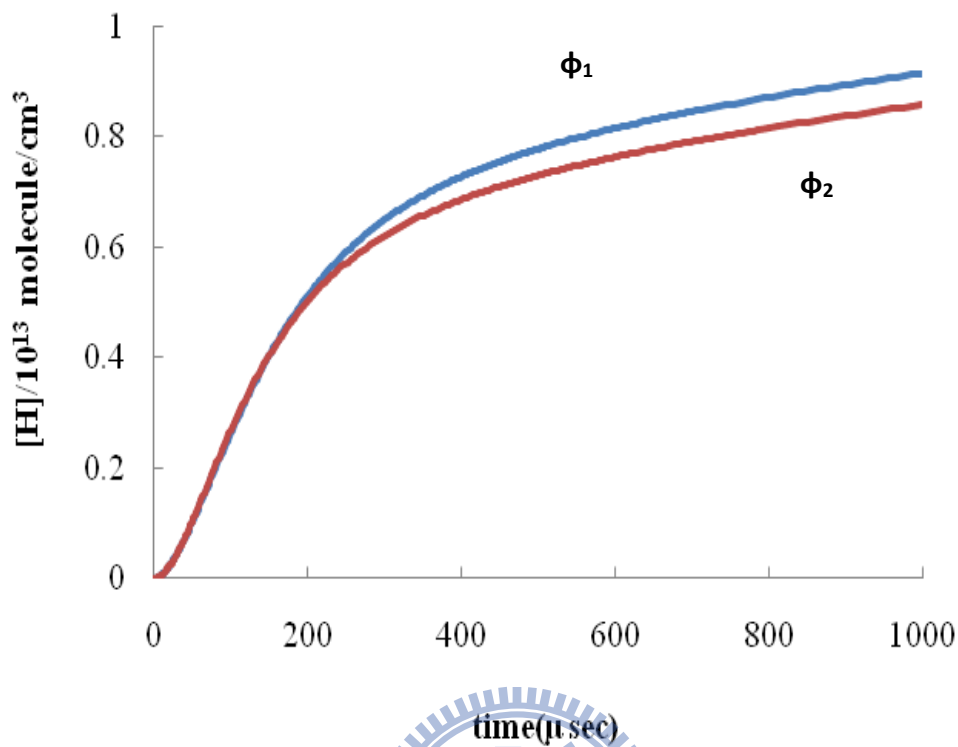
H ₂ (ppm)	MeOH(ppm)	P ₁ (driven) ^a	P ₄ (driver) ^a	馬赫數	T1	T5	β (C ₂ H ₅ I) ^b	β (MeOH) ^b	β (Ar) ^b
100	0	50.1	2855	2.70	298	1766	9.84	0	9.84
100	0	50.1	2860	2.70	298	1772	9.85	0	9.85
100	0	50	2857	2.70	298	1772	9.83	0	9.83
100	1	50.1	2857	2.70	298	1769	9.84	9.84	9.84
100	1	50	2854	2.70	298	1763	9.81	9.81	9.81
100	1	50	2850	2.70	298	1769	9.82	9.82	9.82
						T _{avg} = 1769			
100	0	40	2607	2.78	298	1867	8.06	0	8.06
100	1	40	2607	2.76	298	1843	8.01	8.01	8.01
100	1	40	2604	2.77	298	1849	8.02	8.02	8.02
100	1	40	2605	2.77	298	1855	8.03	8.03	8.03
						T _{avg} = 1854			
100	0	40	2710	2.83	298	1931	8.18	0	8.18
100	1	40	2704	2.85	298	1954	8.22	8.22	8.22
100	1	40	2705	2.845	298	1954	8.22	8.22	8.22
100	1	40	2701	2.85	298	1958	8.23	8.23	8.23

						$T_{\text{avg}} = 1949$			
100	0	30	2508	2.94	298	2066	6.31	0	6.31
100	1	30.1	2502	2.93	298	2055	6.32	6.32	6.32
100	1	30.2	2503	2.93	298	2062	6.35	6.35	6.35
100	1	30	2505	2.93	298	2062	6.31	6.35	6.35
						$T_{\text{avg}} = 2061$			

