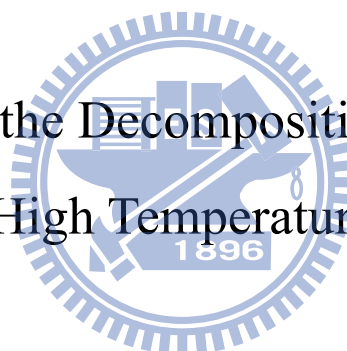


國立交通大學
分子科學研究所
碩士論文

利用衝擊波管研究甲醇高溫熱解的反應速率常數
及其反應機制

Kinetic Study of the Decomposition of Methanol at
High Temperature



指導教授：王念夏 博士
學生：許鼎緯

中華民國九十九年七月

利用衝擊波管研究甲醇高溫熱解的反應速率常數及其反應機制

Kinetic Study of the Decomposition of Methanol at High Temperature

研 究 生：許鼎緯

student : XU,DING-WEI

指導教授：王念夏 博士

Advisor : Dr. N. S. Wang

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Molecular Science

July 2010

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十九年七月

利用衝擊波管研究甲醇高溫熱解的反應速率常數 及其反應機制

學生:許鼎緯

指導教授:王念夏 博士

國立交通大學分子科學研究所

摘要

我們利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜(ARAS)技術來研究 1452 K 至 1605 K 溫度範圍之甲醇(100-1000 ppm)熱解反應動力學。以電腦程式模擬適解由實驗測得之氫原子濃度變化，進而得到在該反應條件下，甲醇熱解的速率常數(k_{total})。此結果結合本實驗室之前的較低濃度實驗數據(0.48 ppm 甲醇 / 1000 ppm H₂、1 ppm 甲醇 / 100 ppm H₂ 及 10 ppm 甲醇於 1660 – 2050 K 之熱解反應)⁶得到：

$$k_{\text{total}} = (1.73 \pm 1.27) \times 10^{-7} \exp[-(31600 \pm 1134)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} ,$$

上述誤差值均為 1 σ 。本實驗成功延伸至更低溫度的甲醇熱解實驗數據(1605-1452 K)，而且我們的實驗值(k_{total})和 Jasper, A. W. 實驗組²⁰的理論計算結果較為接近，此外本實驗成功以新的反應機制(結合 GRI3.0 反應機制與本實驗室前篇研究⁶ 使用之 36 條反應)來進行模擬，

可成功地解釋 100 ppm 甲醇熱解實驗值所得。當我們進一步將此機制用於 1000 ppm 甲醇熱解實驗裡，反應時間在 0-150 μ sec 間，測量所得 H 原子的濃度低於模擬值，也就是有較長之潛伏期(incubation period)，因此，我們進行敏感度測試(sensitivity analysis)，並調整反應機制中之參數，以期獲得較佳之結果，但模擬所得仍無法與實驗值有滿意的符合，因此需更進一步的研究探討模擬所用的反應機制。



Kinetic Study of the Decomposition of Methanol at High Temperature

Student : XU,DING-WEI

Adviser: Dr. N. S. Wang

Institute of Molecular Science National Chiao Tung University

ABSTRACT

A diaphragmless shock tube coupled with atomic resonance absorption spectrophotometry (ARAS) was employed to study the dissociation of methanol between 1452 and 1605 K.

The rate constants of the 100 ppm methanol thermal decomposition in this temperature range obtained in this study have been combined with the result of our previous measurements (0.48 ppm CH₃OH / 1000 ppm H₂ , 1 ppm CH₃OH / 100 ppm H₂ and 10 ppm CH₃OH , T = 1660 – 2050 K) ⁶ to give :

$$k_{\text{total}} = (1.73 \pm 1.27) \times 10^{-7} \exp[-(31600 \pm 1134)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Highly sensitive detection system in our laboratory has enabled to supply reliable experimental information in the lower temperature range (down to 1605-1452 K). Our results agree with that predicted by Jasper, A. W.²⁰ et al. Detailed reaction scheme by combining GRI-Mech 3.0 mechanism with the previously proposed simple reaction scheme⁶

(composed of 36 elementary reactions to simulate experiment results of 0.48-10 ppm CH₃OH) is constructed to simulate the pyrolysis CH₃OH at higher concentrations. The new reaction schemes agree the experimental time dependence of [H] in the pyrolysis of 100 ppm CH₃OH. We also have conducted experiments at 1000 ppm CH₃OH. Reaction time was limited 150μs due to poor detection of H atoms at high concentrations (> to 1×10¹⁴ molecule / cm³). The observed temporal profiles of [H], especially in the early stage, do not agree with the results of simulations. Sensitivity analysis has been conducted and parameters of rate constants in the mechanism have been adjusted accordingly. The results are not satisfactory and further investigations are necessary to solve the discrepancy.



誌謝

時間飛逝，終於完成了碩士班充實的學業，真的很開心，也有點小小的感動。首先，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。也很感謝來自日本的松為宏幸教授，真的是可愛的一位老爺爺，在實驗上灰心的時候，總是給我最大的鼓勵與支持，對於衝擊波管的問題他總是不厭其煩的幫忙及提供解決問題的方法，也很感謝林明璋教授能親臨每一次的 Meeting，給我許多在實驗結果的建議與原理的教導，能在這種環境就讀碩士班對我來說非常幸運。當然，我最好的麻吉-班長，不論在我開心或灰心時，總是提起精神陪我打球，在校園裡餵小動物，吃遍新竹的美食，帶給我很多很多美好的回憶。不能忘記實驗室的學長、學弟妹，感謝白馬、勃學、阿強、大姐、佩芳學妹以及阿菜學弟，總是帶給實驗室熱鬧的氣氛；感謝他們陪我走過碩士班的兩年，留下許多美好的回憶。

不知道還有漏打誰，畢竟需要感謝的人實在太多了，套一句名言：要感謝的人太多了！那就感謝天吧。

總目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
總目錄	vi
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 序論	1
第二章 實驗原理	5
2-1 高溫系統	5
2-1-1 火焰	5
2-1-2 高溫爐	6
2-1-3 衝擊波管	6
2-2 衝擊波的原理	6
2-2-1 衝擊波的特性	6
2-2-2 衝擊波的氣體動力學推導	9
2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導	15
2-3 衝擊波管的優缺點	19
2-3-1 衝擊波管的優點	19
2-3-2 衝擊波管的缺點	21
第三章 實驗步驟	38
3-1 衝擊波管	38
3-1-1 低壓反應區(被驅動區)	38
3-1-2 高壓驅動區	39
3-1-3 真空抽氣系統	40
3-2 偵測系統	41
3-2-1 微波共振燈	41
3-2-2 真空紫外單光儀	42
3-2-3 光電倍增管	43
3-2-4 訊號放大器	44
3-2-5 示波器	44
3-3 樣品配置	45
3-3-1 無水甲醇	45
3-3-2 配置樣品	46
3-4 溫度和濃度計算	47
3-5 實驗條件	49
第四章 結果與討論	57

4-1	氫原子校正曲線	57
4-2	CH ₃ OH 熱解反應速率常數與反應機制的研究.....	60
4-2-1	100 ppm 甲醇熱解.....	60
4-2-2	1000ppm 甲醇熱解	62
第五章	總結.....	66
參考文獻	113



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..... 55
表 4-1	不同濃度 C ₂ H ₅ I 熱解實驗之條件 77
表 4-2	100 ppm 甲醇熱解的實驗條件79
表 4-3	甲醇熱解實驗模擬的反應機制..... 80
表 4-4	在 1452-1605 K 之溫度範圍, 100 ppm 甲醇熱解實驗經適解所得之總反應速率常數值..... 91
表 4-5	本研究(100 ppm)及前次實驗 ⁶ 所得之甲醇熱解常數 k _{total} 值..... 93
表 4-6	1000 ppm 甲醇熱解的實驗條件..... 95
表 4-7	在 1356-1437 K 之溫度範圍, 1000 ppm 甲醇熱解實驗 適解所得之總反應速率常數..... 99
表 4-8	使用於模擬中新加入之 CH ₂ 相關反應與結果.....104
表 4-9	調整反應 35 的反應參數進行模擬之結果.....110



圖目錄

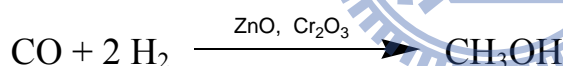
		頁次
圖 1-1	甲醇熱解總反應速率各實驗組及理論計算的結果....	4
圖 2-1	高溫爐實驗裝置圖	25
圖 2-2	由活塞運動形成衝擊波示意圖.....	26
圖 2-3	衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖.....	27
圖 2-4	衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖.....	28
圖 2-5	壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	29
圖 2-6	密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	30
圖 2-7	溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖.....	31
圖 2-8	入射衝擊波與反射衝擊波時間與位置的關係圖	32
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.....	33
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.....	34
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.....	35
圖 2-12	薄膜型衝擊波管結構示意圖	36
圖 2-13	針頭型衝擊波管結構示意圖	37
圖 3-1	衝擊波管實驗系統	50
圖 3-2	壓電變化偵測器(壓電材料)的構造及相關電路圖	51
圖 3-3	光電倍增管(PMT)構造示意圖	52
圖 3-4	無水甲醇配置圖	53
圖 3-5	真空系統	54
圖 4-1	1628 K C_2H_5I 熱解實驗	68
圖 4-2	不同濃度 C_2H_5I 熱解的吸收度對時間作圖.....	69
圖 4-3	氫原子校正曲線	73
圖 4-4	100 ppm 甲醇高溫熱解圖.....	88
圖 4-5	100 ppm 甲醇實驗數據做誤差值(D)平方最小值	89
圖 4-6	100 ppm 甲醇 1605 K $\phi=0.8$ 最佳適解之 k 值.....	90
圖 4-7	100 ppm 甲醇熱解總反應速率實驗結果與各實驗組及理論計算的結果比較圖.....	92
圖 4-8	本研究 100 ppm 甲醇之結果與前次 ⁶ 較低濃度之實驗結果之 Arrhenius 圖.....	94
圖 4-9	1000 ppm 甲醇高溫熱解圖.....	96
圖 4-10	1000 ppm 甲醇實驗數據做誤差值(D)平方最小值.....	97
圖 4-11	1000 ppm 甲醇 1356 K $\phi=0.8$ 最佳適解之 k 值.....	98
圖 4-12	1000 ppm 甲醇在 1484 K 及 1526 K 時實驗值與模擬值所得之結果比較	100
圖 4-13	溫度 1526 K, $\phi=1$, 表(4-3)各反應機制對 H 原子的 sensitivity analysis 結果.....	101

圖 4-14	在溫度 1526 K 且 $\varphi=1$ ，反應 10 的速率常數分別 $\times 10$ 及 $\times 0.1$ 後，與原本的模擬結果相比較.....	102
圖 4-15	在溫度 1526 K 且 $\varphi=1$ ，反應 11 的速率常數分別 $\times 10$ 及 $\times 0.1$ 後，與原本的模擬結果相比較.....	103
圖 4-16-1	反應 ${}^1\text{CH}_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬的結果.....	105
圖 4-16-2	反應 $\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_3+\text{HCO}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬的結果.....	106
圖 4-16-3	反應 ${}^1\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_3+\text{HCO}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬的結果.....	107
圖 4-16-4	反應 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}=2\text{CH}_2\text{O}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬的結果.....	108
圖 4-16-5	反應 ${}^1\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_4=\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_3$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬的結果.....	109
圖 4-17	改變表(4-3)中反應 35 的速率常數加以模擬的結果....	111
圖 4-18	5000 ppm $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 熱解實驗，溫度 2197 ± 10 K，壓力 0.45 atm 之實驗數據與模擬值比較.....	112



第一章 序論

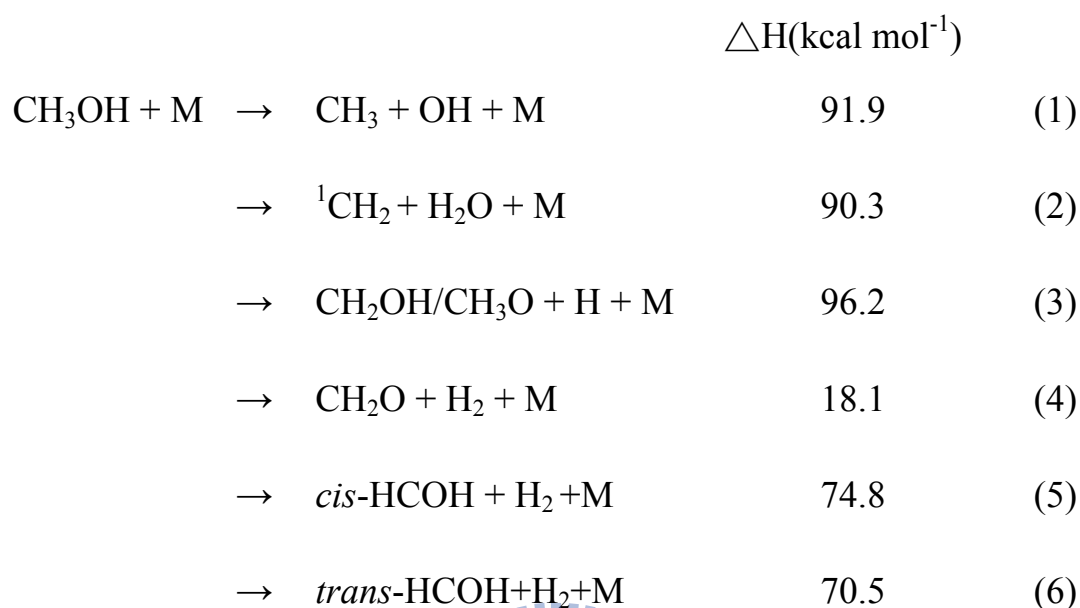
當今我們處在一個能源使用便利的時代，石化燃料(石油、天然氣與煤炭)目前占全球使用能源總量的百分之八十五以上，依照現行能源消耗速率預估全世界石油蘊藏量只可再開採四十年，天然氣約可再開採六十年，煤炭可開採二百年左右¹。「溫室效應」造成全球氣候的反常以及近年來南北極冰層面積逐年減少，引起了各國對於環保議題和替代能源的重視。而甲醇就是最有可能的替代能源之一。從取得方式來說，甲醇的製備是非常容易的。利用木材去提煉或是藉由化學反應合成，都可以產生量多質精的甲醇。下列的化學反應式是最常用的甲醇製備方法：



此反應可以達到 60% 以上的轉換效率。就燃燒效率而言，甲醇比起石化燃料毫不遜色。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。

甲醇已被認為可以作為一個可再生能源，其熱解和燃燒反應機制和動力學因此極為重要的。一般相信甲醇的熱解至少有以下六種反應

途徑：



雖然已有一些甲醇熱解實驗結果的發表^{2,3,16-23,29}，但是對於反應數率常數和反應機制仍然有待探討，主要困難在於評斷次級反應的貢獻。甲醇主要燃燒反應途徑是反應(1)，但有些研究認為反應(2)也不可忽略。在有些研究團隊指出氫原子的直接產生從反應(3)中 C-H 鍵的斷鍵是較次要的^{2,3}，但是某些實驗研究卻認為反應(3)在甲醇熱解反應也很重要^{4,5}。

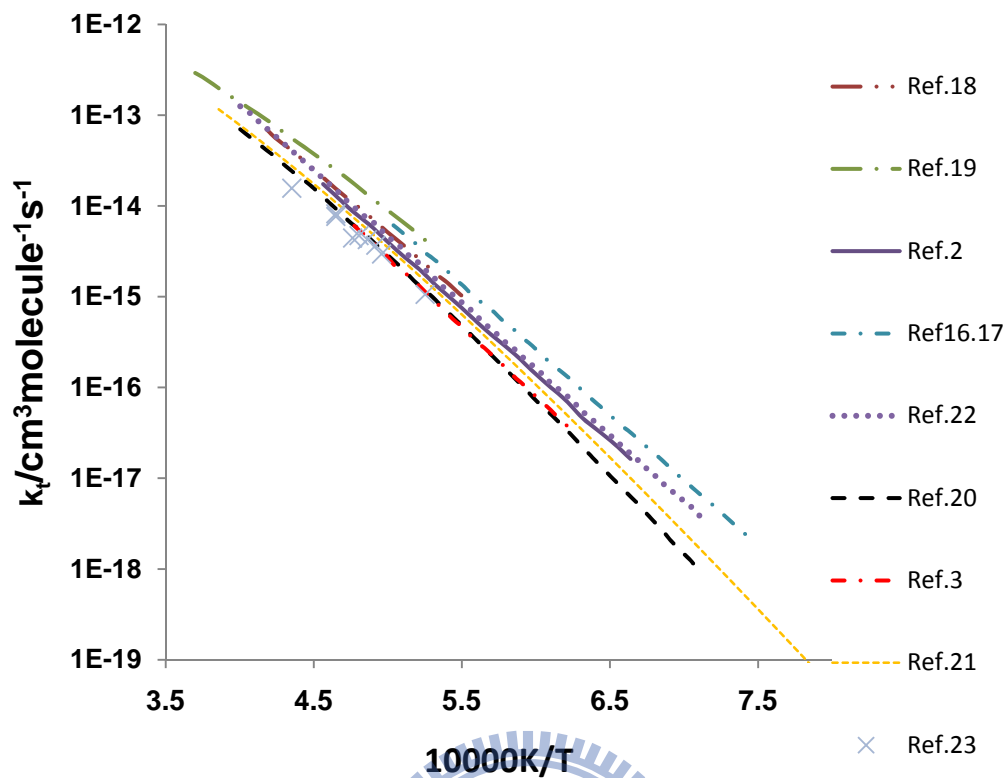
本實驗室使用之衝擊波管-原子共振吸收系統，氫原子的偵測極限極佳，可達 10^{11} atom/cm³。因此，可測量直接由反應(3)所產生氫原子，並已藉由進行低濃度(1 ppm) 的甲醇熱解實驗⁶，得到溫度在 1660-2050 K 時， k_3/k_{total} 分支比少於 3%。然而產生 CH_3 、 OH 、 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{}^1\text{CH}_2$ 等各種自由基的途徑(1)、(2)，則是藉由加入大

量 H_2 來進行⁶ 或是在較高濃度(100-1000 ppm)之甲醇熱解實驗中加以研究，進而得到更清楚的甲醇熱解反應機制。

在這次項研究中，我們納入之前研究中所使用的簡單反應機制，並結合 GRI 3.0 的反應機制，一併應用於高濃度(100-1000ppm)甲醇熱解實驗結果之模擬，以期待得到更準確之結果。

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，尚待進一步研究釐清。因此，本實驗室利用衝擊波管結合氫原子共振吸收法(ARAS)來研究甲醇熱解時氫原子的濃度變化，以提供模擬重要的數據。





圖(1-1)：各實驗組及理論計算所得之甲醇熱解總反應速率常數 k_t 之 Arrhenius 圖。

第二章 實驗原理

2-1 高溫系統

對於如何製造一個均勻且高溫的環境，在研究高溫動力學來說是一件相當重要的事。目前並不存在一套完美的高溫系統，每種系統都有其各自的優缺點，一般而言，達成高溫的系統裝置有火焰、高溫爐、及衝擊波管等，每一種都有其優缺點，以下就這些系統裝置作些簡單的介紹：

2-1-1 火焰(flames)

最早被用來提供高溫研究環境的裝置就是火焰，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⁷。但是這種裝置的缺點，就是火焰的溫度分布具有二維或三維空間的依存性，其內焰的溫度會較焰心及外焰高出許多，而非均勻的溫度分布，所以說其溫度梯度（temperature gradient）是溫度分布不均勻最主要的原因，在這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。以吸收光譜法量測反應的速率常數當例子來作說明，因為吸收係數是會隨著溫度的變化而有所不同，所以溫度梯度之存在使得實驗結果產生誤差。所以在利用火焰作為研究工具時，必須採取特別的設計或精密的校正，才能減少誤差之發生。

2-1-2 高溫爐(furnaces)

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⁸⁻¹⁰。此外，在高溫爐中也存在溫度梯度，越靠近加熱器的溫度會越高。不過若研究只在溫度 1500 K 以下的進行，相對於火焰，高溫爐能提供更穩定的環境。

2-1-3 衝擊波管 (shock tube)

衝擊波管的加熱方式是由壓力差所產生的衝擊波(shock wave)，壓縮待測的氣體分子，利用絕熱壓縮的原理，對氣體分子做功，致使氣體分子的內能增加，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、溫度範圍廣及適用於任何氣體的優點，但是其缺點為在偵測法上較受限制而且加熱時間短，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，壓縮管內的氣體帶動其前進，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，過渡區即為圖中虛線的區域。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,

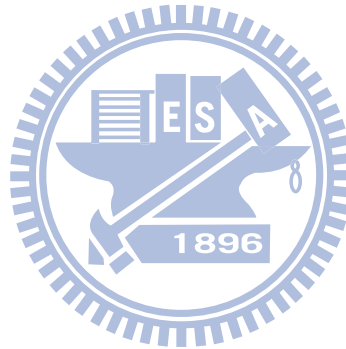
H) 的增加量，幾乎等於衝擊波速度平方的一半：即 $\Delta H = \frac{1}{2} mu_1^2$ ，

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 方向的热變化。

藉助三大守恆式，可以推導出 Rankine-Hugoniot 方程式組：

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

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

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

(2-6a)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：¹¹

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

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：¹¹

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

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：¹¹

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。^{12, 13}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

(a)加熱迅速且受熱均勻：

衝擊波加熱氣體分子達到高溫所需的時間相當短暫，以本實驗系統當作例子，入射衝擊波之馬赫數等於2時，從衝擊波形成直到加熱完成所需的時間只幾十個微秒，而且其加熱的時間短，對流的影響在

衝擊波管的實驗中通常可以忽略。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氣體，因此，無論是管徑內部或靠近管壁的地方，氣體加热的條件幾乎相同，可讓氣體分子均勻受熱。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)控溫精準且溫度範圍廣：

由衝擊波的能量可以控制加热的溫度，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。所以控制溫度可以由兩方面著手。第一種方式是控制衝擊波的速度。藉由調整高壓驅動區和低壓被驅動區的壓力比例，可以達到控制衝擊波速度的效果。高壓驅動區和低壓被驅動區的壓力差愈大，則所得的衝擊波速度愈快，進而所得之高溫環境溫度愈高。反之，壓力差較小就會產生低溫。第二種方式是改變介質的聲速。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)任何氣體皆適用：

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。

(d)可與雷射光解法結合

在衝擊波管系統中，不鏽鋼管的末端是以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，因此當所欲研究的反應需要光解前驅物時，可將光解雷射光由此導入，而不必像早期之衝擊波管只能藉由熱解來產生原子或是自由基。此點可讓衝擊波管系統可進行的研究題目更多，像是原子和分子之間的反應。

2-3-2 衝擊波管的缺點

(a) 僅適合應用於低濃度的氣體樣品：

衝擊波管需要較高的壓力差來產生強大的衝擊波，使衝擊波壓縮氣體產生高溫。因此，在待測氣體所在的低壓區，便不能存在大量的氣體。通常在加熱前，低壓區的壓力僅有幾毫米汞柱，如果將其換算成氣體分子個數，其數量也僅僅只有毫莫爾 (millimole)，而在這些氣體分子之中有大多數是緩衝氣體，而待測的氣體分子僅

占氣體分子總數的幾百個 ppm 左右。

(b) 只能維持短暫的高溫

衝擊波加熱氣體分子後，其所能維持熱度均勻的時間很短，時間最長可達數毫秒 (millisecond, ms)，不過考慮其他因素的存在，如所產生的衝擊波不夠均一化...等，而使得最佳的觀測時間縮短到只有一毫秒左右。因此，對於研究速度較慢的反應會有其限制，幸運的是，高溫的化學反應，反應速率常數都不是太小，適當控制反應物的濃度，通常可在數百個微秒內，使反應接近完成。

(c) 需要快速及單次的偵測方法

由於衝擊波加熱氣體分子相當快速，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 以上，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。目前較常與衝擊波管結合的偵測法為吸收光譜法，此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。另一種常用的偵測法是

