

國立交通大學  
應用化學系碩士班  
碩士論文

利用衝擊波管研究丙烷及丙烯在高溫熱解的反應速率  
常數及反應機制

Kinetic Study of the Decomposition of Propane and  
Propene at High Temperature

指導教授：王念夏 教授

學生：洪維鍾

中華民國一百零三年七月

利用衝擊波管研究丙烷及丙烯高溫熱解的反應速率常數及反應機制

Kinetic Study of the Decomposition of Propane and Propene at High  
Temperature

學生：洪維鍾

Student : Hung,Wei-Chung

指導教授：王念夏 博士

Advisor : Dr. N. S. Wang



中華民國一百零三年七月

# 利用衝擊波管研究丙烷及丙烯高溫熱解的反應 速率常數及反應機制

學生：洪維鍾

指導教授：王念夏 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

## 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 1298 K 至 1606 K 溫度範圍之丙烷(0.2 & 0.5 ppm)熱解反應動力學。以電腦程式模擬適解所偵測到的氫原子濃度變化，進而求得丙烷的熱解速率常數值( $k_{\text{total}}$ )以及其反應途徑的分支比。除此之外，為了觀察丙烷熱解的速率常數是否有壓力依存性(pressure dependence)，我們嘗試改變反應的壓力條件(1.0 & 2.0 atm)，但並無發現如 Hanson, R. K. 報導中所觀察到的趨勢，因此這部分仍須再做更深入的探討。最後綜合在兩種壓力下所得到的總反應速率結合可得到： $k_{\text{total}} = (6.91 \pm 4.29) \times 10^{13} \times \exp[(-34696 \pm 693)/T] \text{ s}^{-1}$ ，上述誤差值均為  $1\sigma$ 。此結果外插至高溫範圍與 Al-Alami, M. Z. 團隊所報導的結果吻合；而 Michael J. V. 團隊所提出反應途徑分支比： $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} : 0.87 \pm 0.08$ ； $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 : 0.10 \pm 0.08$  也與本次實

驗所得出  $0.87 \pm 0.05$  及  $0.13 \pm 0.05$  相當吻合。

除此之外，我們也進行了低濃度丙烯(0.5 & 1.0 ppm)熱解反應，其溫度範圍為 1447-1647 K，偵測其氫原子的濃度變化並利用簡單數學式求得總反應速率及  $[H]/[C_3H_6]_0$  之值，希望可以藉此了解當異丁烷(isobutene)在此溫度範圍下熱解所產生的  $C_3H_6$  分子是否會繼續熱解，並為此熱解反應提供額外的氫原子。最後綜合此次實驗數據可得到  $k_{total} = (4.58 \pm 3.24) \times 10^{15} \exp(-45900/T) s^{-1}$ 。





# Kinetic Study of the Decomposition of Propane and Propene at High Temperature

Student : Hung, Wei-Chung

Advisor : Dr. N. S. Wang

M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

A diaphragmless shock tube coupled with atomic resonance absorption spectrophotometry (ARAS) was employed to study the decomposition of low concentration of propane (0.2 & 0.5 ppm) between 1298 and 1606 K, and at pressures of 1.0 and 2.0 atm to investigate the pressure effect. No pressure dependence was observed in this study which disagrees with the results of Hanson, R. K. et al. Our results yielded the rate constant of the title reaction to be:

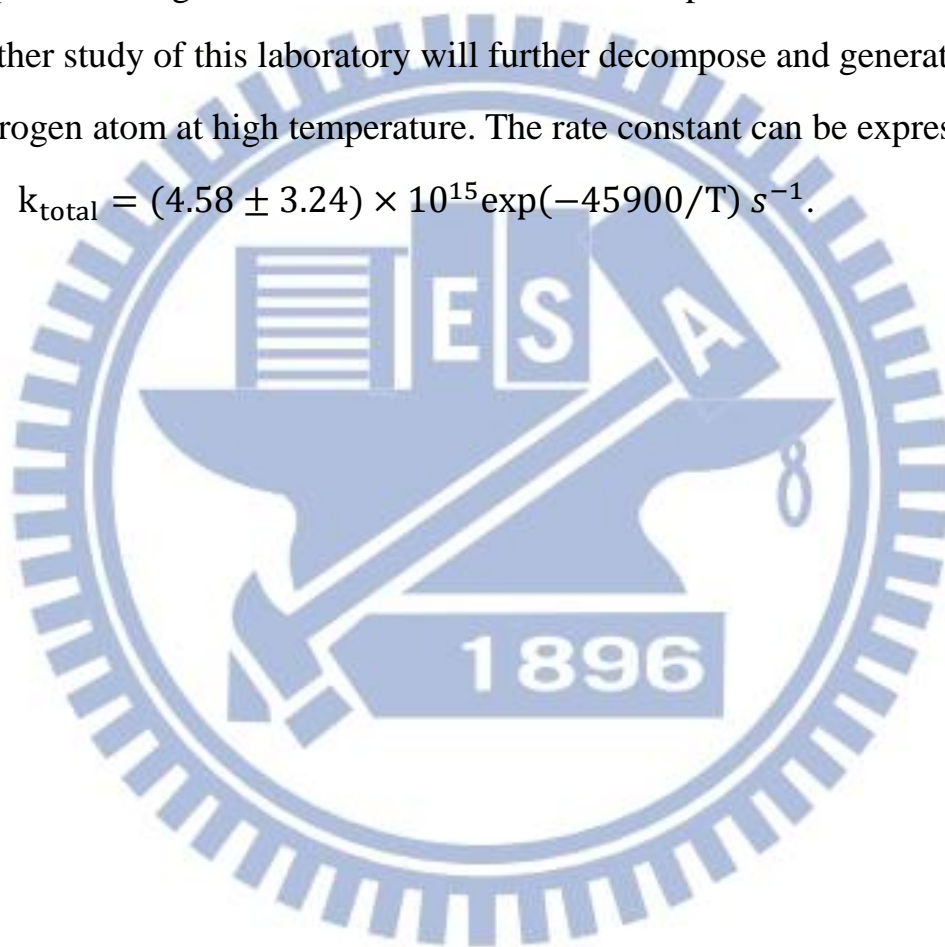
$$k_{\text{total}} = (6.91 \pm 4.29) \times 10^{13} \exp[(-34696 \pm 693)/T] \text{ s}^{-1}$$

The results agree with those of Al-Alami, M.Z. et al. extrapolated to the temperature range of this study.

We also obtained the branching ratios :  $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$  :

$0.87 \pm 0.05$  ;  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 = 0.13 \pm 0.05$ , which agree well with those reported by Michael J. V. et al.

Furthermore, we also conducted the thermal decomposition of propene (0.5 & 1.0 ppm) between 1447 and 1647 K. We evaluated the total rate constant and the value of  $[\text{H}]/[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  to understand whether the propene which generated from the thermal decomposition of isobutane in another study of this laboratory will further decompose and generate extra hydrogen atom at high temperature. The rate constant can be expressed by :  $k_{\text{total}} = (4.58 \pm 3.24) \times 10^{15} \exp(-45900/T) \text{ s}^{-1}$ .



## 謝誌

很開心的，終於快要結束兩年研究所的生涯了，這段時間說長不長，但是說短卻也沒想像中這麼短。在這兩年裡，首先我要感謝的是我的指導教授王念夏老師以及松為宏幸教授，感謝王老師總是能為我們著想，很努力很熱心的替我和杰穎解決問題，真的很開心能進入這間實驗室；也很謝謝松為宏幸教授在實驗部分幫助了我們許多，在實驗上出現瓶頸時也會給予鼓勵以及設法為我們解決問題。除此之外我也要感謝實驗室的學長威宇以及哲昀，謝謝威宇學長在實驗室對我們的照顧以及指導，總是會與我分享有趣的事情，即使畢業了在當兵期間也願意時常撥空回到實驗室提醒我們實驗的注意事項；也謝謝哲昀學長在總是在實驗室與我胡扯瞎扯打打嘴砲，工作後也會偶爾的關心我們的實驗，真的很謝謝你們，也祝福你們未來一切順利。接著是我的好同學杰穎，謝謝你這兩年來的照顧，若是沒有你恐怕我的研究生生活並不會這麼順利，也很感謝你這兩年來對我這麼包容，總是會答應我無理的要求。還有我這兩年來的好室友婉瑜、淑華以及佩儒，謝謝你們願意在我遇到瓶頸的時候聽我抱怨以及發洩情緒，也謝謝你們這兩年來的包容，真的很幸運能與你們有這兩年的時光，謝謝淑華，總是在假日的時候能帶我去四處玩，或者是在家做出創作料理，真的十分有趣；謝謝婉瑜以

及佩儒，除了在家之外，你們實驗室就是我第二個實驗室，也因為你們讓我認識到了地下室的夥伴們：哲瑋以及富珉，謝謝哲瑋總是打擾你們實驗室，你總是用很溫暖的笑容迎接我；謝謝富珉，我會懷念我們一起去小七尋找正妹店員以及你對我壘球特訓的這些時光的。最後是苙辰、Julian、Vincent、Brian、Ivan、Tom、阿 Ben 以及印度人們，雖然我們在同一個實驗室的時間很短，但是那也是我最珍貴的回憶之一，謝謝你們。

最後，我要謝謝我的家人，謝謝你們給予支持以及鼓勵，若沒有你們就沒有現在的我，在此將所有的成果與喜悅與你們一同分享！





# 總目錄

頁次

摘要.....	i
ABSTRACT.....	iii
謝誌.....	v
總目錄.....	vii
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
1-1 文獻的統整與研究動機.....	1
1-2 參考文獻.....	4
第二章 實驗原理.....	5
2-1 高溫系統.....	5
2-1-1 火焰 (flames).....	5
2-1-2 高溫爐 (furnaces).....	6
2-1-3 衝擊波管 (shock tube).....	6
2-2 衝擊波管的原理.....	7

2-2-1 衝擊波特性 .....	7
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動力學狀態之推導 .....	14
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
2-4 參考文獻 .....	25
第三章 實驗裝置與實驗步驟 .....	37
3-1 實驗裝置 .....	37
3-2 衝擊波管 .....	38
3-3 偵測系統 .....	41
3-3-1 微波共振燈 .....	41
3-3-2 真空紫外光單光儀 .....	41
3-3-3 光電倍增管(photomultiplier tube, PMT).....	42
3-3-4 訊號放大器 .....	43
3-3-5 示波器.....	44
3-4 樣品配製 .....	45
3-4-1 高純度樣品的純化方法 .....	45

3-4-2 配製樣品 .....	46
3-5 溫度及濃度的計算 .....	47
3-6 實驗條件 .....	48
3-7 參考文獻 .....	50
Vapor pressure of liquid.....	55
第四章 結果與討論 .....	57
4-1 氫原子濃度校正曲線 .....	57
4-2 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解反應機制的研究 .....	59
4-2-1 高壓(2.0 atm)環境下丙烷熱解實驗結果.....	61
4-2-2 低壓(1.0 atm)環境下丙烷熱解實驗結果.....	62
4-3 丙烯(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )熱解反應機制的研究 .....	64
4-4 參考文獻 .....	66

## 表目錄

頁次

表(3-1)：本實驗室常使用之微波共振燈放射之紫外原子光譜 .....	53
表(3-2)：常用冷劑列表，本次實驗使用液態氮及乙醇混合 .....	56
表(4-1)：溫度範圍 1390 K 至 1702 K 內，不同濃度 $C_2H_5I$ 熱解實驗之條件 .....	70
表(4-2)：丙烷熱解實驗模擬之反應機構 .....	71
表(4-3)：在 2.0 atm 反應壓力下，0.2 ppm .....	89
表(4-4)：在 2.0 atm 反應壓力下，0.5 ppm .....	91
表(4-5)：在 1550-1600 K 間，0.2 及 0.5 ppm $[H]/[C_3H_8]_0$ 之結果 .....	93
表(4-6)：溫度範圍 1309 K 至 1605 K 內，1.0 atm 0.5 ppm .....	102
表(4-7)：溫度範圍 1313 K 至 1605 K 內，1.0 atm 0.2 ppm .....	103
表(4-8)：在溫度 1298-1606 K 中，不同濃度丙烷樣品分別在 1.0 atm 及 2.0 atm 反應壓力下所得到之總反應速率 .....	105
表(4-9)：溫度範圍 1447 K 至 1606 K 內，2.0 atm 0.5 及 1.0 ppm $C_3H_6$ 熱解實驗之條件。 .....	108



## 圖目錄

	頁次
圖(2-1)：高溫爐實驗裝置圖 .....	26
圖(2-2)：由活塞運動形成衝擊波示意圖 .....	27
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 .....	28
圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖 .....	29
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 .....	30
圖(2-6)：密度比( $\rho_2/\rho_1$ )與入射衝擊波馬赫數 $M_1$ 之關係圖 .....	31
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 .....	32
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 .....	33
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 .....	34
圖(2-10)：密度比( $\rho_5/\rho_1$ )與入射衝擊波馬赫數 $M_1$ 之關係圖 .....	35
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 .....	36
圖(3-1)：衝擊波管實驗系統 .....	51
圖(3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路 .....	52
圖(3-3)：真空系統中的氣體樣品配置圖 .....	54
圖(3-4)：純化丙烷之裝置 .....	54
圖(3-5)：為丙烷蒸汽壓與溫度之間的關係圖 .....	55

圖(4-1)：C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I 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 .....	68
圖(4-2)：不同實驗條件下，氫原子濃度 .....	69
圖(4-3)：C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 的反應途徑與其產物之相對位能圖 .....	72
圖(4-4)：1595 K 下 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 產生 H 原子途徑的靈敏度分析.....	73
圖(4-5)：溫度 1595 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	74
圖(4-6)：溫度 1554 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	75
圖(4-7)：溫度 1505 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	76
圖(4-8)：溫度 1440 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	77
圖(4-9)：溫度 1400 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	78
圖(4-10)：溫度 1358 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	79
圖(4-11)：溫度 1298 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	80
圖(4-12)：溫度 1595 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	81
圖(4-13)：溫度 1547 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	82
圖(4-14)：溫度 1506 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	83
圖(4-15)：溫度 1447 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	84
圖(4-16)：溫度 1398 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	85
圖(4-17)：溫度 1361 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	86
圖(4-18)：溫度 1304 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	87

圖(4-19)：結合壓力條件為 2.0 atm 的兩個濃度(0.2、0.5 ppm)的實驗 結果之 Arrhenius 圖 .....	88
圖(4-20)：溫度與[H]/[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>0</sub> 之關係圖 .....	93
圖(4-21)：溫度 1606 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	94
圖(4-23)：溫度 1414 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	96
圖(4-24)：溫度 1310 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	97
圖(4-25)：溫度 1606 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	98
圖(4-26)：溫度 1510 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 .....	99
圖(4-27)：溫度 1415 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	100
圖(4-28)：溫度 1313 K 下 0.2 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	101
圖(4-29)：結合壓力條件為 1.0 atm 的兩個濃度(0.2、0.5 ppm)的丙 烷樣品實驗結果之 Arrhenius 圖 .....	104
圖(4-30)：為丙烷樣品在 1.0 atm 及 2.0 atm 反應壓力下之實驗結果 結合的 Arrhenius 圖 .....	106
圖(4-31)：本次丙烷實驗結果與文獻比較之 Arrhenius 圖 .....	107
圖(4-32)：溫度 1450 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	109
圖(4-33)：溫度 1507 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	110
圖(4-34)：溫度 1558 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	111
圖(4-35)：溫度 1605 K 下 0.5 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 熱解實驗結果與模擬值 ...	112

圖(4-36)：溫度 1647 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值 ....113

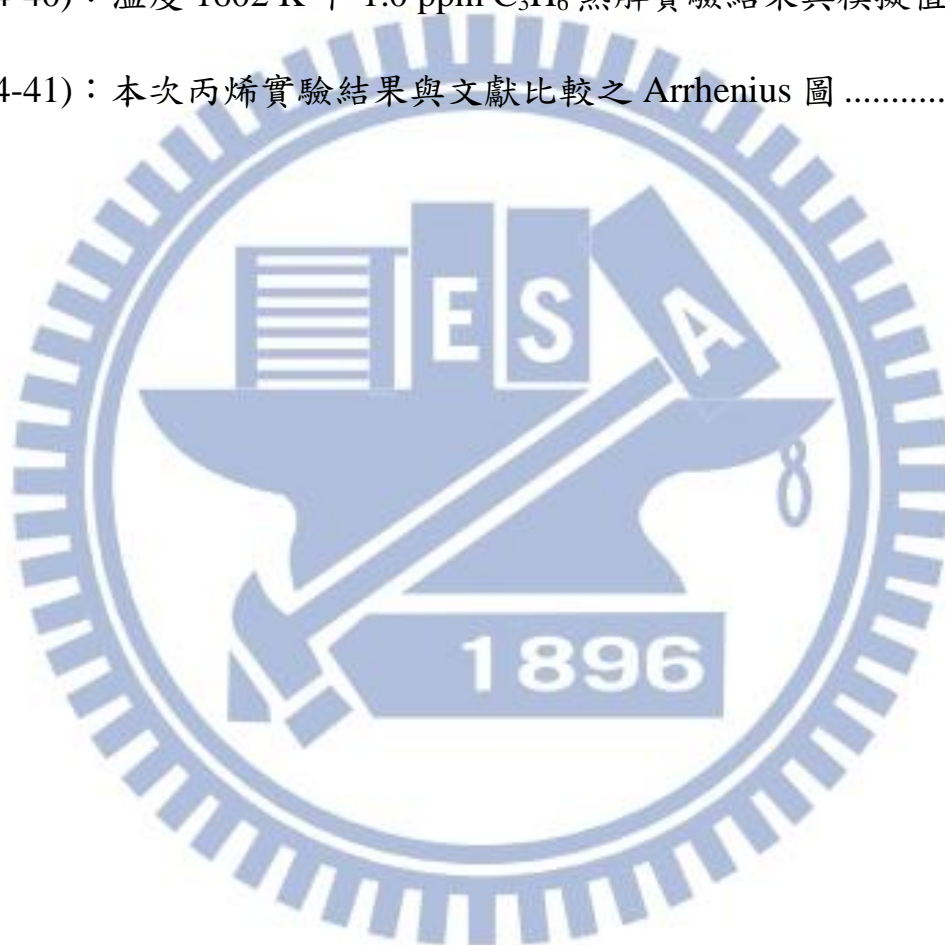
圖(4-37)：溫度 1447 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值 ....114

圖(4-38)：溫度 1509 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值 ....115

圖(4-39)：溫度 1550 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值 ....116

圖(4-40)：溫度 1602 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值 ....117

圖(4-41)：本次丙烯實驗結果與文獻比較之 Arrhenius 圖 .....118



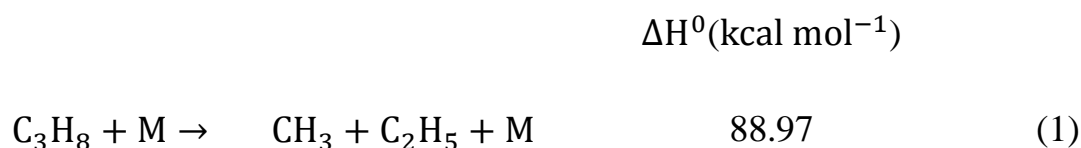


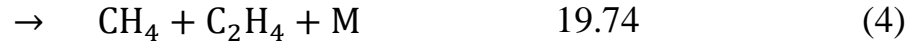
# 第一章 緒論

隨著科技不斷的在進步，人類對於能源的依賴性也越來越重，目前石化燃料是最為普遍的能源，然而石化燃料燃燒後會產生有害氣體而造成空氣汙染及溫室效應，因此人們在享受生活的同時卻犧牲了健康以及環境。所以目前除了積極尋找更加乾淨的替代能源之外，另一方面，了解被廣泛使用的石化能源在高溫之下的化學反應也是門重要的課題，我們除了能夠更加了解特定污染物的產生途徑，另一方面，也可以幫助我們了解使用了哪些方法可以提升燃燒的效能，以達成最有效率的能量轉換，並減少對石化能源的消耗。

## 1-1 文獻的統整與研究動機

丙烷是在現代社會中相當重要的燃料之一，可從原油或天然氣的提煉取得，通常用來做為發動機、燒烤食品及家用取暖系統的燃料。雖然已有許多丙烷熱解實驗結果的發表<sup>1-6</sup>，但是對於反應速率以及反應機構仍須再做更進一步的確認。丙烷熱解至少有下面四種可能的反應途徑：





在之前的文獻<sup>1-4</sup>裡，途徑(1)被認為丙烷在高溫下熱解的主要反應機制，而在高溫環境下，途徑(1)產生的C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>自由基會立刻形成H原子以及C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。但在近幾年 Harding, L. B. 團隊的報導<sup>5</sup>指出，除了途徑(1)之外，進行 roaming radical mechanism 的途徑(4)也是丙烷高溫熱解的可能反應機制之一。<sup>5,6</sup>而且 Dean, A. M.<sup>7</sup> 團隊指出當溫度約在 1600 K 時，途徑(2)以及途徑(3)的反應速率與途徑(1)的差異過大，因此當偵測氫原子濃度時可以忽略途徑(2)以及途徑(3)的貢獻。