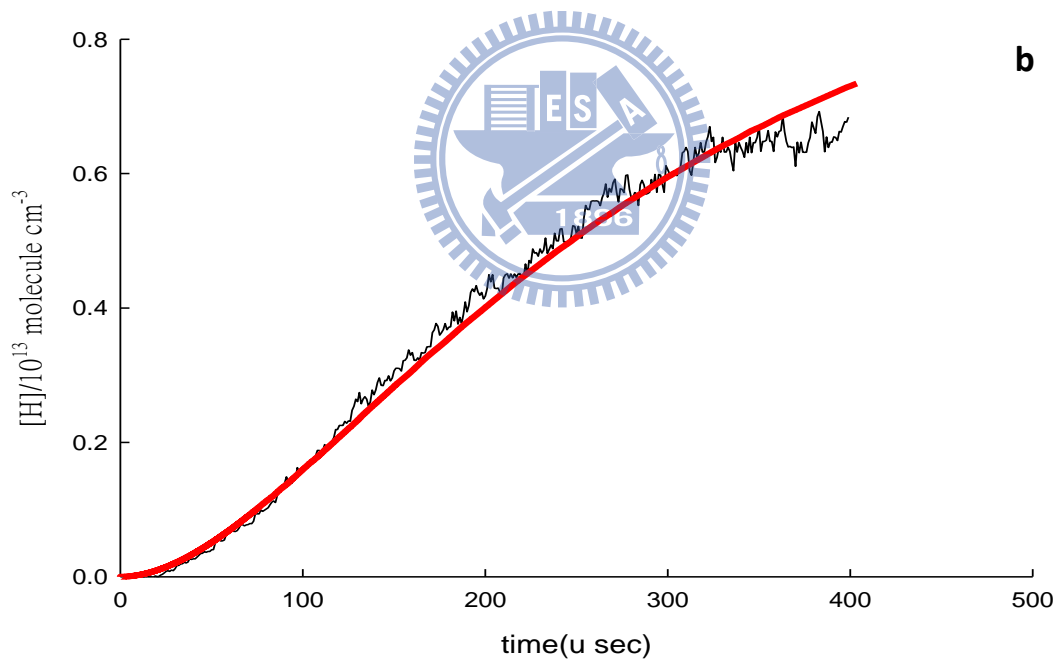
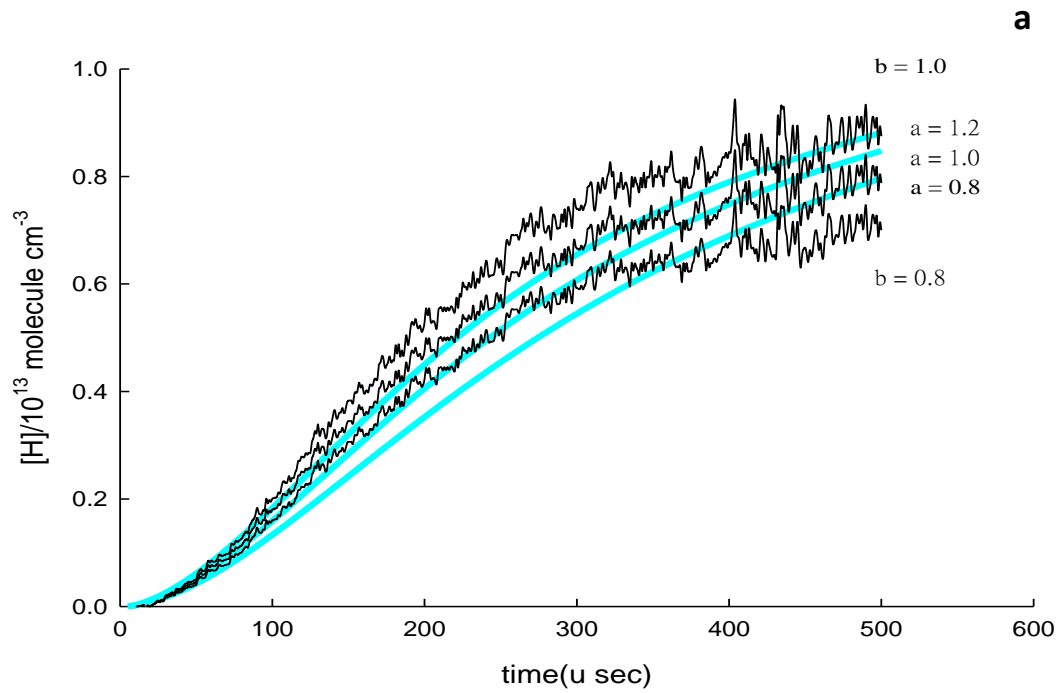
a : 單位為 torr