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。

最後還有一種比較常見的偵測方式就是雷射紋影法(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

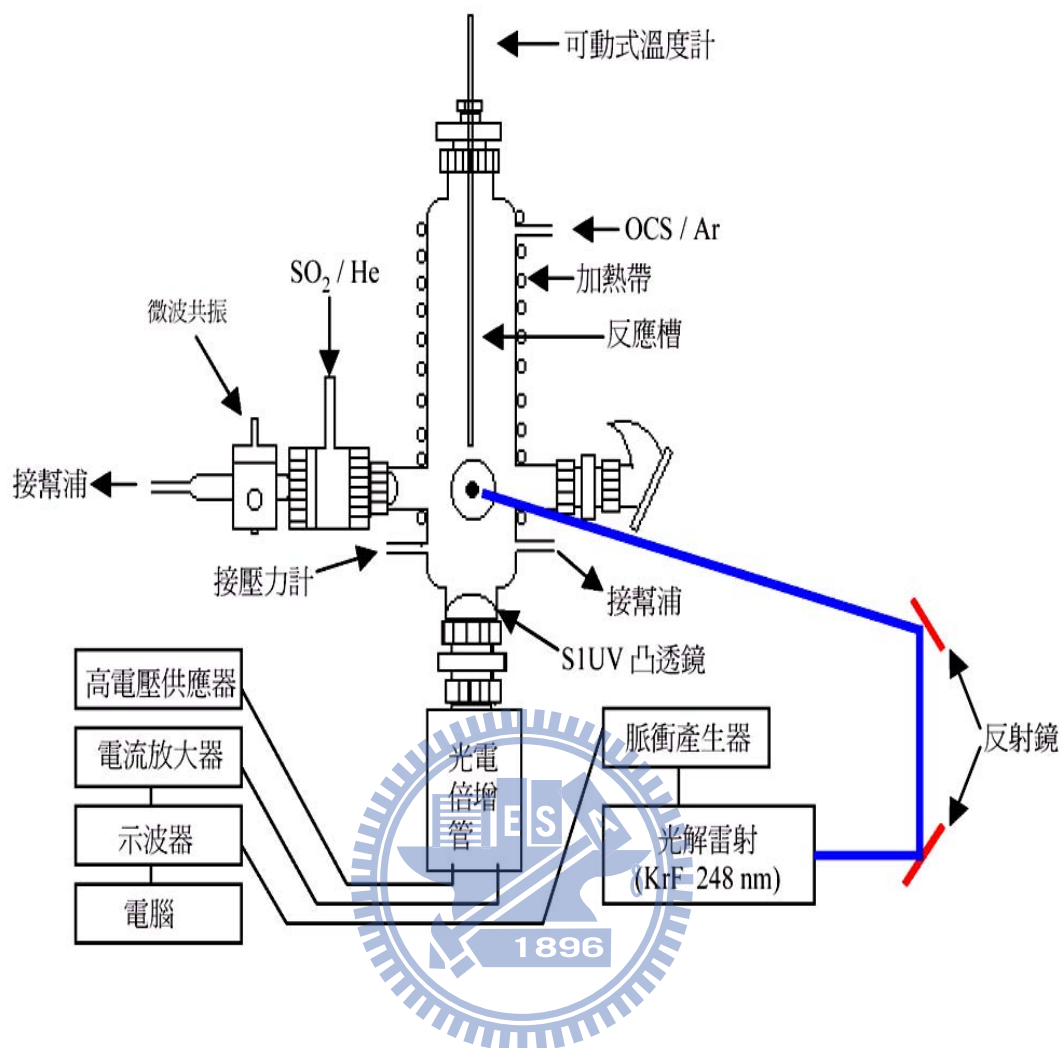
利用衝擊波加熱氣體分子所達到的溫度並不能用溫度計直接地

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。

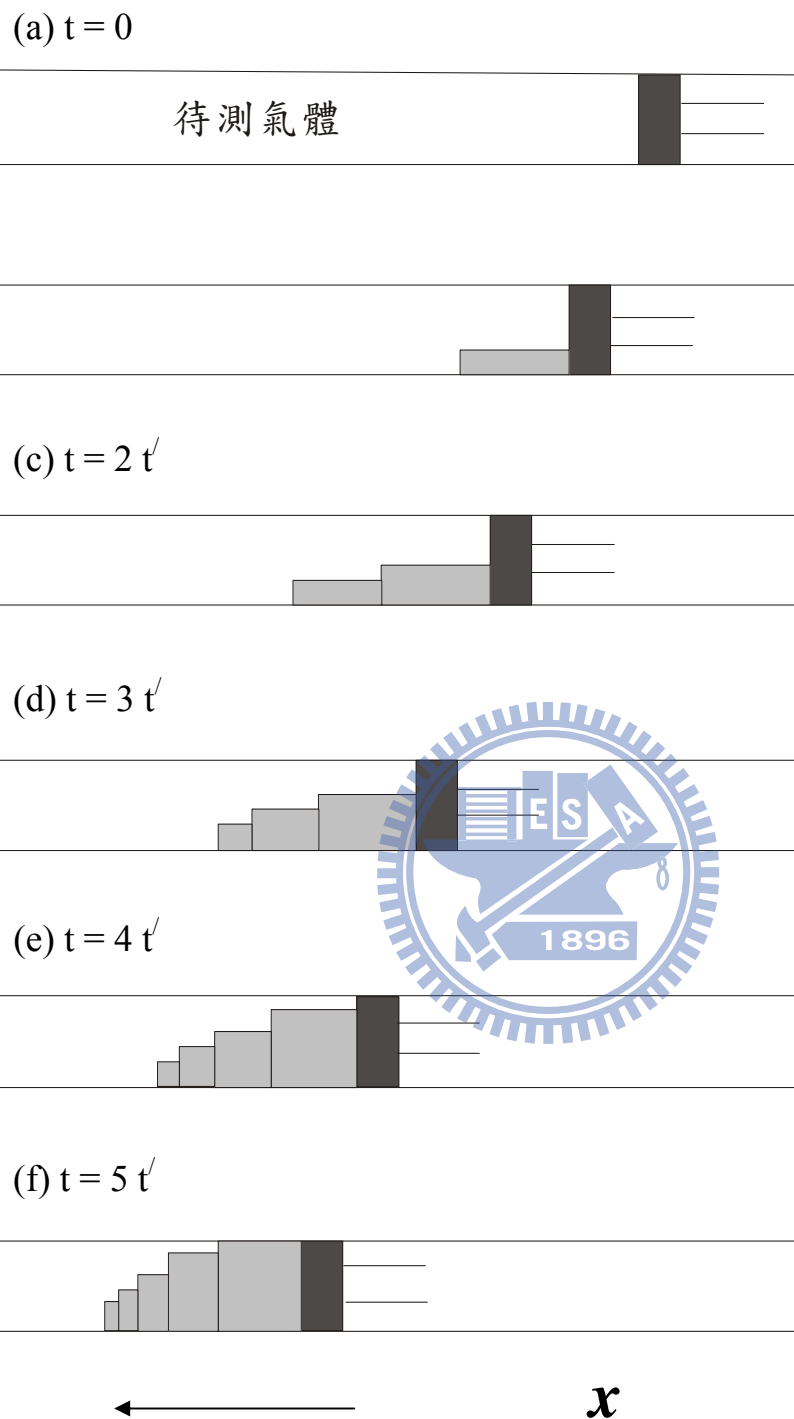
(e) 二次反應增加系統的複雜度

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。

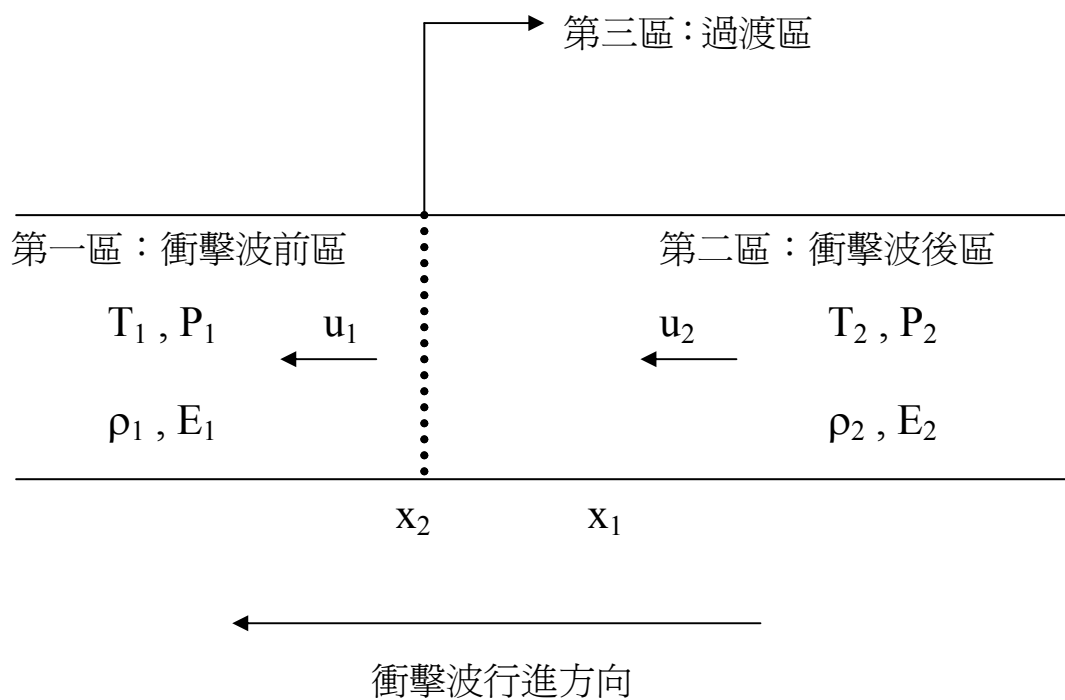
總結上述，對於研究高溫及快速氣相的反應，衝擊波管是一套相當理想的系統。



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

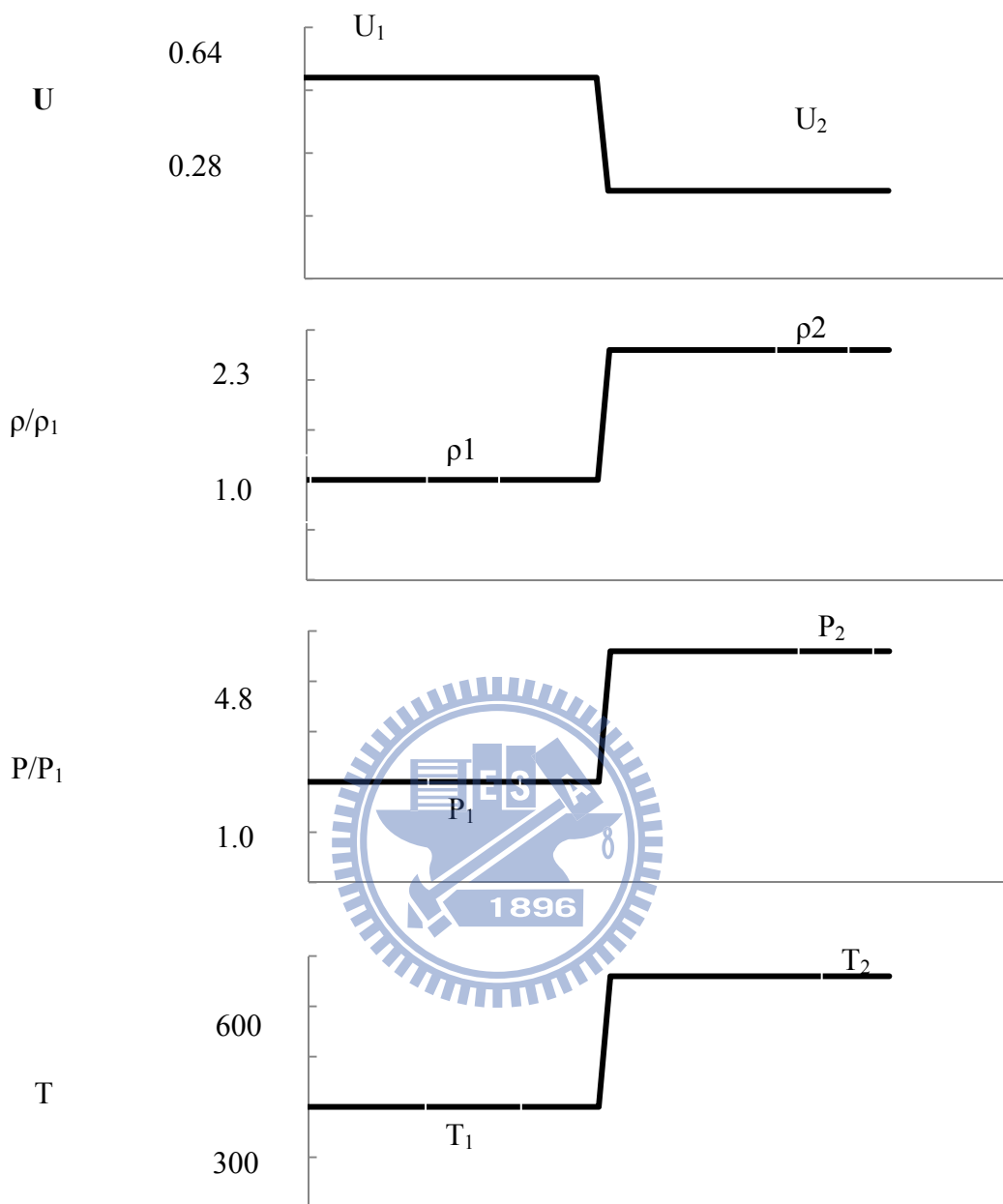


圖(2-2):由活塞運動形成衝擊波示意圖。利用不同高度的長條形方塊，來區別不同時間產生的衝擊波，而方塊的高度與氣體密度成正比。從圖(a)-(f)的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊波，而逐漸形成歸一化的衝擊波。⁷

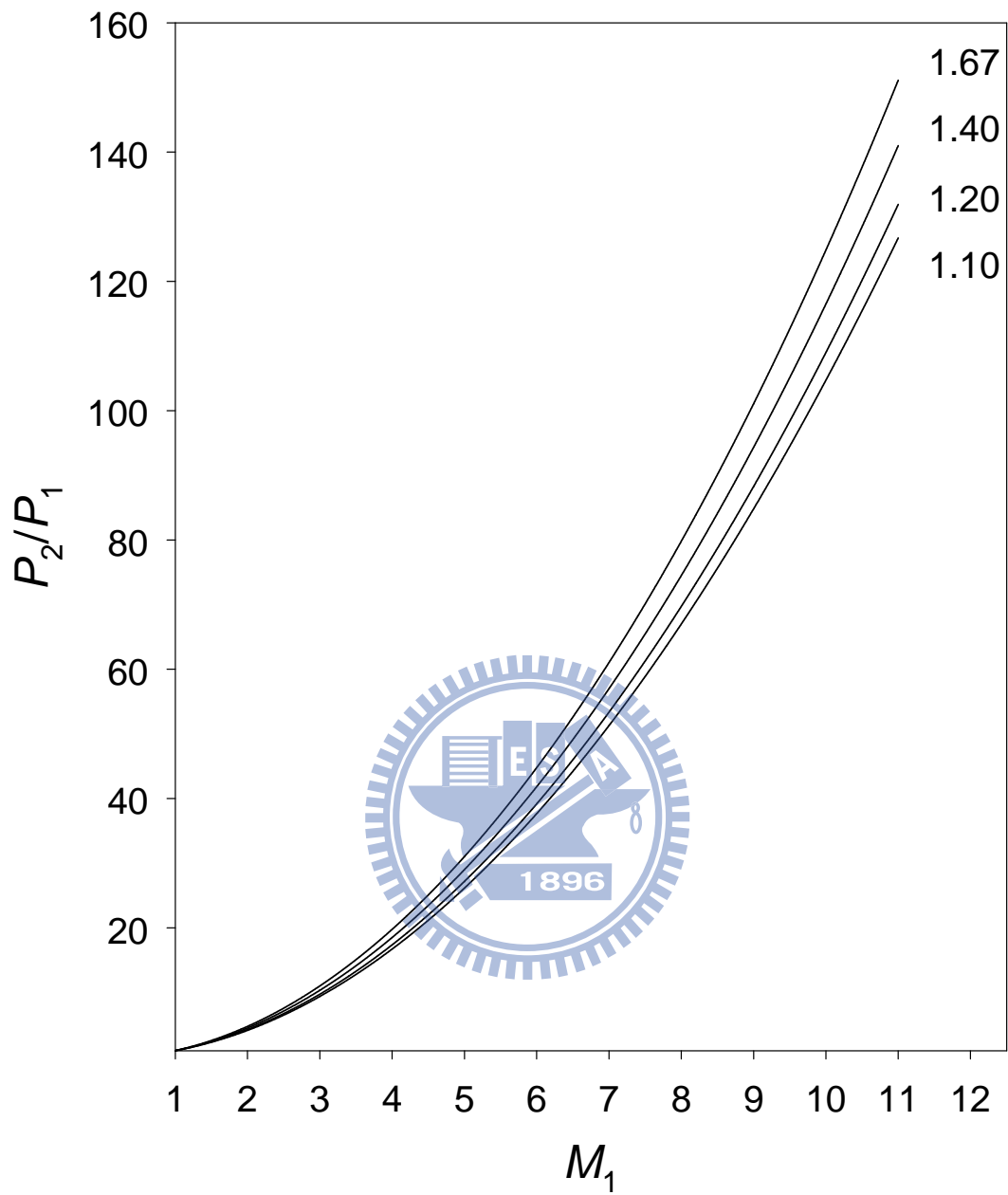


圖(2-3)：實驗室座標系統中，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。

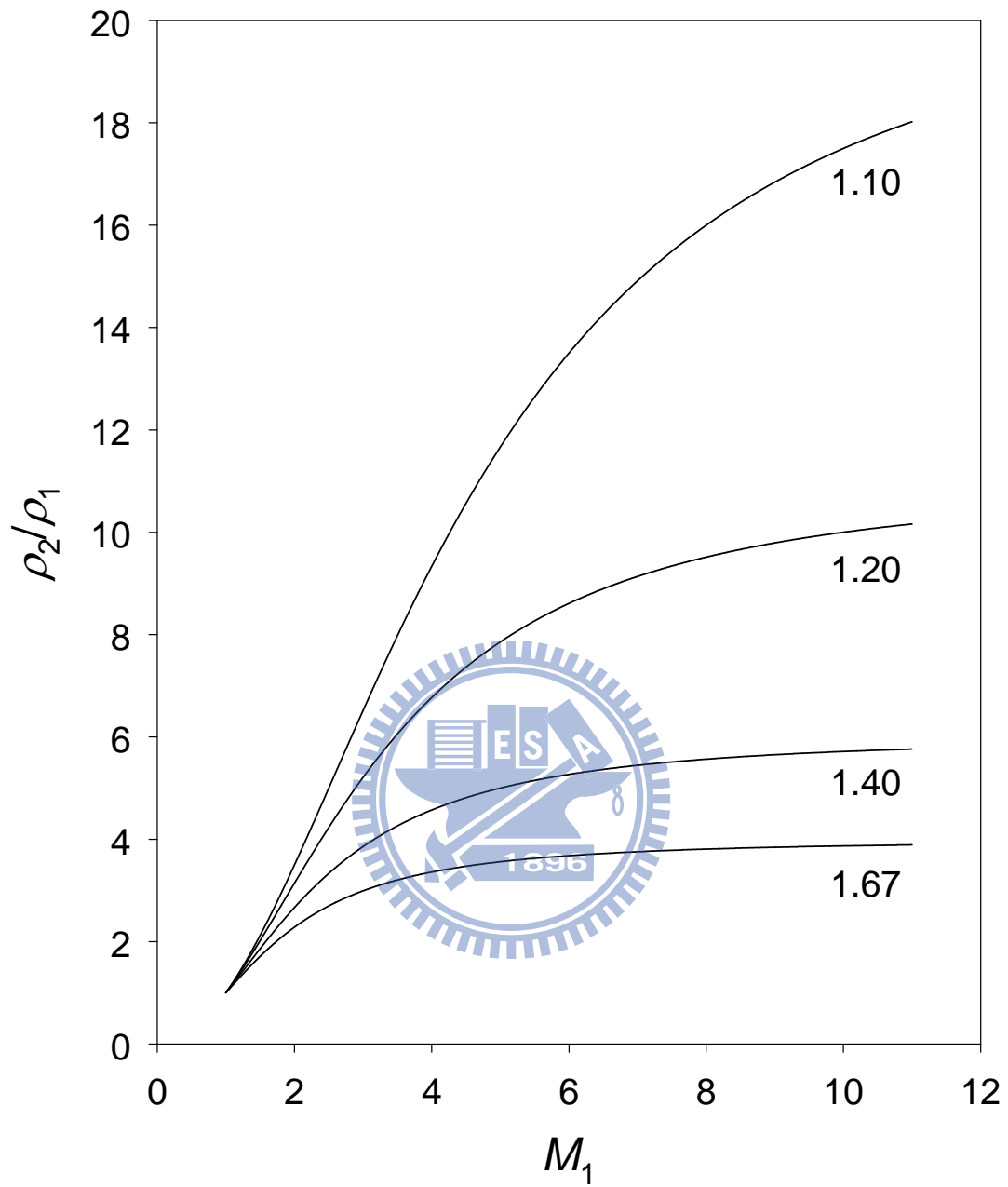
其中下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後的流體之性質。 u, P, ρ, T, E 分別為流體速度、壓力、密度、溫度及內能。⁹



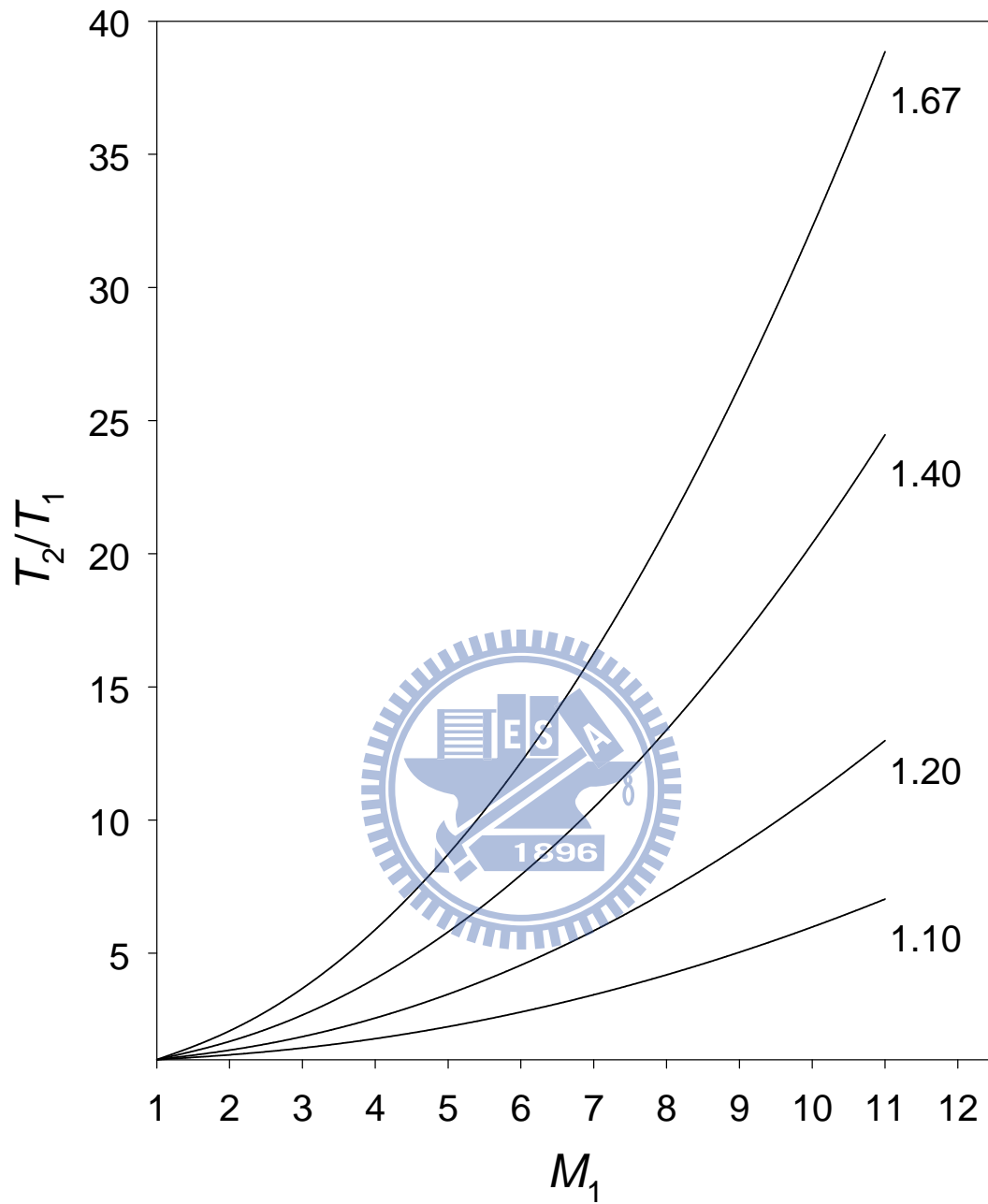
圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖，流體的流動速度 (u)、密度 (ρ)、壓力 (P) 和溫度 (T)，其中衝擊波的波速為馬赫數 2。下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前後流體之性質。



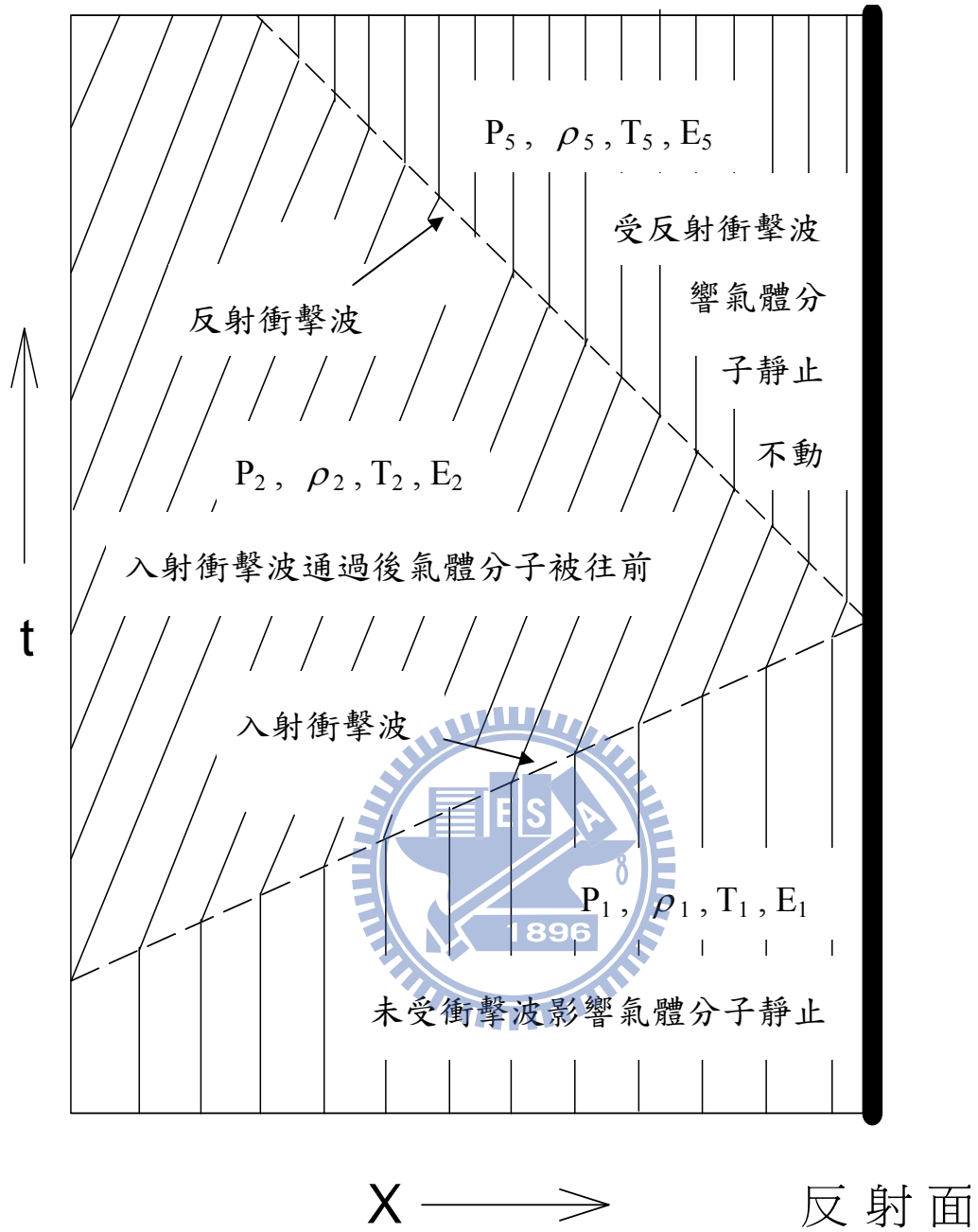
圖(2-5)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 ρ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， P_2/P_1 比值幾乎與 ρ 值無關。