若C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>熱解經由 roaming radical mechanism，首先會裂解成CH<sub>3</sub>自由基以及C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>自由基，但在裂解步驟完成前，這兩個分子會進行歧化反應( disproportionation reaction )，即CH<sub>3</sub>自由基會抓取C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>自由基上面的H原子，最終形成CH<sub>4</sub>及C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，就不會繼續再分解釋放出氫原子。

本實驗使用之衝擊波管-原子共振吸收系統，有極佳之H原子偵測極限，可達10<sup>11</sup> atom/cm<sup>3</sup>。而我們可以藉由量取 H 原子的產率去推得途徑(1)以及途徑(4)的分枝比，並且進行低濃度(0.5、0.2ppm)的丙烷熱解實驗以降低二次反應對結果的干擾，進而得到更準確的丙烷

熱解反應機制。

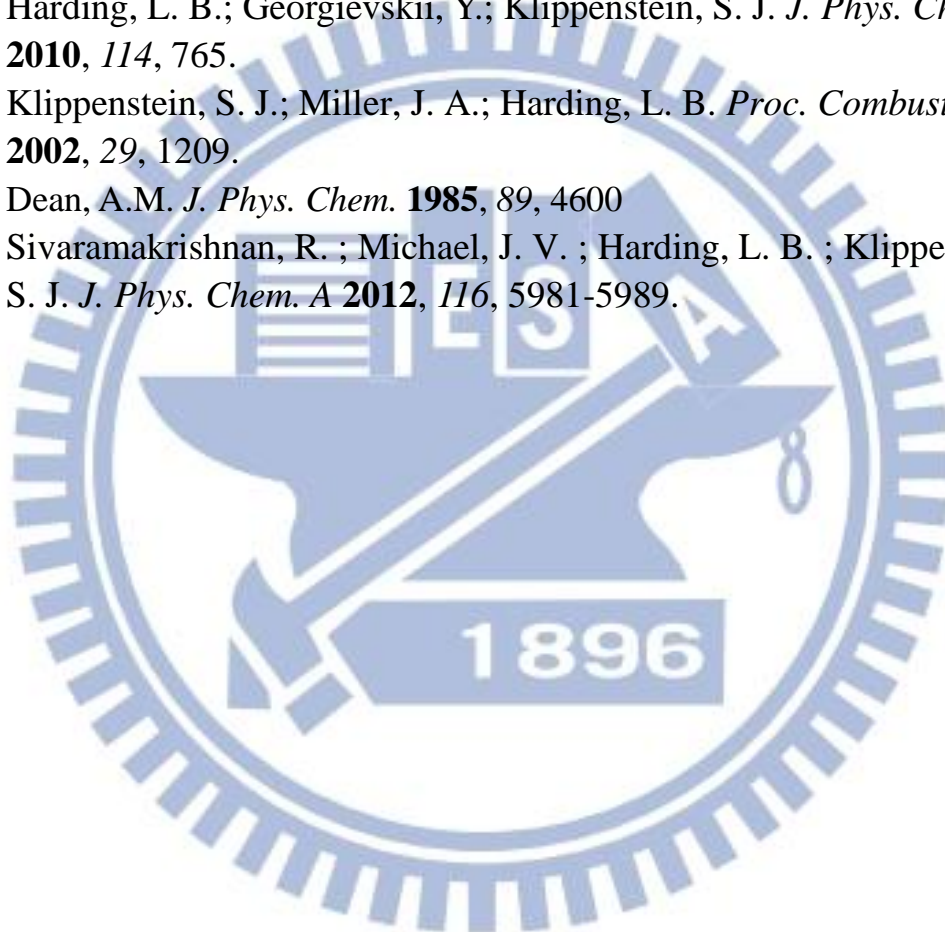
本實驗室除了利用丙烷熱解研究 roaming radical mechanism，為了能更加的了解其反應機制，我們也進行了異丁烷的高溫熱解反應，而異丁烷熱解可能的途徑有：



在 Sivaramakrishnan, R. 及 Michael, J. V. 團隊所發表的報導中<sup>8</sup>，他們所得到途徑(a)的分枝比為  $0.79 \pm 0.05$ ，在報導的溫度條件下，認為  $\text{C}_3\text{H}_6$  對氫原子的濃度並無明顯的貢獻度。因此，我們也進行丙烯之熱解研究，希望能藉由探討  $\text{C}_3\text{H}_6$  的熱解反應也能進一步探討異丁烷熱解的反應機制。

## 1-2 参考文献

1. Oehlschlaeger, M. A.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1119.
2. Al-Alami, M. Z.; Kiefer, J. H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 499.
3. Koike, T.; Gardiner, W. C., Jr. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2005.
4. Hidaka, Y.; Oki, T.; Kawano, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 689.
5. Harding, L. B.; Georgievskii, Y.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 765.
6. Klippenstein, S. J.; Miller, J. A.; Harding, L. B. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, *29*, 1209.
7. Dean, A.M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4600
8. Sivaramakrishnan, R. ; Michael, J. V. ; Harding, L. B. ; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5981-5989.





## 第二章 實驗原理

### 2-1 高溫系統

在研究高溫動力學來說，該如何製造一個均勻穩定並且高溫的環境，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<sup>1</sup>。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和外焰高出許多，並非均勻的溫度分布，所以說其溫度梯度 (temperature gradient) 是溫度分布不均勻最主要的原因，而在這情況下也會造成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為例，因為吸收系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。

所以再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氣組合而成(如石英反應槽纏繞上加熱帶)，利用加熱氣將反應槽內的溫度加熱至高溫。<sup>2</sup> 高溫爐適用的溫度範圍約在 1500K 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、不易變形而保溫性佳的材料並不容易，而且熱量的散失也使得高溫爐無法隨意地加高溫度。此外，高溫爐中也存在著溫度梯度，越靠近加熱器的溫度會越高。不過若研究只在 1500K 以下進行，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。衝擊波管具有快速達到高溫狀態、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，詳細原理與優缺點將在後續做詳細的探討。

## 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就越快，因此，上述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<sup>3</sup>。當活塞以連續穩定的速度壓縮氣體後，柱中的氣體將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、過度區以及衝擊波波後區。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， $P$ 、 $\rho$ 、 $T$  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做一個描述，讓我們了解衝擊波通過前後氣體加熱的過程，並利用此原理來製造高溫的環境。第一區是衝擊波通過的區域，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)為衝擊波通過前與通過後的熱力學狀態的變化情形，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變第二區，所以此區的存在是合理的。以圖(2-3)來說明，過渡區即圖中虛線的區域。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。換句話說，發生變化的範圍應該非常地小，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、具黏滯性和熱傳導性的，因此在真實的系統中，熱力學的變化雖然並不是一瞬間的，但其變化的厚度卻相當的小，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。



我們可以利用衝擊波的原理將系統加熱至多高的溫度？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，衝擊波對氣體焓(enthalpy,  $H$ )的增加量，幾乎等於衝擊波速度平方的一半：即 $\Delta H = 1/2 mu_1^2$ ，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升一倍。目前實驗室中對氬氣(Ar)可以加熱至 15000K，而對氮氣( $N_2$ )則可以達到 6000K。

### 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、動量即能量守恆)，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)式質量守恆定律式， $m$ 代表的是質量， $\rho$ 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體積。

而式(2-2)為動量守恆定律式，右邊的項表示在厚度 $\Delta x$ 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)式亦可以寫成：

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

其中 $H$ 是單位質量之焓(enthalpy)， $H \equiv E + (P/\rho)$ ，而 $\phi_m$ 、 $\phi_i$ 及 $\phi_e$ 分

別代表的是質量、動量及能量之通量，而 $\rho$ 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 方程式中，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恆定；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)可以變換成

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

或者

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

Hugoniot 首先導出了這些方程式，描繪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下，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。

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

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， $\gamma$  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：<sup>4</sup>

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

$M_1$  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：<sup>4</sup>

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

在此  $M_2$  定義為  $M_2 = u_2/a_2$ ，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  $\rho_2/\rho_1$ 、與  $T_2/T_1$ ，皆可用其來表示：<sup>4</sup> 首先是  $\rho_2/\rho_1$ ，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

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

再將式(2-9)代入式(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  $T_2/T_1$

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

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  $P_1$ 、 $\rho_1$  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。<sup>2,5</sup> 而無須藉由其他儀器做進一步的測量，這點在使用上相當具便利性。

在式(2-9)、(2-12)及(2-13)中，存有兩個常數為  $M_1$  和  $\gamma$ ， $M_1$  值是可以精確測量的，但  $\gamma$  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， $\gamma$  值等於 1.67；而對於僅考慮轉動自由度對熱

容量的貢獻之雙原子氣體的 $\gamma$ 值是 1.40。隨著分子中原子數目的增加，分子的熱容量也會隨之增加，因此 $\gamma$ 值也會隨著原子的數目增加而趨近於一。然而真實氣體的 $\gamma$ 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就相對小了許多。以氮氣為例，熱容量在室溫至 450K 可視為不變，一旦溫度高於 450 K 以上，部分分子會被激發到高的振動態， $\gamma$ 值便會發生變化。對於多原子分子氣體， $\gamma$ 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)及(2-7)分別為 $P_2/P_1$ 、 $\rho_2/\rho_1$ 、 $T_2/T_1$ 與 $M_1$ 的關係圖；各圖中顯示 $\gamma$ 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 $\gamma$ 值小幅增加，而溫度 $T_2/T_1$ 的比值隨著 $\gamma$ 值而大幅增加，但是當 $\gamma$ 值增加時，密度 $\rho_2/\rho_1$ 比值卻會隨之減少，因此我們可以知道，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動力學狀態之推導

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，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)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。實線の間隔表示某一特定區域內氣體分子的密度，間隔越小則密度越大。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做測量。

一般而言，衝擊波管問題中的末端平面條件，可以用下列方程式來表達：

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

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)與(2-10)之幫助，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  $\rho_5/\rho_2$ ：

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



欲求得氣體分子的啟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 $P_2/P_1$ ：

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

同樣的

$$\begin{aligned} \frac{\rho_5}{\rho_1} &= \frac{\rho_5 \rho_2}{\rho_2 \rho_1} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left( \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \times \frac{\frac{P_2}{P_1} \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \\ &= \frac{\frac{P_2}{P_1} \left( \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \times \frac{(\gamma + 1) M_1^2}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2} \\ &= \frac{\left[ \frac{2\gamma}{\gamma - 1} M_1^2 - 1 \right] \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) M_1^2}{\left[ 2M_1^2 + \frac{3 - \gamma}{\gamma - 1} \right] \left[ M_1^2 + \frac{2}{\gamma - 1} \right]} \end{aligned} \quad (2-18)$$

因為  $\frac{T_5}{T_1} = \frac{P_5 \rho_1}{P_1 \rho_5}$ ，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，將反射衝擊波的速度表示為  $u_5$ 。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：

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

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

圖(2-9)、(2-10)和(2-11)分別為  $P_5/P_1$ 、 $\rho_5/\rho_1$  和  $T_5/T_1$  與  $M_1$  的關係圖；各圖中顯示  $\gamma$  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  $\gamma$  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  $\gamma$  值的增加而減少，而溫度變化隨著  $\gamma$  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，氣體加熱的條件幾乎相同，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熱的溫度，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，可以用氖氣做為緩衝氣體。因為氖氣的聲速較其他惰性氣體快，故對於相同速度的衝擊波，氖氣所得到的馬赫數會較其他的惰性氣體小，所以使用氖氣做為緩衝氣體時，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，來供應待測氣體升溫時所需的熱能，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，便不能存在太大量的氣體。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耳(illimole)，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淬熄的速度都相當快速，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淬熄效應(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：

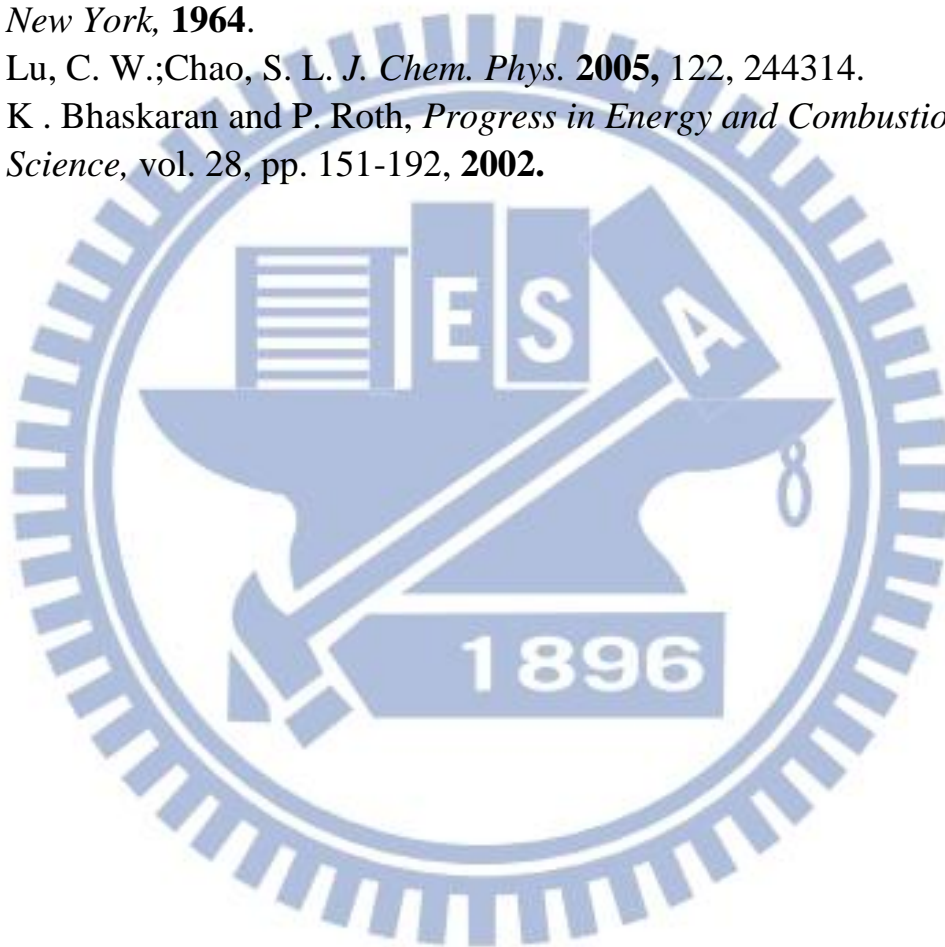
因為衝擊波管是用來研究高溫的動力學，在高溫的環境下，往往會產生許多的自由基，而這些自由基可能和反應中的分子或其他自由基進行反應，使得觀測得到的反應常數和真實情況的反應常數會有差異，此時必須使用模擬適解方法去模擬有可能在實驗中發生的各反應在實驗件下的影響，以求出較精確而貼近實際反應的數值，但是這個方法必須要所有發生的反應之反應常數，故處理數據上的複雜度就大大的增加，必須小心處理，但是相較於用擬一級反應的原理所求出的反應常數，模擬適解方法之準確度已被大幅提升。

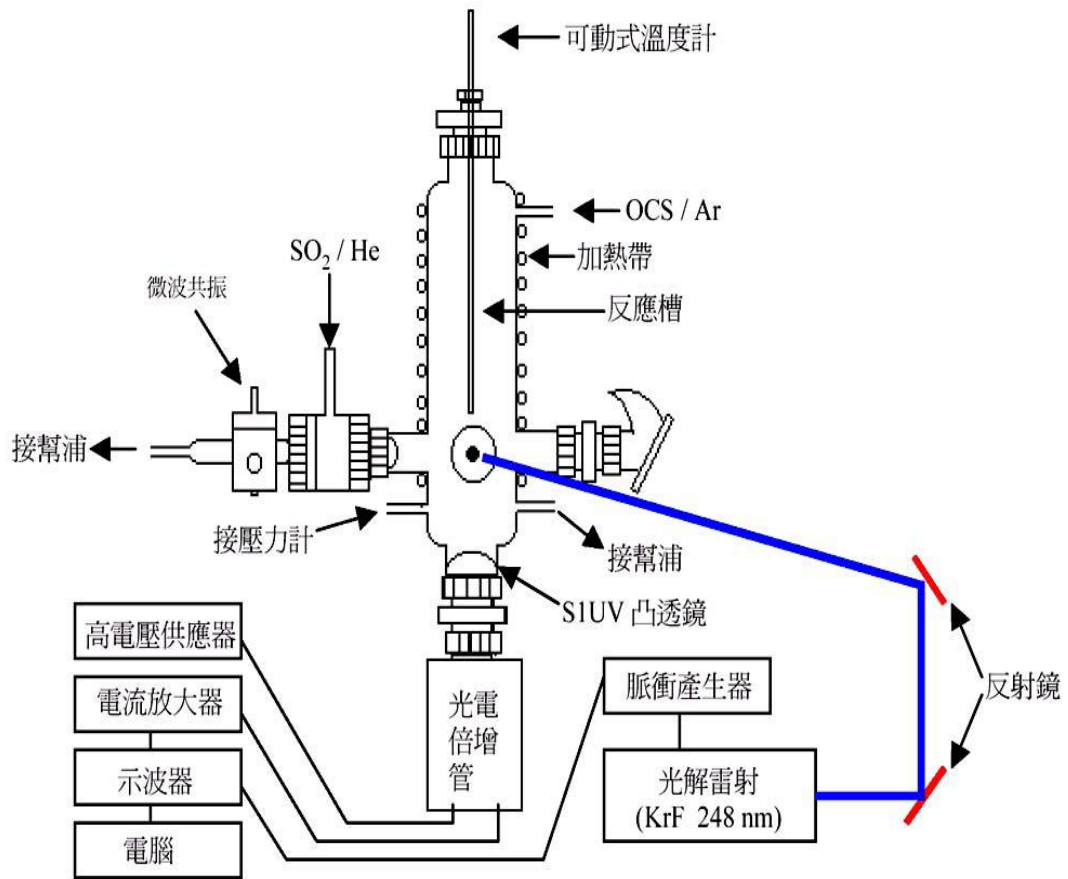
總結上述，對於研究高溫及快速氣相的反應，衝擊波管是一套相當理想的系統。



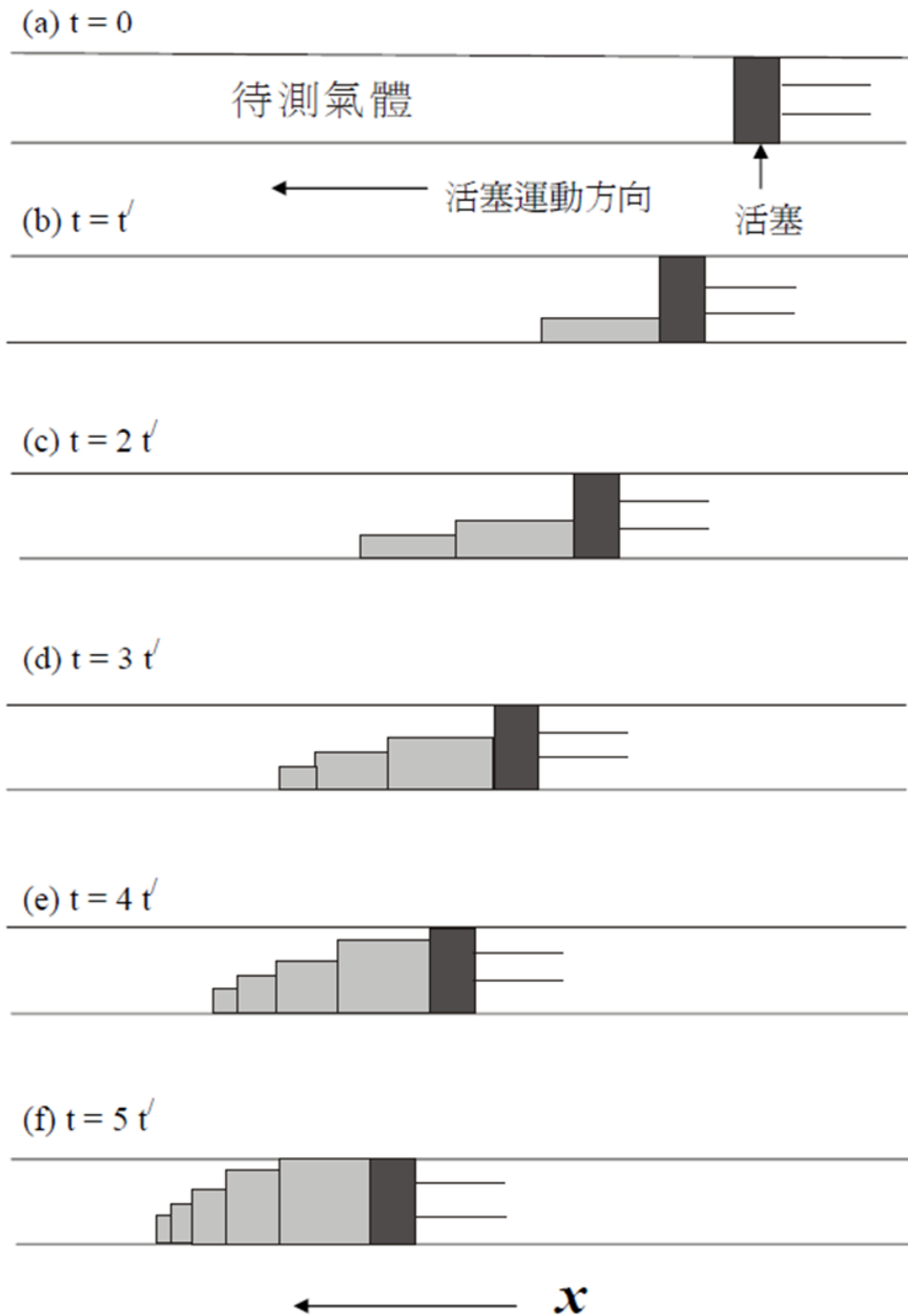
## 2-4 參考文獻

1. Kirshenbaum, A. ; Grosse, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2020.
2. Spindler, K.; Wagner, H. *Gg. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1982**, 86,2.
3. Lu, C.-W.;Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C., *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107,11020.
4. Greene, E. F;Toennies, P. J., *Chemical Reactions in Shock Waves. New York, 1964.*
5. Lu, C. W.;Chao, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244314.
6. K . Bhaskaran and P. Roth, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 28, pp. 151-192, **2002**.