b : 單位為 molecule/cm³

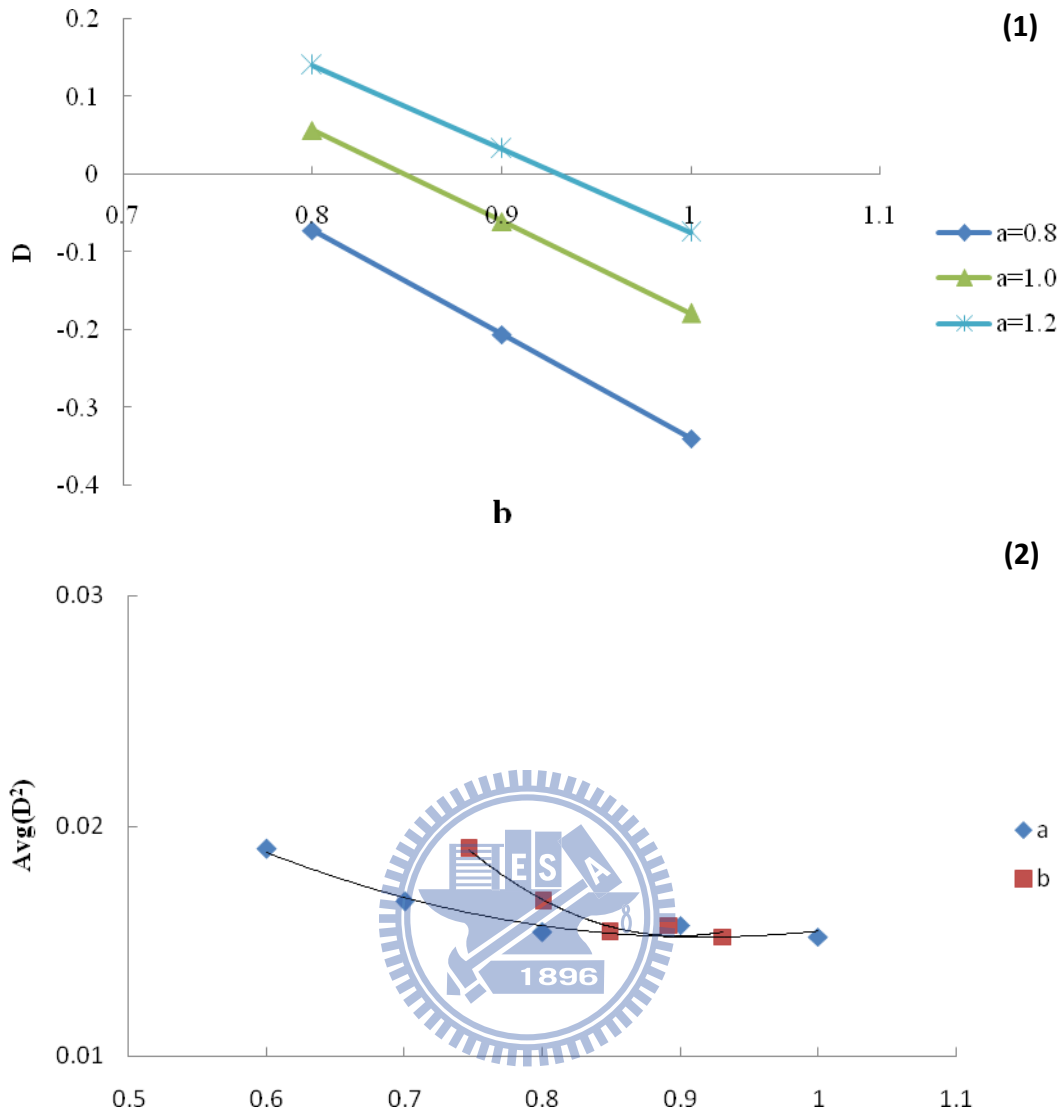




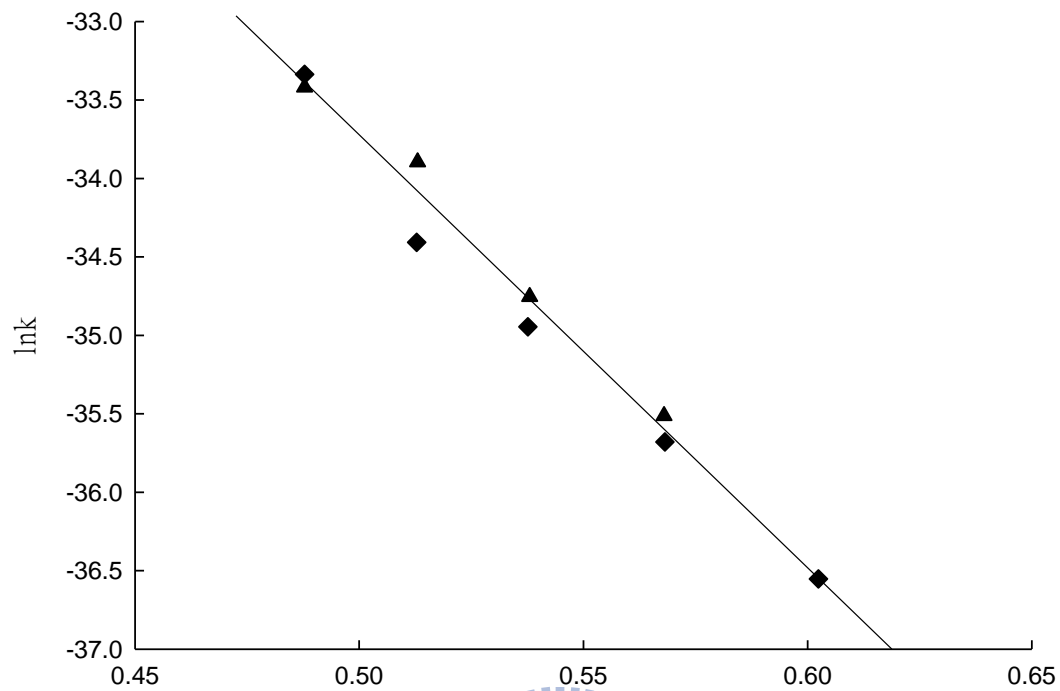
圖(4-11): 使用 1000 ppm 氫氣實驗測得的速率常數並用表(4-5)中的反應機制模擬溫度 1860 K, 1ppm 甲醇($[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 6.30 \times 10^{12}$ molecule/cm³)和 100 ppm 氫氣($[\text{H}_2]_0 = 6.30 \times 10^{14}$ molecule/cm³)反應的結果。在反應時間 1000 微秒時氫原子濃度差別只有 10%。 ϕ_1 , 即模擬所有甲醇皆由反應途徑(1)消耗; ϕ_2 , 即模擬所有甲醇皆由反應途徑(2)消耗。



圖(4-12)：a圖是 1860 K 之實驗數據修正參數 a 及 b 值模擬所得之結果；a = 0.8、1.0 及 1.2；b = 0.8、0.9 及 1.0。b 圖 a = 0.92 及 b = 0.90 時模擬值和實驗值兩者之間有最小誤差。



圖(4-13): 圖(1)為模擬結果所得之氫原子濃度($H_{th(t,a)}$)與測量所得之氫原子濃度($H_{exp(t,b)}$)之相對誤差值 D 對 b 值作圖，在 D 等於零時可得最佳 b 值(即代表在固定 a 值下實驗和模擬誤差最小結果之 b 值)。圖(2)將相對誤差值取平方後分別對 a 、 b 作圖，得到 D 平方最小值即為 a 、 b 的最佳結果。