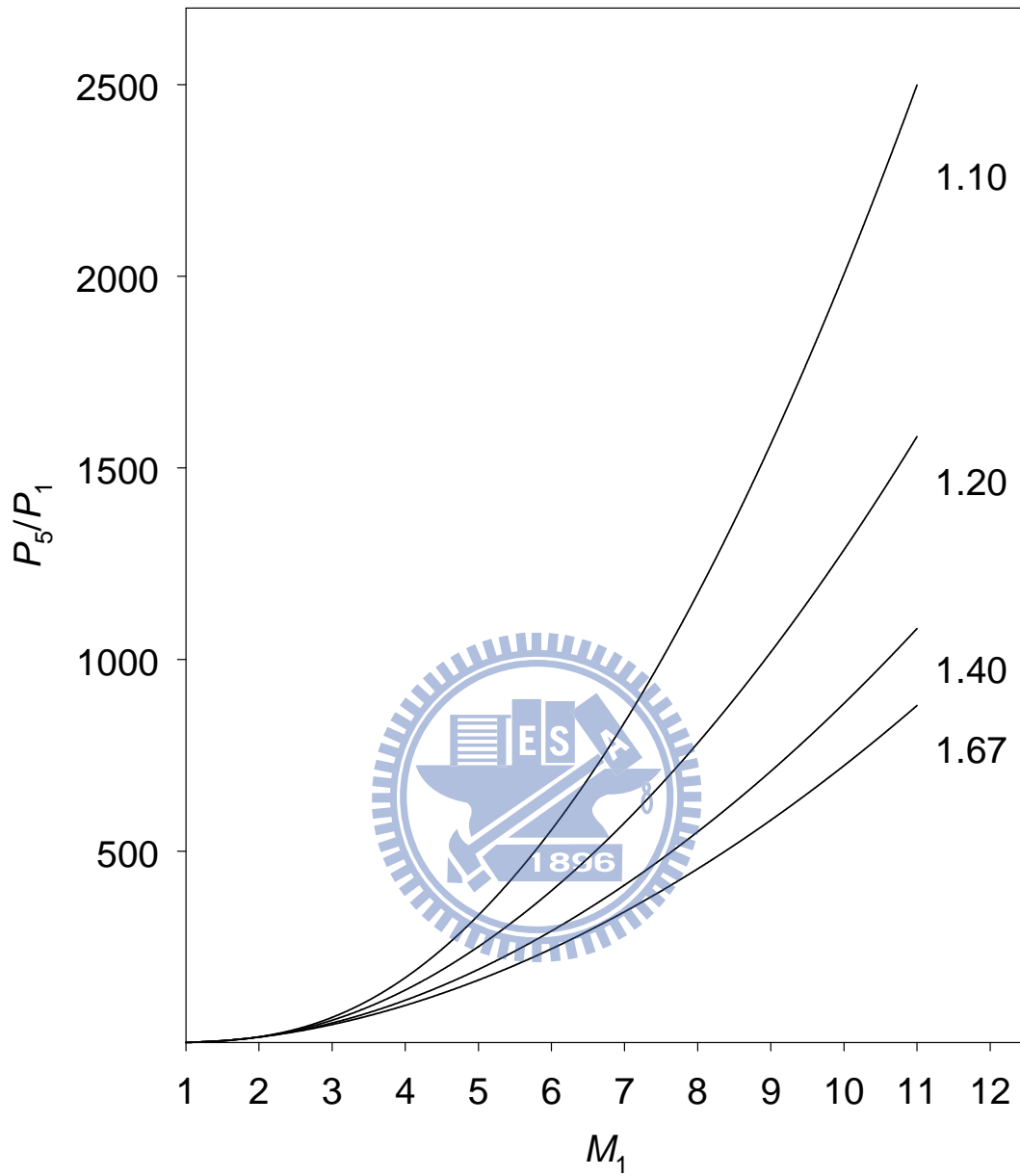
圖(2-6)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10，當 γ 值增加時密度 ρ_2/ρ_1 比值隨之減小。



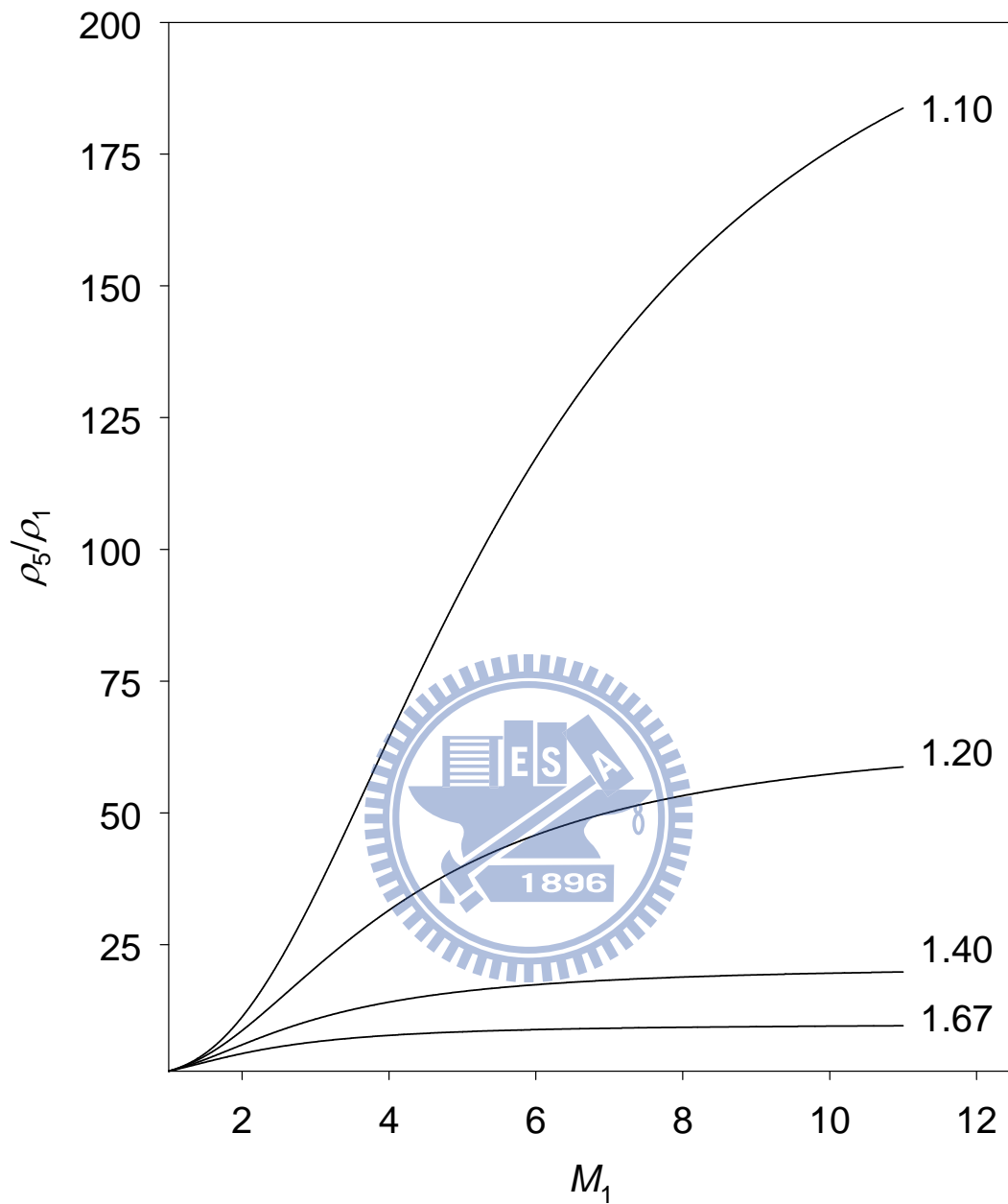
圖(2-7)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 ρ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



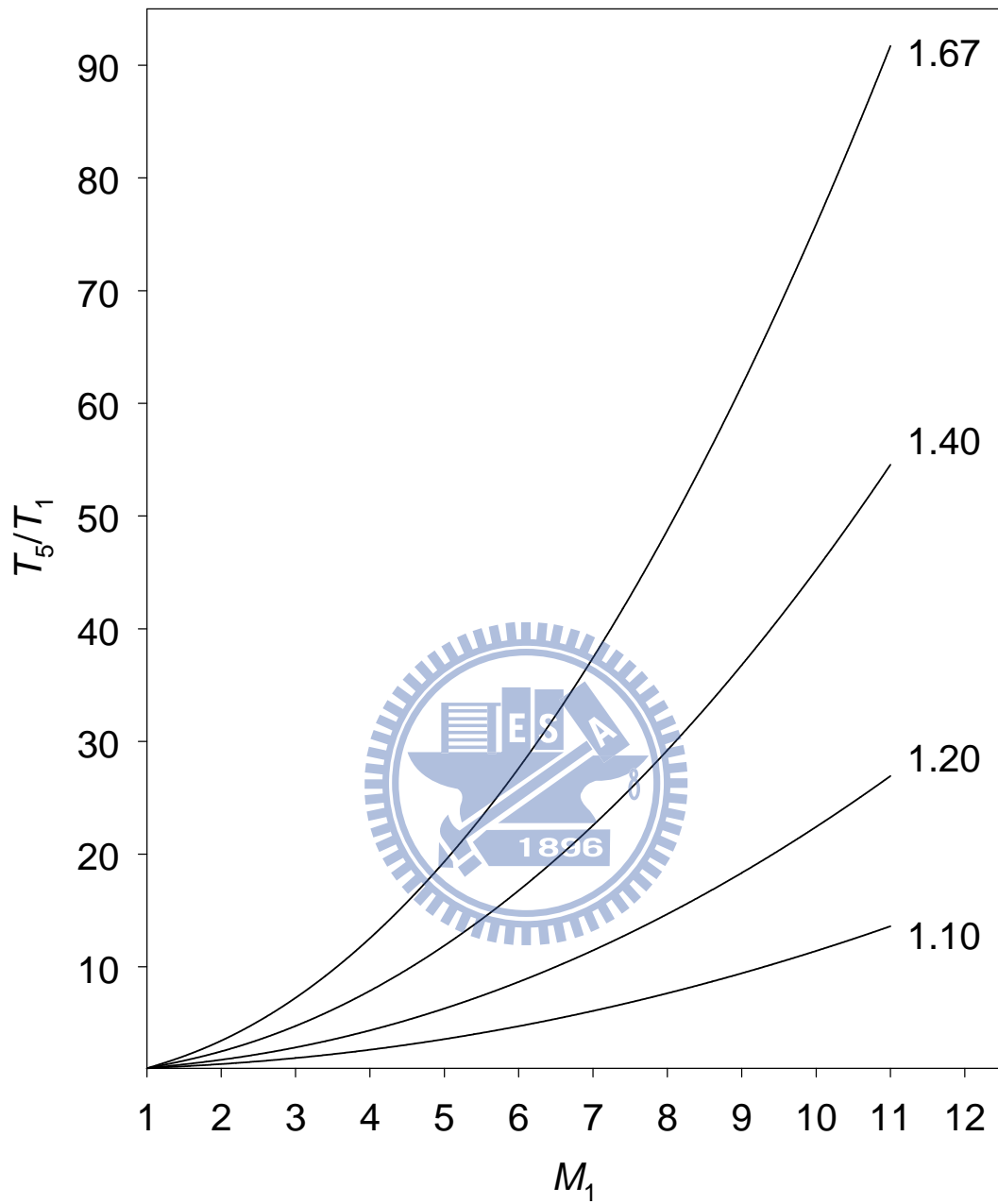
圖(2-8)：入射衝擊波與反射衝擊波時間 t 與位置 x 的關係圖。



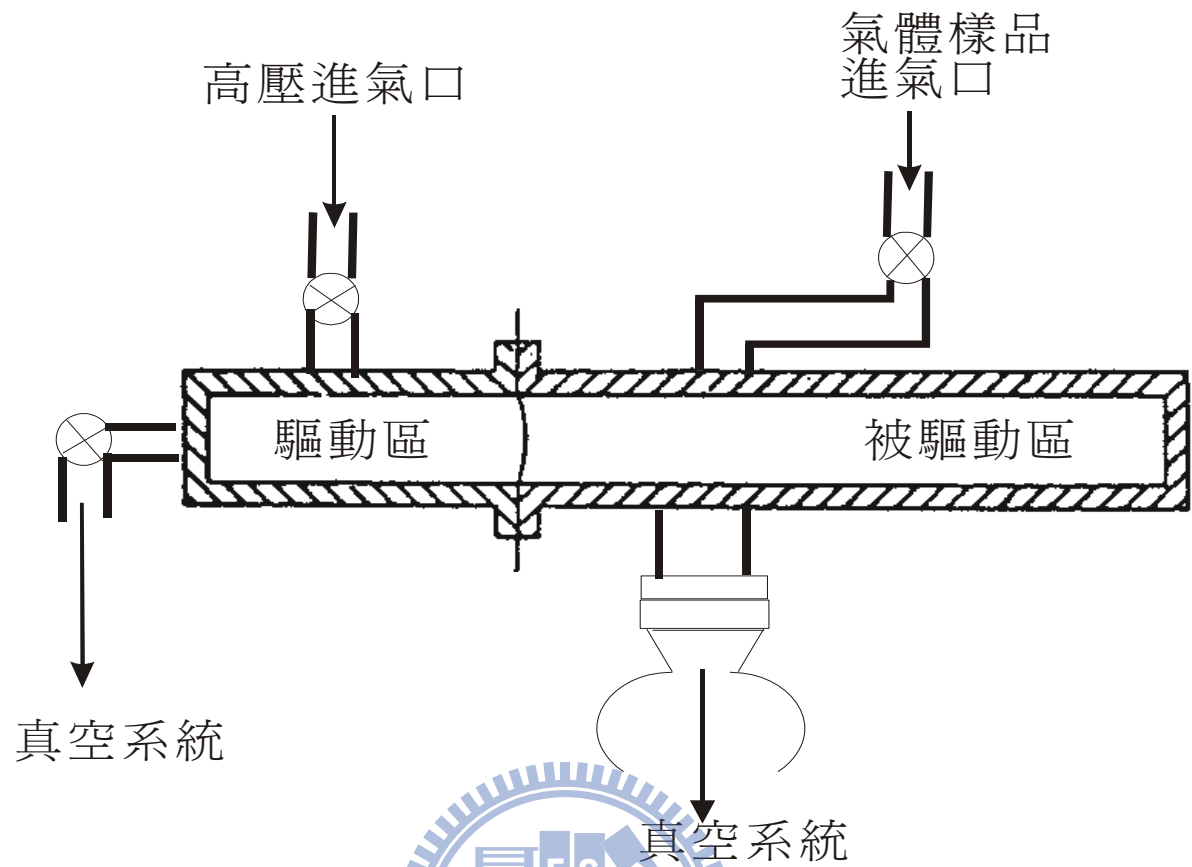
圖(2-9)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



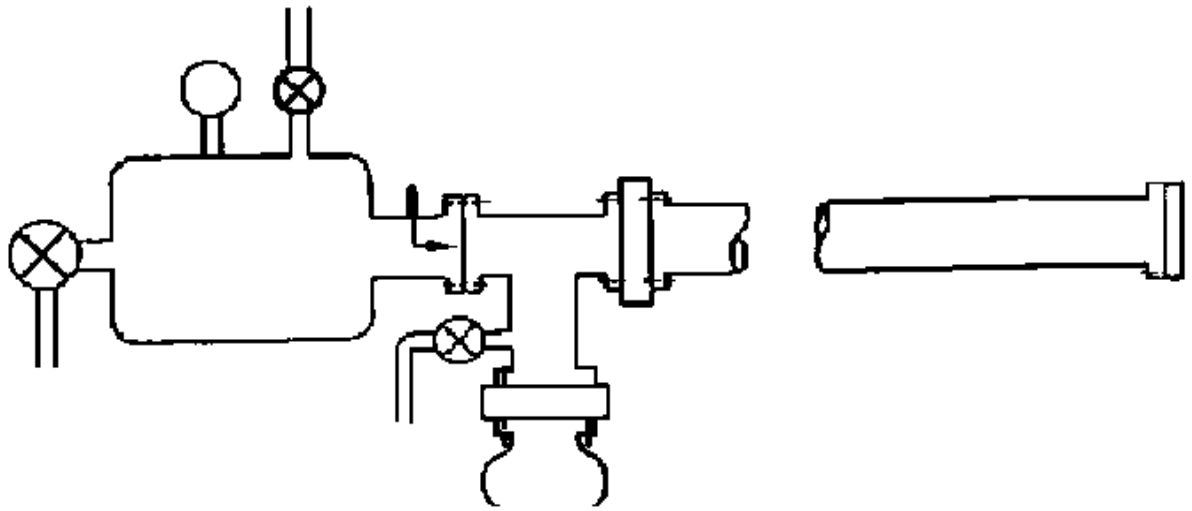
圖(2-10)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



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 實驗裝置與實驗步驟

本次實驗所用來研究甲醇熱解反應的系統為活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜法 (diaphragmless shock tube-atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。此系統由衝擊波管和偵測系統兩部分組成^{16,17}。衝擊波中之活塞型驅動器產生衝擊波，加熱反應氣體形成一高溫反應的環境；衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置及真空抽氣系統，前者主要儀器包含壓力變化偵測器與計時器，後者則以真空幫浦使系統保持真空度。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、示波器及數據處理電腦。儀器與實驗的詳細運作方式將在接下來的幾個小節作詳細的介紹。

3-1 衝擊波管

依其功能及其構造我們可將衝擊波管分成低壓反應區、高壓驅動區和真空抽氣系統三個部份，分別敘述如下：

(a) 低壓反應區(或稱為被驅動區)

此區由內徑 7.6 公分，長度約 5.9 公尺的不鏽鋼管所組成。不鏽鋼管的內側經過電子鍍膜處理，表面極為光滑不易吸附雜質，有利於達到高度真空。在距離不鏽鋼管末端 3、20、30、及 40 公分處，裝置了四個壓力變化感知器，用以偵測衝擊波的速度。不鏽鋼管的末端以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，當所研究的反應需要光解前驅

物時，可將光解雷射光由此導入。此區是待測物進行反應的地方，當衝擊波進入此區後，會壓縮其內的待測氣體，而產生高溫。

低壓反應區不鏽鋼管長度的選擇也與研究的溫度範圍有關，由第二章的實驗原理可知，衝擊波管能提供的溫度範圍，是由衝擊波的速度所決定，因此當我們要研究較高溫度的反應時，勢必要產生速度較快的衝擊波，當衝擊波在管內前進時，紊亂的衝擊波會逐漸形成歸一化的衝擊波，在這段過程中，如果衝擊波管的長度不夠長，衝擊波在形成歸一化之前，即已撞到末端平面而反射回去，如此所得的高溫環境並非在均勻的狀態；相反地，如果我們要研究較低溫的反應，則會使用移動速度較慢的衝擊波，此時會衍生出另一個問題，而限制住衝擊波管的長度。在較低溫的研究中，衝擊波有足夠的時間與距離達到歸一化的狀態，但是如果此時衝擊波管的長度太長，衝擊波在行進到末端平面之前，即因能量不足的緣故，原本歸一化的波前會再次崩解，因而形成的高溫環境亦是不均勻的狀態。以我們的系統而言，我們可以研究的最高的研究溫度範圍在 4500 K 左右，所能研究之最低的研究溫度範圍在 1000 K 左右。

(b)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；副活塞中間有一小孔，當高壓氣體洩出，其協助主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。衝擊波管是藉由讓黃色氣室與藍色氣室間產生壓力差，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。

(c) 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。

在衝擊波管的實驗中，衝擊波速度的偵測是相當重要的，因為所有的實驗條件如：壓力、濃度、及溫度，皆必須藉助它來換算求得，因此速度偵測的精確性對整個實驗的結果有相當大的影響。

本實驗的速度偵測系統是由裝設的位置在距離衝擊波管末端 3、20、30、及 40 公分處的四個壓力變化感知器 S_1 - S_4 及三個時間計數器 (time counter, Tabor Electronic LTD, model 6010) 所組成。壓力變化感知器的構造及相關電路如圖(3-2)所示。當衝擊波抵達偵測器所在的位置時，衝擊波會壓縮反應區內的氣體，造成壓力的突然升高，氣體分子撞擊緊貼管壁的壓電裝置，引發其觸發電晶體 (FET 2SK30) 送出 0.5-5.0 V 的信號，此信號可觸發時間計數器。此時如果能測出兩個壓力變化感知器所送出之訊號的時間差，即可求出入射衝擊波前進的速度。三個時間計數器分別量測衝擊波通過壓力變化感知器 S_1 與 S_2 、 S_2 與 S_3 、及 S_3 與 S_4 的時間差[如圖(3-1)所示]，進而求出每一區間的衝擊波速度，將之平均即為所求。不過要注意的一點是，當三個區域所得的時間差 (每走 10 cm 所花的時間)，彼此之間大於 5% 的差異時，則表示此衝擊波之行進有問題，因而此次實驗所得的結果不可採用。

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% 氬氣混合，在工作壓力 3.6torr 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 2mm 的氟化鎂(MgF₂)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鎂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 diffraction)，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 $350 \mu\text{m}$ ，由上式得到的結果可以推算得到單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。在氟化鎂平面窗口和單光儀之間放置一中心孔洞大小 $5\text{mm} \times 30\text{mm}$ 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 (MgF_2 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： $2 \mu\text{A/V}$ ；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(SR560)及電流(SR570)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 μ s/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純化。圖(3-4)中將甲醇放入錐形瓶 A 中，使用 100°C 冷劑將 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 100°C 冷劑移至錐形瓶 B，再放置 60°C 冷劑於錐形瓶 A，待溫度達平衡後，同時打開錐形瓶 A、B 開關，待甲醇由錐形瓶 A 往錐形瓶 B 移動，30 分鐘後，此時甲醇由錐形瓶 A 經由軟管達到錐形瓶 B，關閉錐形瓶 B 開關，移開 60°C 冷劑，用 Heat gun 加熱錐形瓶 A 並打開連接真空系統的開關，將錐形瓶 A 內氣體充分抽乾淨。相同的步驟由錐形瓶 B 將甲醇純化至錐形瓶 A。重複上



述步驟三次即完成甲醇的純化。

3-3-2 配製樣品

本次實驗的樣品配製系統由九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九個不鏽鋼瓶，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 1000ppm）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 1000ppm CH₃OH 為例，首先關閉除了 V13 與 V14 號以外的閥，隨後打開 V1 與 V17 閥，將 2 torr 的 CH₃OH 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V17 閥，靜置 30 分鐘左右後，打開 V10 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 V10 閥，再次打開 V17 閥，灌入 2 torr 的 CH₃OH 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V1 與 V17 閥，並打開 V10 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 V10 與 V14 閥，打開 V19 閥，將 2000 torr 高純度的 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關 V19 閥，開 V1 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 V1 閥，再次

打開 V19 閥將高壓 Ar 氣體灌入藍色區域的管中，關 V19 閥，開 V1 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 1000ppm 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 $R_s = 8.314/0.039984 = 207.9 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，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 $18.62 \times 298^{1/2} = 321 \text{ m s}^{-1}$ 。在 1605 K 時利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 1605^{1/2} = 745.96 \text{ m s}^{-1}$ 。

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 1605 K 為例，在高壓驅動區及低壓被驅動區分別固定為 2120 torr 及 40.3 torr 下，當甲醇樣品起始濃度為 100 ppm 時，經由反射衝擊波壓縮過後的濃度為 $7.55 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ 。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)：2255 - 1901 torr

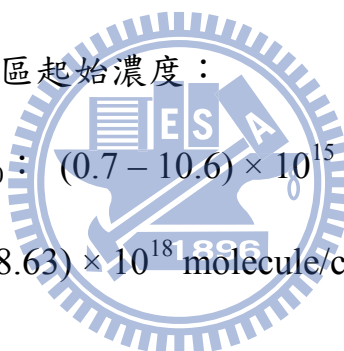
低壓被驅動區(P_1)：49.5 – 38.5 torr

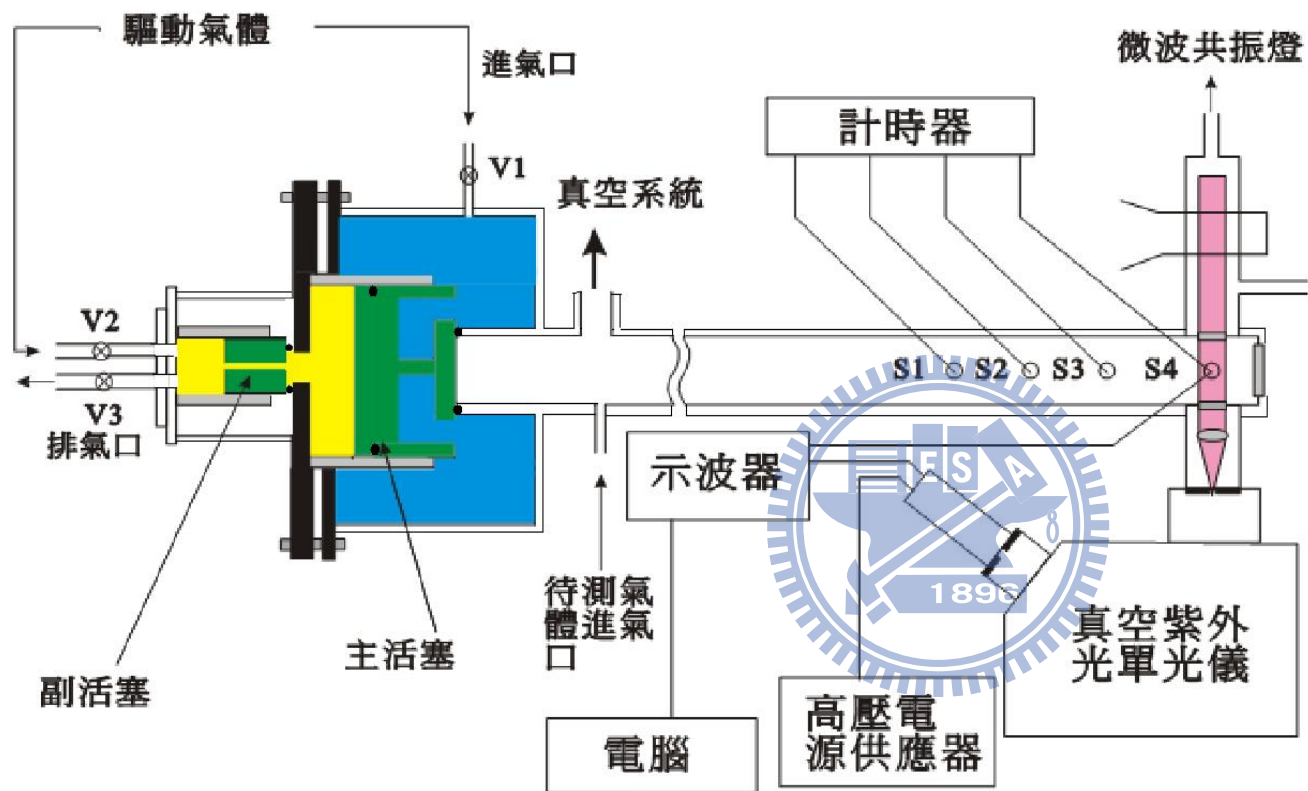
溫度範圍(T_5)：1605 - 1356 K

反射衝擊波通過後反應區起始濃度：

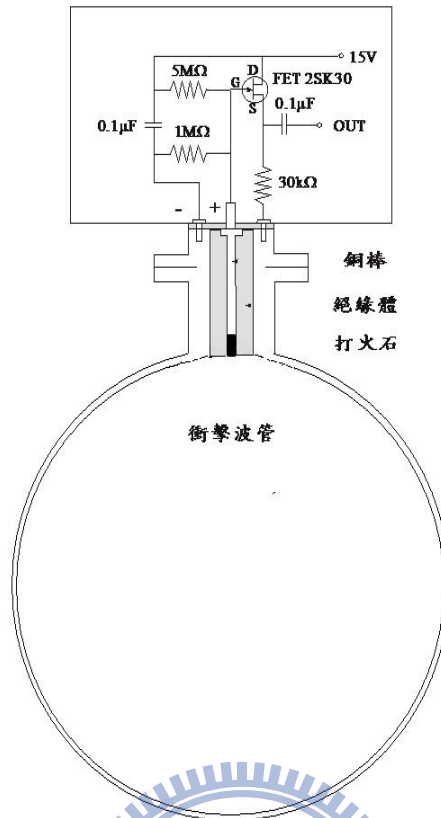
甲醇起始濃度 $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ ： $(0.7 - 10.6) \times 10^{15}$ molecule/cm³