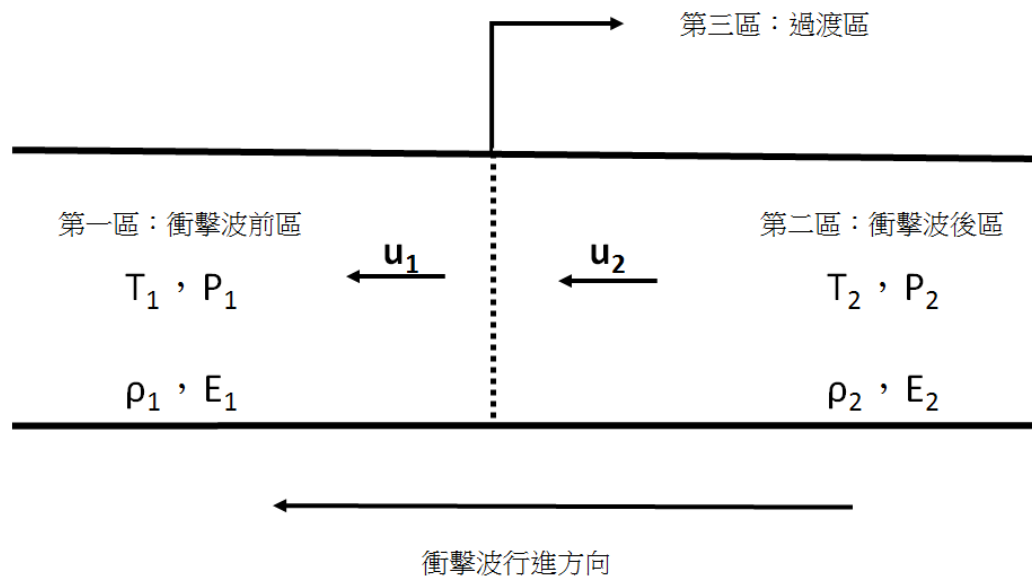




圖(2-1)：高溫爐實驗裝置圖，可由側邊導入光解雷射光並於 90° 角偵測信號變化。

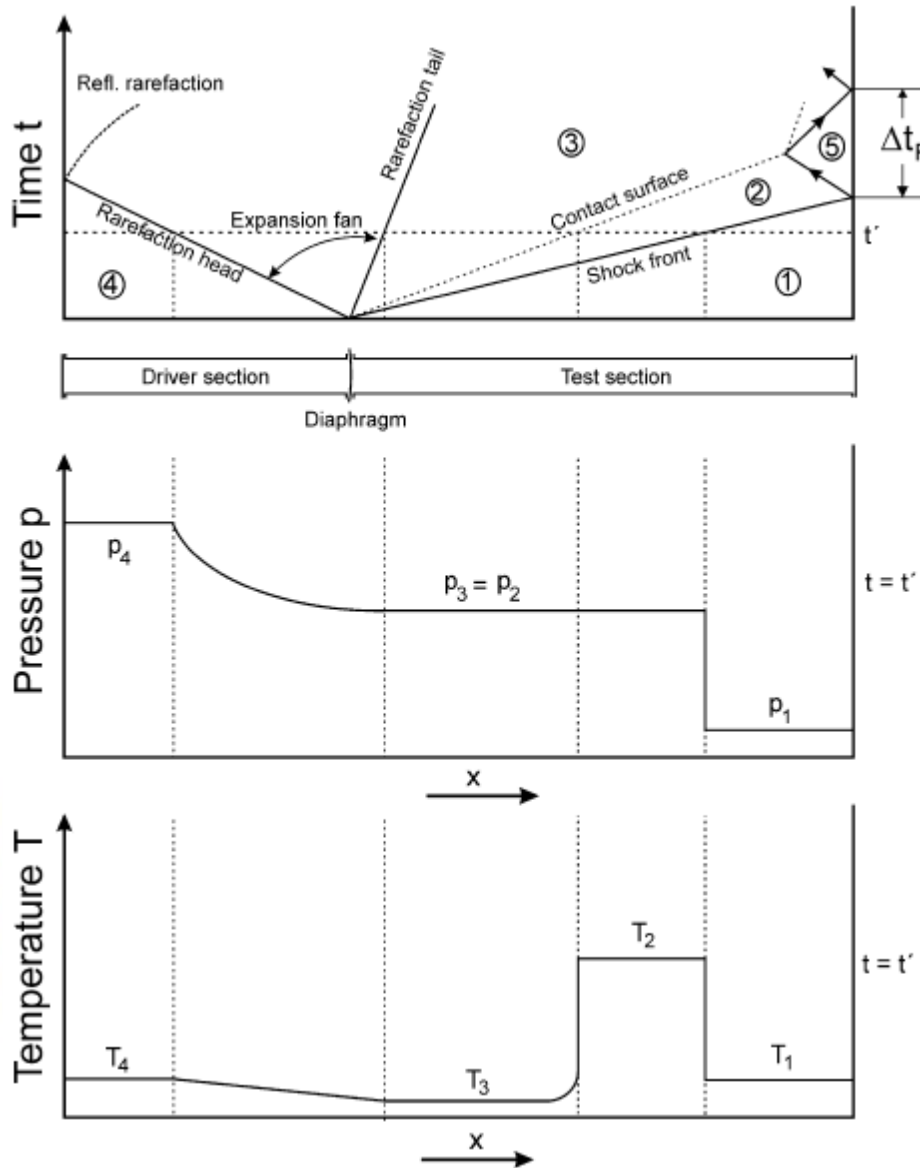


圖(2-2)：由活塞運動形成衝擊波示意圖。利用不同高度的長條型方塊，來區別不同時間產生的衝擊波，而方塊的高度與氣體密度成正比。從圖(a)-(f)的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊波，而逐漸形成歸一化的衝擊波。



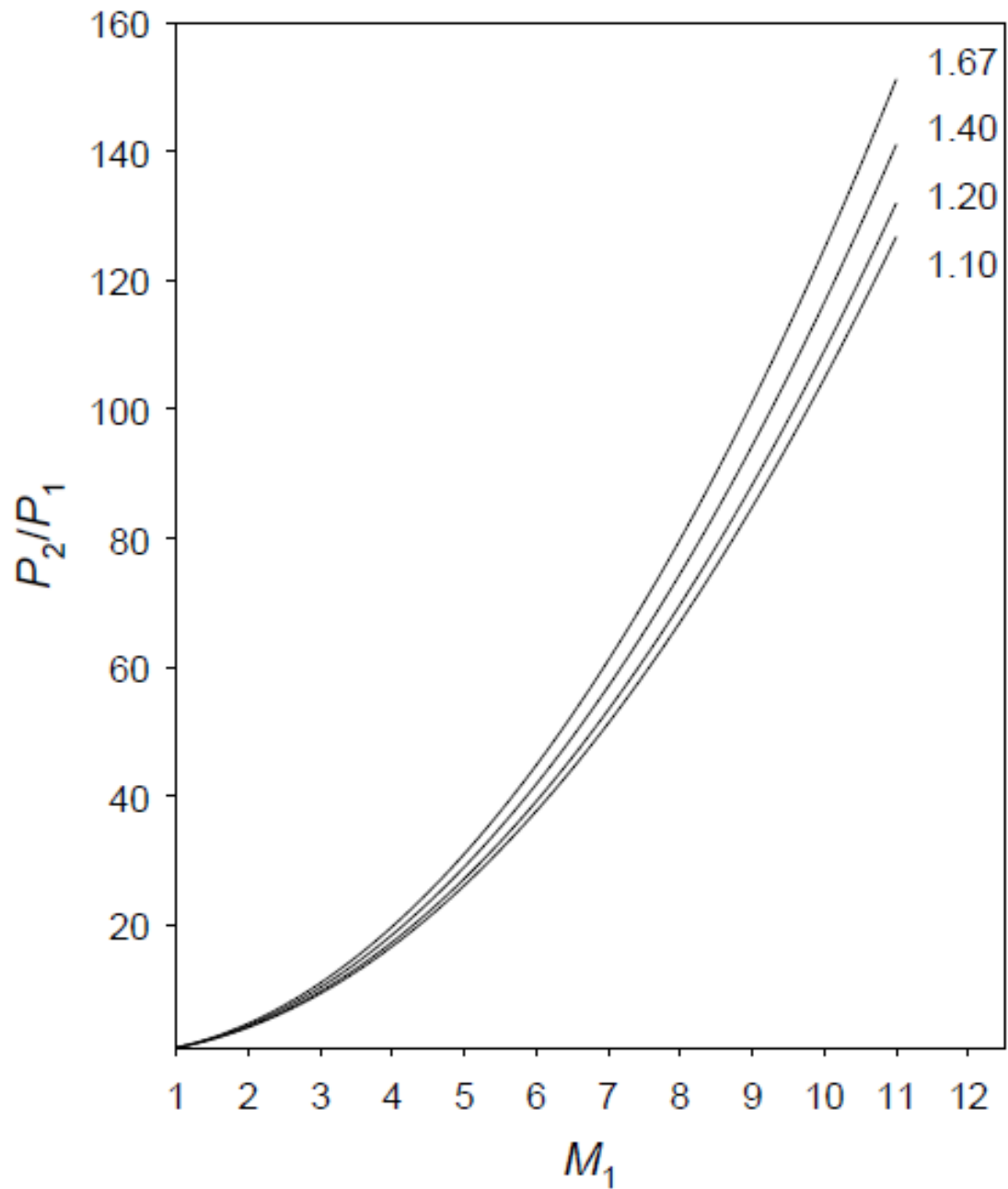
圖(2-3)：實驗室座標系統中，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。其中下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後的流體之性質。 $u, P, \rho, T, E$  分別為流體速度、壓力、密度、溫度及內能。



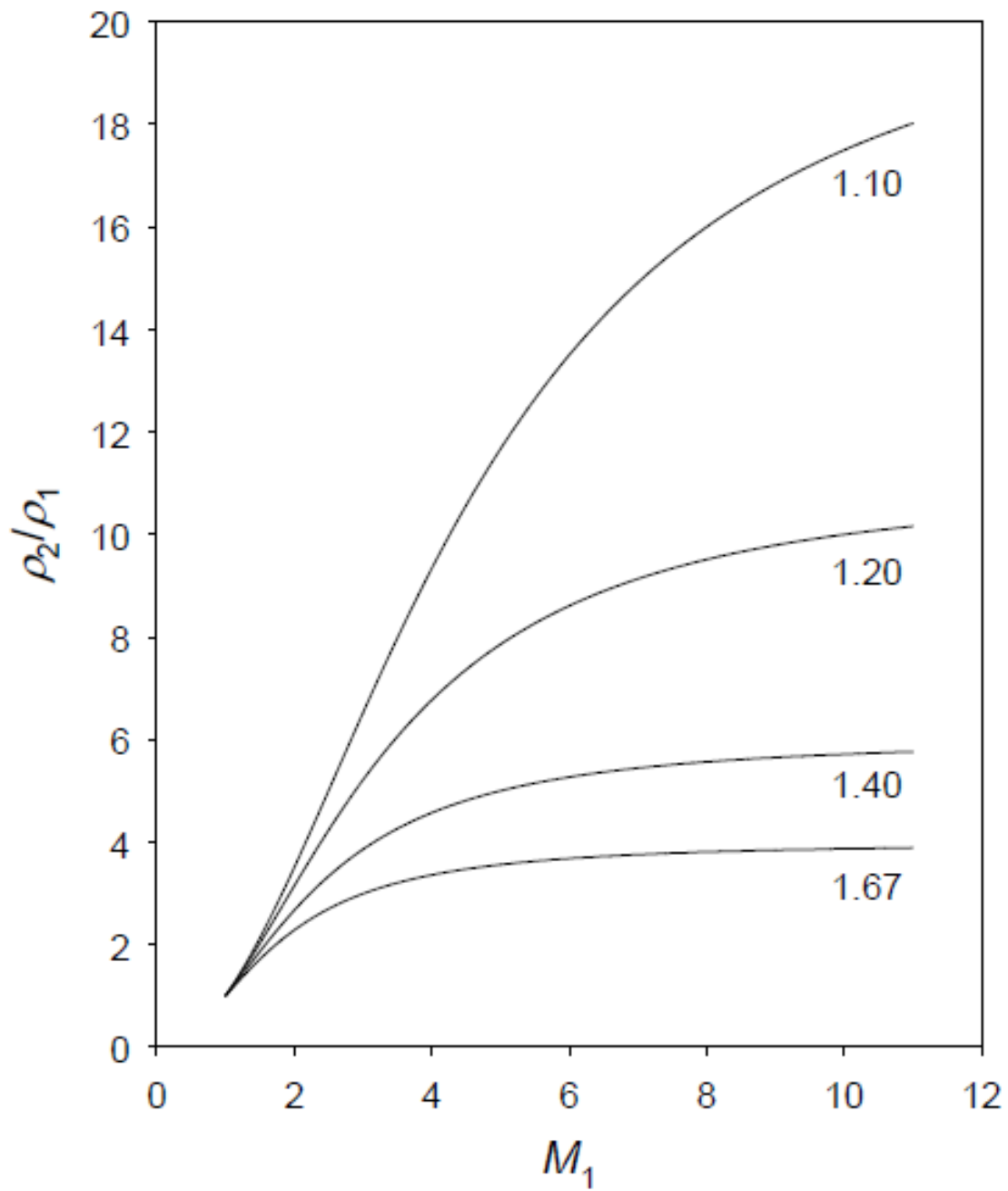


圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖。<sup>6</sup>以位置對時間 (X-t)、位置對壓力 (X-P) 及位置對溫度 (X-T) 的關係表示。

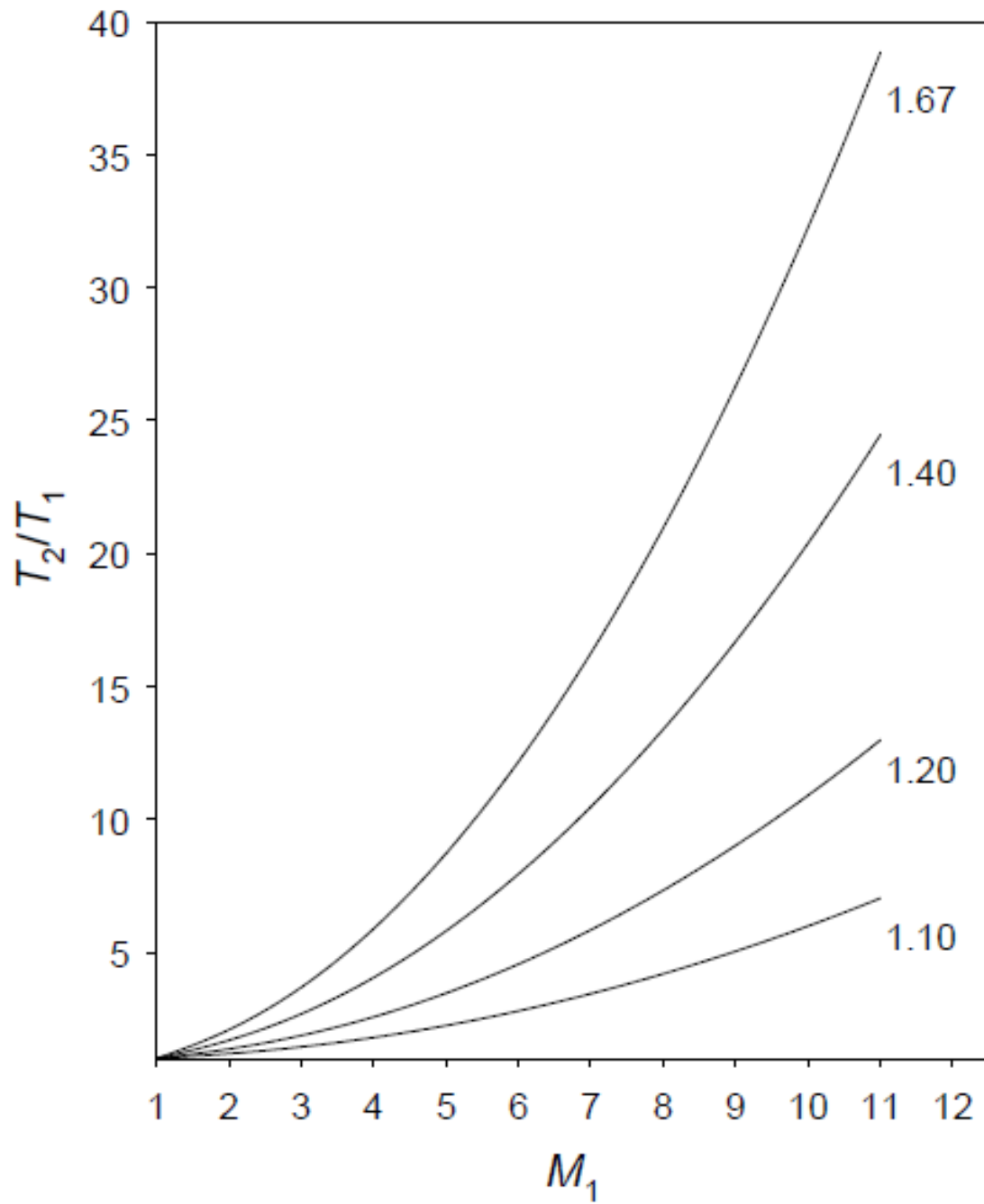
- (1) 初始樣品氣體 (2) 受入射波衝擊的樣品氣體
- (3) 接觸面後的驅動氣體 (4) 初始驅動氣體
- (5) 受反射波衝擊的樣品氣體



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 $\gamma$ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， $\gamma$ 值對 $P_2/P_1$ 比值並無明顯影響。