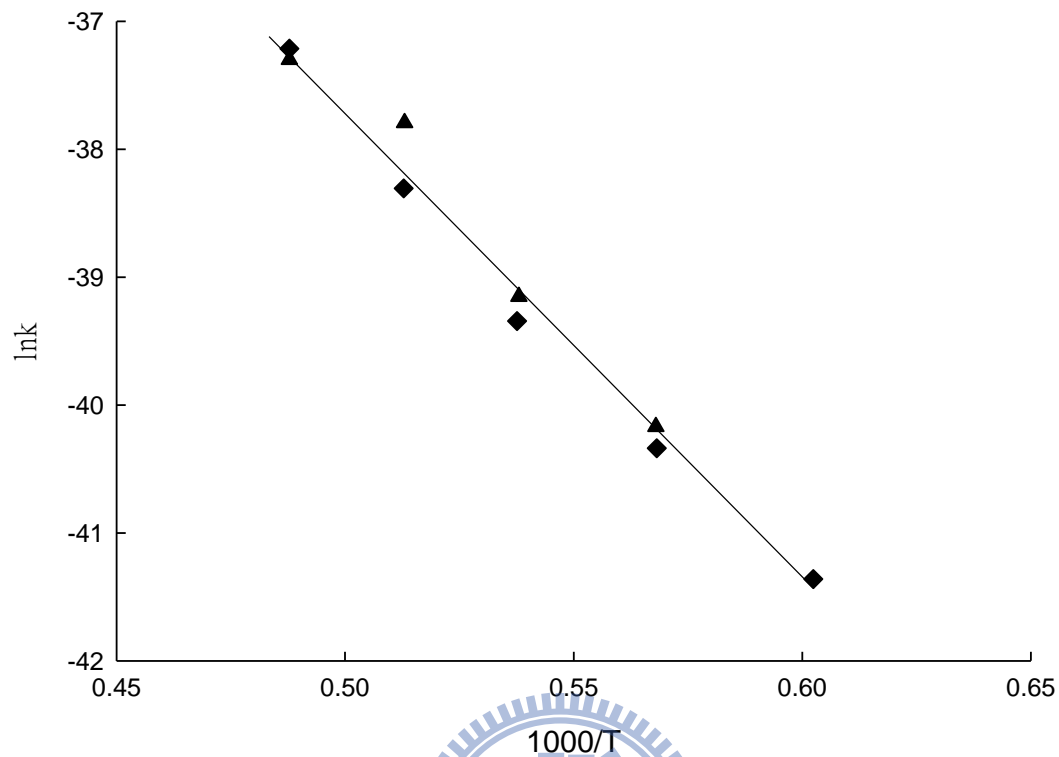


圖(4-14) : Arrhenius 圖。包含 0.48ppm 甲醇 + 1000ppm 氫氣(◆)

及 1ppm 甲醇 + 100ppm 氫氣(▲)兩種實驗條件測得的甲醇熱解

速率常數值。 $k_{\text{total}} = (1.94 \pm 0.08) \times 10^{-9} \exp[- (27400 \pm 1470)/T]$

$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 誤差為 1σ 。