氬氣濃度 $[\text{Ar}]$ ： $(7.01 - 8.63) \times 10^{18}$ molecule/cm³



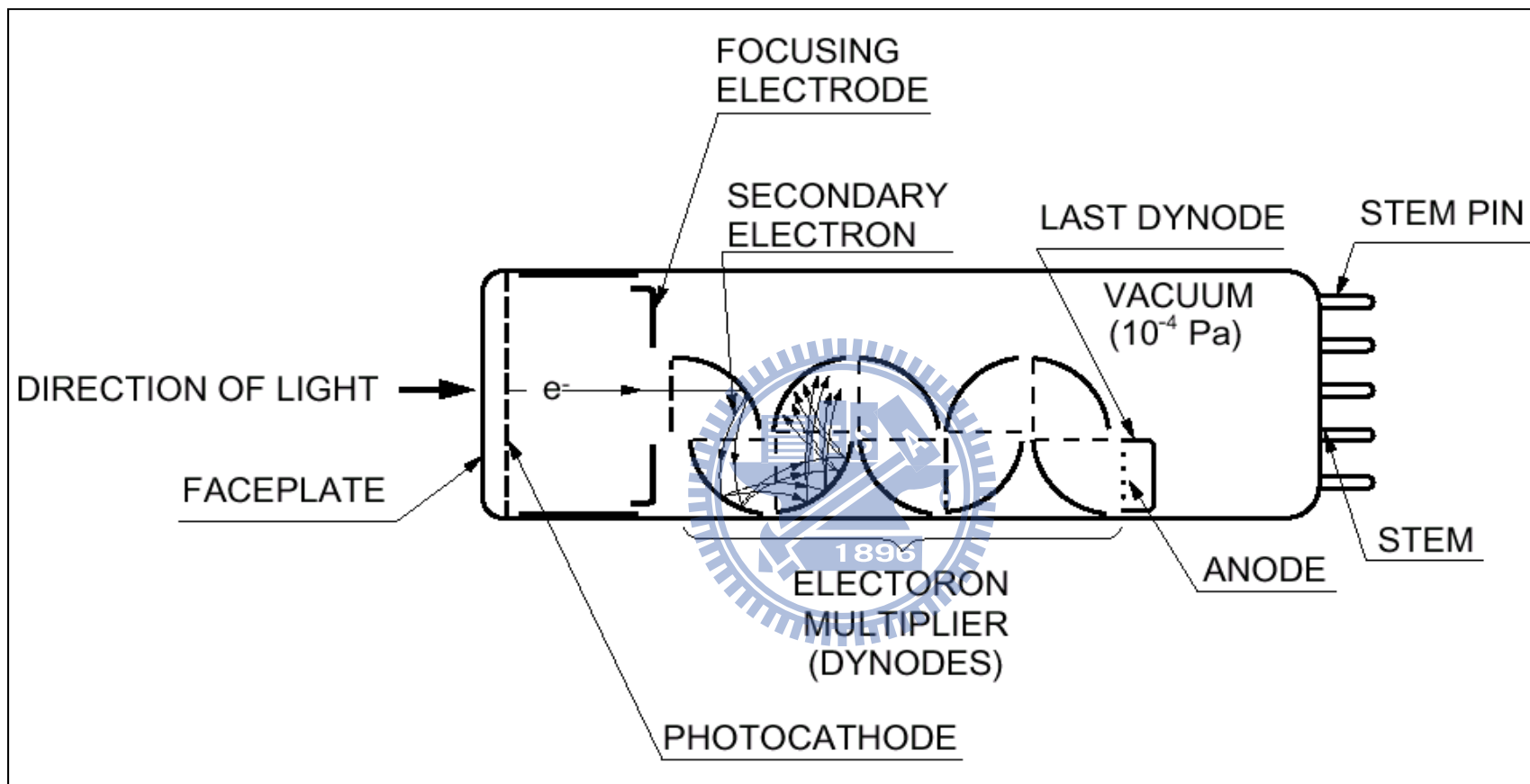


圖(3-1)：衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統、及數據處理系統。

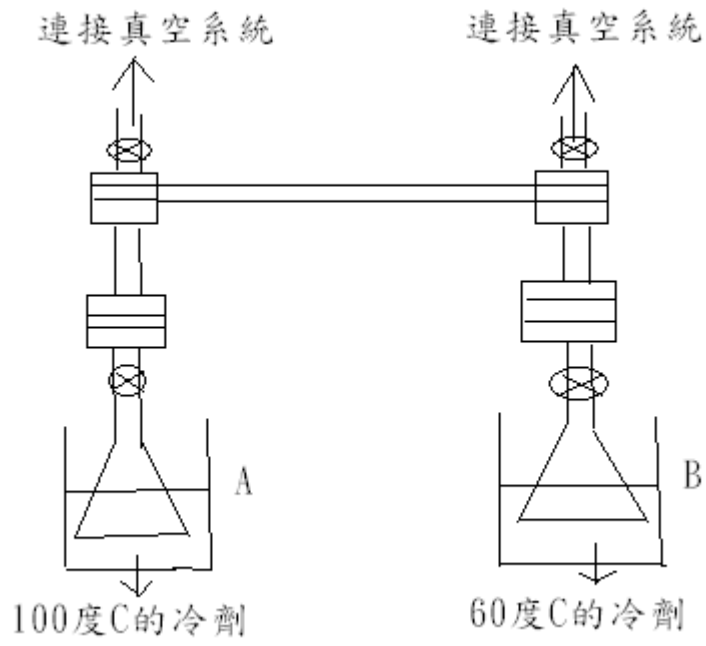


圖(3-2)：壓電變化偵測器(壓電材料)的構造及相關電路圖。



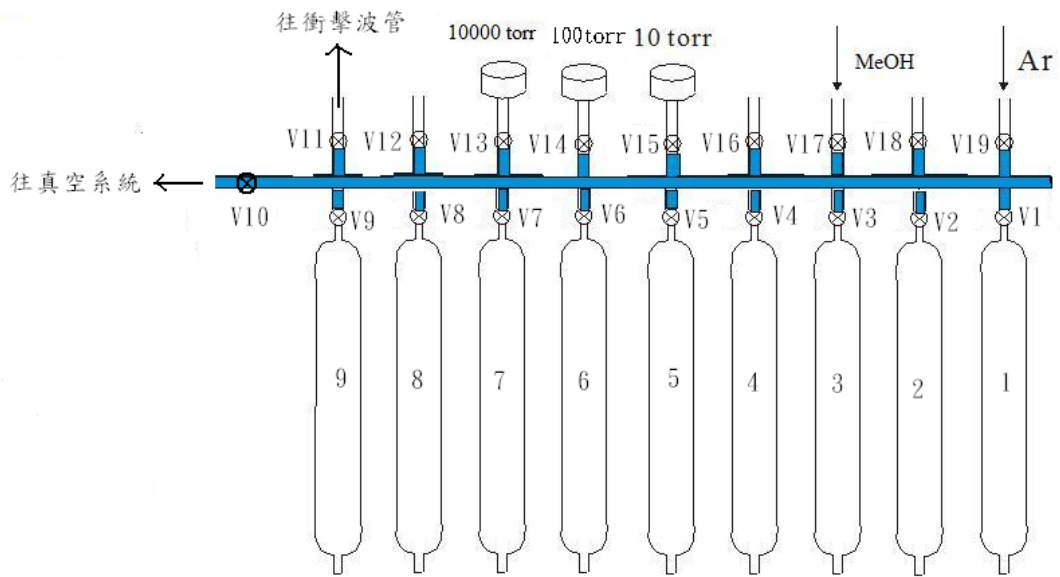


圖(3-3)：光電倍增管(PMT)構造示意圖。

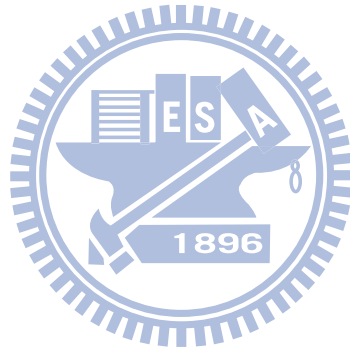


圖(3-4)：使用不同溫度的冷劑進行無水甲醇的配置。





圖(3-5)：真空系統(氣體樣品配置圖)。

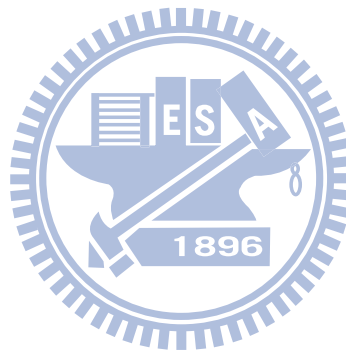


表(3-1)：常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線。^a

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	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$ $5p^46s-5p^5$	
Kr	3% Kr in He	1235.8	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$ $4p^45s-4p^5$	1.00
		1164.9	$P_{1/2} \rightarrow S_0$	0.20
O	1% O ₂ in He	1302.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_2$ $2p^33s-2p^4$	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	$^2P \rightarrow ^2P^0$ $2p^23s-2p^3$	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	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$ $3p^44s-3p^5$	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
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
		1658.1	$^3P^0 \rightarrow ^3P$	
		1657.0		0.52
		1656.3		

		1560.3			
		1560.7	$^3D_0 \rightarrow ^3P$		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(1452 至 1606 K)下甲醇熱解反應動力學，並利用模擬適解法(simulation)來獲得甲醇的總熱解速率常數。

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。

利用 C₂H₅I 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。C₂H₅I 的熱解反應機制如下：





$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在高溫下會經由式(4-1)迅速的熱解產生 C_2H_5 自由基¹⁴， C_2H_5 進一步立即分解成 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¹⁵，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為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的起始濃度之90%。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6.03 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41和2209 torr，最終溫度為1628 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及單光儀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，此乃因反射衝擊波通過後 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子在高溫下裂解產生氫原子，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。

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

如同上述，在吾人欲研究的溫度範圍(1330 – 1664 K)內，我們利

用不同起始濃度(0.5 - 6.03 ppm)的C₂H₅I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1330至1664 K溫度範圍內不同濃度的C₂H₅I熱解產生的氫原子吸收度與反應時間關係圖，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，所以本實驗外插選取時間軸為零時(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1330-1664 K溫度範圍內C₂H₅I熱解數據，圖(4-3-1)為不同氫原子濃度(= 0.9×[C₂H₅I]₀)對吸收度A(t)作圖。由圖(4-3-1)，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以致最終達到的溫度也一定不同。在此溫度1330-1664 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(4-3-2)及(4-3-3)中：

$$[H]/10^{13} \text{atom/cm}^3 = f_T(0.3816A^3 - 0.0025A^2 + 0.6141A) \quad A < 1.48 \quad (4-5)$$

$$[H]/10^{13} \text{atom/cm}^3 = f_T(9.0569A^2 - 21.544A + 14.177) \quad A > 1.48 \quad (4-6)$$

其中 $f_T = (147.8/T) + 0.931$ ，其圖示於(4-3-4)，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

4-2-1 100 ppm 甲醇的熱解

我們在 1452 至 1605 K 之溫度範圍進行了 100 ppm 甲醇熱解實驗。在模擬實驗結果時除固定甲醇總反應速率常數值外，並改變途徑(1)和途徑(2)之間的分枝比(branching ratios)以求得最佳的結果。表(4-2)所列為 100 ppm 甲醇高溫熱解之實驗條件。在此甲醇熱解後產生的自由基(CH₃、OH、³CH₂ 以及 ¹CH₂)的後續快速二次反應將會影響到模擬的結果，故擬定最適當的反應機制及正確的參數為確保模擬結果與實驗觀察有最佳的一致性。因此，我們將前次研究之反應機制⁶與 GRI 3.0 版中的反應機制結合，總計 211 個反應，如表(4-3)所列，應用於此次高濃度(100-1000 ppm)甲醇熱解實驗裡，以提升模擬值結果的準確度。

實驗中，因為光源不穩或吸收訊號易被電路雜訊干擾，導致 S/N 值不佳，所以我們在各個溫度條件下均進行三次衝擊波實驗，

再取其平均值來加以改善。圖(4-4)為所觀察到在溫度 1605 K，反應時間 0 - 400 μs ， 7.55×10^{14} molecule cm^{-3} 甲醇熱解產生之氫原子變化。

因為[H]校正曲線有 $\sim 20\%$ 之誤差值，會影響模擬所得之 k_{total} 。為了找到適解所得 k_{total} 值有最小之誤差的條件，我們做了以下分析：模擬中起始輸入之 k_{total} 是以本實驗室⁶所發表低濃度甲醇的總熱解反應常數 $k_{\text{total}} = 3.16 \times 10^{-9} \times \exp(-29,474/T)$ 為基礎，再乘以一參數 a 值來測試。最佳 a 值取得之方法如下：首先定義 D 值

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

式(4-7)中 $H_{\text{th}(a,t)}$ 值是各個時間點用不同的 a $\times k_{\text{total}}$ 模擬得到的氫原子濃度， $H_{\text{exp}(t)}$ 是實驗測得的氫原子濃度。即 D 為模擬結果所得之氫原子濃度($H_{\text{th}(a,t)}$)與測量所得之氫原子濃度($H_{\text{exp}(a,t)}$)之相對誤差值。我們將反應時間 30 - 400 微秒的 $D_{(t)}$ 值取平均，得到 D^2 最小值之 a 值即為的最佳結果。如圖(4-5)所示，即在 1605 K 時，最佳 a 值為 0.61。以此計算輸入模擬中 k_{total} 為 $0.61 \times 3.16 \times 10^{-9} \exp(-29474/1605) = 2.04 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

接著我們測試不同分枝比 φ (1.0、0.8、0.6)之模擬結果，並與觀測值比較，如圖(4-6)所示。表(4-4)詳列各溫度下適解得到之

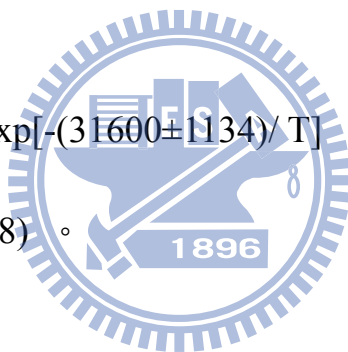
甲醇熱解最佳總反應速率常數值，各溫度之最終 k_{total} 值為以 $\varphi = 1.0$ 、 0.8 及 0.6 所得結果平均值。

圖(4-7)所示為本實驗所得到的甲醇熱解總反應速率常數和其他實驗組^{2, 3, 16-23, 29}所做的比較。我們的實驗值(k_t)在 1452 K – 1605 K 溫度範圍內和 Jasper, A. W. 實驗組²⁰的結果較為接近。

最後綜合本實驗室之前低濃度的實驗數據⁶，以及本次 100 ppm 甲醇熱解實驗結果，如表(4-5)所列，並運用 Microcal Origin 6.0 軟體適解得到 k_{total} 值 ($\text{cm}^3 \text{ molecile}^{-1} \text{ s}^{-1}$):

$$k_{\text{total}} = (1.73 \pm 1.27) \times 10^{-7} \exp[-(31600 \pm 1134)/T] \quad (4-8)$$

其 Arrhenius plot 如圖(4-8)。



4-2-2 1000ppm 甲醇的熱解

我們也在 1356-1526 K 之溫度進行 1000 ppm 甲醇之熱解研究，實驗條件詳列於(4-6)中。在分析(模擬)實驗數據時，先利用式(4-8)得到的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)以求得最佳的適解。在此高濃度實驗中將會有很高濃度的自由基(CH_3 、 OH 、 $^3\text{CH}_2$ 以及 $^1\text{CH}_2$)產生，複雜的二次反應將會影響到模擬的結果甚大，故找出最佳的反應機制及正確參數顯得相當重要，但困難度也會提高很多。

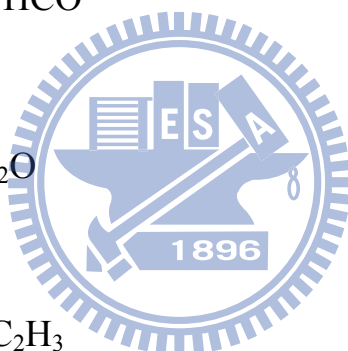
我們在各個溫度下均進行三次衝擊波實驗並取其平均值。

圖(4-9)所示為 $8.43 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ 之甲醇在 1356 K 熱解，於 0-150 μs 反應時間內所偵測到氫原子濃度變化。

數據分析方式如前節 100 ppm 實驗。取反應時間 30-150 微秒的 $D_{(t)}$ 值加以平均，得到 D^2 最小值之 a 值的最佳結果。

如圖(4-10)所示，在 1356 K 時， $a = 2.35$ ，以此計算輸入模擬中 k_{total} 為 $2.35 \times 1.73 \times 10^{-7} \exp(-31600/1356) = 1.14 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，再以不同分枝比 ϕ (1.0、0.8、0.6) 進行模擬，得到之最佳結果列於表(4-7)，我們的實驗顯示，在溫度 1356 K 至 1437 K 間，實驗值與利用表(4-3)所列反應機制及參數與模擬結果接近，如圖(4-11)所示。但是當溫度升高至 1484 K-1526 K 時，在反應開始到 100 μs 時間內，H 原子產生的濃度比模擬值低，也就是有較長的潛伏期(incubation period)，如圖(4-12)所示。為了找出此一差異的原因，我們先進行了敏感度分析(sensitivity analysis)，嘗試找出在反應機制中，對於氫原子產生或消耗影響度較大的幾個反應，以對其進一步探討。敏感度分析的結果顯示，如圖(4-13)，反應 10 以及反應 11 對於氫原子濃度影響最大。因此我們嘗試改變模擬時輸入之 k_{10} 及 k_{11} 值，分別增加 10 倍或是減為 1/10，並觀察所得模擬值與實驗值相符程度。結果如圖(4-14)、(4-15) 所

示，這些改變並無法解釋實驗結果。我們也發現 CH_2 自由基可能扮演加速產生氫原子的角色。經參考文獻²⁴⁻²⁶，我們在反應機制中加入數個有關 CH_2 之反應：



各相關參數如表(4-8)所列，再將模擬結果與實驗值相較，如圖(4-16-1)~(4-16-5)。其結果顯示，這些新加入之 CH_2 之相關反應亦不能解釋觀測值與模擬結果之偏差。在者，吾人發現表(4-3)中反應 35： $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$ 之 k 值與文獻²⁷不同，見表(4-9)之比較。因此，我們以此新 k_{35} 進行模擬，但所得變化甚小，見圖(4-17)，因此可以排除此一因素。

林明璋教授實驗室²⁸曾利用衝擊波管進行高濃度 5000 ppm

CH₃OH / Ar 熱解實驗並偵測所產生 H₂O 及 CO 分子。他們利用表(4-3)所列之反應機制進行模擬，所得結果模擬值與實驗值接近，見圖(4-18)。但我們在 1000 ppm 甲醇熱解之研究顯示，GRI 3.0 的反應機制目前還無法完美解釋在此濃度甲醇熱解反應所產生的氫原子濃度之變化，一可能原因在於本實驗之[H]的最高偵測極限約在 1×10^{14} atom /cm³，使得在進行此高濃度甲醇熱解實驗時，只能在約 150 μs 反應時間以內分析氫原子之產生，無法觀察到最終之氫原子濃度值。因此，分析得到的k值較易產生誤差。另也可能因為氫原子為活性大的自由基，在此系統中有極為複雜的反應機制，使得其變化較不易準確的預測(模擬)。因此有待更進一步的實驗及模擬機制與參數的調整，或偵測其他的分子或自由基，來更精準得到此反應之速率常數值及反應途徑。

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電腦模擬，在 1452-1605 K 範圍內研究高濃度甲醇(100 ppm)之熱解反應。所得結果結合本實驗室之前低濃度實驗的數據(1660 – 2050 K)⁶，結果如表(4-5)所列，運用 Microcal Origin 6.0 軟體適解，如圖(4-8)，可得到：

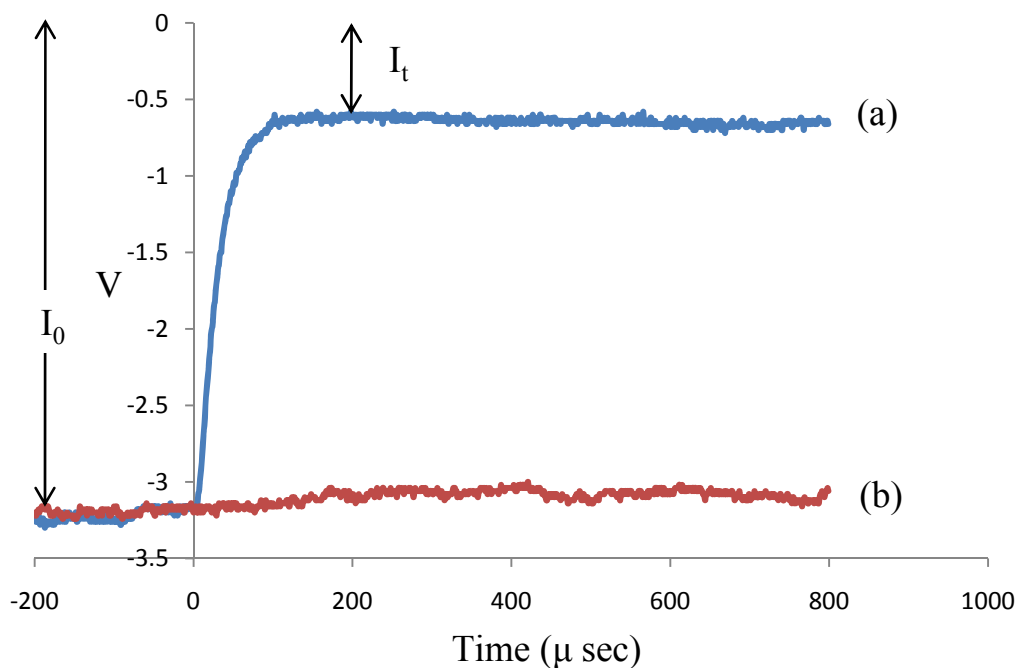
$$k_{\text{total}} = (1.73 \pm 1.27) \times 10^{-7} \exp[-(31600 \pm 1134)/ T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

誤差值為一個標準偏差(1 σ)。本實驗成功延伸更低溫度的甲醇熱解實驗數據(1605-1452 K)，而且我們的實驗值(k_{total})和 Jasper, A. W. 實驗組²⁰的理論計算結果較為接近，此外本實驗成功提出新的反應機制(結合 GRI3.0 反應機制與之前本實驗室前篇研究⁶內的 36 條反應)來進行模擬，可成功地解釋我們 100 ppm 甲醇熱解實驗結果。

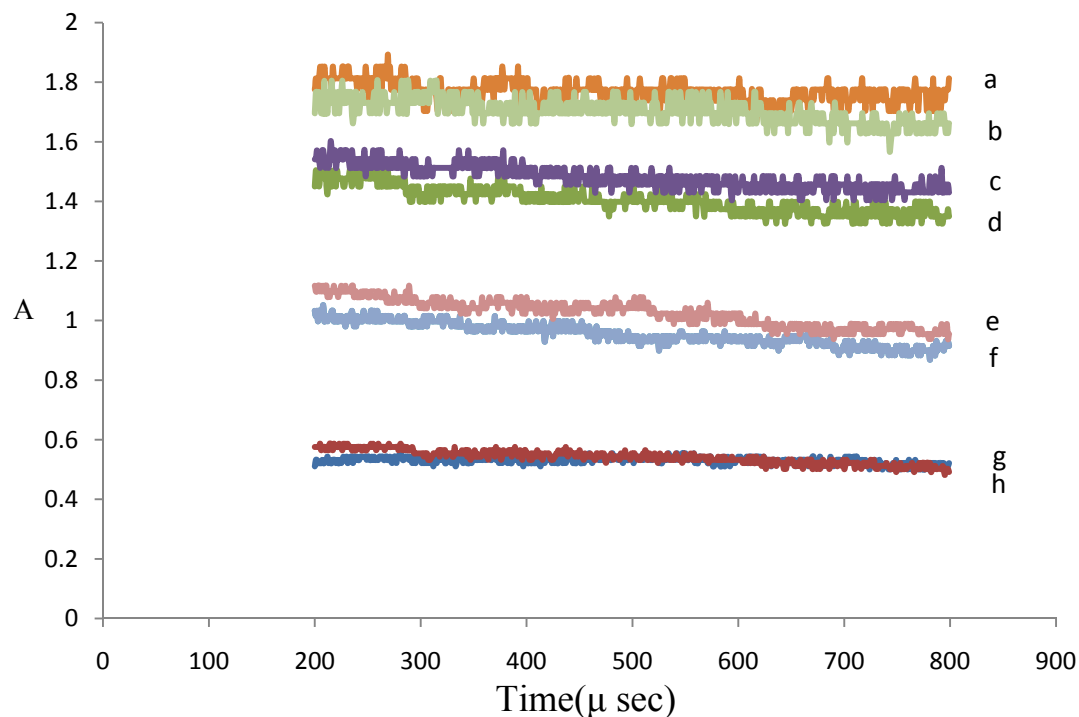
我們也在 1356-1526 K 進行 1000 ppm 甲醇熱解實驗，如表(4-6)所列。在實驗溫度 1356K 至 1437K 溫度範圍內，實驗值與利用表(4-1)所列機制模擬結果吻合，如圖(4-11)所示。但是當溫度升高至 1484 K-1526 K 時，由反應開始到 100 μs 時間內，氫原子產生的濃度比模擬值低，也就是有一較長的潛伏期 (incubation period)，如圖(4-12)所示。我們進行了 sensitivity

analysis，如圖(4-13)，並嘗試找出在反應機制中，對於[H]變化影響較大的幾個反應，以對其進一步探討。結果顯示，所使用的反應機制目前還無法完美解釋在此濃度之甲醇熱解反應所產生的氫原子濃度變化。因此有待更進一步的實驗及模擬參數的調整，或偵測其他的分子或自由基，來更精準得到此反應之速率常數值以及反應途徑。