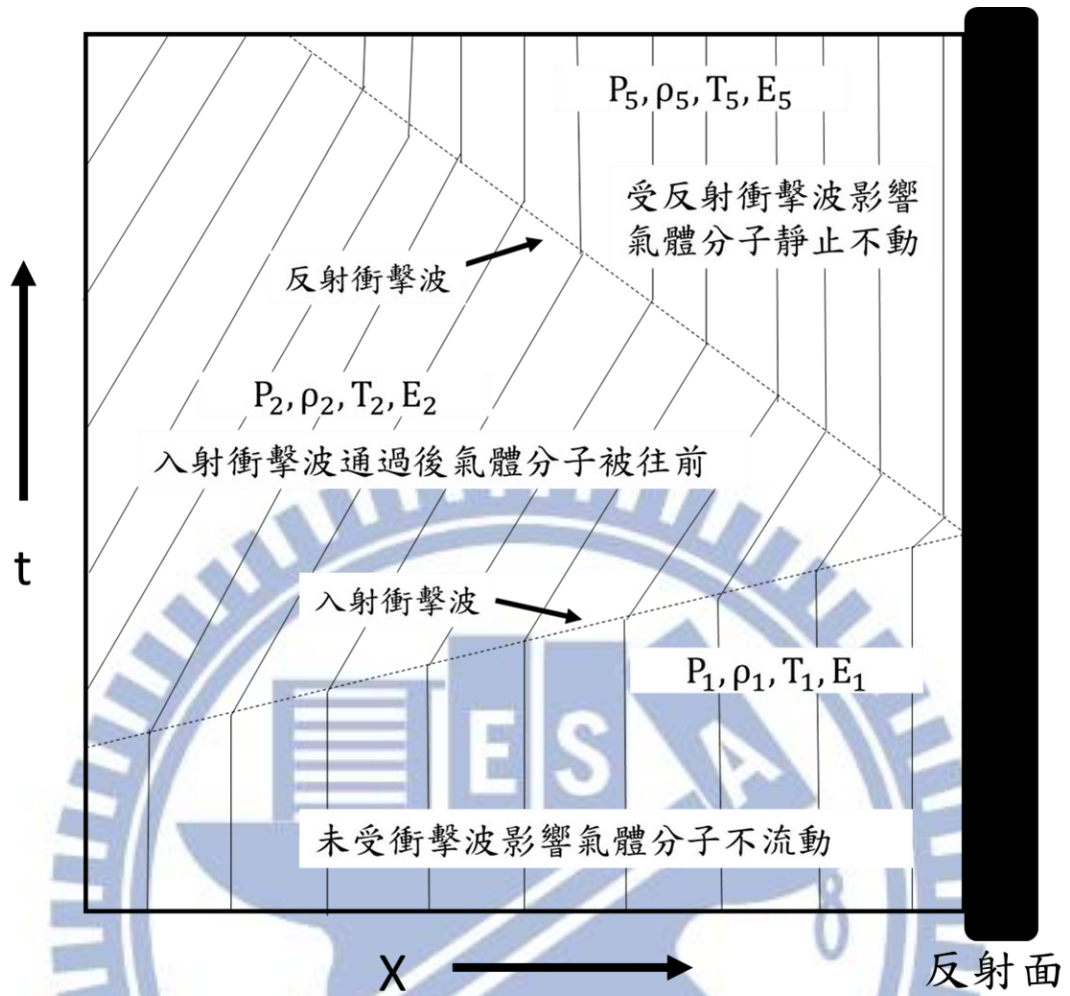


圖(2-6)：密度比( $\rho_2/\rho_1$ )與入射衝擊波馬赫數 $M_1$ 之關係圖。其中  $\gamma$  值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10，當  $\gamma$  值增加時密度 $\rho_2/\rho_1$ 比值隨之減小。

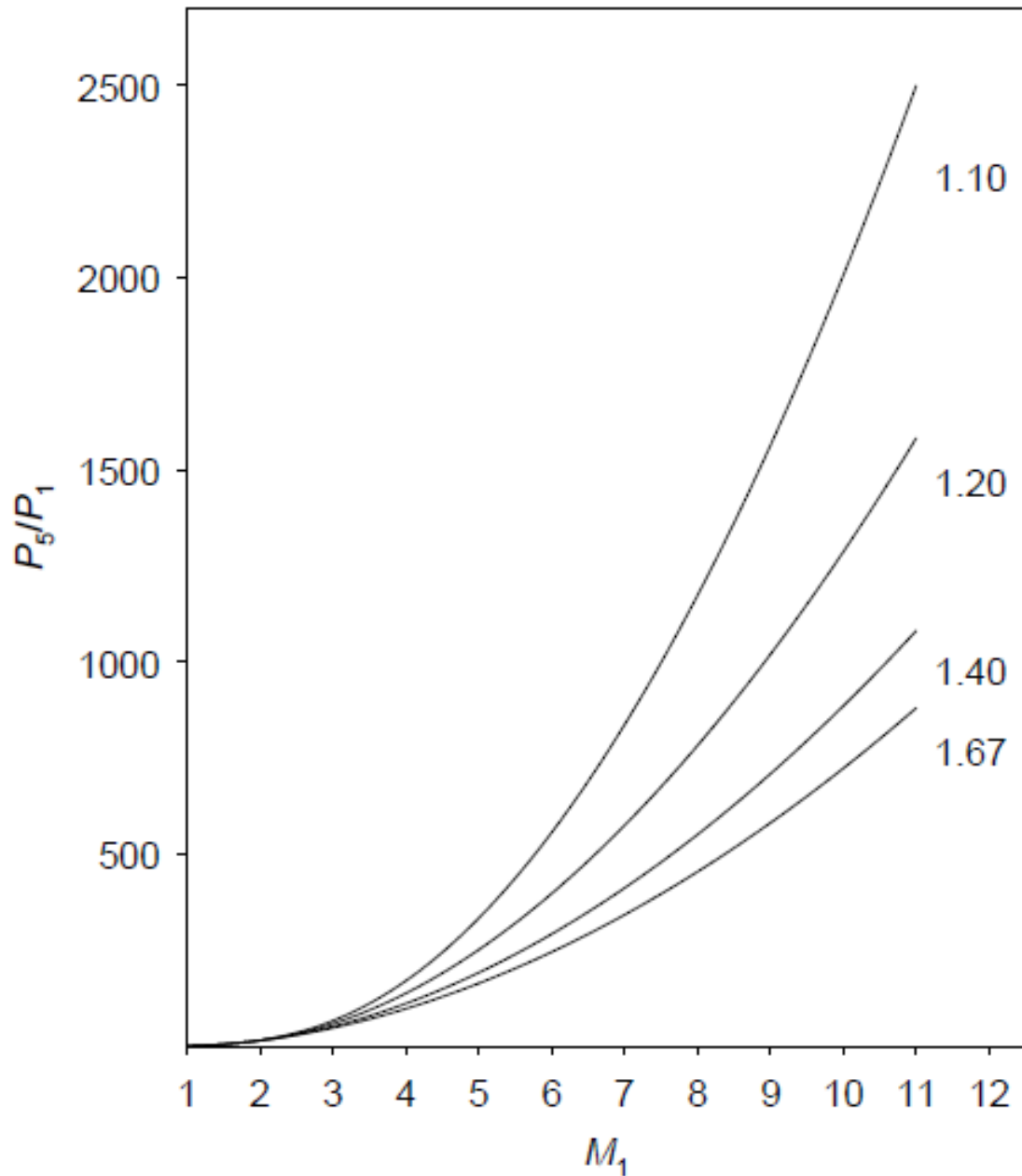


圖(2-7)：溫度比( $T_2/T_1$ )與入射衝擊波馬赫數 $M_1$ 之關係圖。其中  $\gamma$  值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。

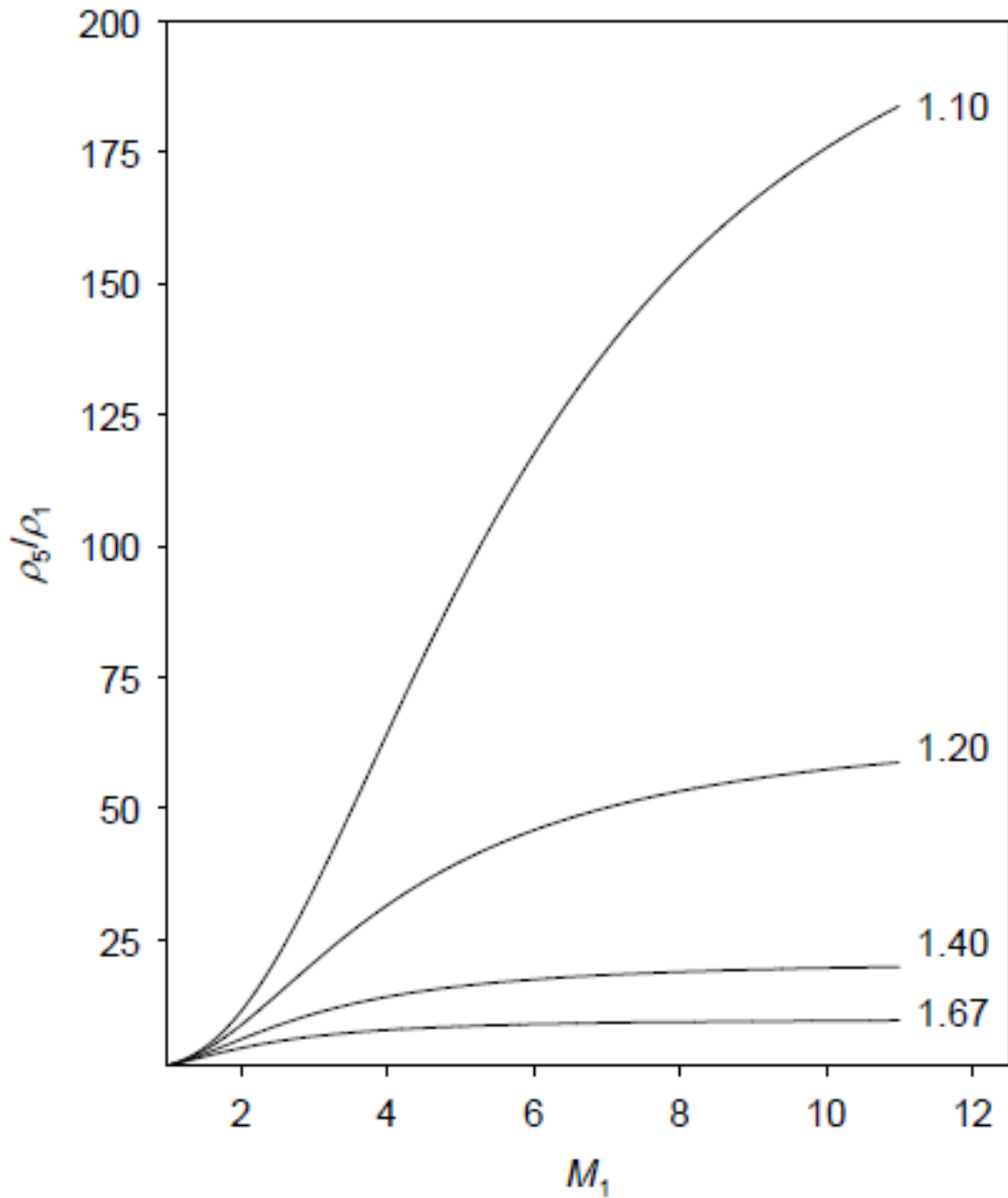




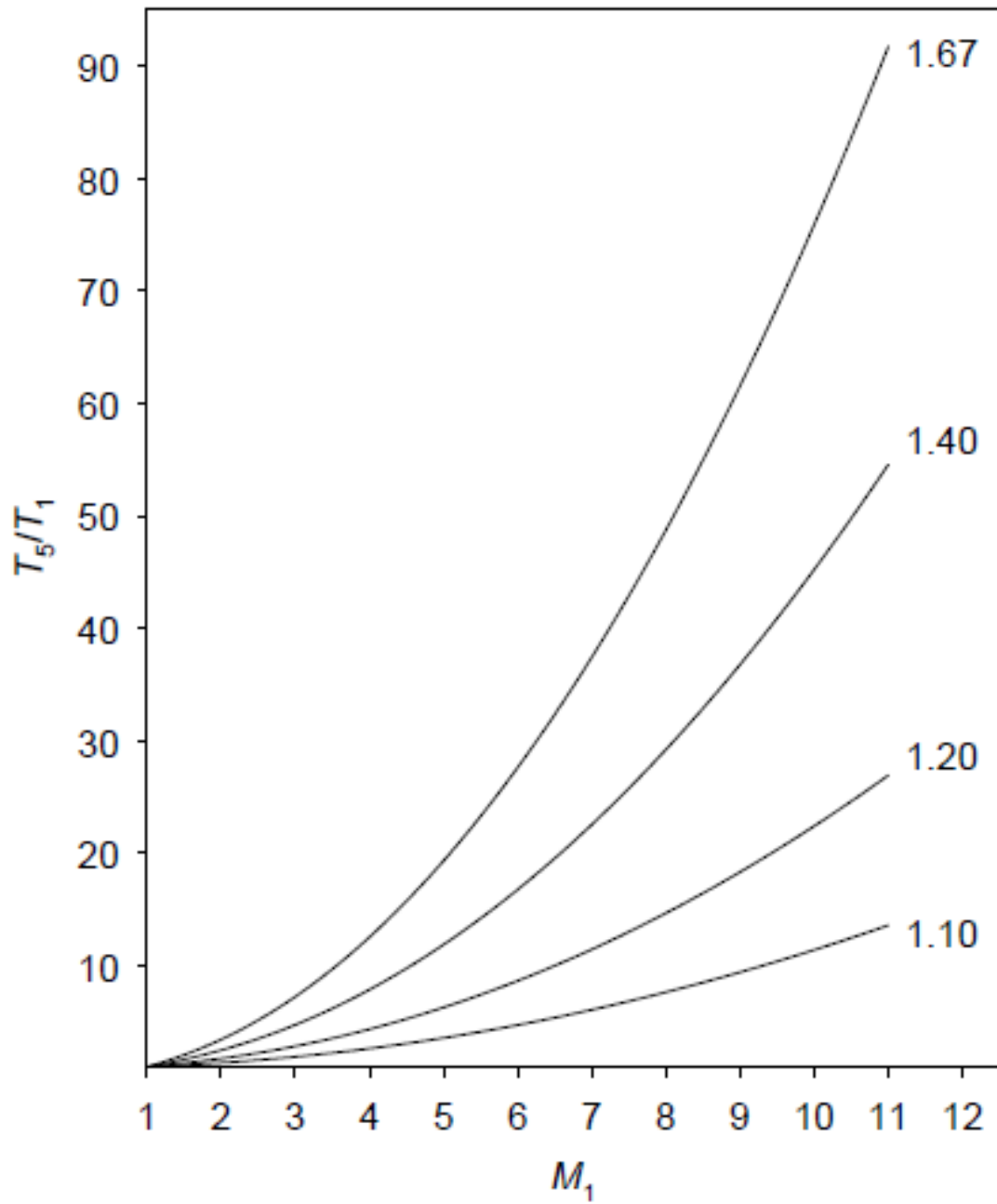
圖(2-8)：入射衝擊波與反射衝擊波時間  $t$  與位置  $x$  的關係圖。



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 $\gamma$ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



圖(2-10)：密度比( $\rho_5/\rho_1$ )與入射衝擊波馬赫數 $M_1$ 之關係圖。其中  $\gamma$  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 $\gamma$ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



## 第三章 實驗裝置與實驗步驟

### 3-1 實驗裝置

本次實驗所用來研究丙烷熱解反應的系統為活塞型衝擊波管—原子共振螢光吸收系統 (diaphragmless shock tube - atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。本實驗室的活塞型衝擊波管具極佳的溫度再現性，在分析上，可取其多次實驗之平均值，增加數據的可信度。此外，配合原子共振吸收光譜系統對 H、O、I 等原子有極佳的偵測極限，可達到 $10^{11}$  atom/cm<sup>3</sup>，所以能適用於低濃度的樣品，可避免二次反應所帶來的干擾。

圖(3-1)為整個系統的構造圖。<sup>1,2</sup>此系統大致上可以分成兩個部分：(一) 衝擊波管，主要利用活塞型驅動器產生衝擊波管，加熱反應氣體形成一個高溫反應的環境。衝擊波管內尚包含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，後者則以真空幫浦系統保持真空度。(二) 偵測系統，包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大氣以及示波器。實驗原理與儀器的運作方式將在接下來的幾個小節作詳細的介紹。

## 3-2 衝擊波管

依其功能與構造我們能將衝擊波管分成低壓反應區、高壓驅動區以及真空抽氣系統三個部分，分別敘述如下：

### (a) 低壓反應區

此區由內徑 7.6 公分，長度約 5.9 公尺的不銹鋼管所組成。不銹鋼管的內側經過電子鍍膜處理，表面極為光滑不易吸複雜質，有利於達到高度真空。在距離不銹鋼管末端 3、20、30 及 40 公分處，裝了四個壓力變化感知器，用以偵測衝擊波的速度。不銹鋼管的末端以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，必要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，會壓縮內部的待測氣體，而產生高溫。

低壓反應區不銹鋼管長度的選擇也和研究的溫度息息相關，由上一章的實驗原理可知，衝擊波管所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，在這過程中，假設衝擊波的長度不夠長，衝擊波在形成歸一化前即已撞到末端平面而反射回去，如此所得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。在較低溫的反應中，衝擊波管有足夠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，就會因為能量不足導致原本歸一化的波前再次崩解，進而形成亦是不均勻的高溫環境。以我們的系統而言，我們所能研究的溫度範圍約在 1000-4500K 左右。

### (b) 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞[(3-1)中綠色的區域]和兩個高壓氣室[(3-1)藍色與黃色的區域]所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區與低壓反應區。副活塞的功能是協助主活塞能更快速的往後退，造成均勻的衝擊波。它是藉由黃色氣室與藍色氣室的壓力差，控制活塞的運動而形成衝擊波。而控制活塞運動的程序是：首先使用 V2 的進氣閥將高壓的氮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和低壓反應區的效果。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而



使得藍色氣室的高壓氣體把主活塞瞬間地推開並進入低壓區，形成衝擊波往低壓區行進並壓縮內部的反應氣體。

### (c) 真空抽氣系統

衝擊波管的真空度是以一渦輪分子幫浦(turbo molecular pump；Varian，Turbo-V 700HT，700L/s)及一乾式漩渦真空幫浦(dry-scroll vacuum pump；Triscroll 300，250L/m)的組合來維持。衝擊波管在抽氣 30 分鐘後真空度可達 $5.0 \times 10^{-7}$  Torr，如再加熱管壁並持續抽氣三小時，可達到終極壓力 $2.5 \times 10^{-7}$  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，因此速度偵測的準確性對整個實驗的結果是有相當大的影響。

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 40、30、20 及 3 公分處的四個壓力變化感知器 S1-S4 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(3-2)所示。當衝擊波抵達偵測器所在位置時，衝擊波會壓縮反應區內的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 0.5-5.0V 的信號，此信號可處發時間計數器。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，即可求得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 S1 與 S2、S2 與 S3、及 S3 與 S4 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。不過要注意一點的是，當三個區域所得的時間差(每走 10 或 17cm 所花的時間)，彼此之間大於 5% 差異時，則表示此衝擊波之行進有問題，故此次實驗所得的結果不得採用。

### 3-3 偵測系統

#### 3-3-1 微波共振燈

微波共振燈在偵測系統中扮演著光源的角色，其原理為利用氫氣為載流氣體運送欲偵測原子的前驅物分子，經由微波裂解(microwave discharge)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)列出本實驗室常用的紫外光原子光譜線。

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 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。

#### 3-3-2 真空紫外光單光儀

上述共振螢光經過直徑 12.7 mm、厚度 2 mm 的氟化鎂(MgF<sub>2</sub>)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，再經由光電倍增管偵測。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)， $n$  為干涉細數(order of the diffraction)， $F$  為反射鏡焦距，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即出口狹縫寬度皆為  $350 \mu\text{m}$ ，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；因此放置 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波後(低/高溫)，即 低/高 氫原子濃度同時被觀測到而造成的干擾，因此，在示波器上產生氫原子的訊號呈現延遲的狀態會被改善。

### 3-3-3 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所製成。光

陰極在光子的撞擊下發射電子，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。如此經過十次以上的倍增，放大倍數可達到 $10^8 - 10^{10}$ 倍。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<sub>2</sub>視窗，直徑 19mm)，其陽極靈敏度為 980A/W，有效波長範圍為 115 到 200nm。

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。

### 3-3-4 訊號放大器

光電倍增管所得的電流可利用訊號放大器作進一步的訊號放大。本實驗所用的訊號放大器有兩種，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)。PMT

所得的電流會先經電流放大器放大，並將電流訊號轉為電壓的訊號。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 12dB；bandwidth：1MHz；gain mode：low-noise。而轉換所得的電壓訊號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 12dB；bandwidth：1MHz；gain mode：low-noise；coupling：DC。

### 3-3-5 示波器

氫原子共振螢光的訊號變化最後會被傳送到示波器上，由其捕捉瞬間的信號變化波形並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 TDS380 之數位示波器（digital real time oscilloscope），解析度為 8bit，取樣速度為 2GS/s，頻寬為 400MHz。實驗時示波器之設定為：horizontal scale time scale：100 $\mu\text{s}$ /格；vertical scale：500mV/格；coupling：DC；trigger level：760mV；coupling：DC；trigger source：Ext.。本實驗是以位於衝擊波管上最後一個壓電材料偵測器送出的電壓訊號作為訊號出發來源。當衝擊波到達此偵測器時即可觸發示波器開始運作。



## 3-4 樣品配製

### 3-4-1 高純度樣品的純化方法

本實驗使用純度 99.5% 丙烷氣體，在樣品配製前必須先進行丙烷純化。首先把丙烷鋼瓶與真空系統(圖(3-3))的 V17 連接，打開 V17、V3 以及 V14 閥，利用 1000Torr 壓力計觀測並取出約 100 Torr 丙烷氣體於 3 號鋼瓶後關閉 V17 及 V3 閥並移除丙烷鋼瓶。在 V17 閥連接真空管 A 後並將其浸泡在液態氮裡，此時打開 V17 及 V3 閥，會觀察到壓力計讀值開始下降且玻璃瓶會出現液態丙烷。放置約半小時使鋼瓶裡的氣體丙烷完全液化集中在真空管 A 裡，之後將真空瓶 A 浸泡液態氮並連結至樣品純化裝置(圖 3-4)。先使用液態氮避免真空管 A 內的丙烷汽化，接著把丙烷上方的氣體抽去，此步驟可先將空氣或蒸氣壓較高的不純物除去，之後放置液態氮至真空管 B，並且放置真空管 A 浸泡於  $-115^{\circ}\text{C}$  冷劑中，並使丙烷蒸汽壓維持約 5 mmHg，待溫度平衡後，同時打開真空管 A、B 開關，丙烷會緩慢往真空管 B 移動，等待約一小時後，丙烷會經由軟管到達真空管 B，關閉真空管 B 開關，移開浸泡真空管 A 的冷劑並打開連接真空系統的開關，把殘留在真空管 A 內的物質完全去除。相同的步驟由真空管 B 把丙烷純化至真空管 A。重複上述步驟三次即可完成