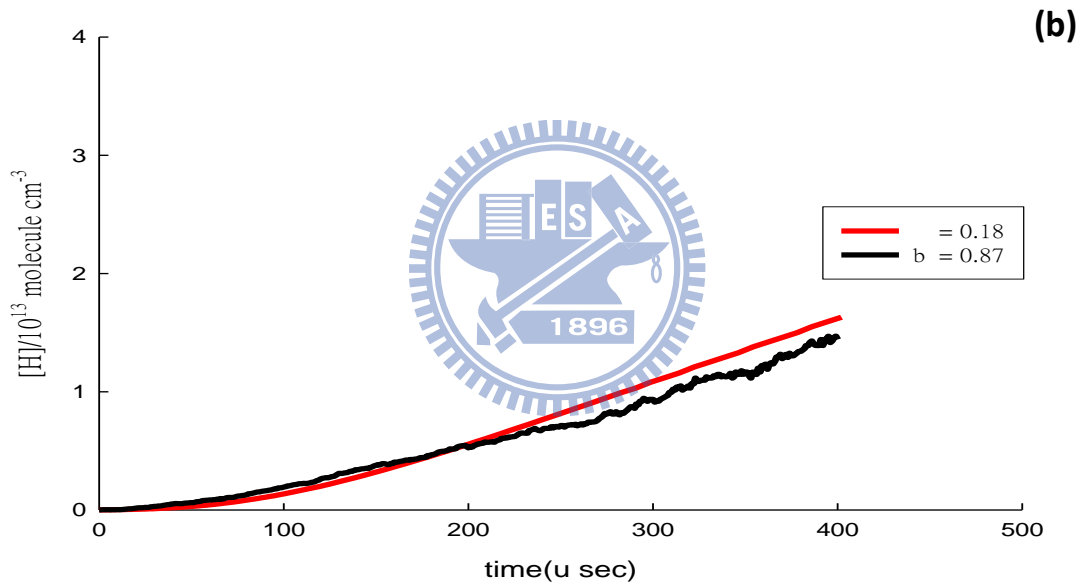
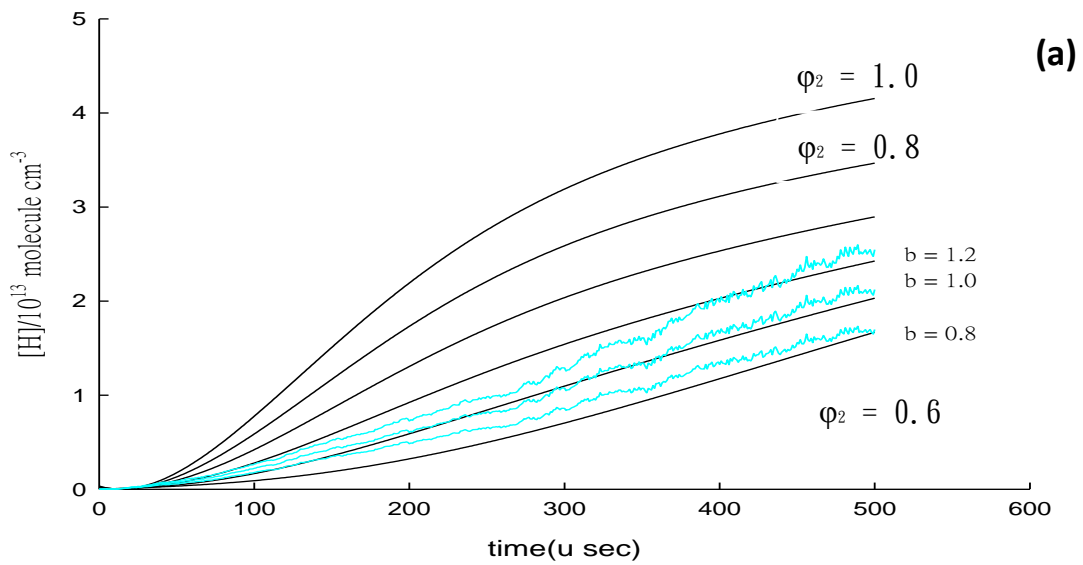
圖(4-15)：由 0.48 ppm 甲醇和 1000 ppm 氫氣以及 1 ppm 甲醇和 100 ppm 氫氣反應實驗中我們成功的測得甲醇熱解速率常數，同時考慮 1ppm 甲醇熱解實驗量測的途徑(3)之分枝比，我們可以得到 $k_3 = (4.38 \pm 0.22) \times 10^{-9} \exp[- (36920 \pm 1760) / T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 誤差為 1σ 。