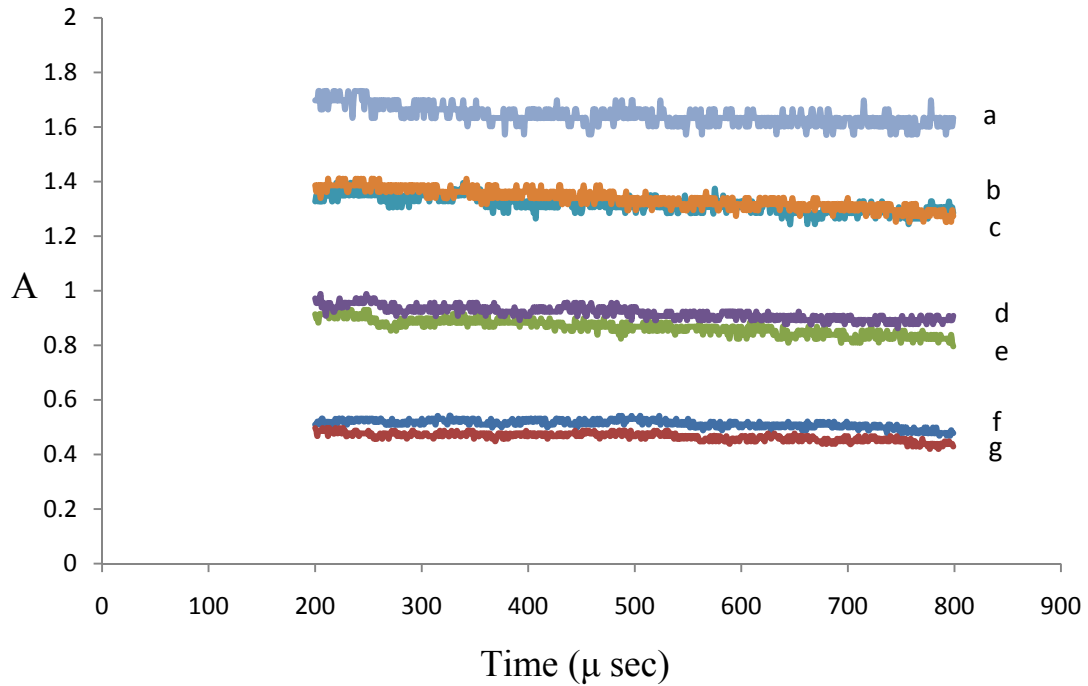




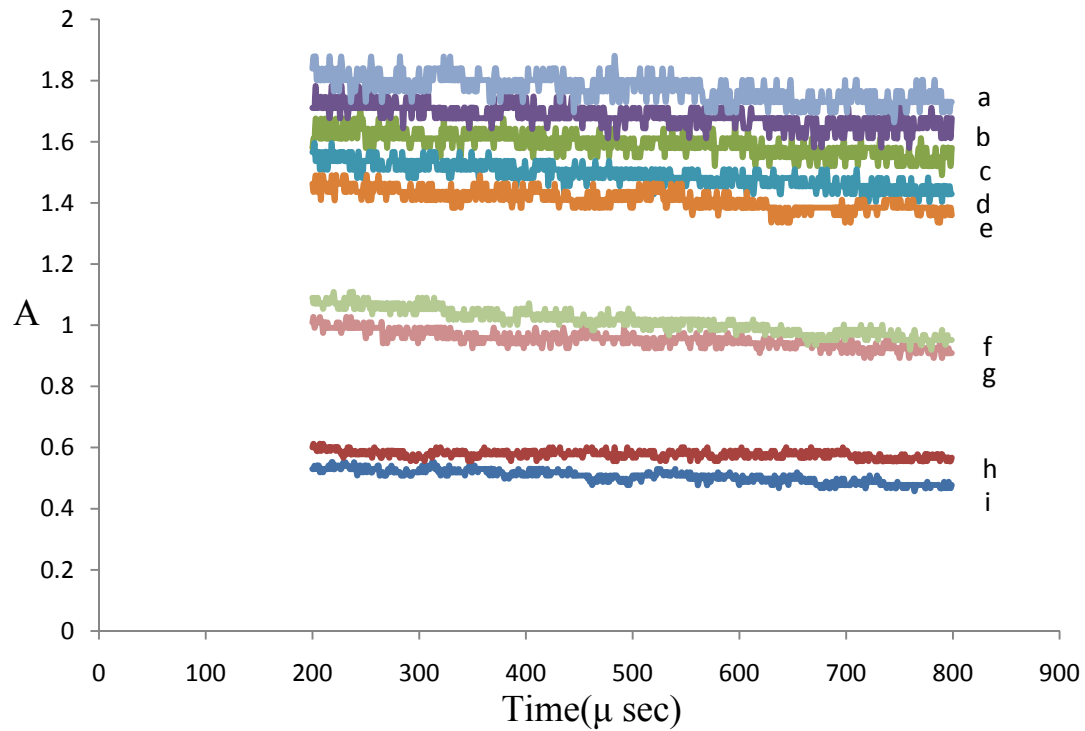
圖(4-1)： C_2H_5I 熱解實驗中，光電倍增管偵測之信號強度(經放大器放大)隨時間之變化圖。低壓被驅動區(P_1)與高壓驅動區(P_4)分別為 41 torr 及 2209 torr；初始溫度：298 K，最終溫度：1628 K。 I_0 代表的是入射衝擊波到達偵測區前，氫原子微波共振燈光源經偵測區後，由光電倍增管所測得的光強度； I_t 代表的是反射衝擊波通過後，在時間 t 時光電倍增管所測得的光強度。(a) 為 6.03 ppm C_2H_5I / Ar 混合氣體，(b) 為純 Ar 的空白測試(blank test)。



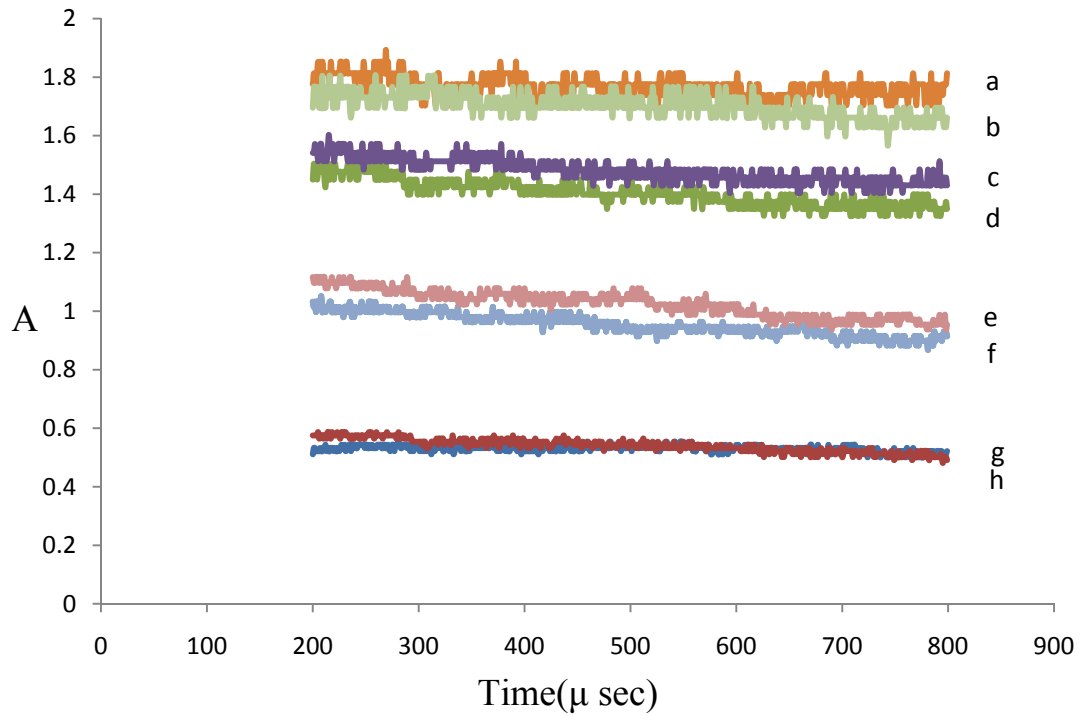
圖(4-2-1)：在最終溫度 1624 K-1664 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h) 的吸收度(A)對時間作圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H](10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$ 及對應之 A 值分別為 (a)4.19,1.72；(b)3.32, 1.63；(c)2.08, 1.48；(d)1.64, 1.33；(e)1.04, 1.03；(f)0.82, 0.92；(g)0.35, 0.49；(h)0.28, 0.46。



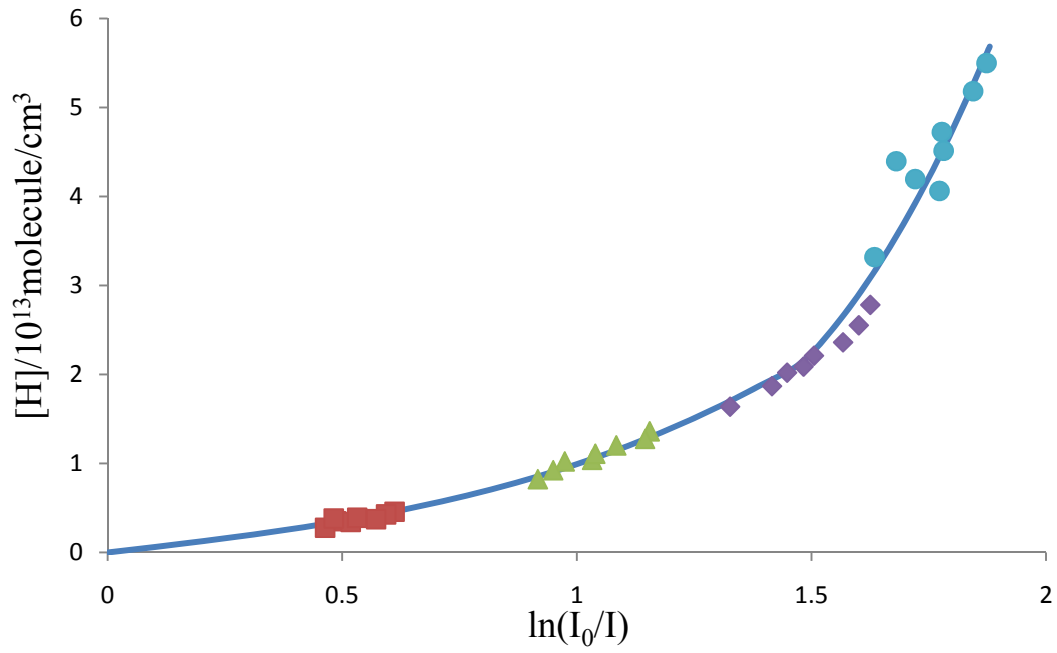
圖(4-2-2)：在最終溫度 1566 K-1572 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - g) 的吸收度(A)對時間作圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H](10^{13} \text{ molecule cm}^{-3})$ 及對應之 A 值分別為 (a)4.11, 1.77；(b)2.04, 1.45；(c)1.87, 1.42；(d)1.03, 0.97；(e)0.93, 0.95；(f)0.38, 0.52；(g)0.34, 0.48。



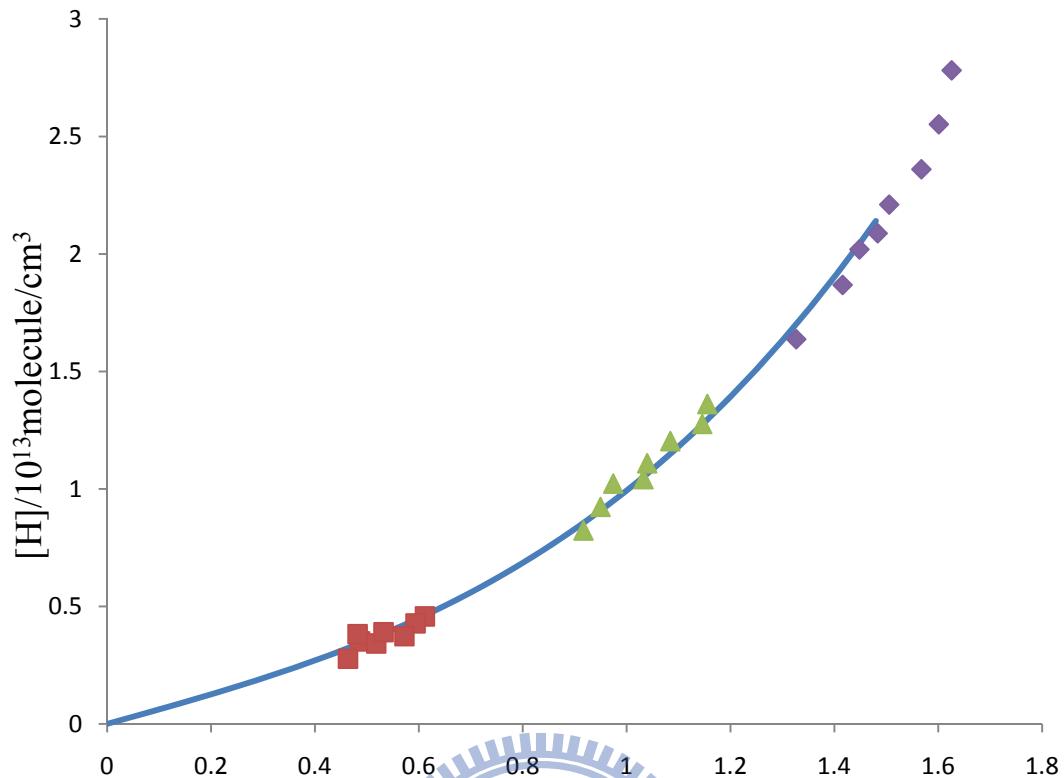
圖(4-2-3)：在最終溫度 1431 K-1464 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - i) 的吸收度(A)對時間作圖，時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；故各截距即代表各別氫原子濃度下(即 $[H] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 的吸收度。 $[H]$ (10^{13} molecule cm^{-3}) 及對應之 A 值分別為 (a)5.18, 1.84；(b)4.46, 1.78；(c)4.39, 1.68；(d)2.57, 1.60；(e)2.21, 1.51；(f)1.28, 1.15；(g)1.11, 1.04；(h)0.43, 0.59；(i)0.37, 0.57。



圖(4-2-4)：在最終溫度 1330 K-1386 K 下，不同濃度 C_2H_5I 熱解(a - h) 的吸收度(A)對時間作圖，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)5.50, 1.87；(b)4.73, 1.78；(c)2.74, 1.63；(d)2.36, 1.57；(e)1.36, 1.16；(f)1.21, 1.08；(g)0.46, 0.61；(h)0.39, 0.53。



圖(4-3-1)：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。(■) 0.5 ppm C_2H_5I ；(▲) 1.5 ppm C_2H_5I ；(◆) 3 ppm C_2H_5I ；(●) 6.03 ppm C_2H_5I

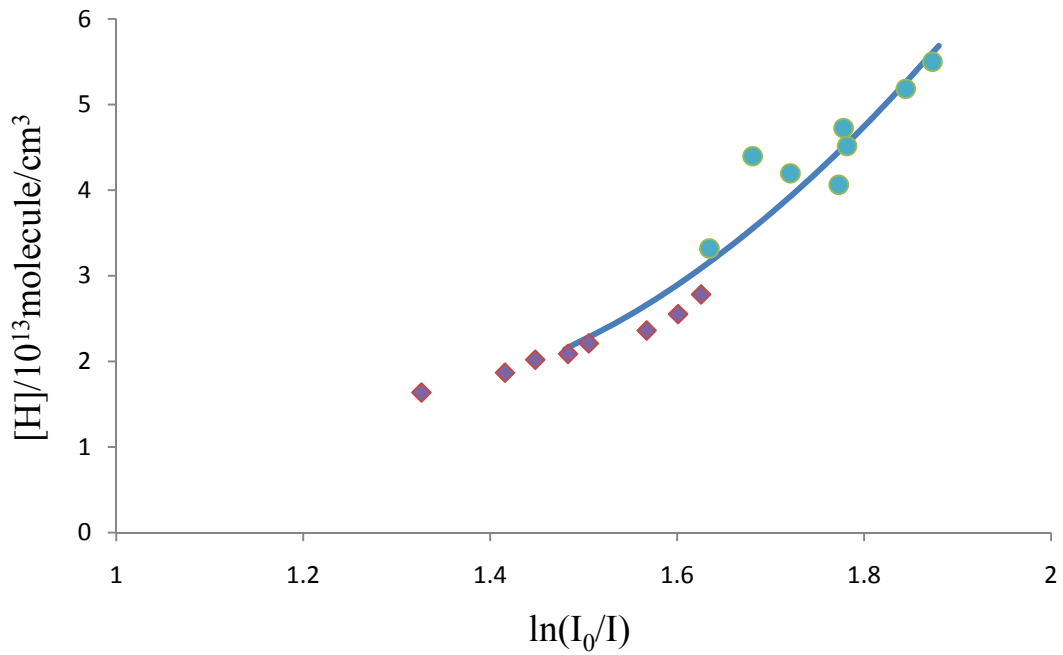


圖(4-3-2)：在吸收度(A)小於1.48下，由各個不同濃度的 C₂H₅I 熱解實驗所得到的校正曲線；其中吸收度 A = (1.47-1.49)部分和圖 4-3-1 重疊，(■) 0.5 ppm C₂H₅I；(▲) 1.5 ppm C₂H₅I；(◆) 3 ppm C₂H₅I

下式為此校正曲線之最佳表示：

$$[H]/10^{13} \text{atom/cm}^3 = f_T(0.3816A^3 - 0.0025A^2 + 0.6141A) \quad A < 1.48$$

$$f_T = 147.8 / T + 0.931$$



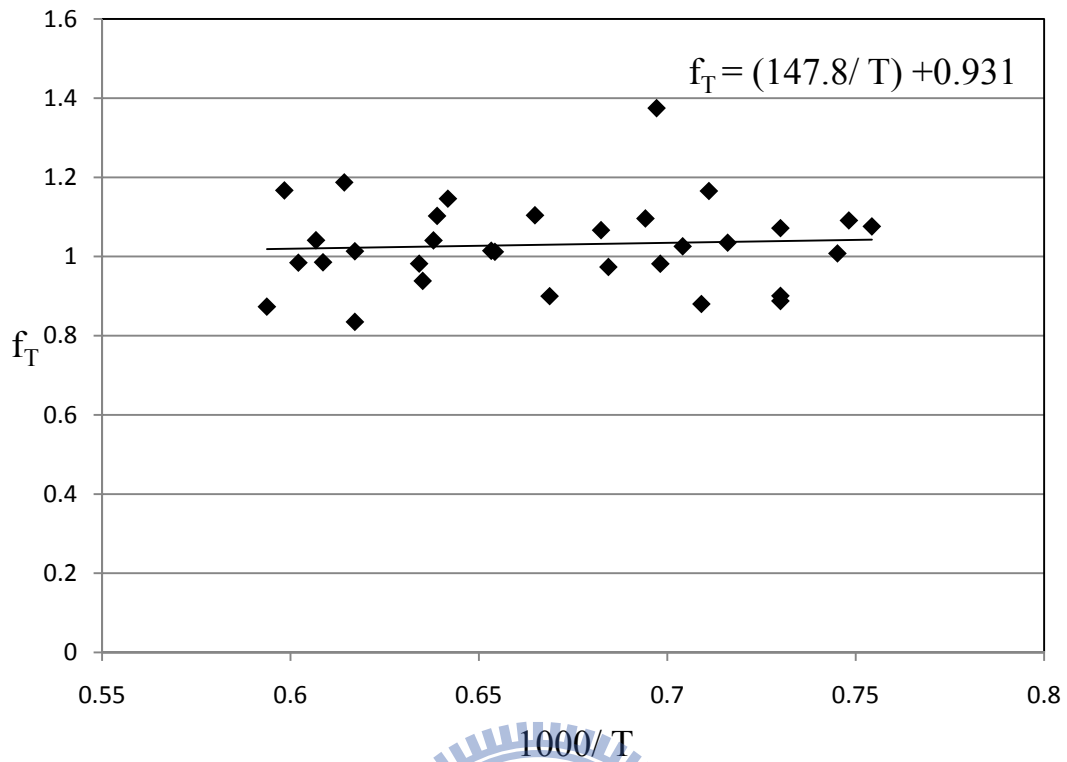
圖(4-3-3)：在吸收度(A)大於 1.48 下，由各個不同濃度的 C_2H_5I 熱解實驗所得到的校正曲線；(◆) 3 ppm C_2H_5I ；(●) 6.03 ppm C_2H_5I

其中吸收度 $A = (1.47-1.49)$ 部分和圖 4-3-1 重疊。下式為此校正曲線之

最佳表示：

$$[H]/10^{13} \text{ atom/cm}^3 = f_T (9.0569A^2 - 21.544A + 14.177) \quad A > 1.48$$

$$f_T = 147.8 / T + 0.931$$



圖(4-3-4): 校正曲線之溫度參數 $f_T = 147.8 / T + 0.931$ ，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。

表 4-1：溫度範圍 1326K 至 1671 K 內，不同濃度 C₂H₅I 熱解實驗之條件。

C ₂ H ₅ I(ppm)	P1(driven) ^a	P4(driver) ^a	馬赫數	T1(K)	T5(K)	ρ ₅ (C ₂ H ₅ I) ^b	ρ ₅ (Ar) ^c
0.50	32.10	1906	2.619	298	1671	0.31	6.13
1.50	32.00	1902	2.610	298	1661	0.91	6.10
3.00	32.00	1904	2.604	298	1653	1.82	6.08
6.03	32.00	1903	2.619	298	1671	3.69	6.11
					T _{avg} = 1664K		
0.50	41.10	2201	2.584	298	1630	0.39	7.76
1.50	41.00	2202	2.575	298	1620	1.16	7.71
3.00	41.10	2201	2.575	298	1620	2.31	7.73
6.03	41.00	2209	2.582	298	1628	4.66	7.73
					T _{avg} = 1624K		
1.50	37.00	1902	2.529	298	1567	1.03	6.84
3.00	37.30	1902	2.537	298	1577	2.08	6.92
					T _{avg} = 1572K		
0.50	41.00	2002	2.535	298	1575	0.38	7.60
0.50	46.00	1906	2.521	298	1558	0.42	8.48
1.50	41.00	2002	2.527	298	1566	1.14	7.57
3.00	41.00	2004	2.526	298	1563	2.27	7.57
6.03	41.00	2004	2.316	298	1570	4.57	7.59
					T _{avg} = 1566K		
0.50	46.00	2012	2.465	298	1495	0.41	8.29
1.50	46.10	2004	2.438	298	1465	1.23	8.22
3.00	46.00	2002	2.434	298	1461	2.46	8.19
6.03	46.00	2003	2.440	298	1466	5.01	8.32
6.03	46.00	1903	2.410	298	1434	4.88	8.10
					T _{avg} = 1464K		
0.50	54.00	2202	2.408	298	1432	0.48	9.50
1.50	54.00	2203	2.397	298	1420	1.42	9.45
3.00	54.20	2205	2.397	298	1420	2.85	9.49
6.03	54.10	2202	2.387	298	1440	5.76	9.55
					T _{avg} = 1428K		
0.50	50.00	2007	2.375	298	1397	0.43	8.67
1.50	52.00	2002	2.349	298	1370	1.34	8.91
3.00	51.00	1999	2.349	298	1370	2.62	8.74
6.03	50.00	2004	2.384	298	1406	5.25	8.70

					$T_{\text{avg}} = 1386\text{K}$		
0.50	60.00	2149	2.313	298	1331	0.51	10.1
1.50	60.00	2155	2.308	298	1326	1.51	10.1
3.00	60.10	2152	2.309	298	1331	3.04	10.1
6.03	60.00	2154	2.318	298	1337	6.11	10.1
					$T_{\text{avg}} = 1331\text{K}$		

a : 單位為 torr

b : 單位為 10^{13} molecule/cm³

c : 單位為 10^{18} molecule/cm³



表(4-2)：不同溫度範圍內 100 ppm 甲醇熱解實驗的反應條件。一次空

白測試及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	$\rho_5(\text{MeOH})^b$	$\rho_5(\text{Ar})^c$
0	40.30	2120	2.56	1606	0.00	7.55
100	40.30	2120	2.56	1607	7.55	7.55
100	40.30	2120	2.56	1606	7.55	7.55
100	40.20	2123	2.56	1603	7.52	7.52
				$T_{\text{avg}} = 1605 \text{ K}$		
0	45.30	2253	2.54	1578	0.00	8.41
100	45.30	2253	2.54	1579	8.41	8.41
100	45.40	2251	2.54	1586	8.45	8.45
100	45.30	2253	2.54	1579	8.41	8.41
				$T_{\text{avg}} = 1581 \text{ K}$		
0	47.00	2255	2.50	1544	0.00	8.62
100	47.00	2255	2.51	1547	8.62	8.62
100	47.00	2255	2.50	1545	8.63	8.63
100	47.00	2254	2.51	1546	8.62	8.62
				$T_{\text{avg}} = 1546 \text{ K}$		
0	44.10	2021	2.47	1507	0.00	7.98
100	44.10	2020	2.47	1508	7.99	7.99
100	44.10	2024	2.47	1502	7.97	7.97
100	44.10	2024	2.46	1497	7.96	7.96
				$T_{\text{avg}} = 1502 \text{ K}$		
0	46.00	2030	2.42	1450	0.00	8.15
100	46.00	2030	2.42	1451	8.15	8.15
100	46.00	2032	2.42	1453	8.16	8.16
100	46.00	2031	2.42	1451	8.15	8.15
				$T_{\text{avg}} = 1452 \text{ K}$		

a：單位為 torr

b：單位為 10^{14} molecule/cm³

c：單位為 10^{18} molecule/cm³

表(4-3)：甲醇熱解實驗模擬之反應機制：

	Reaction	A/cm ³ mol ⁻¹ s ^{-1 a)}	n ^{a)}	E _a / cal mol ^{-1 a)}	Remarks
1	CH ₃ OH+M=CH ₃ +OH+M	(See text)			
2	CH ₃ OH+M=CH ₂ (S)+H ₂ O+M	(See text)			
3	CH ₃ OH+M=H+CH ₂ OH+M	0.598×10 ¹⁵	0	67605.0	
4	CH ₃ +H ₂ =CH ₄ +H	6.86×10 ³	2.74	9414.0	
5	CH ₂ +H ₂ =CH ₃ +H	4.07×10 ²	3.18	4190.2	
6	OH+H ₂ =H ₂ O+H	2.14×10 ⁸	1.52	3449.4	
7	CH ₂ (S)+M=CH ₂ +M	2.41×10 ¹⁰	0.93	0.0	
8	OH+CH ₃ OH=CH ₂ OH+H ₂ O	1.78×10 ⁸	1.44	113.259	
9	OH+CH ₃ OH=CH ₃ O+H ₂ O	90.3	3	-193.2	
10	CH ₃ +CH ₃ OH=CH ₂ OH+CH ₄	1.56×10 ¹²	0	5733.0	
11	H+CH ₃ OH=CH ₂ OH+H ₂	3.98×10 ¹³	0	6091.3	
12	CH ₂ +CH ₃ OH=CH ₂ OH+CH ₃	3.81×10 ⁻³	4.20	2337.5	
13	OH+OH=O+H ₂ O	4.33×10 ³	2.70	-1822	
14	CH ₃ +OH=CH ₂ (S)+H ₂ O	6.92×10 ¹⁴	-0.49	0.00	
15	CH ₃ +OH=CH ₂ O+H ₂	2.04×10 ¹⁰	0.60	-1771.5	
16	CH ₂ +OH=CH ₂ O+H	6.68×10 ¹³	0.0166	18.1	
17	2CH ₃ (+M)=C ₂ H ₆ (+M)	6.77×10 ¹⁶	-1.18	654	
LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/					
TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00/					
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CH ₄ /2.00/CO/1.50/C ₂ H ₆ /3.00/Ar/.70/					
18	CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +H	3.17×10 ¹³	0	14680.5	
19	CH ₃ +CH ₂ =C ₂ H ₄ +H	1.14×10 ¹⁴	-0.1317	16.3	
20	H+C ₂ H ₃ (+M)<=>C ₂ H ₄ (+M)	6.08×10 ¹²	0.27	280.0	
LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/					
TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
21	CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₃ +H	1.44×10 ¹⁴	0.0254	34.0	
22	CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +H ₂	1.00×10 ¹³	0	0.00	
23	CH ₃ +O=CH ₂ O+H	6.91×10 ¹³	0	0.00	
24	CH ₃ +O=H ₂ +CO+H	1.52×10 ¹³	0	0.00	
25	H+O ₂ =OH+O	9.76×10 ¹³	0	14845.4	
26	O+H ₂ =OH+H	5.08×10 ⁴	2.67	6292.8	
27	CH ₂ OH+Ar=CH ₂ O+H+Ar	4.50×10 ²⁵	-2.50	34159.0	
28	CH ₃ O+Ar=CH ₂ O+H+Ar	5.40×10 ¹³	0	13486.8	