丙烷的純化。

丙烷蒸汽壓與溫度的關係如圖(3-5)並以以數學式<sup>3</sup>表示

$$\log_{10} P_{mmHg} = 6.82973 - 813.20/(248.00 + T) \quad (1)$$

T 為凱式溫度。為了避免在純化過程中，低蒸汽壓的雜質伴隨著丙烷氣體移動，因此必須控制冷劑溫度在 $-115^{\circ}\text{C}$ ，蒸汽壓即可控制在 $5\text{mmHg}$ ，而在本實驗裡我們選用的冷劑是由液態氮和乙醇混合而成的，而表(3-2)是較為常見的冷劑。

### 3-4-2 配製樣品

本次實驗的樣品配製系統由九個不銹鋼瓶和三個電容式壓力計所組成，如圖(3-3)。在配置樣品前先將加熱帶纏繞九個不銹鋼瓶，加熱至 $150^{\circ}\text{C}$ 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；在配置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(通常配製 $1000\text{ppm}$ )的混合氣體，然後再利用此高濃度的樣品稀釋成所需濃度(此次實驗約 $0.2\text{ppm}$ 至數百 $\text{ppm}$ )之氣體樣品。配製樣品的步驟如下：

以在 1 號鋼瓶中配製 $3000\text{Torr}$ 的 $1000\text{ppmC}_3\text{H}_8$ 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 $30\text{Torr}$ 的 $\text{C}_3\text{H}_8$ 灌入鋼瓶 1 中，關掉 V4 閥，靜置約 30 分鐘後，打開 V9 閥，利用

真空幫浦將氣體抽掉，當真空度達到 $5.0 \times 10^{-7}$ Torr 時，關閉 V9 閥，再次打開 V4 閥，灌入 3Torr 的 $C_3H_8$ 於 1 號鋼瓶中，待壓力達到預定值後，關閉 V3 與 V4 閥，並打開 V9 閥，將鋼瓶外區域的氣體抽掉，在圖(3-3)中以藍色區塊表示，當真空度再次達到 $5.0 \times 10^{-7}$ Torr 時，關閉 V9 與 V14 閥，打開 V2 閥，將 4000Torr 高純度 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關 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 V2 閥，開 V3 閥，Ar 再次灌入鋼瓶中，如此反覆數次，直到鋼瓶的壓力達到 3000Torr 為止，放置一晚充分混合，如此即可獲得 1000ppm 的 $C_3H_8$  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%(皆為 AGA Specialty Gas 生產)； $C_3H_8$ ：99.5%。

### 3-5 溫度及濃度的計算

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換算所求得，只要能正確的估計馬赫數的數值，就可以求得壓力、濃度與溫度等物理量。而入射衝擊波的馬赫數就是入射衝擊波速度 $u_1$  和聲速 $a_1$  的比值。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：

$$a_1 = (\gamma R_s T_1)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中  $\gamma = C_p/C_v$ ，因為本實驗係由 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  $R_s =$

$8.314/0.039984 = 270.9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ，可得：

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

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

$321 \text{ ms}^{-1}$ 。在 1605K 時利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為  $18.62 \times$

$1605^{1/2} = 745.96 \text{ ms}^{-1}$ 。

衝擊波的速度則由實驗直接量測，藉由計時器所偵測到的時間差，我們可得知衝擊波在衝擊波管的行進速度  $u_1$ ，在依式  $M_1 = u_1/a_1$  即可求出入射衝擊波行進速率之馬赫值，再將馬赫值代入方程式(2-17)及式(2-19)便可求出反射衝擊波後，氣體分子的壓力( $P_5$ )及溫度( $T_5$ )。我們只要固定驅動區和被驅動區的壓力比例，就能使入射衝擊波的馬赫數恆定進而達到控制溫度的效果。因此使用本實驗系統即可讓反應在特定的濃度及溫度下進行。

### 3-6 實驗條件

茲將進行本實驗的實驗條件如下：



### C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>熱解

反應區初始壓力(P<sub>1</sub>)：24.7-68.1 Torr

驅動區壓力(P<sub>4</sub>)：2111-2440 Torr

壓縮後反應區溫度(T<sub>5</sub>)：1296-1606 K

[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>0</sub>：(0.093-0.566)× 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

[Ar]：(4.63-11.3) × 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

在C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>熱解中，驅動氣體在 2.0 atm 的條件下使用純 Ar 氣體，  
在 1.0 atm 的條件下使用[He]/[Ar]=20/80 的混合氣體作為驅動氣體。

### C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>熱解

反應區初始壓力(P<sub>1</sub>)：49-57.5 Torr

驅動區壓力(P<sub>4</sub>)：2360-2440 Torr

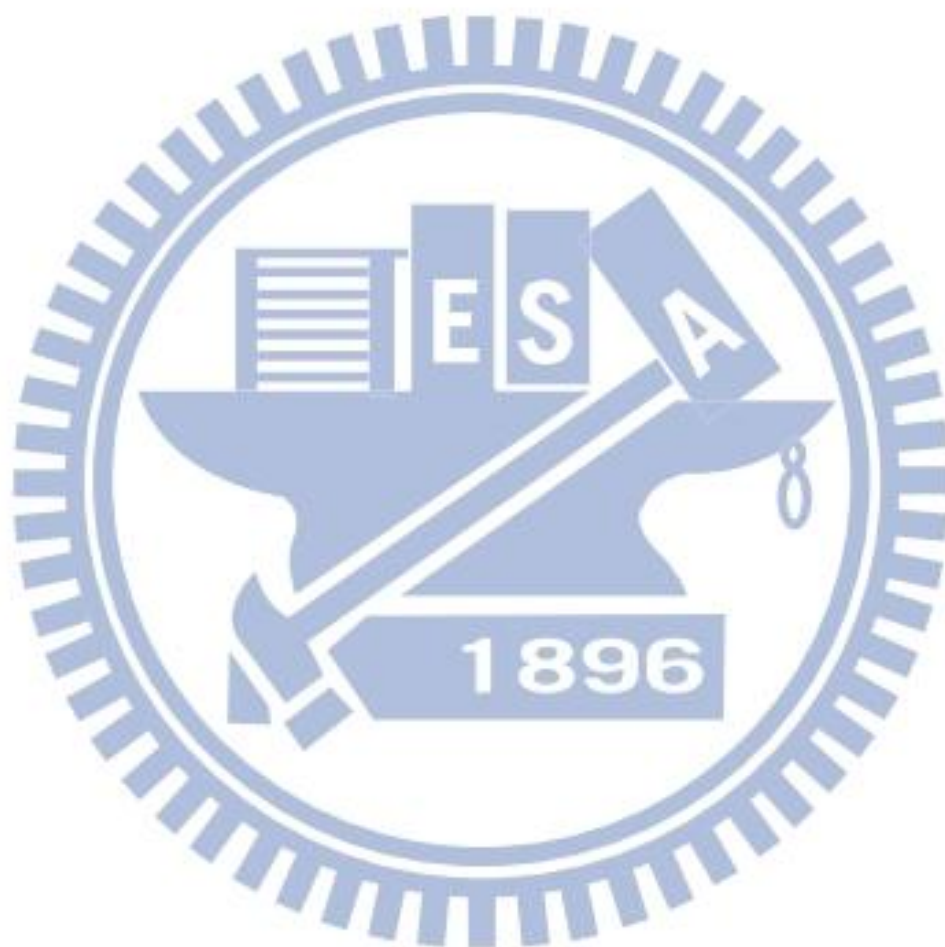
壓縮後反應區溫度(T<sub>5</sub>)：1447-1606 K

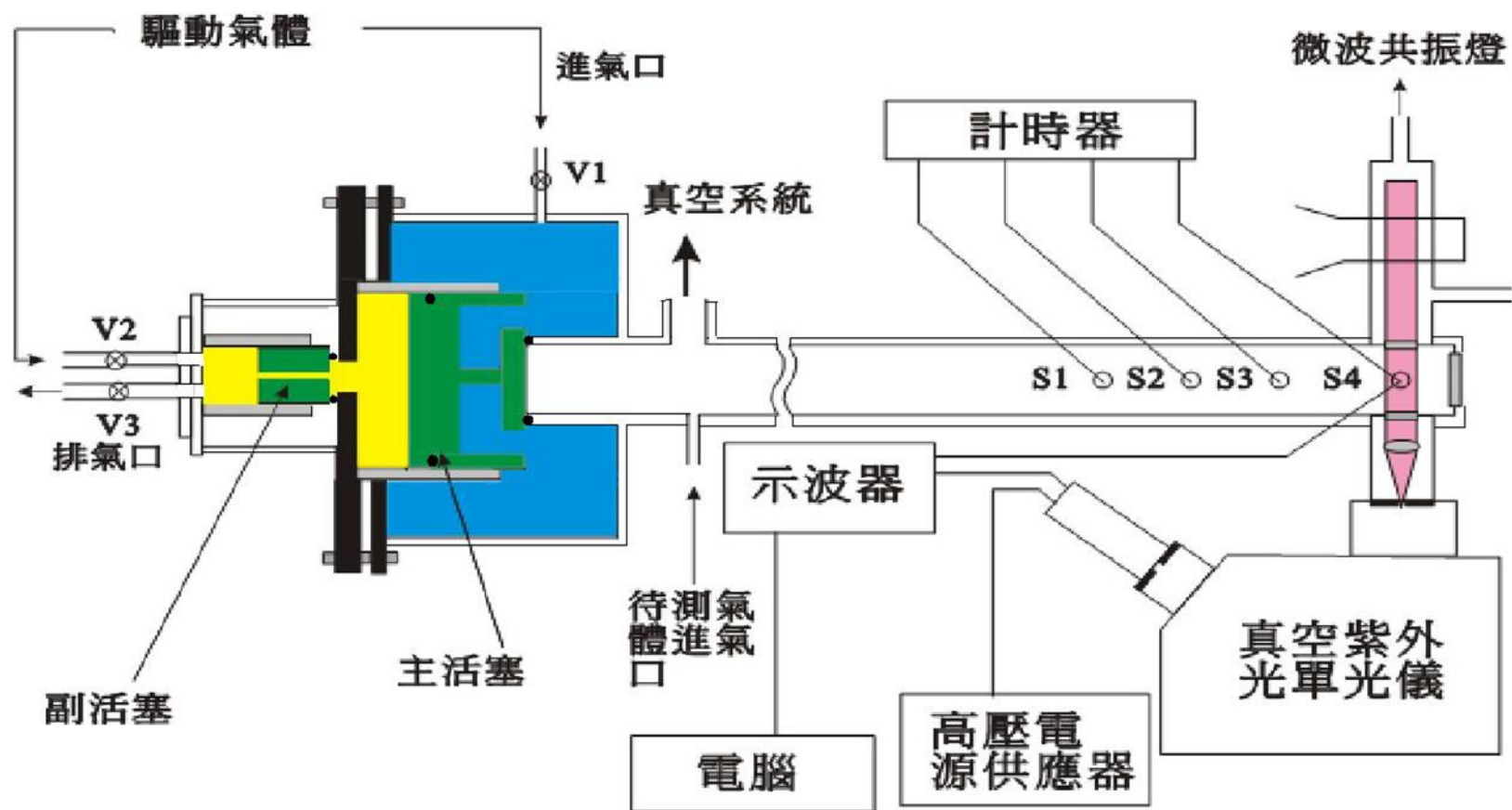
[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub>：(0.459-1.06)× 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

[Ar]：(9.16-10.6) × 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

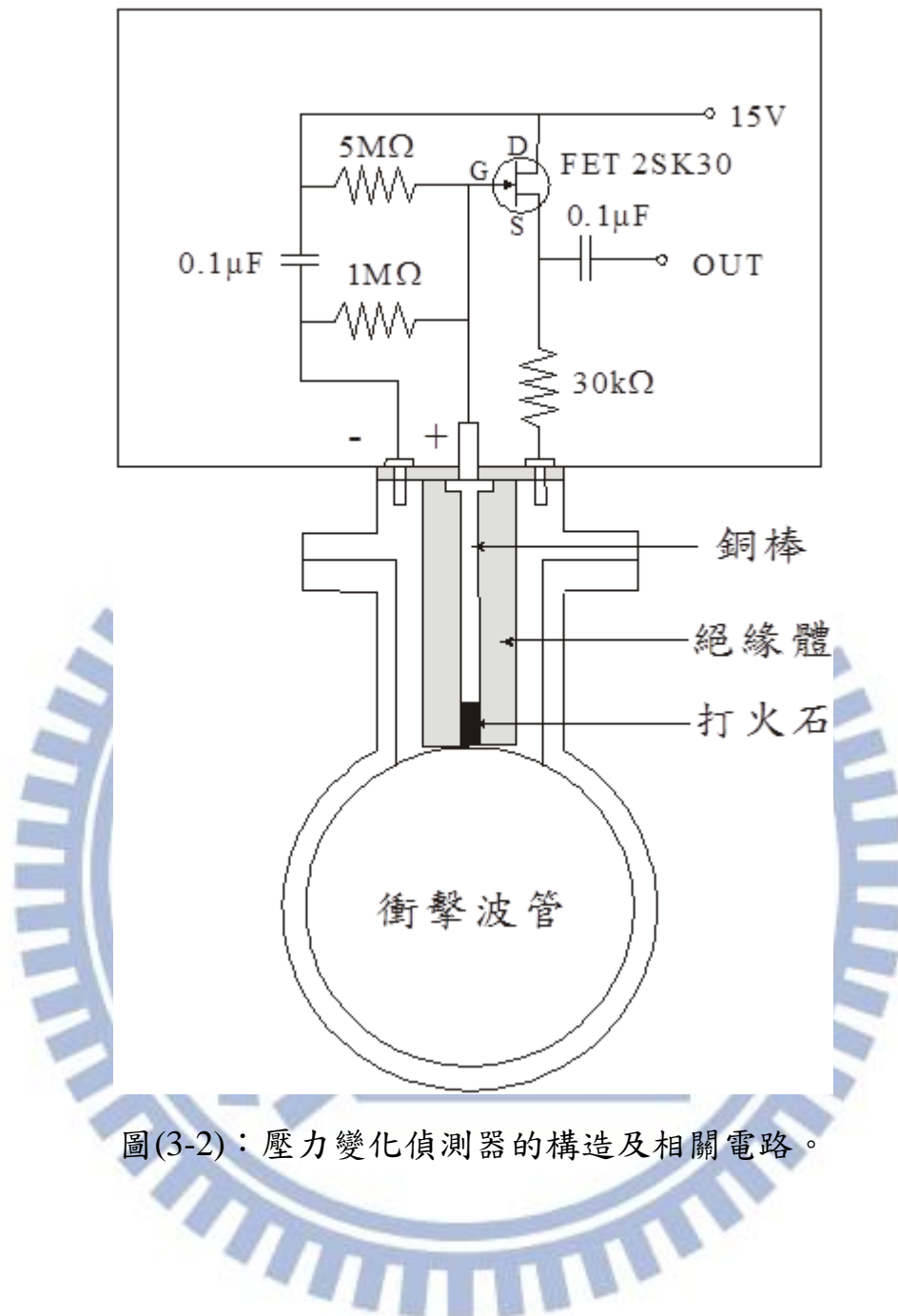
### 3-7 參考文獻：

1. Koshi, M.; Yoshimura, M.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Saito, K.; Watanabe, M.; Imamura, A.; Chen, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8703.
2. Hsiao, C.-C.; Lee, Y.-P.; Wang, N.-S.; Wang, J. H.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10231.
3. *Lange's Handbook of Chemistry* 10th ed, pp 1522-1524





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)：壓力變化偵測器的構造及相關電路。



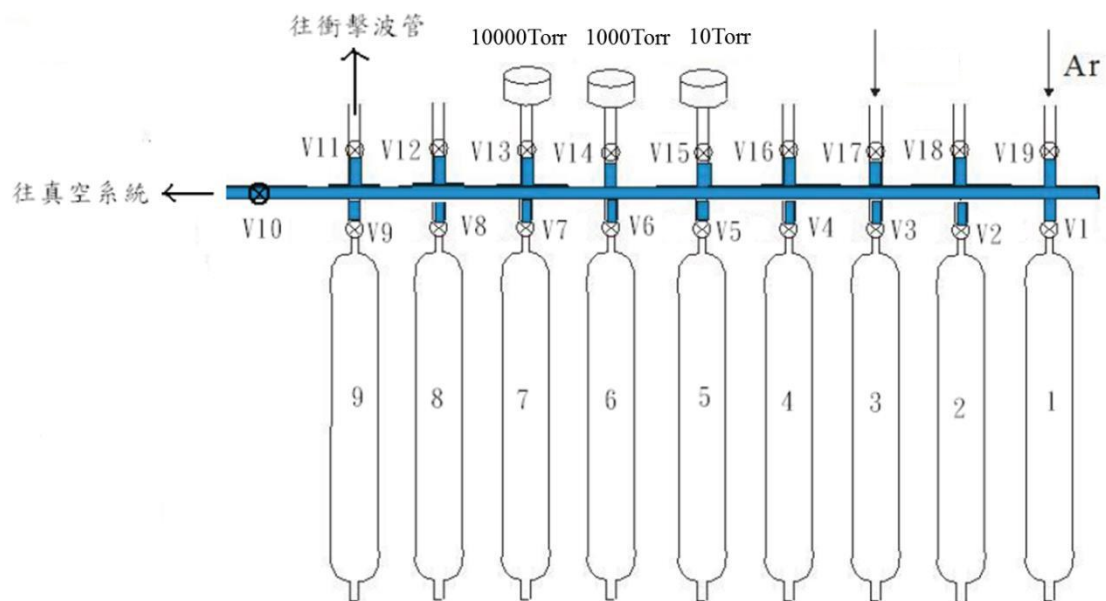
表(3-1)：本實驗室常使用之微波共振燈放射之紫外原子光譜

Atom	Vacuum wavelength	Transition	A(s <sup>-1</sup> )	i.c.s(cm <sup>2</sup> )
<b>H</b>	121.6	$4P_{5/2} \rightarrow 2P_{3/2}^0$	$6.2648 \times 10^8$	$3.68 \times 10^{-3}$
	121.6	$2P_{1/2} \rightarrow 2S$	$6.2649 \times 10^8$	$3.68 \times 10^{-3}$
<b>O</b>	130.2	$3S_1^0 \rightarrow 3P_2$	$3.41 \times 10^8$	$2.30 \times 10^{-3}$
	130.5	$3S_1^0 \rightarrow 3P_1$	$2.03 \times 10^8$	$1.38 \times 10^{-3}$
	130.6	$3S_1^0 \rightarrow 3P_0$	$6.76 \times 10^7$	$0.46 \times 10^{-3}$
<b>I</b>	178.3	$2P_{3/2} \rightarrow 2P_{3/2}^0$	$2.71 \times 10^8$	$3.43 \times 10^{-3}$
	183.0	$2P_{3/2} \rightarrow 2S$	$1.60 \times 10^7$	$0.21 \times 10^{-3}$