表(4-7)：不同溫度範圍內 10 ppm 甲醇熱解實驗的反應條件。各個溫度皆進行三次實驗並取其平均值。

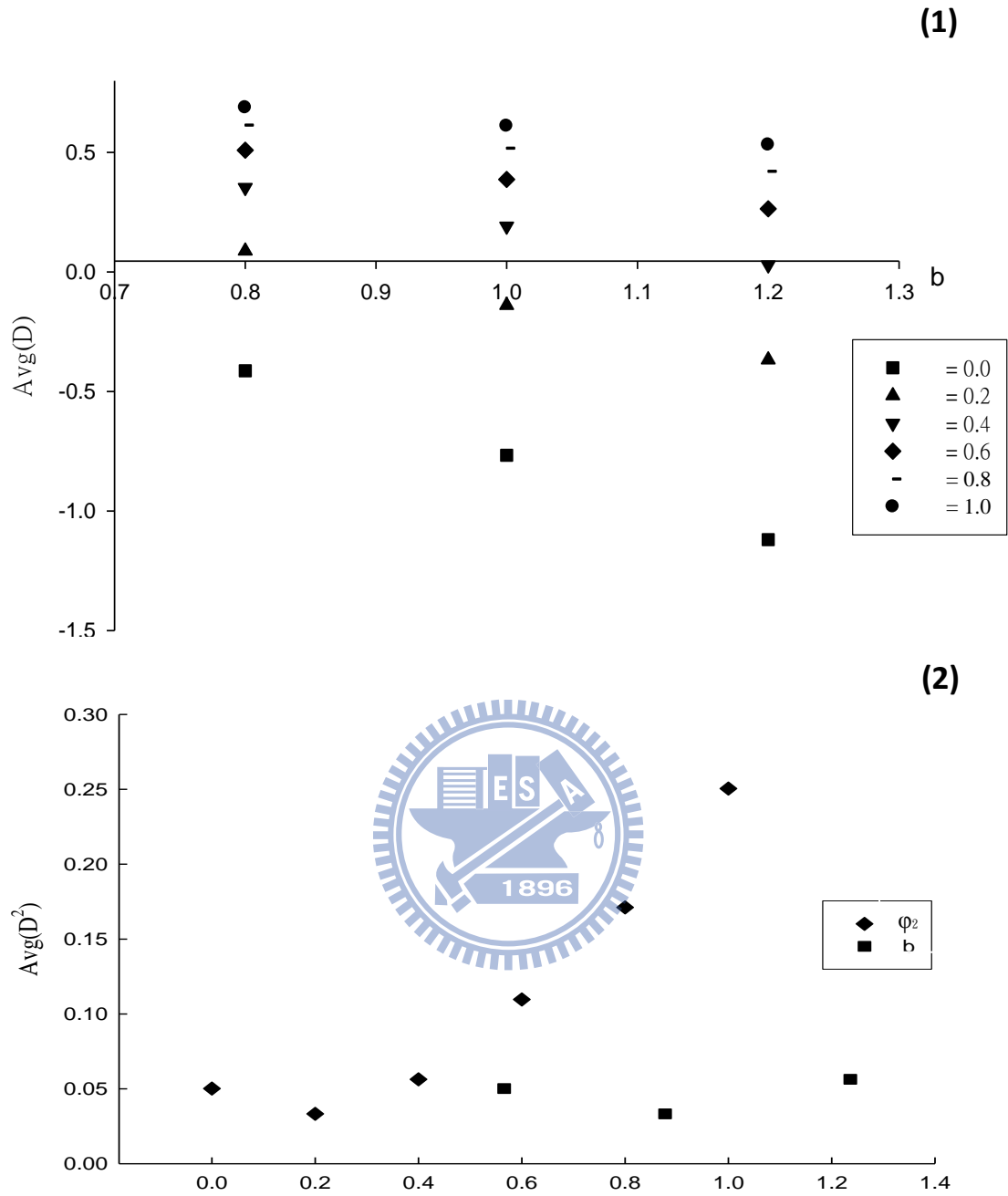
MeOH(ppm)	P1(driven) ^a	P4(driver) ^a	馬赫數	T5	$\rho_5(\text{MeOH})^b$	$\rho_5(\text{Ar})^b$
10	50.0	2852	2.70	1766	9.82	9.82
10	50.1	2853	2.69	1761	9.82	9.82
10	50.0	2849	2.70	1763	9.81	9.81
10	50.0	2850	2.69	1758	9.79	9.79
10	50.0	2850	2.70	1763	9.81	9.81
10	40.0	2599	2.77	1858	8.04	8.04
10	40.1	2610	2.77	1852	8.05	8.05
10	40.0	2600	2.78	1864	8.05	8.05
10	40.0	2609	2.77	1855	8.03	8.03
10	40.0	2711	2.85	1954	8.22	8.22
10	40.0	2707	2.85	1951	8.22	8.22
10	40.1	2711	2.85	1954	8.22	8.22
10	40.0	2709	2.85	1951	0	8.24
10	30.0	2503	2.92	2044	6.29	6.29
10	30.2	2506	2.92	2044	6.33	6.33
10	30.2	2501	2.93	2059	6.35	6.35
10	30.1	2500	2.92	2041	6.30	6.30
10	30.0	2503	2.92	2041	6.28	6.28