29	CH ₂ O+Ar=HCO+H+Ar	6.13×10 ¹⁵	0	76908.8	
30	CH ₂ O+Ar=H ₂ +CO+Ar	2.81×10 ¹⁵	0	63770.5	
31	HCO+M=H+CO+M	3.61×10 ¹³	0	15343.6	
32	C ₂ H ₅ +M=>C ₂ H ₄ +H+M	1.00×10 ¹⁷	0	31000.0	
33	C ₂ H ₃ +M=>C ₂ H ₂ +H+M	3.00×10 ¹⁵	0	32000.0	
34	CH ₂ O+OH=H ₂ O+HCO	3.43×10 ⁹	1.18	-447.1	
35	CH ₂ O+CH ₃ =CH ₄ +HCO	1.00×10 ¹¹	0	6091.3	
36	CH ₂ O+H=H ₂ +HCO	2.51×10 ¹³	0	3995.2	
37	CH ₂ O+O=OH+HCO	4.17×10 ¹¹	0.57	2760.5	
38	HO ₂ +CH ₂ O=HCO+H ₂ O ₂	1.00×10 ¹²	0	0.0	
39	HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	1.41×10 ¹⁴	-0.21	-111.2	
40	HO ₂ +M=H+O ₂ +M	4.58×10 ¹⁴	0	44747.0	
41	HO ₂ +CH ₃ =CH ₄ +O ₂	1.00×10 ¹²	0	0.00	
42	HO ₂ +CH ₃ =CH ₃ O+OH	3.78×10 ¹³	0	0.00	
43	H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	4.48×10 ¹³	0	1068.0	
44	H+HO ₂ =O+H ₂ O	3.97×10 ¹²	0	671.0	
45	H+HO ₂ =2OH	8.40×10 ¹³	0	635.0	
46	O+HO ₂ =OH+O ₂	2.00×10 ¹³	0	0.00	
47	CH ₂ +HO ₂ =CH ₂ O+OH	2.00×10 ¹³	0	0.00	
48	OH+C ₂ H ₆ =H ₂ O+C ₂ H ₅	3.54×10 ⁶	2.10	870.0	
49	CH ₃ +C ₂ H ₆ =CH ₄ +C ₂ H ₅	6.14×10 ⁶	1.70	10450.0	
50	H+C ₂ H ₆ =H ₂ +C ₂ H ₅	1.15×10 ⁸	1.90	7530.0	
51	O+C ₂ H ₆ =OH+C ₂ H ₅	1.13×10 ¹⁴	0	7844.7	
52	OH+C ₂ H ₄ =H ₂ O+C ₂ H ₃	2.02×10 ¹³	0	5938.1	
53	CH ₃ +C ₂ H ₄ =CH ₄ +C ₂ H ₃	2.27×10 ⁵	2	9200.0	
54	H+C ₂ H ₄ =H ₂ +C ₂ H ₃	1.32×10 ⁶	2.50	12240.0	
55	O+C ₂ H ₄ =H+CH ₂ CHO	6.70×10 ⁶	1.80	220.0	
56	OH+C ₂ H ₂ =H+CH ₂ CO	2.18×10 ⁻⁴	4.50	-1000.0	
57	OH+CO=CO ₂ +H	4.76×10 ⁷	1.20	70.0	
58	HO ₂ +CO=OH+CO ₂	1.50×10 ¹⁴	0	23600.0	
59	2O+M=O ₂ +M	1.20×10 ¹⁷	-1	0.00	
H ₂ / 2.40/ H ₂ O/15.40/ CH ₄ / 2.00/ CO/ 1.75/ CO ₂ / 3.60/ C ₂ H ₆ / 3.00/ Ar/ .83/					
60	O+H+M=OH+M	5.00×10 ¹⁷	-1	0.00	
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
61	O+H ₂ O ₂ =OH+HO ₂	9.63×10 ⁶	2.00	4000.0	
62	O+CH=H+CO	5.70×10 ¹³	0	0.00	
63	O+CH ₂ =H+HCO	8.00×10 ¹³	0	0.00	

64	$O+CH_2(S)=H_2+CO$	1.50×10^{13}	0	0	
65	$O+CH_2(S) \rightleftharpoons H+HCO$	1.50×10^{13}	0	0	
66	$O+CH_4 \rightleftharpoons OH+CH_3$	1.02×10^9	1.5	8600	
67	$O+CO(+M) \rightleftharpoons CO_2(+M)$	1.80×10^{10}	0	2385	
LOW/ 6.020E+14 .000 3000.00/					
H ₂ /2.00/ O ₂ /6.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /3.50/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .50/					
68	$O+HCO \rightleftharpoons OH+CO$	3.00×10^{13}	0	0	
69	$O+HCO \rightleftharpoons H+CO_2$	3.00×10^{13}	0	0	
70	$O+CH_2OH \rightleftharpoons OH+CH_2O$	1.00×10^{13}	0	0	
71	$O+CH_3O \rightleftharpoons OH+CH_2O$	1.00×10^{13}	0	0	
72	$O+CH_3OH \rightleftharpoons OH+CH_2OH$	3.88×10^5	2.5	3100	
73	$O+CH_3OH \rightleftharpoons OH+CH_3O$	1.30×10^5	2.5	5000	
74	$O+C_2H \rightleftharpoons CH+CO$	5.00×10^{13}	0	0	
75	$O+C_2H_2 \rightleftharpoons H+HCCO$	1.35×10^7	2	1900	
76	$O+C_2H_2 \rightleftharpoons OH+C_2H$	4.60×10^{19}	-1.41	28950	
77	$O+C_2H_2 \rightleftharpoons CO+CH_2$	6.94×10^6	2	1900	
78	$O+C_2H_3 \rightleftharpoons H+CH_2CO$	3.00×10^{13}	0	0	
79	$O+C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3+HCO$	1.25×10^7	1.83	220	
80	$O+C_2H_3 \rightleftharpoons CH_3+CH_2O$	2.24×10^{13}	0	0	
81	$O+HCCO \rightleftharpoons H+2CO$	1.00×10^{14}	0	0	
82	$O+CH_2CO \rightleftharpoons OH+HCCO$	1.00×10^{13}	0	8000	
83	$O+CH_2CO \rightleftharpoons CH_2+CO_2$	1.75×10^{12}	0	1350	
84	$O_2+CO \rightleftharpoons O+CO_2$	2.50×10^{12}	0	47800	
85	$O_2+CH_2O \rightleftharpoons HO_2+HCO$	1.00×10^{14}	0	40000	
86	$2H+M \rightleftharpoons H_2+M$	1.00×10^{18}	-1	0	
H ₂ / .00/ H ₂ O/ .00/ CH ₄ /2.00/ CO ₂ / .00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .63/					
87	$2H+H_2 \rightleftharpoons 2H_2$	9.00×10^{16}	-0.6	0	
88	$2H+H_2O \rightleftharpoons H_2+H_2O$	6.00×10^{19}	-1.25	0	
89	$2H+CO_2 \rightleftharpoons H_2+CO_2$	5.50×10^{20}	-2	0	
90	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$	2.20×10^{22}	-2	0	
H ₂ / .73/ H ₂ O/3.65/ CH ₄ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .38/					
91	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2+H_2$	1.21×10^7	2	5200	
92	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+H_2O$	1.00×10^{13}	0	3600	
93	$H+CH \rightleftharpoons C+H_2$	1.65×10^{14}	0	0	
94	$H+CH_2(+M) \rightleftharpoons CH_3(+M)$	6.00×10^{14}	0	0	
LOW / 1.040E+26 -2.760 1600.00/					
TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/					

H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
95	H+CH ₂ (S) \rightleftharpoons CH+H ₂	3.00×10 ¹³	0	0	
96	H+CH ₃ (+M) \rightleftharpoons CH ₄ (+M)	1.39×10 ¹⁶	-0.534	536	
LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/					
TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /3.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ AR/ .70/					
97	H+HCO \rightleftharpoons H ₂ +CO	7.34×10 ¹³	0	0	
98	H+CH ₂ OH \rightleftharpoons H ₂ +CH ₂ O	2.00×10 ¹³	0	0	
99	H+CH ₂ OH \rightleftharpoons OH+CH ₃	1.65×10 ¹¹	0.65	-284	
100	H+CH ₂ OH \rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O	3.28×10 ¹³	-0.09	610	
101	H+CH ₃ O(+M) \rightleftharpoons CH ₃ OH(+M)	2.43×10 ¹²	0.515	50	
LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/					
TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/					
102	H+CH ₃ O \rightleftharpoons H+CH ₂ OH	4.15×10 ⁷	1.63	1924	
103	H+CH ₃ O \rightleftharpoons H ₂ +CH ₂ O	2.00×10 ¹³	0	0	
104	H+CH ₃ O \rightleftharpoons OH+CH ₃	1.50×10 ¹²	0.5	-110	
105	H+CH ₃ O \rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O	2.62×10 ¹⁴	-0.23	1070	
106	H+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₃ O+H ₂	4.20×10 ⁶	2.1	4870	
107	H+C ₂ H(+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₂ (+M)	1.00×10 ¹⁷	-1	0	
LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/					
TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
108	H+C ₂ H ₃ \rightleftharpoons H ₂ +C ₂ H ₂	3.00×10 ¹³	0	0	
109	H+C ₂ H ₅ (+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₆ (+M)	5.21×10 ¹⁷	-0.99	1580	
LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/					
TROE/ .8422 125.00 2219.00 6882.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
110	H+C ₂ H ₅ \rightleftharpoons H ₂ +C ₂ H ₄	2.00×10 ¹²	0	0	
111	H+HCCO \rightleftharpoons CH ₂ (S)+CO	1.00×10 ¹⁴	0	0	
112	H+CH ₂ CO \rightleftharpoons HCCO+H ₂	5.00×10 ¹³	0	8000	
113	H+CH ₂ CO \rightleftharpoons CH ₃ +CO	1.13×10 ¹³	0	3428	
114	H+HCCOH \rightleftharpoons H+CH ₂ CO	1.00×10 ¹³	0	0	
115	2OH(+M) \rightleftharpoons H ₂ O ₂ (+M)	7.40×10 ¹³	-0.37	0	
LOW / 2.300E+18 -.900 -1700.00/					
TROE/ .7346 94.00 1756.00 5182.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					

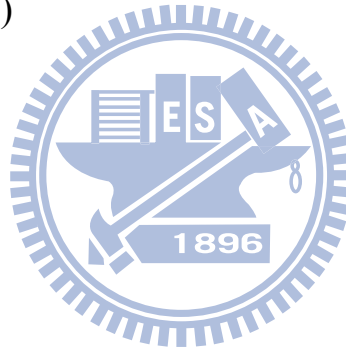
116	OH+H ₂ O ₂ <=>HO ₂ +H ₂ O	2.00×10 ¹²	0	427	
117	OH+C<=>H+CO	5.00×10 ¹³	0	0	
118	OH+CH<=>H+HCO	3.00×10 ¹³	0	0	
119	OH+CH ₂ <=>CH+H ₂ O	1.13×10 ⁷	2	3000	
120	OH+CH ₂ (S)<=>H+CH ₂ O	3.00×10 ¹³	0	0	
121	OH+CH ₃ <=>CH ₂ +H ₂ O	5.60×10 ⁷	1.6	5420	
122	OH+CH ₄ <=>CH ₃ +H ₂ O	1.00×10 ⁸	1.6	3120	
123	OH+HCO<=>H ₂ O+CO	5.00×10 ¹³	0	0	
124	OH+CH ₂ OH<=>H ₂ O+CH ₂ O	5.00×10 ¹²	0	0	
125	OH+CH ₃ O<=>H ₂ O+CH ₂ O	5.00×10 ¹²	0	0	
126	OH+C ₂ H<=>H+HCCO	2.00×10 ¹³	0	0	
127	OH+C ₂ H ₂ <=>H+HCCOH	5.04×10 ⁵	2.3	13500	
128	OH+C ₂ H ₂ <=>C ₂ H+H ₂ O	3.37×10 ⁷	2	14000	
129	OH+C ₂ H ₂ <=>CH ₃ +CO	4.83×10 ⁻⁴	4	-2000	
130	OH+C ₂ H ₃ <=>H ₂ O+C ₂ H ₂	5.00×10 ¹²	0	0	
131	OH+CH ₂ CO<=>HCCO+H ₂ O	7.50×10 ¹²	0	2000	
132	2HO ₂ <=>O ₂ +H ₂ O ₂	1.30×10 ¹¹	0	-1630	
133	C+O ₂ <=>O+CO	5.80×10 ¹³	0	576	
134	C+CH ₂ <=>H+C ₂ H	5.00×10 ¹³	0	0	
135	C+CH ₃ <=>H+C ₂ H ₂	5.00×10 ¹³	0	0	
136	CH+O ₂ <=>O+HCO	6.71×10 ¹³	0	0	
137	CH+H ₂ <=>H+CH ₂	1.08×10 ¹⁴	0	3110	
138	CH+H ₂ O<=>H+CH ₂ O	5.71×10 ¹²	0	-755	
139	CH+CH ₂ <=>H+C ₂ H ₂	4.00×10 ¹³	0	0	
140	CH+CH ₃ <=>H+C ₂ H ₃	3.00×10 ¹³	0	0	
141	CH+CH ₄ <=>H+C ₂ H ₄	6.00×10 ¹³	0	0	
142	CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)	5.00×10 ¹³	0	0	
LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/					
TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
143	CH+CO ₂ <=>HCO+CO	1.90×10 ¹⁴	0	15792	
144	CH+CH ₂ O<=>H+CH ₂ CO	9.46×10 ¹³	0	-515	
145	CH+HCCO<=>CO+C ₂ H ₂	5.00×10 ¹³	0	0	
146	CH ₂ +O ₂ =>OH+H+CO	5.00×10 ¹²	0	1500	
147	CH ₂ +CH ₄ <=>2CH ₃	2.46×10 ⁶	2	8270	
148	CH ₂ +CO(+M)<=>CH ₂ CO(+M)	8.10×10 ¹¹	0.5	4510	
LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/					

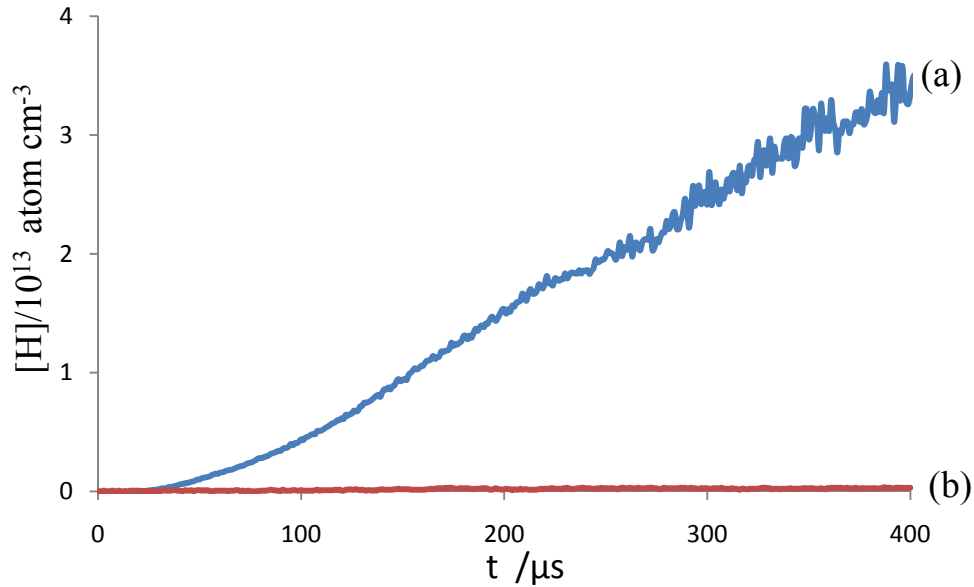
TROE/ .5907 275.00 1226.00 5185.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
149	CH ₂ +HCCO<=>C ₂ H ₃ +CO	3.00×10 ¹³	0	0	
150	CH ₂ (S)+O ₂ <=>H+OH+CO	2.80×10 ¹³	0	0	
151	CH ₂ (S)+O ₂ <=>CO+H ₂ O	1.20×10 ¹³	0	0	
152	CH ₂ (S)+H ₂ <=>CH ₃ +H	7.00×10 ¹³	0	0	
153	CH ₂ (S)+H ₂ O<=>CH ₂ +H ₂ O	3.00×10 ¹³	0	0	
154	CH ₂ (S)+CH ₃ <=>H+C ₂ H ₄	1.20×10 ¹³	0	-570	
155	CH ₂ (S)+CH ₄ <=>2CH ₃	1.60×10 ¹³	0	-570	
156	CH ₂ (S)+CO<=>CH ₂ +CO	9.00×10 ¹²	0	0	
157	CH ₂ (S)+CO ₂ <=>CH ₂ +CO ₂	7.00×10 ¹²	0	0	
158	CH ₂ (S)+CO ₂ <=>CO+CH ₂ O	1.40×10 ¹³	0	0	
159	CH ₂ (S)+C ₂ H ₆ <=>CH ₃ +C ₂ H ₅	4.00×10 ¹³	0	-550	
160	CH ₃ +O ₂ <=>O+CH ₃ O	3.56×10 ¹³	0	30480	
161	CH ₃ +O ₂ <=>OH+CH ₂ O	2.31×10 ¹²	0	20315	
162	CH ₃ +H ₂ O ₂ <=>HO ₂ +CH ₄	2.45×10 ⁴	2.47	5180	
163	CH ₃ +HCO<=>CH ₄ +CO	2.65×10 ¹³	0	0	
164	CH ₃ +CH ₃ OH<=>CH ₃ O+CH ₄	1.00×10 ⁷	1.5	9940	
165	HCO+O ₂ <=>HO ₂ +CO	1.35×10 ¹³	0	400	
166	CH ₂ OH+O ₂ <=>HO ₂ +CH ₂ O	1.80×10 ¹³	0	900	
167	CH ₃ O+O ₂ <=>HO ₂ +CH ₂ O	4.28×10 ¹³	7.6	-3530	
168	C ₂ H+O ₂ <=>HCO+CO	1.00×10 ¹³	0	-755	
169	C ₂ H+H ₂ <=>H+C ₂ H ₂	5.68×10 ¹⁰	0.9	1993	
170	C ₂ H ₃ +O ₂ <=>HCO+CH ₂ O	4.58×10 ¹⁶	-1.39	1015	
171	C ₂ H ₄ (+M)<=>H ₂ +C ₂ H ₂ (+M)	8.00×10 ¹²	0.44	86770	
LOW / 1.580E+51 -9.300 97800.00/					
TROE/ .7345 180.00 1035.00 5417.00 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
172	C ₂ H ₅ +O ₂ <=>HO ₂ +C ₂ H ₄	8.40×10 ¹¹	0	3875	
173	HCCO+O ₂ <=>OH+2CO	3.20×10 ¹²	0	854	
174	2HCCO<=>2CO+C ₂ H ₂	1.00×10 ¹³	0	0	
175	O+C ₂ H ₅ <=>H+CH ₃ CHO	1.10×10 ¹⁴	0	0	
176	CH+H ₂ (+M)<=>CH ₃ (+M)	1.97×10 ¹²	0.43	-370	
LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /					
TROE/ .578 122.0 2535.0 9365.0 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
177	CH ₂ +O ₂ <=>2H+CO ₂	5.80×10 ¹²	0	1500	

178	$\text{CH}_2+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	2.40×10^{12}	0	1500	
179	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_2\text{O}$	6.82×10^{10}	0.25	-935	
180	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CH}_2\text{CHO}$	3.03×10^{11}	0.29	11	
181	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	1.34×10^6	1.61	-384	
182	$\text{O}+\text{CH}_3\text{CHO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}$	2.92×10^{12}	0	1808	
183	$\text{O}+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{OH}+\text{CH}_3+\text{CO}$	2.92×10^{12}	0	1808	
184	$\text{O}_2+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{HO}_2+\text{CH}_3+\text{CO}$	3.01×10^{13}	0	39150	
185	$\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}_2$	2.05×10^9	1.16	2405	
186	$\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2+\text{CO}$	2.05×10^9	1.16	2405	
187	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	2.34×10^{10}	0.73	-1113	
188	$\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{C}$ O	3.01×10^{12}	0	11923	
189	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{CHO}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_4+\text{C}$ O	2.72×10^6	1.77	5920	
190	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CHO}(+\text{M})$	4.87×10^{11}	0.422	-1755	
LOW/ 1.012E+42 -7.63 3854.0/					
TROE/ 0.465 201.0 1773.0 5333.0 /					
$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/.70/$					
191	$\text{O}+\text{CH}_2\text{CHO}\Rightarrow\text{H}+\text{CH}_2+\text{CO}_2$	1.50×10^{14}	0	0	
192	$\text{O}_2+\text{CH}_2\text{CHO}\Rightarrow\text{OH}+\text{CO}+\text{CH}_2\text{O}$	1.81×10^{10}	0	0	
193	$\text{O}_2+\text{CH}_2\text{CHO}\Rightarrow\text{OH}+2\text{HCO}$	2.35×10^{10}	0	0	
194	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{HCO}$	2.20×10^{13}	0	0	
195	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2$	1.10×10^{13}	0	0	
196	$\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.20×10^{13}	0	0	
197	$\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CH}_2\text{O}$ H	3.01×10^{13}	0	0	
198	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_8(+\text{M})$	9.43×10^{12}	0	0	
LOW/ 2.710E+74 -16.82 13065.0 /					
TROE/ .1527 291.0 2742.0 7748.0 /					
$\text{H}_2/2.00/ \text{H}_2\text{O}/6.00/ \text{CH}_4/2.00/ \text{CO}/1.50/ \text{CO}_2/2.00/ \text{C}_2\text{H}_6/3.00/ \text{Ar}/.70/$					
199	$\text{O}+\text{C}_3\text{H}_8\rightleftharpoons\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_7$	1.93×10^5	2.68	3716	
200	$\text{H}+\text{C}_3\text{H}_8\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_7+\text{H}_2$	1.32×10^6	2.54	6756	
201	$\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_8\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_7+\text{H}_2\text{O}$	3.16×10^7	1.8	934	
202	$\text{C}_3\text{H}_7+\text{H}_2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$	3.78×10^2	2.72	1500	
203	$\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_8\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_7+\text{CH}_4$	9.03×10^{-1}	3.65	7154	
204	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_7(+\text{M})$	2.55×10^6	1.6	5700	