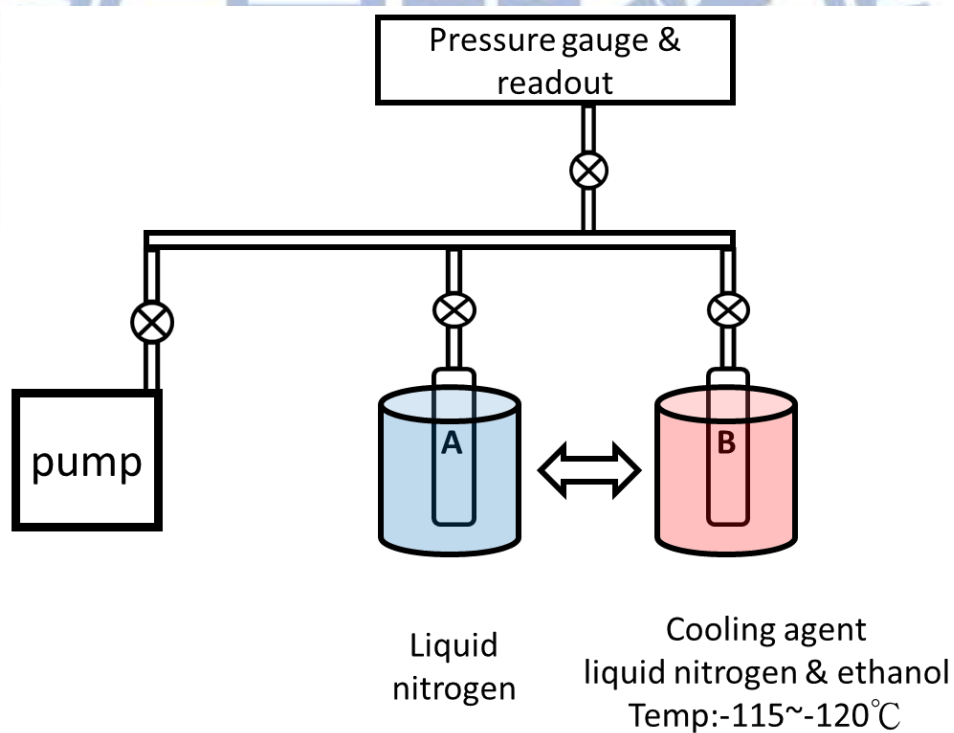
A (A factor) : inverse of lifetime

i.c.s (integrated cross section) : 積分吸光截面積

from NIST Atomic Spectroscopy Databases



圖(3-3)：真空系統中的氣體樣品配置圖。

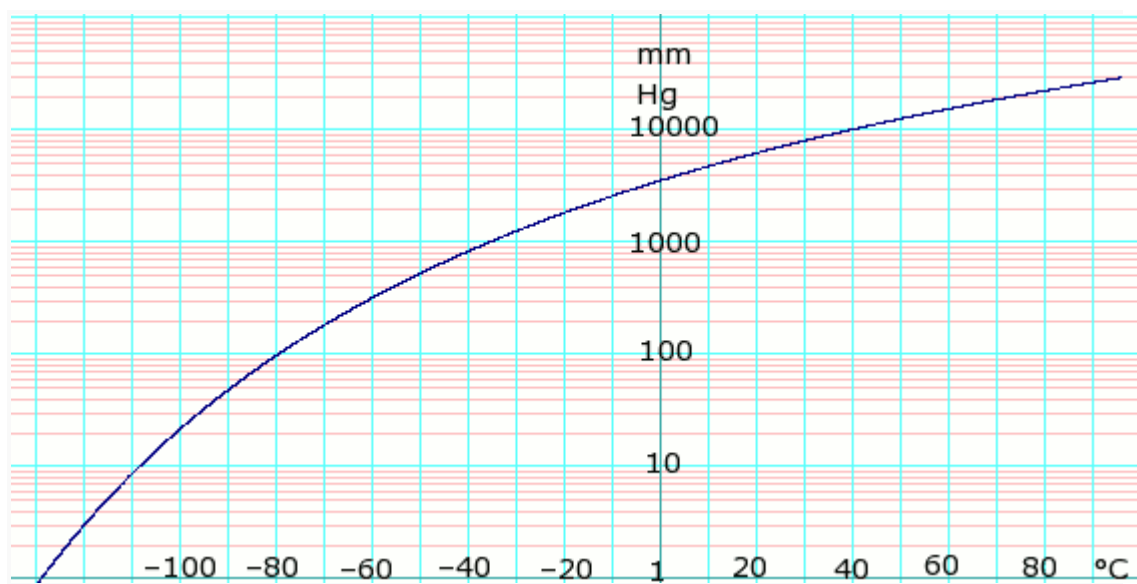


圖(3-4)：純化丙烷之裝置，藍色瓶子為液態氮；紅色瓶子為液態氮及乙醇配置而成的冷劑

## Vapor pressure of liquid

<b>P in mm Hg</b>	1	10	40	100	400	760	1520	3800
<b>T in °C</b>	-128.9	-108.5	-92.4	-79.6	-55.6	-42.1	-25.6	1.4

Table data obtained from *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 44th ed.



log of propane vapor pressure. Uses formula:  $\log_{10} P_{mmHg} = 6.82973 - \frac{813.20}{248.00 + T}$  from *Lange's Handbook of Chemistry*, 10th ed.

圖(3-5)：為丙烷蒸汽壓與溫度之間的關係圖<sup>3</sup>，可以數學式表示為：

$$\log_{10} P_{mmHg} = 6.82973 - 813.20 / (248.00 + T)$$

Traditional cooling bath mixtures		
Cooling agent	Organic solvent or salt	Temp (°C)
Ice	Salts (see: above)	0 to -20
Liquid N <sub>2</sub>	Cycloheptane	-12
Dry ice	Benzyl alcohol	-15
Dry ice	Tetrachloroethylene	-22
Dry ice	Carbon tetrachloride	-23
Dry ice	1,3-Dichlorobenzene	-25
Dry ice	o-Xylene	-29
Dry ice	m-Toluidine	-32
Dry ice	Acetonitrile	-41
Dry ice	Pyridine	-42
Dry ice	m-Xylene	-47
Dry ice	n-Octane	-56
Dry ice	Isopropyl ether	-60
Dry ice	Acetone	-78
Liquid N <sub>2</sub>	Ethyl acetate	-84
Liquid N <sub>2</sub>	n-Butanol	-89
Liquid N <sub>2</sub>	Hexane	-94
Liquid N <sub>2</sub>	Acetone	-94
Liquid N <sub>2</sub>	Toluene	-95
Liquid N <sub>2</sub>	Methanol	-98
Liquid N <sub>2</sub>	Cyclohexene	-104
Liquid N <sub>2</sub>	Ethanol	-116
Liquid N <sub>2</sub>	n-Pentane	-131
Liquid N <sub>2</sub>	Isopentane	-160
Liquid N <sub>2</sub>	(none)	-196

*Chemwiki.ucdavis.edu*. Retrieved on 2013-06-17.

表(3-2)：常用冷劑列表，本次實驗使用液態氮及乙醇混合



## 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)技術來測量高溫下丙烷(1300 至 1600 K)及丙烯(1447 至 1606 K)之熱解反應動力學，並利用模擬適解法(modeling fit method)來獲得丙烷及丙烯的反應速率常數以及反應途徑分支比。

### 4-1 氫原子濃度校正曲線

在此熱解的實驗中，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。Beer-Lambert law(吸收度與濃度呈線性關係)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C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 分子的熱解來校正氫原子濃度是一種在衝擊波中常見的方法。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 的熱解反應機制如下：



$C_2H_5I$ 在高溫下會經由式(4-1)迅速的熱解產生 $C_2H_5$ 自由基<sup>1</sup>， $C_2H_5$ 自由基會立即分解成 $C_2H_4$ 和H，如式(4-3)。在高溫環境下，有90%的 $C_2H_5I$ 會經由式(4-1)和式(4-3)熱解產生氫原子<sup>2</sup>，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 $C_2H_5I$ 的起始濃度之90%。圖(4-1)為一標準的 $C_2H_5I$ 分子熱解前後光電倍增管訊號強度變化圖，實驗條件為1.0 ppm  $C_2H_5I/Ar$ 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44.7和2515 Torr，最終溫度1700K；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。我們可以發現， $I_t$ 相較於 $I_0$ 強度明顯變小了，此乃反射衝擊波通過後 $C_2H_5I$ 分子因高溫而裂解產稱氫原子，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，我們利用不同起始濃度(0.2-0.6 ppm)的 $C_2H_5I$ 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。表(4-1)列出1400-1700 K溫度範圍內 $C_2H_5I$ 熱

解數據，圖(4-2)為不同氫原子濃度( $= 0.9 \times [C_2H_5I]_0$ )對吸收度 $A(t)$ 作圖。由圖(4-2)可以看出各個不同的起始濃度的數據點，並由其分布結果做出一條完整的校正曲線。在此溫度 1400-1700 K 範圍內所以吸收度(A)對應氫原子濃度作圖，得到的校正曲線如下：

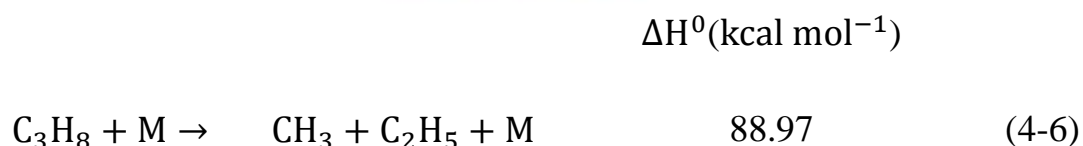
$$[H]/10^{13} \text{ atom/cm}^3 = -0.1286A^3 + 0.2908A^2 + 0.4179A \quad (4-5)$$

得到上述校正曲線後，往後的實驗只要將所得的吸收度(A)代入方程式(4-5)中，即可由校正曲線推算出各個時間點氫原子的濃度。

## 4-2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>熱解反應機制的研究

此次實驗分別以 0.2 及 0.5 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>，在 1300-1600 K 熱解，並使用 1.0 及 2.0 atm 反應條件，直接偵測其氫原子的變化配合動力學軟體 Chemkin & Senkin 的方式得到動力學資料，模擬機制列於表(4-2)。

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>熱解可能的反應途徑如下：





$\Delta H^0$ 表示 $\text{C}_3\text{H}_8$ 的相對位能圖，如圖(4-3)所示。在此熱解反應裡，為了要確定主要產出氫原子的途徑，我們利用了 Senkin 模擬軟體模擬途徑(4-6)-途徑(4-9)這四個途徑對氫原子的靈敏度分析(sensitivity analysis)，由圖(4-4)所示，因此得知 H 原子的生成主要是由途徑(4-6)與途徑(4-9)。

$\text{C}_3\text{H}_8$ 的熱解為一級反應，也因此我們能將 $\text{C}_3\text{H}_8$ 濃度對時間的變化量可表示成式(4-10)：

$$[\text{C}_3\text{H}_8]_t = [\text{C}_3\text{H}_8]_0 \times \{1 - \exp(-(k_{4-6} + k_{4-9})t)\} \quad (4-10)$$

$[\text{C}_3\text{H}_8]_0$ 為丙烷之初始濃度； $[\text{C}_3\text{H}_8]_t$ 為在時間t時丙烷之濃度； $k_1$ 、 $k_4$ 為途徑(4-6)、(4-9)之反應速率；t為時間。故我們可以將H原子對時間的變化量表示成式(4-11)：

$$[\text{H}] = \frac{k_{4-6}[\text{C}_3\text{H}_8]_0}{(k_{4-6} + k_{4-9})} \{1 - \exp(-(k_{4-6} + k_{4-9})t)\} \quad (4-11)$$

當完全反應時，即 $t = \infty$ 時，式(4-11)可表示成：

$$[\text{H}] = \frac{k_{4-6}[\text{C}_3\text{H}_8]_0}{(k_{4-6} + k_{4-9})} \quad (4-12)$$

也因此途徑(4-6)的分枝比(branching ratio)可表示成：



$$BR_1 = \frac{k_1}{k_{total}} \quad (4-13)$$

BR<sub>1</sub>為此途徑(4-6)的分枝比。所以我們可以藉由觀察實驗圖譜得出途徑(4-6)及途徑(4-9)之間的分枝比並搭配動力學軟體 Chemkin 模擬實驗數據以得到最佳的結果。

實驗中，因為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至少三次衝擊波實驗取其平均值來加以改善。

#### 4-2-1 高壓(2.0 atm)環境下丙烷熱解實驗結果

圖(4-5)-圖(4-18)為 2.0 atm 不同溫度下的實驗結果與最佳模擬值及誤差值之結果，而表(4-3)及表(4-4)整理了在 1298-1595 K 溫度範圍內丙烷熱解條件和反應常數數值。

將 2.0 atm 之實驗數據以 Arrhenius 方程式 [ $k = A \exp(-E_a/RT)$ ] 適解，圖(4-19)為運用 Microcal Origin 8.5 軟體適解得到之方程式： $y = -35797(\pm 738)x + 32.564(\pm 0.512)$ ，可從斜率以及截距分別得到  $\ln A = 32.564(\pm 0.512)$ ； $(E_a/R) = 35797(\pm 738)$ ，也因此 2.0 atm 之實驗數據的 Arrhenius 方程式可表示成：

$$k = (1.39 \pm 0.93) \times 10^{14} \exp[(-35797 \pm 738)/T] \text{ s}^{-1} \quad (4-10)$$

在溫度 1300-1500 K 範圍內，由於速率的速度不快，雖然在 0-

500  $\mu\text{s}$  能觀察到氫原子濃度持續上升，但在這時間區間並無法達到平衡的狀態，所以並無法觀測到途徑(4-6)及途徑(4-9)之間的分枝比。因此我們利用 1550 K 及 1600 K 的數據，取其各自 250-500  $\mu\text{s}$   $[\text{H}]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0$  的結果並取平均值，將其結果整理於表(4-5)與圖(4-20)，可以得到  $[\text{H}]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 0.87 \pm 0.05$ ，因此我們可以推得  $\text{BR}_1 \cong 0.87$ 。在文獻(3)中，Michael J. V. 團隊使用 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 原子以及  $\text{CH}_3$  自由基進行偵測，其得出的  $\text{BR}_1 \cong 0.87 \pm 0.08$ ，與本次實驗的結果吻合。

#### 4-2-2 低壓(1.0 atm)環境下丙烷熱解實驗結果

在文獻(4)中認為，在丙烷熱解反應中會有些許的壓力依存性 (pressure dependence)，但資料庫仍未有足夠的數據去比較，因此本次實驗將壓力條件控制 1.0 atm，在溫度 1300-1600 K 下進行 0.2 及 0.5 ppm 的  $\text{C}_3\text{H}_8$ ，希望能增加資料庫之數據。其相關實驗數據彙整於表(4-6)及表(4-7)，經由直接偵測 H 原子濃度的變化情況，同時配合動力學軟體的模擬，取得相關的動力學資料。圖(4-21)-圖(4-28)為 1.0 atm 不同溫度下的實驗結果與模擬圖之結果。在模擬時採用和 2.0 atm 時相同，將  $\text{BR}_1$  設定為 0.87。

同樣的將 1.0 atm 之實驗數據以 Arrhenius 方程式  $[k = A \exp(-E_a/RT)]$  適解，圖(4-29)為運用軟體得到之方程式： $y =$

$-32941(\pm 533)x + 30.772(\pm 0.368)$ ，可從斜率以及截距分別得到

$\ln A = 30.772(\pm 0.368)$ ； $(E_a/R)=32941(\pm 533)$ ，也因此1.0 atm 之

實驗數據的Arrhenius方程式可表示成：

$$k = (2.31 \pm 1.03) \times 10^{13} \exp[(-32941 \pm 533)/T] \text{ s}^{-1} \quad (4-14)$$

最後綜合本次實驗的所有數據(2.0 atm 0.2、0.5 ppm  $C_3H_8$ 以及1.0 atm 0.2、0.5 ppm  $C_3H_8$ 於1300-1600 K之熱解反應)，如表(4-8)所列，發現在這兩個壓力條件下總反應速率並無太大的差異，之後運用軟體適解可得到：

$$k = (6.91 \pm 4.29) \times 10^{13} \exp[(-34696 \pm 693)/T] \text{ s}^{-1} \quad (4-15)$$

其Arrhenius plot如圖(4-30)。

最後將其結果與其他文獻做比較，如圖(4-31)所示，可以看到本次實驗之總反應速率與 Al-Alami, M. Z. 團隊及 Hidaka, Y. 團隊的結果較為吻合，但我們所得之分支比雖與 Michael J. V. 團隊相符，但他們的反應速率常數值卻較我們的值低，其中有可能的因素之一為他們偵測 $CH_3$  自由基來確定途徑(4-6)及途徑(4-9)之間的分枝比，但是偵測 $CH_3$  自由基卻無法如偵測氫原子的高靈敏度，因此容易造成判斷上的不易而造成誤差，除此之外，為了克服較低靈敏度所造成的誤差，需要更高的氣體樣品濃度，但這樣卻會形成二次反應 (secondary reaction) 干擾實驗結果。



### 4-3 丙烯(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)熱解反應機制的研究

此研究除了進行了低濃度 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的高溫熱解，也進行了0.5及1.0 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的高溫熱解，其溫度範圍在 1447-1647 K，偵測氫原子濃度並取得圖譜並搭配計算去獲得其反應速率常數。而 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 熱解可能的途徑為：



途徑(4-16)中，經由碳-碳鍵的斷裂而形成C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 自由基，C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 自由基在此高溫下會迅速裂解形成氫原子以及乙炔分子：



而途徑(4-17) 為碳-氫鍵的斷裂而形成有共振結構的allyl C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 自由基，而其在高溫中，會進一步釋出一個氫原子形成穩定的allene分子(CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>)及額外的氫原子，如途徑(4-19)所示：

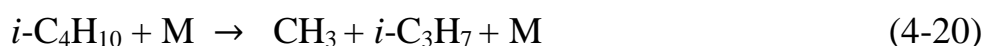


在 Klefer, J. H. 及 Al-Alami, M. Z. 團隊的報導中<sup>16</sup> 認為途徑(4-



17) 對氫原子的貢獻度並無法忽略。在本次實驗中，我們藉由莫耳生成熱的數值判定碳-氫鍵的斷裂即途徑(4-17)能量較低，應為主要的途徑，而在此溫度範圍C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>自由基會再裂解生成一個額外的氫原子，即每一丙烯熱解將釋放出兩個氫原子。圖(4-32)-圖(4-40)為2.0 atm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 在不同溫度下的實驗結果與模擬圖之結果，表(4-9)整理了在1447-1647 K 溫度範圍內丙烯熱解條件和反應常數值。先前V. Subba Rao 及 Gordon B. Skinner 團隊<sup>17</sup> 利用CD<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CDCH<sub>3</sub> 以及CH<sub>2</sub>CHCD<sub>3</sub> 去追蹤C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的熱解途徑，在他們報導中，在1600 K，2.8 atm 的條件下，k<sub>4-16</sub> = 350 s<sup>-1</sup>，而k<sub>4-17</sub> = 260 s<sup>-1</sup>，並無明顯的差異。本次實驗中使用0.5 ppm、1647 K條件，如圖(4-36)所示，[H]/[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> ≅ 1.7，若途徑(4-16)為唯一主要途徑，則[H]/[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub>最大值只會為1.0，故可推論途徑(4-17)可能為主要途徑，但其反應途徑的分支比仍需再詳加探討。而圖(4-41) 為本次丙烯熱解結果與之前所發表的文獻比較之 Arrhenius plots<sup>17-20</sup>，反應速率常數可表示成： $(4.47 \pm 3.24) \times 10^{15} \exp(-45900 \pm 1700/T) \text{ s}^{-1}$ 。

以及 J. V. Michael 團隊所發表的報導，<sup>21</sup>認為異丁烷(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)高溫熱解可能的途徑如下：