a：單位為 torr

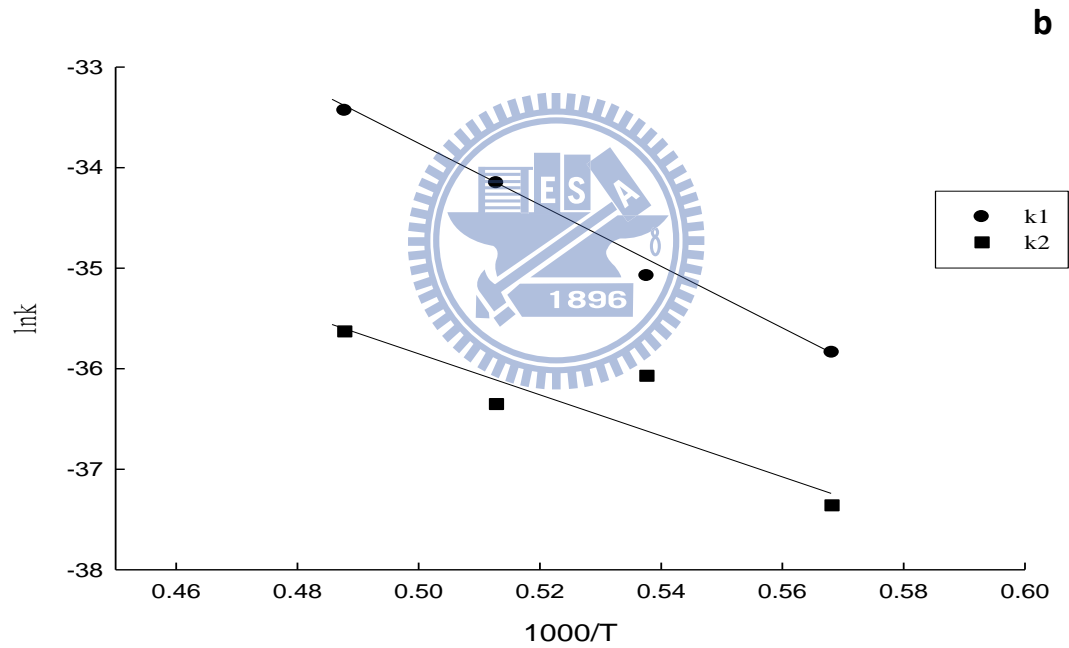
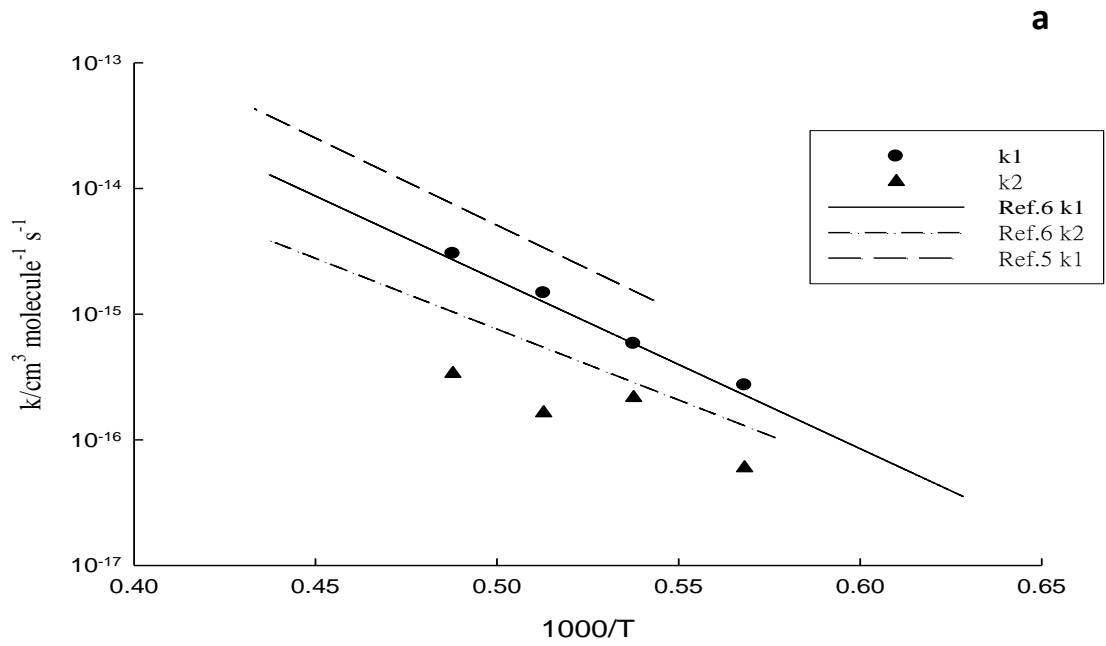
b：單位為 molecule/cm³



圖(4-16)：(a)圖是 1760 K 之實驗數據修正參數 ϕ_2 及 b 值模擬所得之結果； $\phi_2 = 0.0$ 至 1.0； $b = 0.8$ 、0.9 及 1.0。 (b)圖 $\phi_2 = 0.18$ 及 $b = 0.87$ 時模擬值和實驗值兩者之間有最小誤差。 ϕ_2 定義為反應途徑(2)的分支比， $\phi_2 = k_2/(k_1+k_2)$ 。



圖(4-17): 圖(1)為模擬結果所得之氫原子濃度($H_{th(t,a)}$)與測量所得之氫原子濃度($H_{exp(t,b)}$)之相對誤差值 D 對 b 值作圖, 在 D 等於零時可得最佳 b 值(即代表在固定 a 值下實驗和模擬誤差最小結果之 b 值)。圖(2)將相對誤差值取平方後分別對 ϕ_2 、 b 作圖, 得到 D 平方最小值即為 ϕ_2 、 b 的最佳結果。



圖(4-18):本次實驗量測的 k_1 (●)及 k_2 (▲)和 Srinivasan 實驗組比較，如 a 圖所示。圖 b 為 Arrhenius plot。 $k_1 = (7.44 \pm 0.45) \times 10^{-9} \exp[(-30250 \pm 2150)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ； $k_2 = (7.80 \pm 1.44) \times 10^{-12} \exp[(-20290 \pm 8890)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。