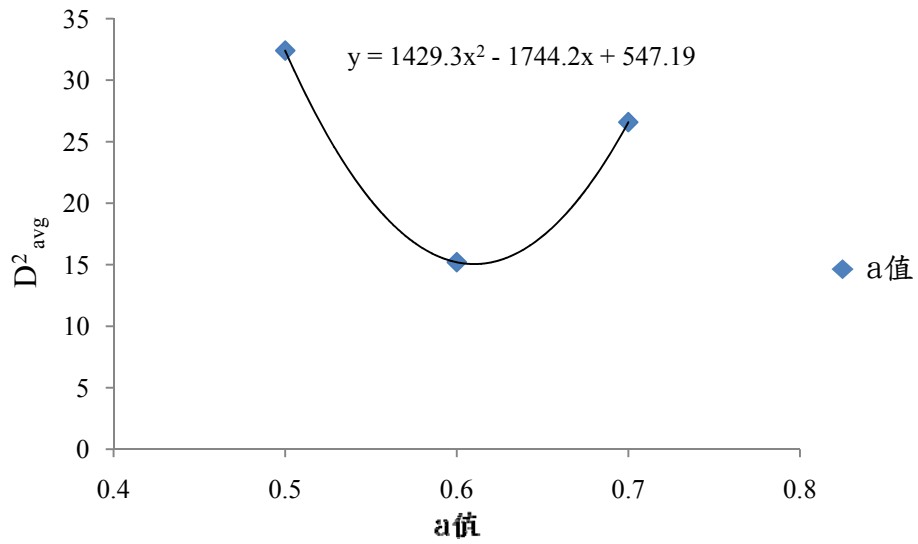
LOW/ 3.00E+63 -14.6 18170./					
TROE/ .1894 277.0 8748.0 7891.0 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
205	O+C ₃ H ₇ <=>C ₂ H ₅ +CH ₂ O	9.64×10 ¹³	0	0	
206	H+C ₃ H ₇ (+M)<=>C ₃ H ₈ (+M)	3.61×10 ¹³	0	0	
LOW/ 4.420E+61 -13.545 11357.0/					
TROE/ .315 369.0 3285.0 6667.0 /					
H ₂ /2.00/ H ₂ O/6.00/ CH ₄ /2.00/ CO/1.50/ CO ₂ /2.00/ C ₂ H ₆ /3.00/ Ar/ .70/					
207	H+C ₃ H ₇ <=>CH ₃ +C ₂ H ₅	4.06×10 ⁶	2.19	890	
208	OH+C ₃ H ₇ <=>C ₂ H ₅ +CH ₂ OH	2.41×10 ¹³	0	0	
209	HO ₂ +C ₃ H ₇ <=>O ₂ +C ₃ H ₈	2.55×10 ¹⁰	0.255	-943	
210	HO ₂ +C ₃ H ₇ =>OH+C ₂ H ₅ +CH ₂ O	2.41×10 ¹³	0	0	
211	CH ₃ +C ₃ H ₇ <=>2C ₂ H ₅	1.93×10 ¹³	-0.32	0	

a) : $k=A T^n \exp(-E_a / RT)$



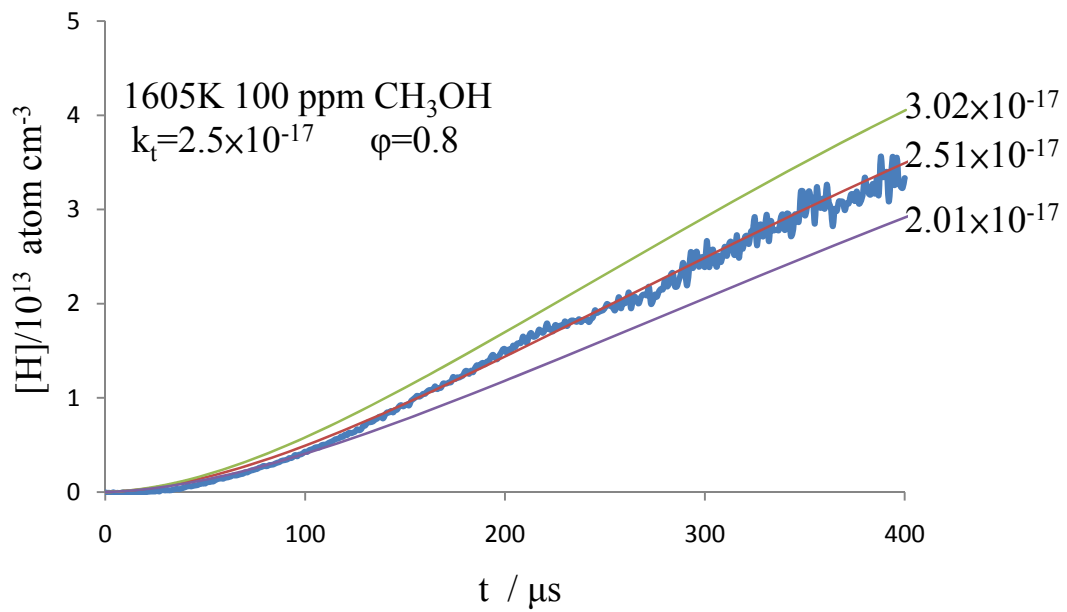


圖(4-4)：甲醇在高溫下熱解產生氫原子。初始狀態：298 K，100 ppm $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 混合氣體，最終平均溫度為 1605 K 及 $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 7.55 \times 10^{14}$ molecules/ cm^3 ， $[\text{H}]_{400\mu\text{s}} = 3.33 \times 10^{13}$ molecules/ cm^3 。(a) 為三次甲醇熱解實驗由吸收度 $A = \ln(I_0/I)$ 經由校正曲線轉換得到的氫原子濃度隨時間變化之平均值， $T_{\text{avg}} = 1605\text{K}$ ；(b) 為 1606 K Ar 氣體空白測試。



圖(4-5): 100 ppm CH₃OH 在 1605 K 時,將相對誤差值(D)取平方後對 a 作圖,得到 D² 最小值之 a 值即為最佳結果。在此溫度 a 之最佳值為 0.61。





圖(4-6)：100 ppm CH₃OH 在 1605 K 時之實驗數據修正參數；在 $\phi=0.8$ 值時所得的最佳適解的 k 值，同時所示為 $k_t \pm 20\%$ 的誤差範圍之模擬結果。



表(4-4)：在 1452-1605 K 溫度範圍，100 ppm 甲醇熱解實驗經適解所

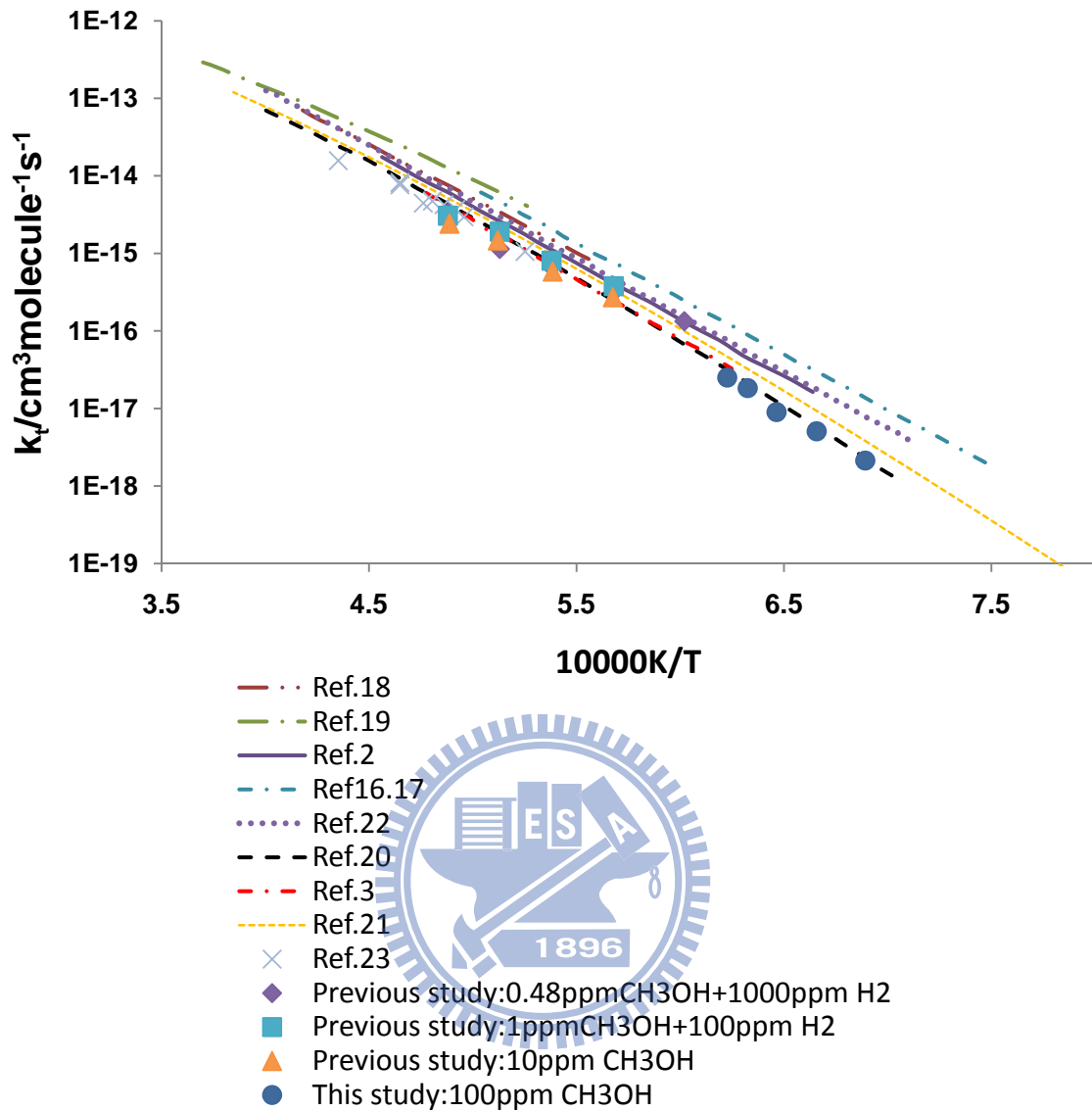
得之總反應速率常數值 k_{total}

T(K)	k^a	$\phi=1^b$	$\phi=0.8^b$	$\phi=0.6^b$	$k_{\text{t(average)}}^a$
1452K	k_1	1.64	1.69	1.59	
	k_2	0.00	0.42	1.06	
	k_{total}	1.64	2.11	2.65	2.13
1502K	k_1	4.04	4.12	3.63	
	k_2	0.00	1.03	2.42	
	k_{total}	4.04	5.15	6.05	5.08
1546K	k_1	7.29	7.21	6.38	
	k_2	0.00	1.80	4.26	
	k_{total}	7.29	9.01	10.6	8.98
1581K	k_1	13.6	15.2	13.4	
	k_2	0.00	3.79	8.92	
	k_{total}	13.6	19.0	22.3	18.3
1605K	k_1	20.4	20.3	17.6	
	k_2	0.00	5.07	11.7	
	k_{total}	20.4	25.4	29.3	25.0

a：單位為 $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

b： $\phi = k_1 / k_{\text{total}}$

$$k_{\text{total}} = k_1 + k_2$$



圖(4-7)：本研究所得之 100 ppm 甲醇熱解總反應速率常數(k_{total})及其他各實驗組及理論計算之結果。

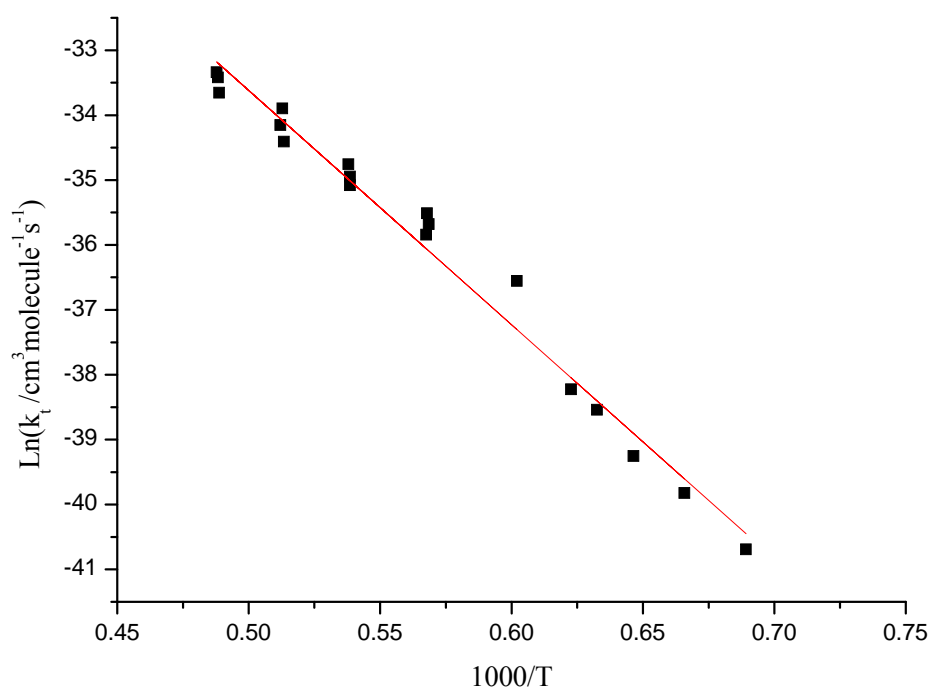
表(4-5)：本研究(100 ppm) 及前次實驗⁶所得之甲醇熱解常數 k_{total}

值。

實驗樣本	T(K)	k_{total}^a
Present Study: 100 ppm CH ₃ OH	1452	2.13×10^{-18}
	1502	5.08×10^{-18}
	1546	8.98×10^{-18}
	1581	1.83×10^{-17}
	1605	2.50×10^{-17}
Previous Study ⁶ : 0.48 ppm CH ₃ OH / 1000 ppm H ₂	1661	1.33×10^{-16}
	1759	3.19×10^{-16}
	1857	6.66×10^{-16}
	1948	1.14×10^{-15}
	2050	3.33×10^{-15}
Previous Study ⁶ : 1 ppm CH ₃ OH / 100 ppm H ₂	1761	3.78×10^{-16}
	1859	8.06×10^{-16}
	1950	1.90×10^{-15}
	2048	3.06×10^{-15}
Previous Study ⁶ : 10 ppm CH ₃ OH	1762	2.72×10^{-16}
	1857	5.83×10^{-16}
	1953	1.47×10^{-15}
	2046	2.42×10^{-15}

a：單位為 $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$

$$k_{\text{total}} = k_1 + k_2$$



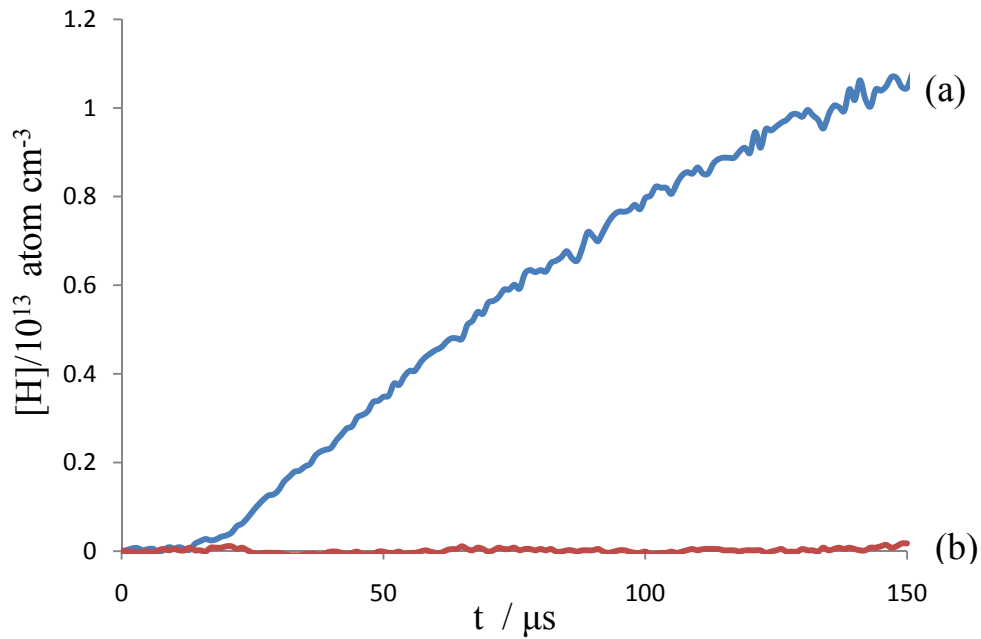
圖(4-8)：結合本研究100 ppm 甲醇之結果與前次⁶較低濃度之實驗結果之Arrhenius 圖。 $k_{\text{total}} = (1.73 \pm 1.27) \times 10^{-7} \exp[-(31600 \pm 1134)/T]$ cm³ molecule⁻¹ sec⁻¹，誤差值為1σ。

表(4-6)：不同溫度範圍內 1000 ppm 甲醇熱解實驗的反應條件。一次

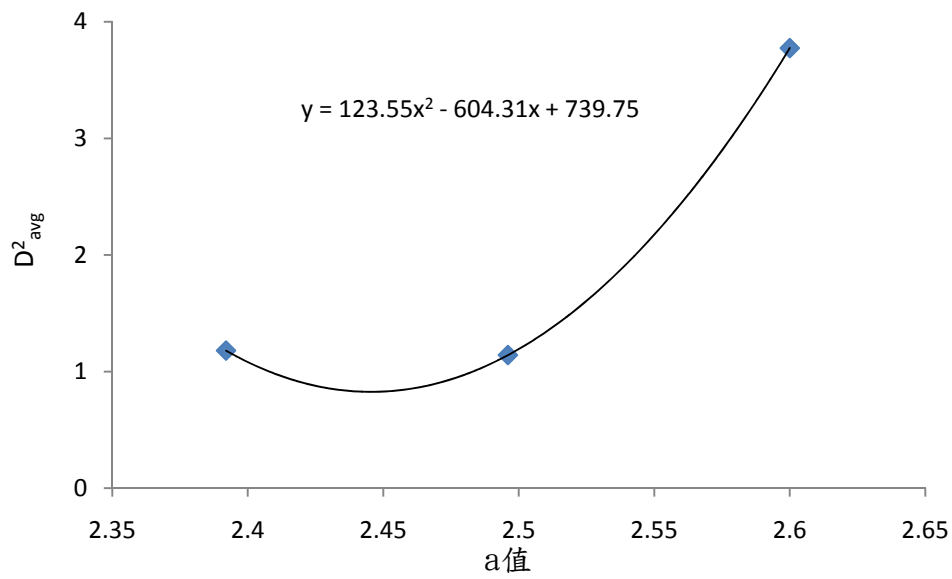
空白測試及各個溫度皆進行三次實驗並取其平均值。

MeOH(ppm)	P1(driven) ^a	P4(driver) ^a	馬赫數	T5	$\rho_5(\text{MeOH})^b$	$\rho_5(\text{Ar})^c$
0	49.50	1921	2.33	1357	0.00	8.43
1000	49.50	1922	2.33	1354	8.43	8.43
1000	49.50	1921	2.33	1359	8.44	8.44
1000	49.50	1921	2.33	1356	8.43	8.43
				$T_{\text{avg}} = 1356\text{K}$		
0	48.10	1920	2.35	1370	0.00	8.24
1000	48.10	1921	2.34	1368	8.24	8.24
1000	48.20	1920	2.35	1370	8.26	8.26
1000	48.10	1921	2.35	1374	8.24	8.24
				$T_{\text{avg}} = 1370\text{K}$		
0	45.90	1920	2.38	1410	0.00	8.01
1000	45.90	1920	2.38	1408	8.00	8.00
1000	45.90	1920	2.39	1414	8.02	8.02
1000	45.90	1922	2.39	1415	8.02	8.02
				$T_{\text{avg}} = 1412\text{K}$		
0	45.00	1981	2.41	1438	0.00	7.94
1000	45.00	1981	2.41	1440	7.94	7.94
1000	45.00	1980	2.41	1436	7.93	7.93
1000	45.00	1981	2.41	1436	7.94	7.94
				$T_{\text{avg}} = 1437\text{K}$		
0	44.10	2022	2.45	1483	0.00	7.91
1000	44.10	2024	2.45	1482	7.91	7.91
1000	44.10	2022	2.45	1485	7.92	7.92
1000	44.10	2022	2.45	1484	7.91	7.91
				$T_{\text{avg}} = 1483\text{K}$		
0	38.50	1902	2.47	1523	0.00	7.01
1000	38.50	1901	2.47	1530	7.03	7.03
1000	38.50	1903	2.48	1522	7.01	7.01
1000	38.50	1903	2.48	1526	7.02	7.02
				$T_{\text{avg}} = 1526\text{K}$		

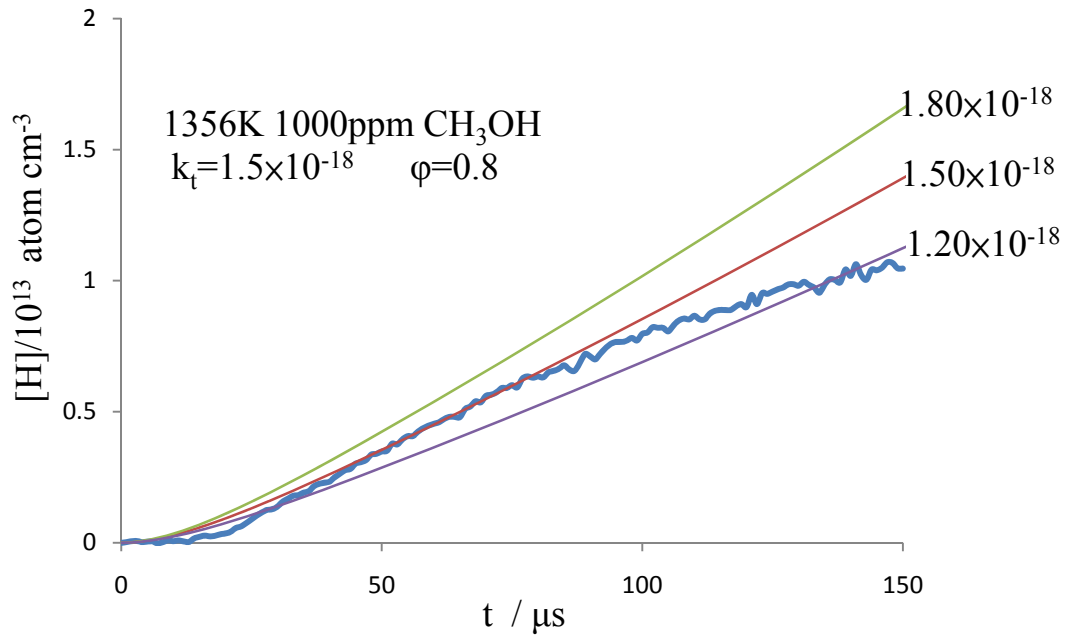
a:單位為 torr ; b:單位為 10^{15} molecule/cm³ ; c:單位為 10^{18} molecule/cm³



圖(4-9)：甲醇在高溫下熱解產生氫原子。初始狀態：298 K，1000 ppm $\text{CH}_3\text{OH} / \text{Ar}$ 混合氣體；最終平均溫度為：1356 K 及 $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 8.43 \times 10^{15}$ molecules/ cm^3 ， $[\text{H}]_{150\mu\text{s}} = 1.04 \times 10^{13}$ molecules/ cm^3 。(a) 三次甲醇熱解實驗由吸收度 $A = \ln(I_0/I)$ 經由校正曲線轉換得到的氫原子濃度隨時間變化之平均值， $T_{\text{avg}} = 1356$ K；(b) 為 1357 K Ar 氣體空白測試。



圖(4-10)：分析 1000 ppm CH₃OH 在 1356 K 熱解之數據。將相對誤差
值取平方後分別對 a 值作圖，得到 D² 最小值即為 a 的最佳結果，在
此溫度 a 之最佳值為 2.35。



圖(4-11)：1000 ppm CH₃OH 在 1356 K 時之實驗數據修正參數；在 $\phi = 0.8$ 值時所得的最佳適解的 k 值，同時所示為 $k_t \pm 20\%$ 的誤差範圍之模擬結果。

表(4-7)：不同溫度範圍內，1000 ppm 甲醇熱解實驗經適解所得之總

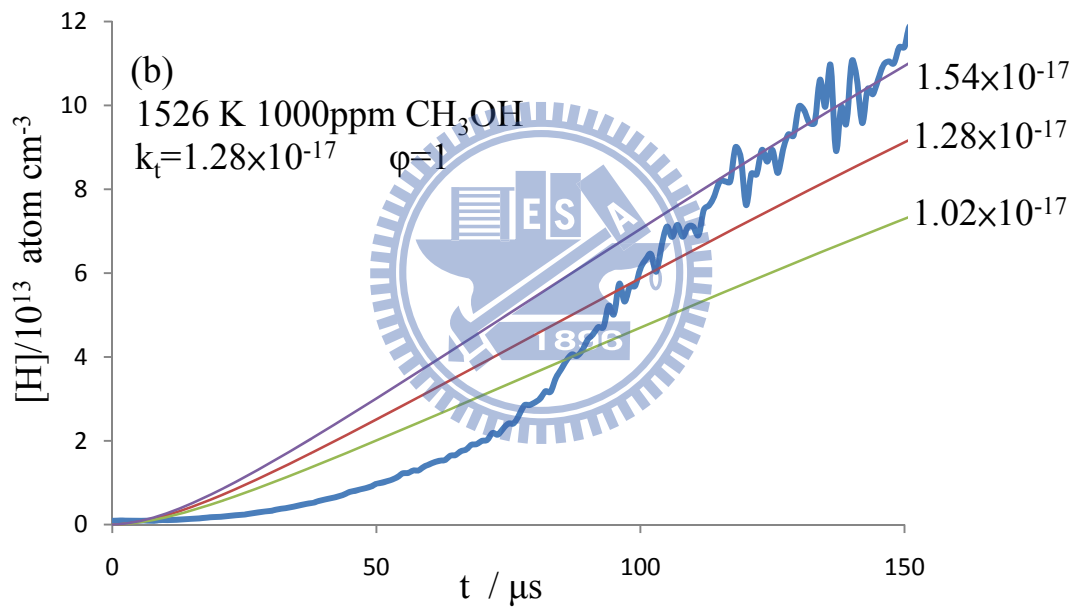
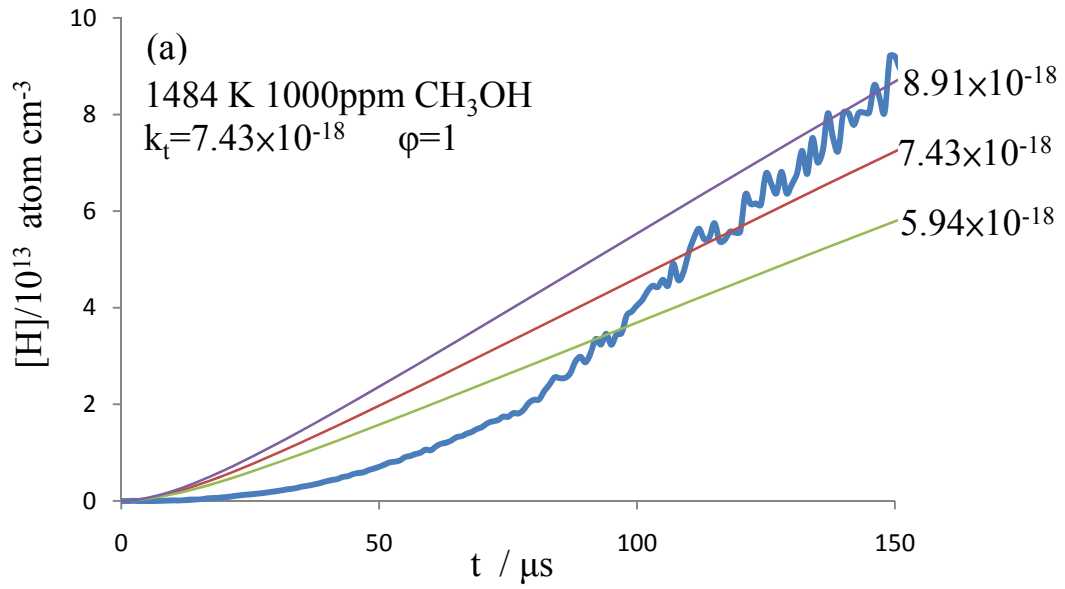
反應速率常數值

T(K)	k ^a	$\phi=1^b$	$\phi=0.8^b$	$\phi=0.6^b$	k _{t(average)} ^a
1356K	k ₁	1.14	1.19	1.12	
	k ₂	0.00	0.30	7.47	
	k _{total}	1.14	1.49	1.87	1.50
1370K	k ₁	1.53	1.62	1.55	
	k ₂	0.00	0.41	1.03	
	k _{total}	1.53	2.03	2.58	2.05
1412K	k ₁	2.31	2.06	1.91	
	k ₂	0.00	0.52	1.27	
	k _{total}	2.31	2.58	3.18	2.69
1437K	k ₁	3.13	2.82	2.87	
	k ₂	0.00	0.71	1.91	
	k _{total}	3.13	3.53	4.78	3.81