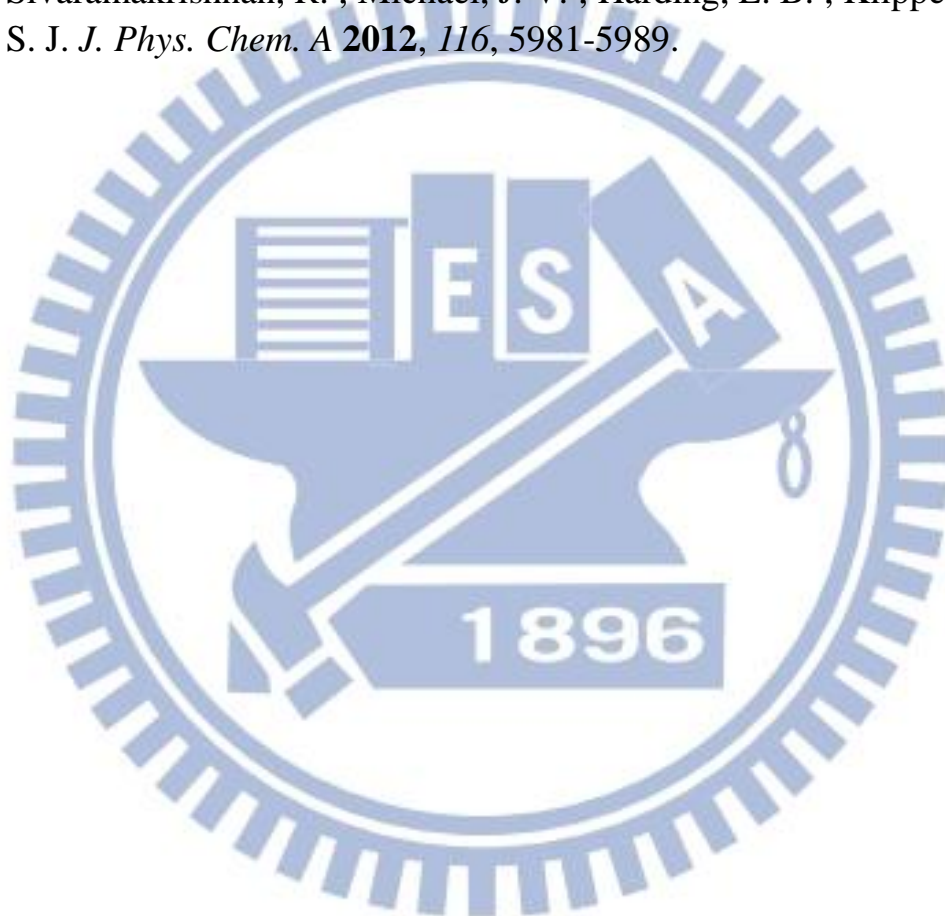


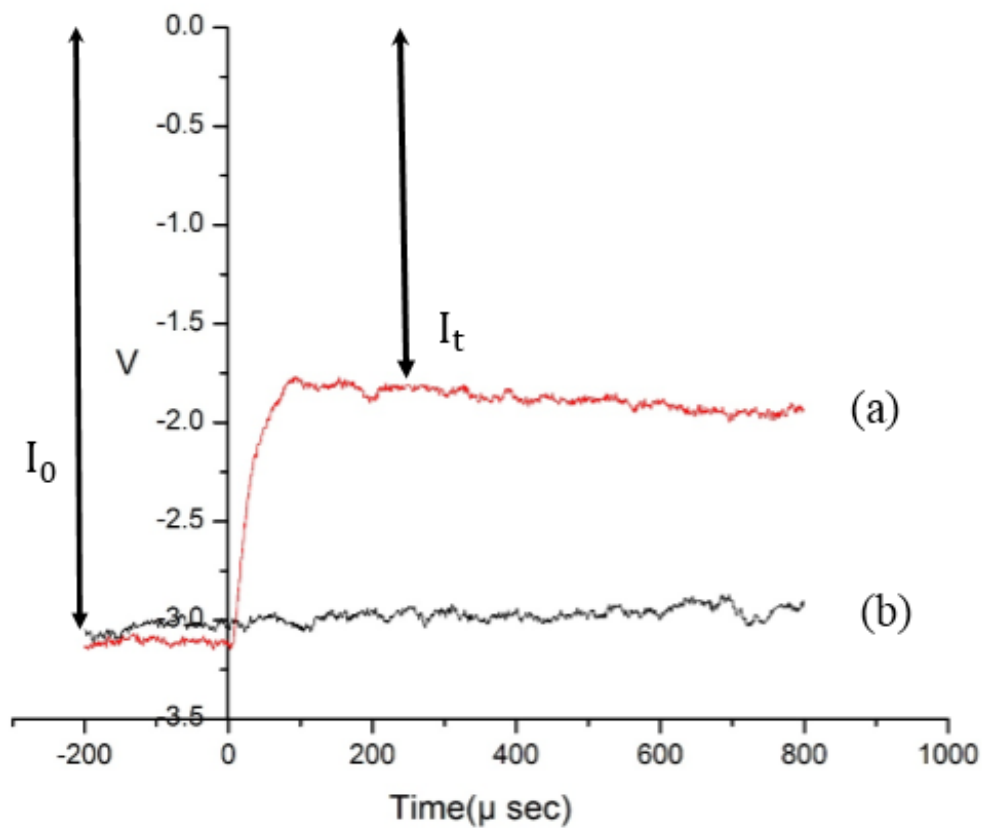
其溫度範圍為 1260-1566 K，在報導中並未將  $\text{C}_3\text{H}_6$  後續熱解對氫原子的貢獻列入考量。而本研究的實驗結果只在1600 K以上，觀察到  $[\text{H}]/[\text{C}_3\text{H}_6]_0$  值大於1.0，故應將途徑(4-21)之產物丙烯在異丁烷高溫熱解裡對氫原子的貢獻度列入考量，進而得出更正確的結論。雖然目前的結果並無法完整說明這些實驗圖譜，仍有待日後繼續研究。

#### 4-4 參考文獻

1. Michael, J. V.; Su, M. C.; Sutherland, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 432.
2. Miyoshi, A.; Yamauchi, N.; Kosaka, K.; Koshi, M.; Matsui, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 46-53.
3. Sivaramakrishnan, R.; Su, M. C.; Michael, J. V.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B.; Ruscic, B. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3366-3379.
4. Oehlschlaeger, M. A.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *Proceedings of the Combustion Institute* **2005**, *30*, 1.
5. Baulch, D. L.; Cobos, C.J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 6.
6. Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 887.
7. Warnatz, J.; W. C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, *Combustion Chemistry* **1984**, *5*, 197.
8. Chiang, C. -C.; Skinner, G. B. *Symp. Int. Combust. Proc* **1981**, *18*, 915.
9. Al-Alami, M. Z.; Kiefer, J. H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 499.
10. Gladky, A. Y.; Ermolaev, V.K.; Parmon, V. N. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, *67*, 183.
11. Tsang, W. *Combust. Flame* **1989**, *78*, 71.
12. Hidaka, Y.; Oki, T.; Kawano, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 689.
13. Dean, A. M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4600.

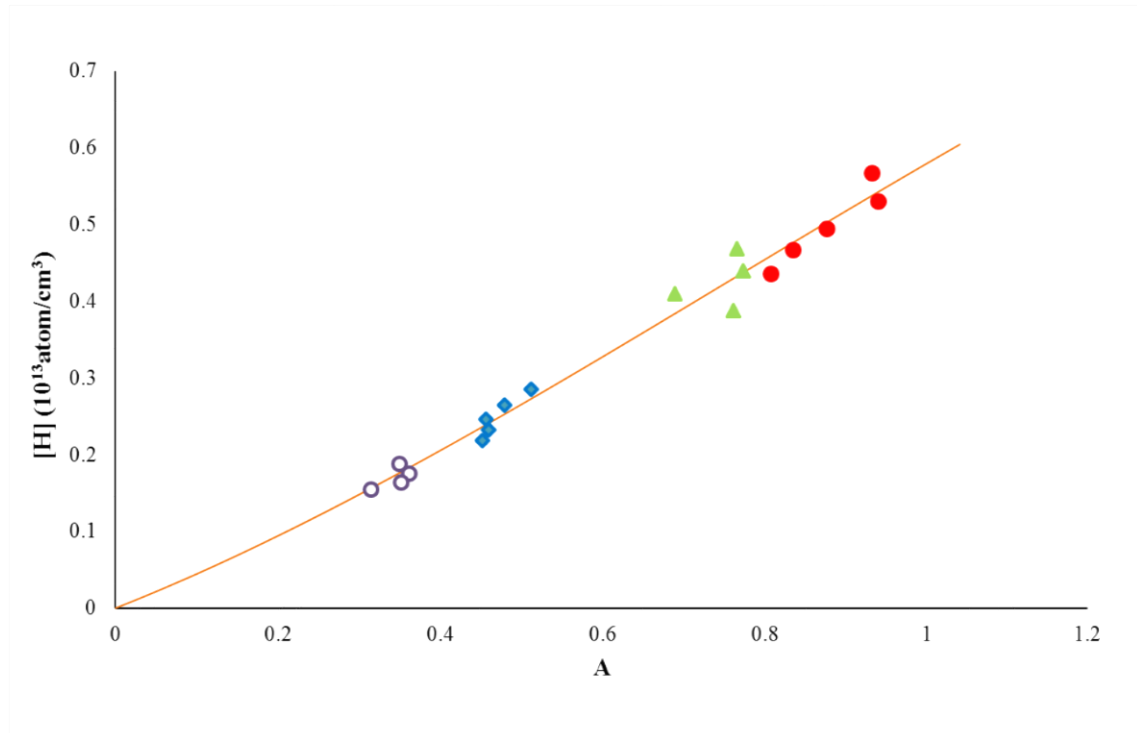
14. Zhu, R. S.; Xu, Z.F.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6566.
15. Mousavipour, S. H.; Homayoon, Z. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8566.
16. J. H. Klefer, M. Z. Al-Alaml, and K. A. Budach *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 808-813
17. V. Subba Rao, Gordon B. Skinner *J. Phys. Chem. Vol. 93*, *5*, **1989**
18. Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 221-273
19. Chappell, G. A. ; Shaw, H. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4672-4675
20. Burcat, A. *Fuel* **1975**, *54*, 87
21. Sivaramakrishnan, R. ; Michael, J. V. ; Harding, L. B. ; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5981-5989.





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44.7 及2515 torr；初始溫度：298 K，最終溫度：1700 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。(a)為0.5 ppm  $C_2H_5I/Ar$ 混合氣體，(b)為純Ar的空白測試(blank test)。





圖(4-2)：不同實驗條件下，氫原子濃度(=0.9× [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I])對吸收度A(t)之校正曲線圖：

(○)0.2ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I；(◆)0.3ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I；(▲)0.5ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I；(●)0.6ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I；T=1390-1702 K，P=2.00 atm

校正曲線可以表示成：

$$[H]/10^{13} \text{ atom/cm}^3 = -0.1286A^3 + 0.2908A^2 + 0.4179A$$

表(4-1)：溫度範圍1390 K 至1702 K 內，不同濃度 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 熱解實驗之條件。

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I(ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>5</sub> (K)	ρ <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I) <sup>b</sup>	ρ <sub>5</sub> (Ar) <sup>c</sup>
0.2	60.80	2361	2.38	298	1402	0.211	1.06
0.3	60.70	2332	2.38	298	1406	0.317	1.06
0.5	60.60	2361	2.37	298	1403	0.524	1.05
0.6	60.80	2333	2.37	298	1390	0.631	1.05
0.2	54.60	2416	2.48	298	1510	0.198	9.89
0.3	54.50	2389	2.46	298	1494	0.295	9.82
0.5	54.60	2416	2.46	298	1499	0.488	9.75
0.6	54.50	2389	2.47	298	1497	0.590	9.83
0.2	49.20	2462	2.56	298	1604	0.184	9.21
0.3	48.90	2431	2.56	298	1600	0.247	9.14
0.5	44.70	2515	2.61	298	1690	0.421	8.42
0.6	48.90	2432	2.57	298	1611	0.550	9.17
0.2	44.70	2515	2.64	298	1702	0.172	8.62
0.3	44.90	2489	2.63	298	1687	0.259	8.62
0.5	49.20	2462	2.53	298	1592	0.452	9.03
0.6	44.90	2495	2.64	298	1702	0.519	8.66

a：單位為 Torr

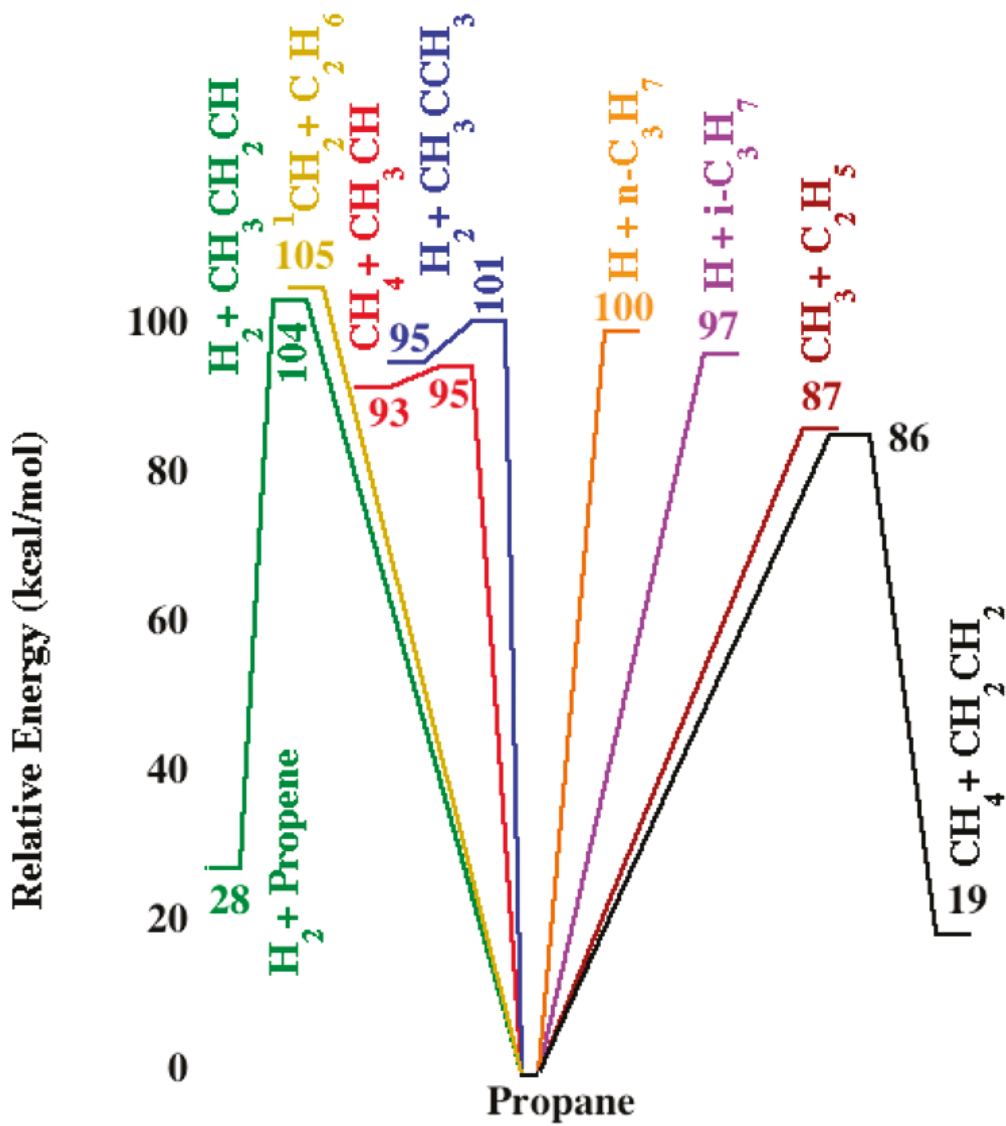
b：單位為 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

c：單位為 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

表(4-2)：丙烷熱解實驗模擬之反應機構

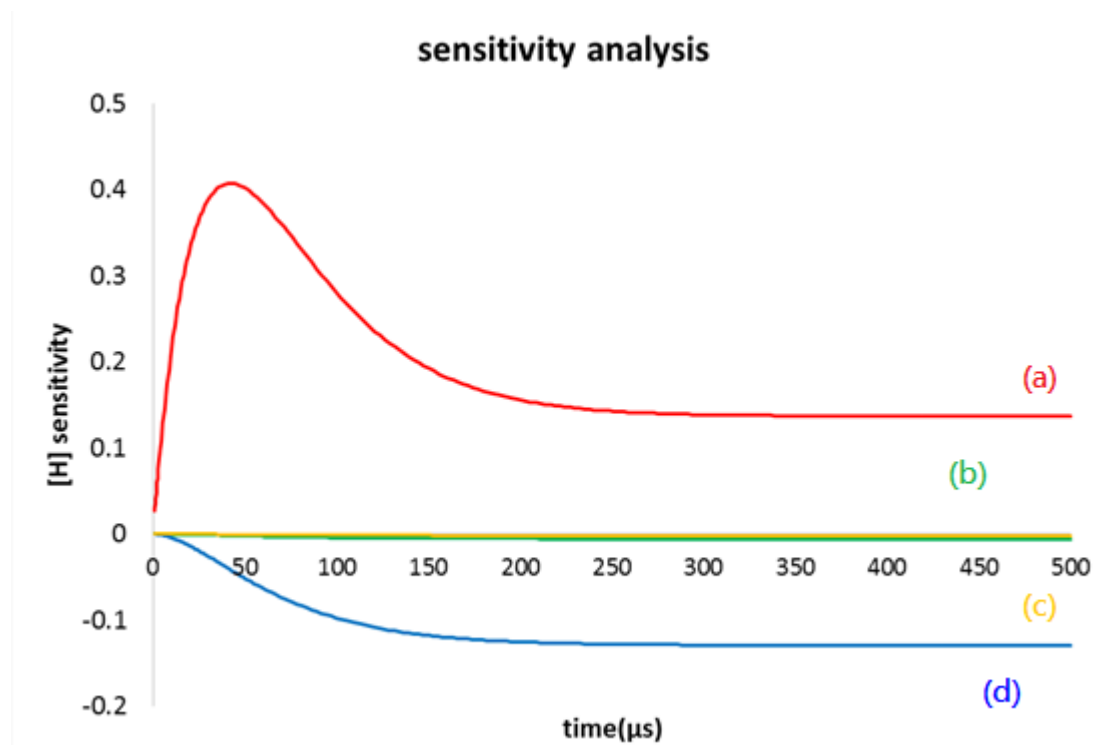
	Reaction	$A/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ a)	$n^a$	$E_a/\text{cal mol}^{-1}$ a)
1	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	(see text)		
2	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{iC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	$5.740 \times 10^5$	2.490	4124.0
3	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{nC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	$3.040 \times 10^5$	2.760	7200.0
4	$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	(see text)		
5	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{nC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$6.46 \times 10^{-8}$	5.970	5480.0
6	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{nC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6$	$1.0 \times 10^{11}$	0	13400.0
7	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{iC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$2.71 \times 10^{54}$	2.260	7287.0
8	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{iC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6$	$5.0 \times 10^{10}$	0	10400.0
9	$\text{nC}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$8.47 \times 10^{17}$	-1.722	32491.1
10	$\text{iC}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$9.61 \times 10^{13}$	-0.115	36890.0
11	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$	$5.49 \times 10^3$	2.74	9414.0
12	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$	$1.0 \times 10^{17}$	0	31100.48
13	$2\text{CH}_3(+\text{M}) = 2\text{H}_6(+\text{M})$	$6.77 \times 10^{16}$	-1.18	654
14	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}$	$3.17 \times 10^{13}$	0	14680.5
15	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{aC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	$5.0 \times 10^{12}$	0	1100.0
16	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{aC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$1.4 \times 10^{11}$	0	8800.0
17	$\text{aC}_3\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}$	$1.3 \times 10^{67}$	-15.61	88168.0

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



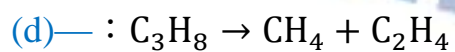
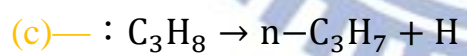
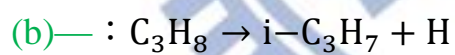
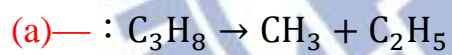
圖(4-3)：C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的反應途徑與其產物之相對位能圖。(Ref. 3)

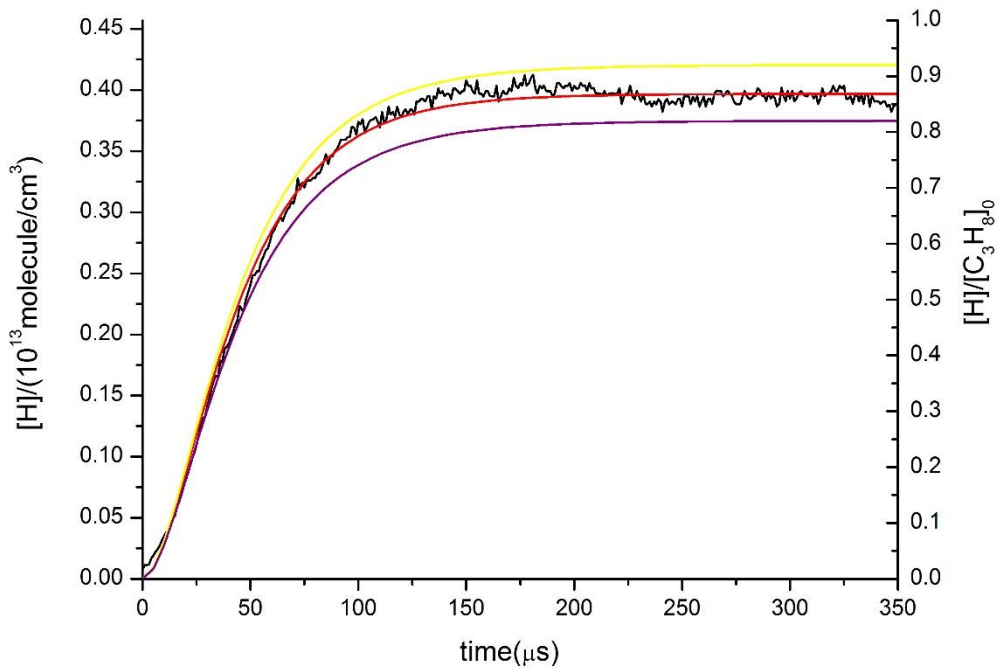




圖(4-4)：1595 K下  $C_3H_8$  產生H原子途徑的靈敏度分析。

$S = \partial \ln X_H / \partial \ln k_i$ ， $X_H$ ：H 占整體質量的比值； $k$ ：反應途徑i的速率常數。





圖(4-5)：溫度1595 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.99 atm ,  $[Ar] : 9.15 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^3$  ,  $[C_3H_8]_0 : 4.57 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^3$  ,  $k_{total} = 25747.7 \text{ s}^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 25747.7 \text{ s}^{-1}$  ,