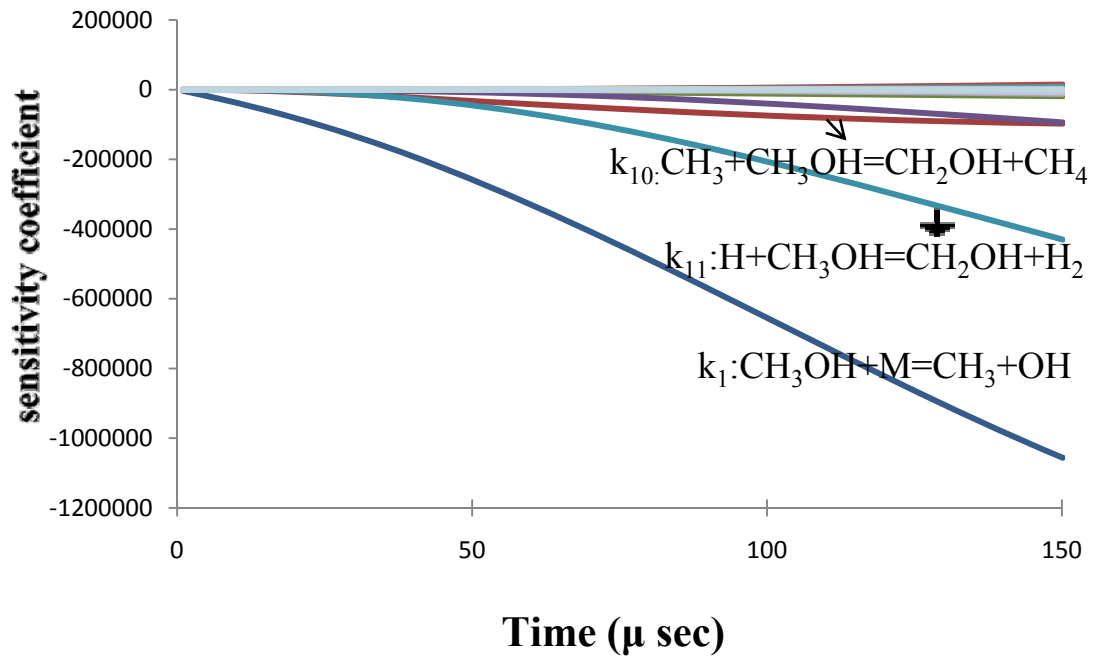
a：單位為 $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

b： $\phi = k_1 / k_{\text{total}}$

$k_{\text{total}} = k_1 + k_2$

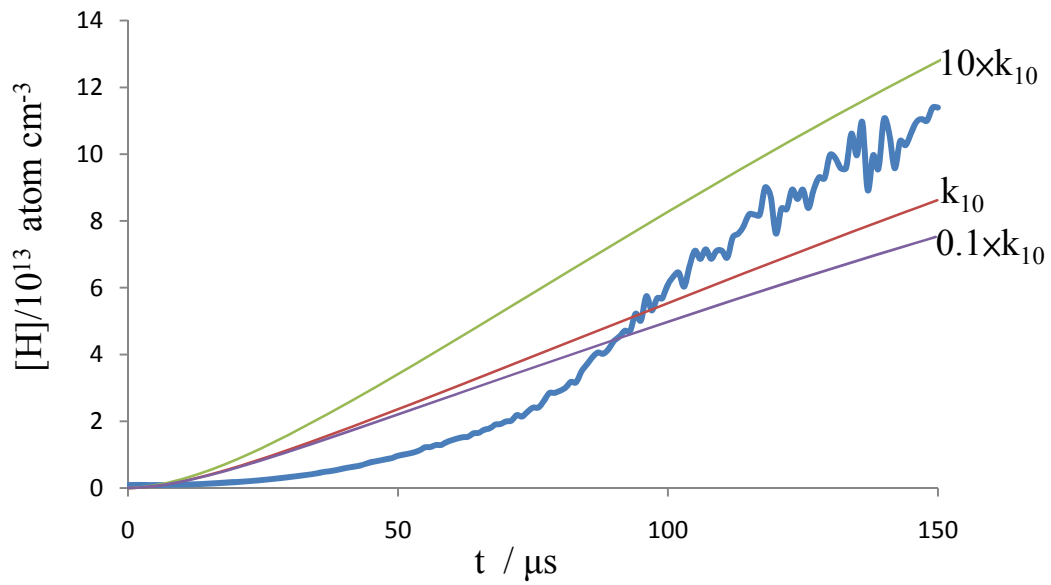


圖(4-12)：1000 ppm CH₃OH 在(a) 1484 K 及(b) 1526 K 時之實驗數據與模擬值比較。



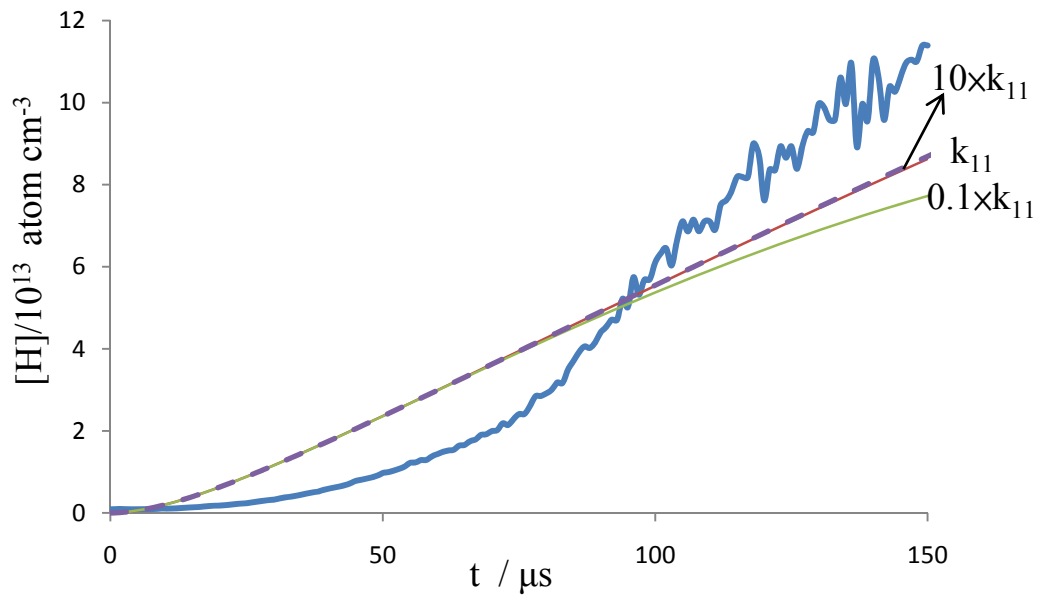
圖(4-13): 溫度 1526 K, $\phi=1$ 以表(4-3)反應機制對 H 原子的 Sensitivity analysis 結果。





圖(4-14)：在溫度 1526 K 且 $\phi = 1$ 下，將表(4-3)中反應 10 的速率常數 $\times 10$ 倍及 $\times 0.1$ 倍後，與原本的模擬結果相比較。粗線為實驗值，細線為模擬值。





圖(4-15)：在溫度 1526 K 且 $\phi = 1$ 下，將表(4-3)中反應 11 的速率常數分別 $\times 10$ 倍及 $\times 0.1$ 倍，與原本的模擬結果相比較，粗線為實驗值，細線為模擬值。

表(4-8)：使用於模擬中新加入之 CH₂ 相關反應與結果。

額外加入的反應機制	A ^a	n	Ea ^b	Result ^c	Reference
¹ CH ₂ + CH ₃ OH → CH ₃ + CH ₂ OH	4.0×10 ¹³	0	-550	small	ref.24
CH ₂ + CH ₂ O → CH ₃ + HCO	7.4×10 ⁻²	4.2	1622	small	ref.25
¹ CH ₂ + CH ₂ O → CH ₃ + HCO	4.0×10 ¹³	0	-550	small	ref.24
CH ₂ OH + HCO → 2 CH ₂ O	1.5×10 ¹³	0	0	small	ref.26
¹ CH ₂ + C ₂ H ₄ → CH ₃ + C ₂ H ₃	4.0×10 ¹³	0	-550	small	ref.24

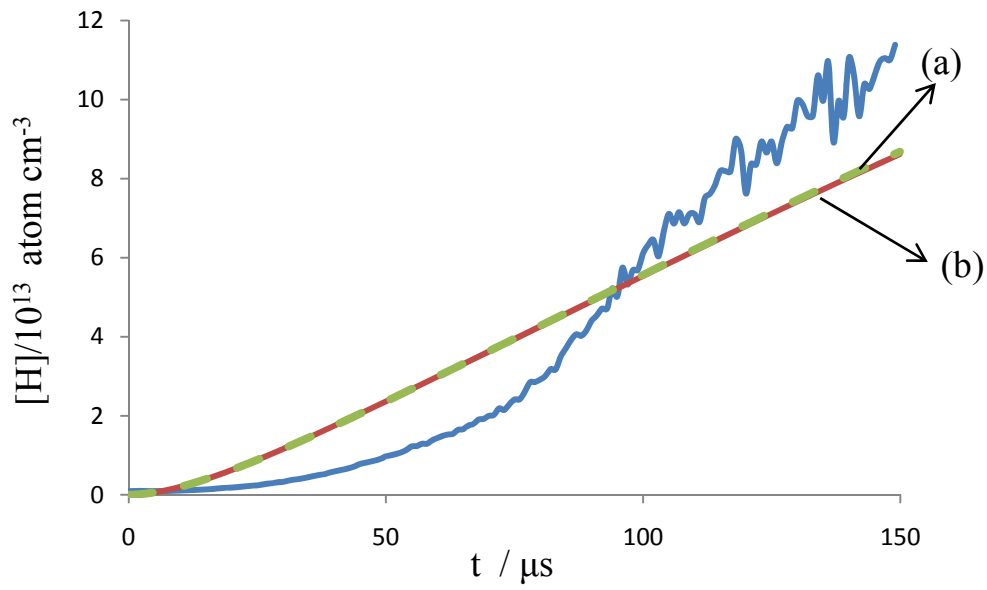
$$k = A T^n \exp(-E_a / RT)$$

a：單位為 cm³ molecule⁻¹sec⁻¹

b：單位為 cal molecule⁻¹

c：結果為 [H]模擬值之改變

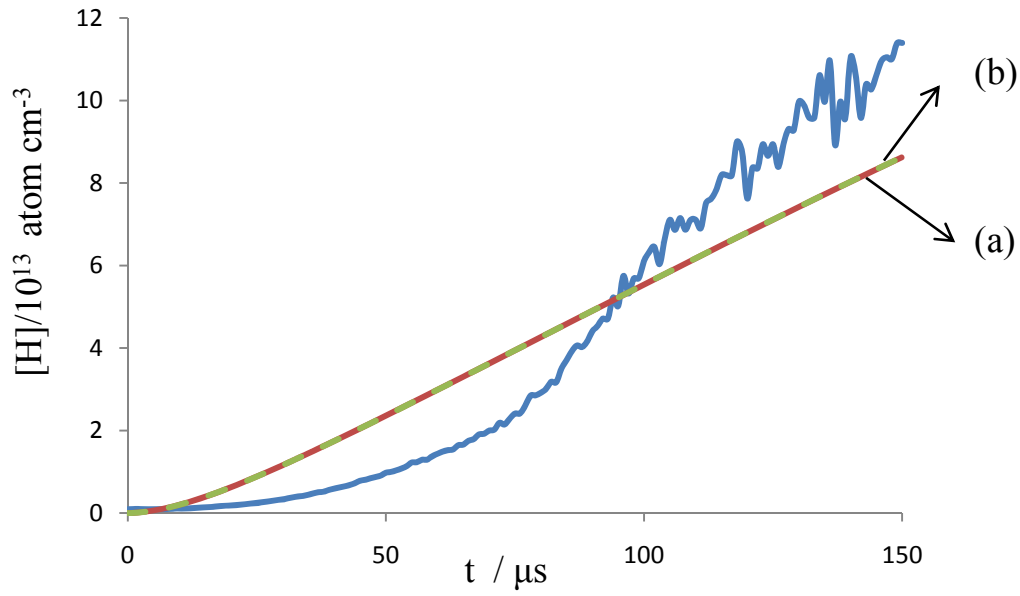




圖(4-16-1): 溫度 1526 K, $\phi=1$, (a) 為反應 ${}^1\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$

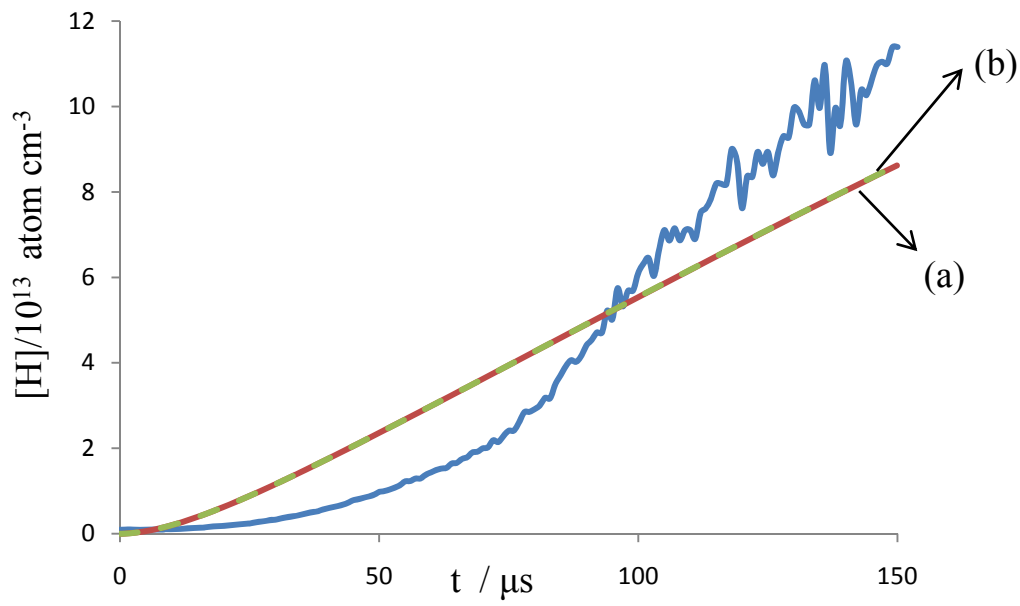
納入表(4-3)的反應機制加以模擬, (b) 為只有表(4-3)的反應機制。





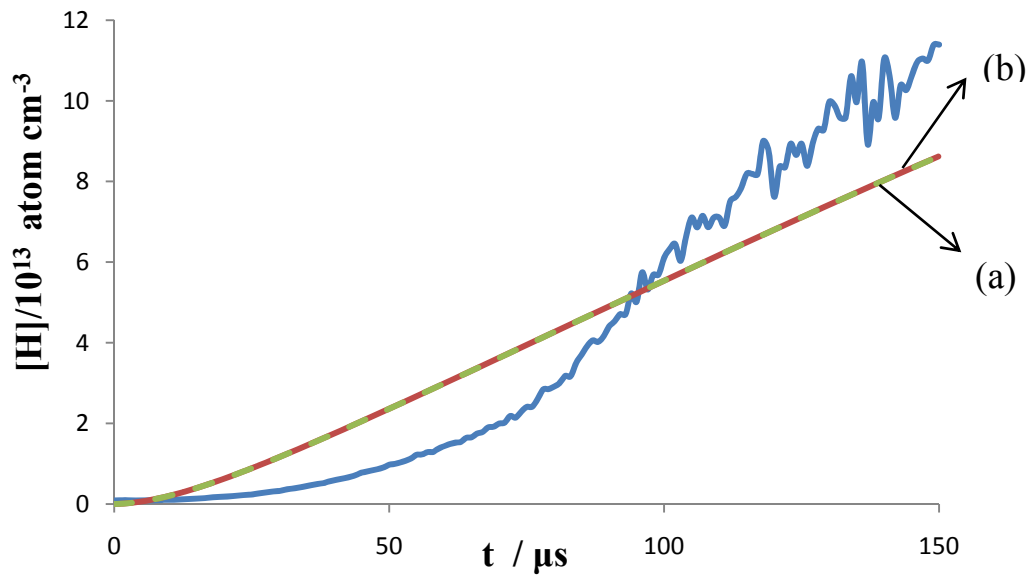
圖(4-16-2)：溫度 1526 K， $\phi=1$ ，(a)為反應 $\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_3+\text{HCO}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬，(b)為只有表(4-3)的反應機制。





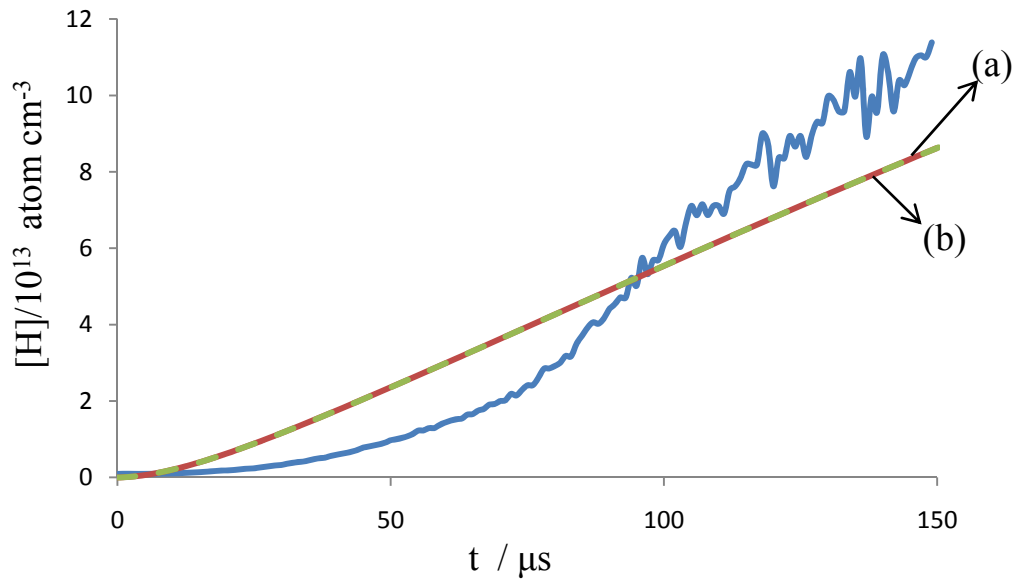
圖(4-16-3)：溫度 1526 K， $\phi=1$ ，(a)為反應 $^1\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_3+\text{HCO}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬，(b)為只有表(4-3)的反應機制。





圖(4-16-4)：溫度 1526 K， $\phi=1$ ，(a)為反應 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}\rightarrow 2\text{CH}_2\text{O}$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬，(b)為只有表(4-3)的反應機制。





圖(4-16-5)：溫度 1526 K， $\phi=1$ ，(a)為反應 ${}^1\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow \text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_3$ 納入表(4-3)的反應機制加以模擬，(b)為只有表(4-3)的反應機制。



表(4-9)：將表(4-3)中之反應 35 : $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$ ，改變反應常數值後之模擬結果。

	A^a	n	Ea^b	Result ^c	Reference
(a)	1.0×10^{11}	0	6091.3		表(4-3)
(b)	1.0×10^{13}	0	6091.3	small	ref.27

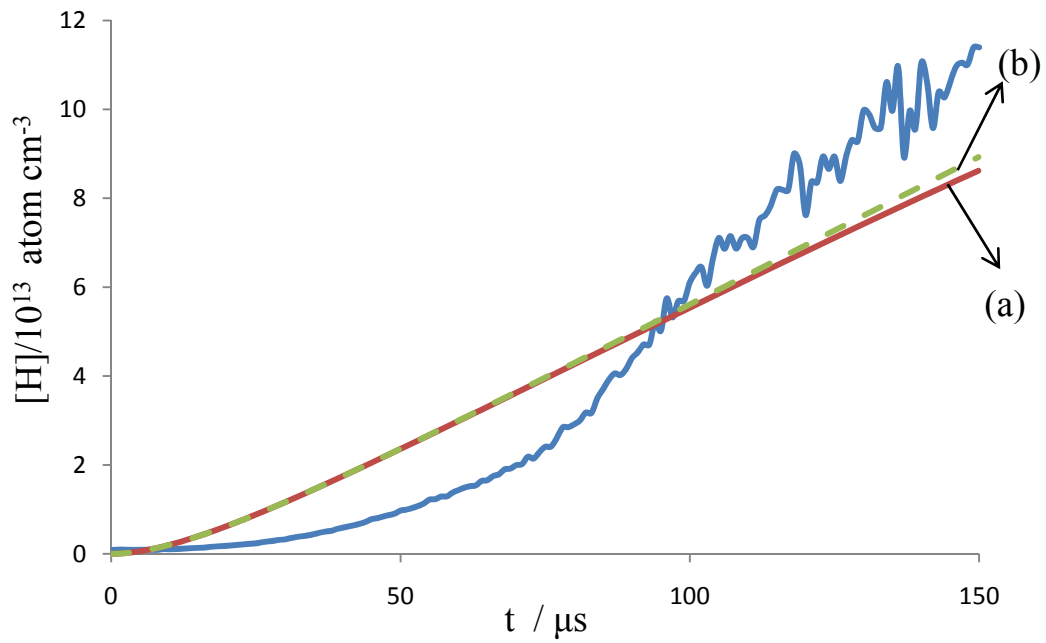
$$k = A T^n \exp(-Ea / RT)$$

a：單位為 $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$

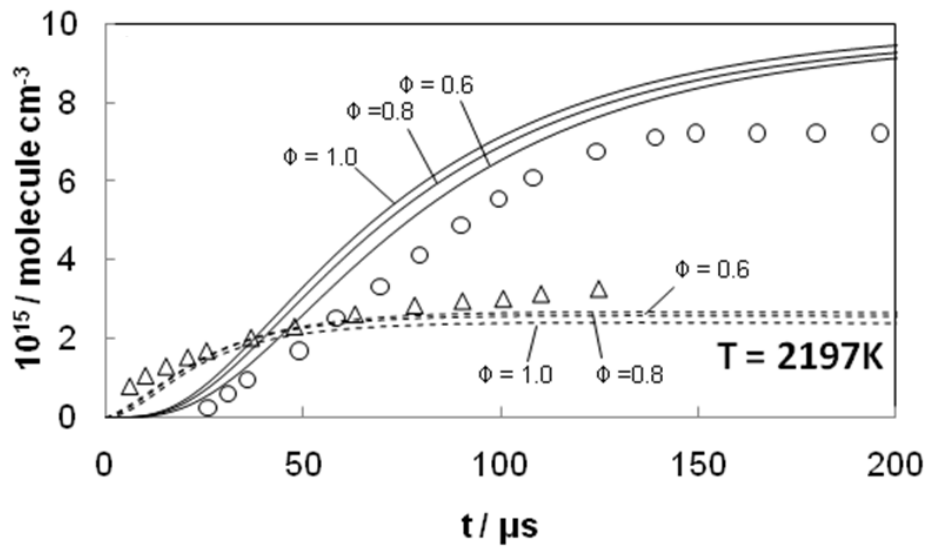
b：單位為 cal molecule^{-1}

c：結果為 [H]模擬值之改變





圖(4-17)：於溫度 1526 K 且 $\phi=1$ 時，(a)為原表(4-3)數據($A=1.0\times 10^{11}$)
 模擬所得，(b)為改變反應 35 的速率常數($A=1.0\times 10^{13}$)之模擬結果。



圖(4-18)：5000 ppm CH₃OH/Ar 熱解實驗，溫度 2197±10 K，壓力 0.45 atm 之實驗數據與模擬值比較。○為 CO 實驗值，△為 H₂O 實驗值，實線為 CO 模擬值，虛線為 H₂O 模擬值²⁸。

參考文獻

1. 經濟部能源委員會 臺灣能源統計年報 (九十年) .
2. Dombrowsky, Ch.; Hoffman, A.; Klatt, M.; Wagner, H., *Gg. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1685.
3. Spindler, K.; Wagner, H. *Gg. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1982**, 86,2.
4. Hidaka, Y.; Oki, T.; Kawano, H. , *J. Phys. Chem. A* **1989**, 98, 7134.
5. Norton, T. S. ; Dryer, F. L., *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, 22, 219.
6. Lu, K. W.; Matsui, H.; Huang, C.-L.; Raghunath, P.; Wang, N.-S.; Lin, M.C., *J. Phys. Chem. A* **2010**.
7. Kirshenbaum, A. ; Grosse, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2020.
8. Rasor, N. S.; McClelland, J. D. *Rev. Sci. Instr.* **1960**, 31, 595.
9. Srtart, P. L., *J. Sci. Instr.* **1960**, 37, 17.
10. Kingery, W. D., *Property Measurements at High Temperatures. J. Wiley and Sons, New York, 1959.*
11. Greene, E. F.; Toennies, P. J., *Chemical Reactions in Shock Waves. New York, 1964.*
12. Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C., *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107, 11020.
13. Lu, C. W.; Chao, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244314.
14. Michael, J. V., Su, M.-C. And Sutherland, J. W. , *J. Chem. Phys. A* **2004**, 108, 432.
15. Akira Miyoshi; Noboru Yamauchi; Keishi Kosaka; Hiroyuki Matsui, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 46.
16. NIST Chemical Kinetics Database; NIST Standard Reference Database 17; Gaithersburg, M., **2000**.
17. Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J. T., W.; Walker, R. W.; Warnatz, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 1059.
18. Krasnoperov, L. N.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8317.
19. Cribb, P. H.; Dove, J. E.; Yamazaki, S., *Combust. Flame* **1992**, 88, 169.
20. Jasper, A. W.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 3932.
21. Xia, W. S.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. and A.M. Mebel department of Chemistry, Emory University, Atlanta, GA, 30322 U.S.A.

22. Koike, T.;Kudo, M.; Maeda, I.; Yamada, H., *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 1.
23. Vasudevan, V.;Cook., R. D.; Hanson, R. D.; Bowman, C. T.; Golden, D. M., *Int. J. Chem.Kinet.* **2008**, 40, 488.
24. (¹CH₂ + C₂H₆ data.) *GRI-Mech Version 3.0* **1999**.
25. Wang, C. Y. ; Zhang, Y.; Zhang, S.W.; Li, Q.S., *Theor. Chem.Acc.* **2006**, 115, 205 - 211.
26. Friedrichs, G.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K.,**2003**, 36, (3), 157-169.
27. Warnatz, J., Rate coefficients in the C/H/O system. *Combustion Chemistry* **1984**.
28. 林明璋教授, private commulation. **2010**.
29. Srinivasan, N. K., Su, M.-C., and Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3951