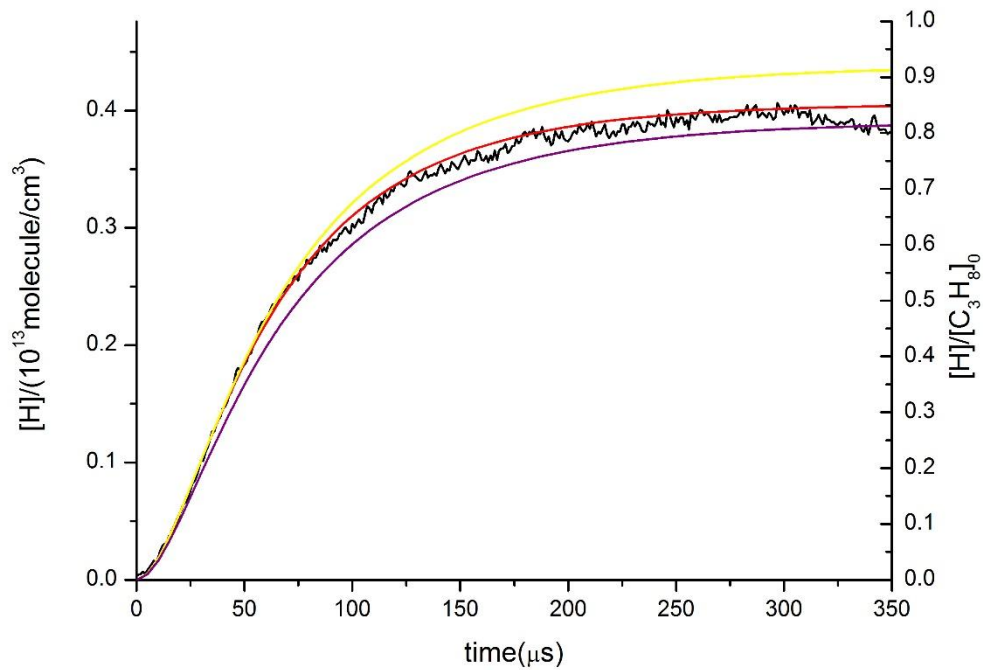
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 25747.7 \text{ s}^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.92 \times k_{total} , k'_4 = 0.08 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 25747.7 \text{ s}^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.82 \times k_{total} , k''_4 = 0.18 \times k_{total}$$



圖(4-6)：溫度1554 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.01 atm , [Ar] :  $9.45 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $4.76 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 13822.1 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 13822.1 s^{-1}$  ,

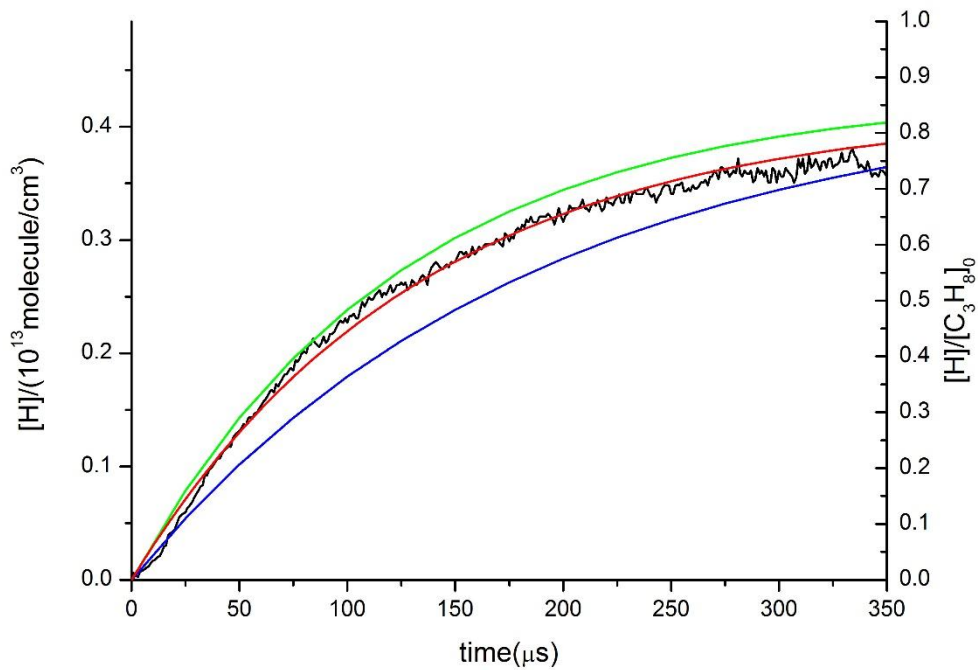
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 13822.1 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.92 \times k_{total} , k'_4 = 0.08 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 13822.1 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.82 \times k_{total} , k''_4 = 0.18 \times k_{total}$$



圖(4-7)：溫度1505 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.02 atm , [Ar] :  $9.87 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $4.94 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 6767.6 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 6767.6 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

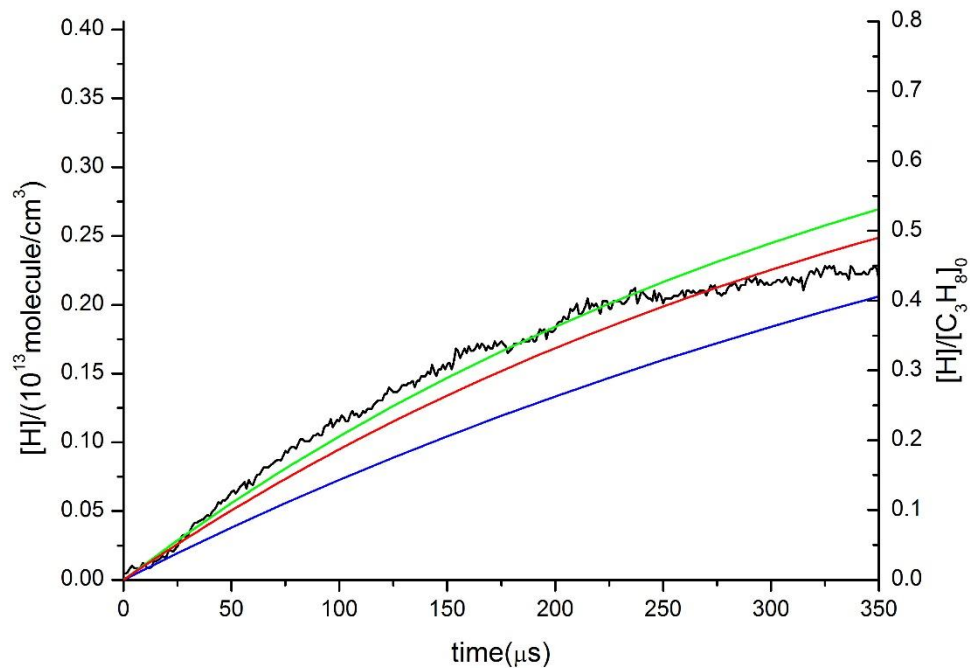
— (模擬值) :  $k'_{total} = 6767.6 s^{-1} \times 120\% = 8121.1 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 6767.6 s^{-1} \times 80\% = 5414.1 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$





圖(4-8)：溫度1440 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.99 atm , [Ar] :  $1.01 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $5.07 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 2219.4 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 2219.4 s^{-1}$  ,

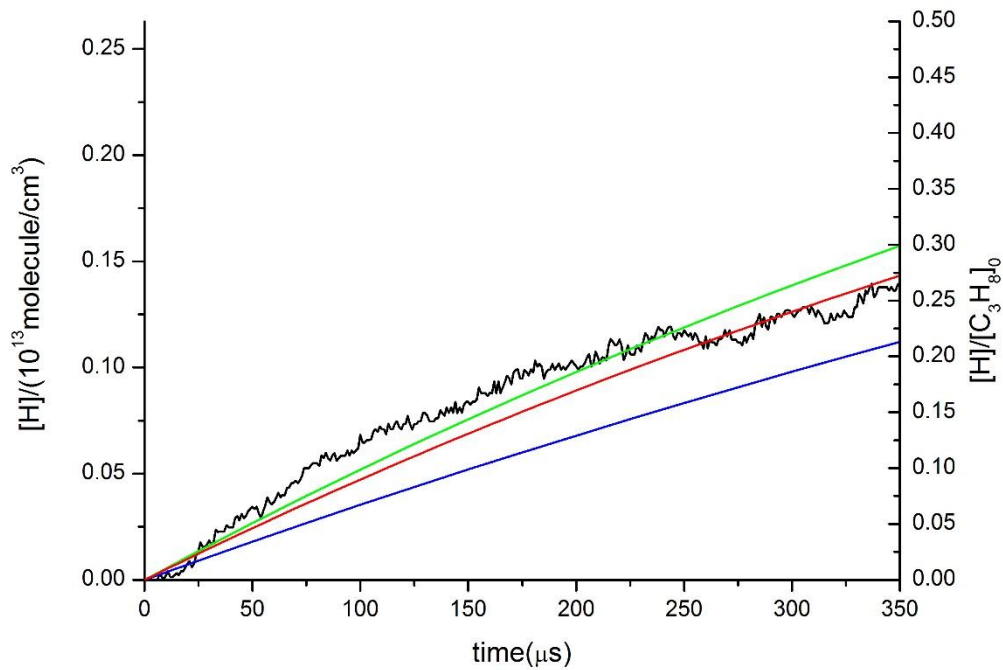
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k'_{total} = 2219.4 s^{-1} \times 120\% = 2663.3 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 2219.4 s^{-1} \times 80\% = 1775.5 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$



圖(4-9)：溫度1400 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.01 atm , [Ar] :  $1.06 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $5.28 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1004.8 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 1004.8 s^{-1}$  ,

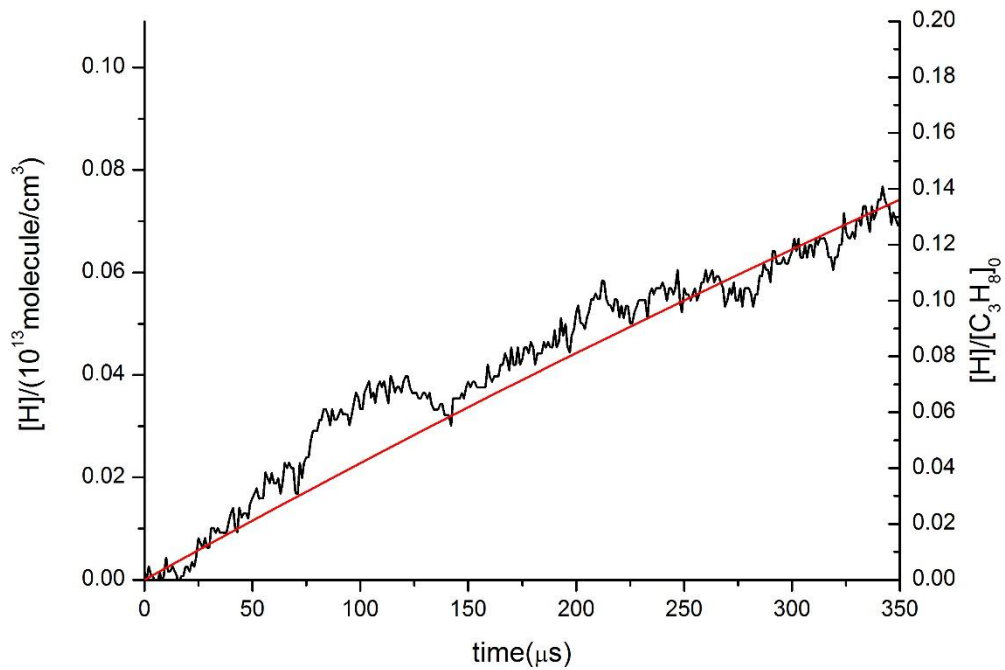
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k'_{total} = 1004.8 s^{-1} \times 120\% = 1205.8 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 1004.8 s^{-1} \times 80\% = 803.84 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$



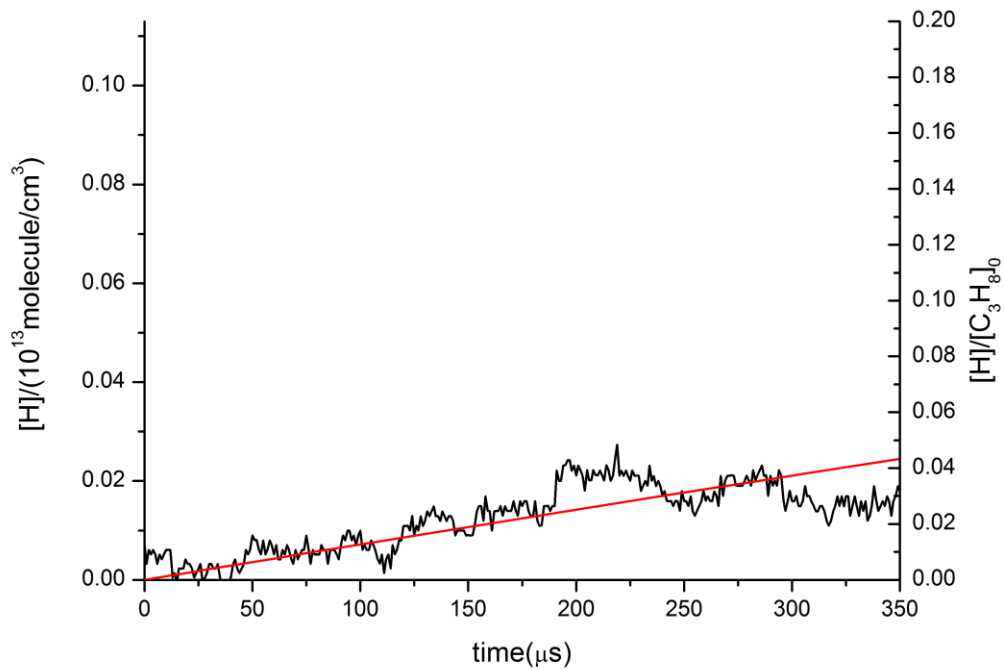
圖(4-10)：溫度1358 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $1.09 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $5.44 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 454.58 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 454.58 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



圖(4-11)：溫度1298 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

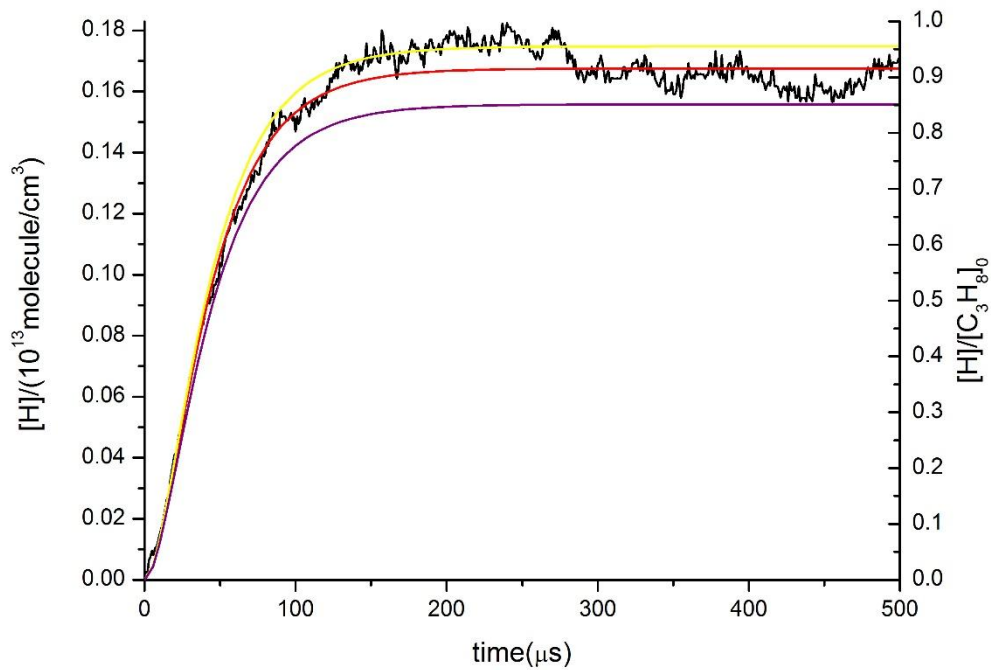
P : 2.00 atm , [Ar] :  $1.13 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $5.65 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 133.92 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 133.92 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$





圖(4-12)：溫度1595 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.99 atm ,  $[Ar] : 9.14 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^3$  ,  $[C_3H_8]_0 : 1.83 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^3$  ,  $k_{total} = 26958.9 \text{ s}^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 26958.9 \text{ s}^{-1}$  ,

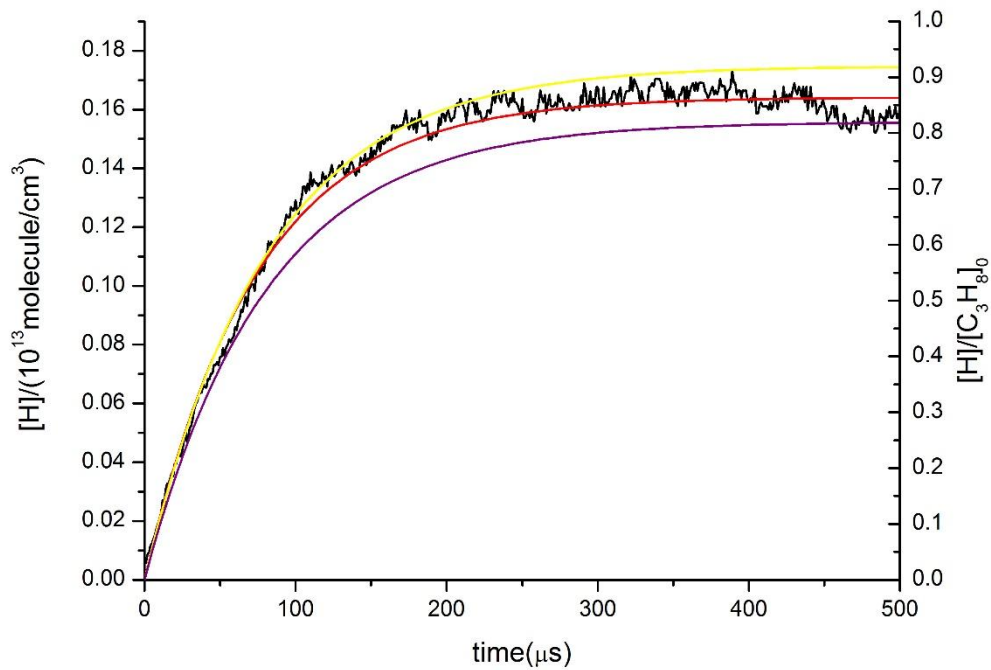
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 26958.9 \text{ s}^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.92 \times k_{total} , k'_4 = 0.08 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 26958.9 \text{ s}^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.82 \times k_{total} , k''_4 = 0.18 \times k_{total}$$



圖(4-13)：溫度1547 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $9.51 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $1.90 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 12450.1 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 12450.1 s^{-1}$  ,

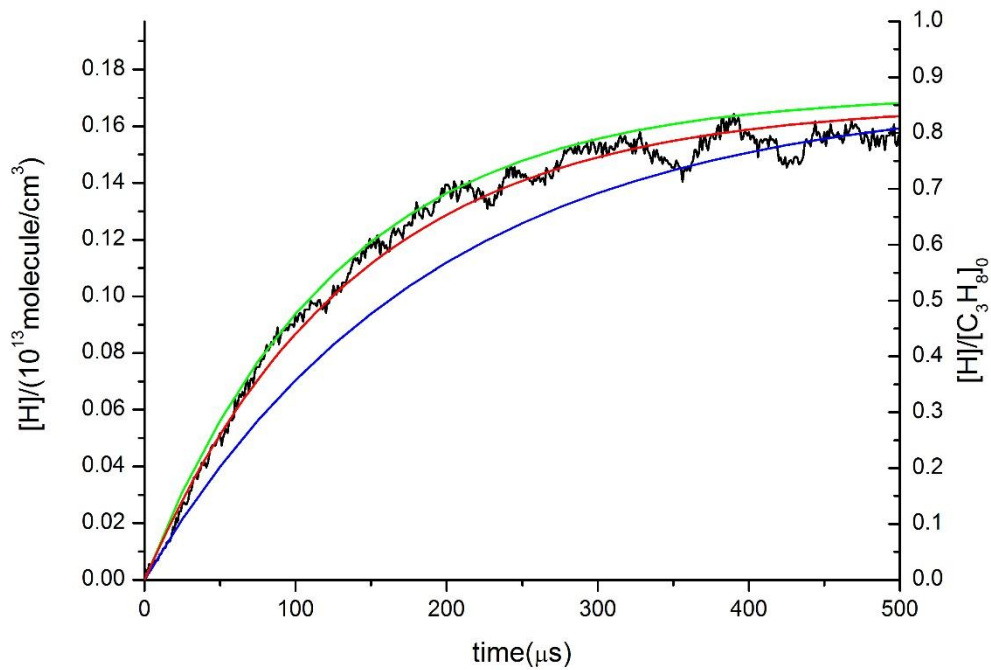
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 12450.1 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.92 \times k_{total} , k'_4 = 0.08 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k_{total} = 12450.1 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.82 \times k_{total} , k''_4 = 0.18 \times k_{total}$$



圖(4-14)：溫度1506 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.02 atm , [Ar] :  $9.86 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $1.97 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 6618.7 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 6618.7 s^{-1}$  ,

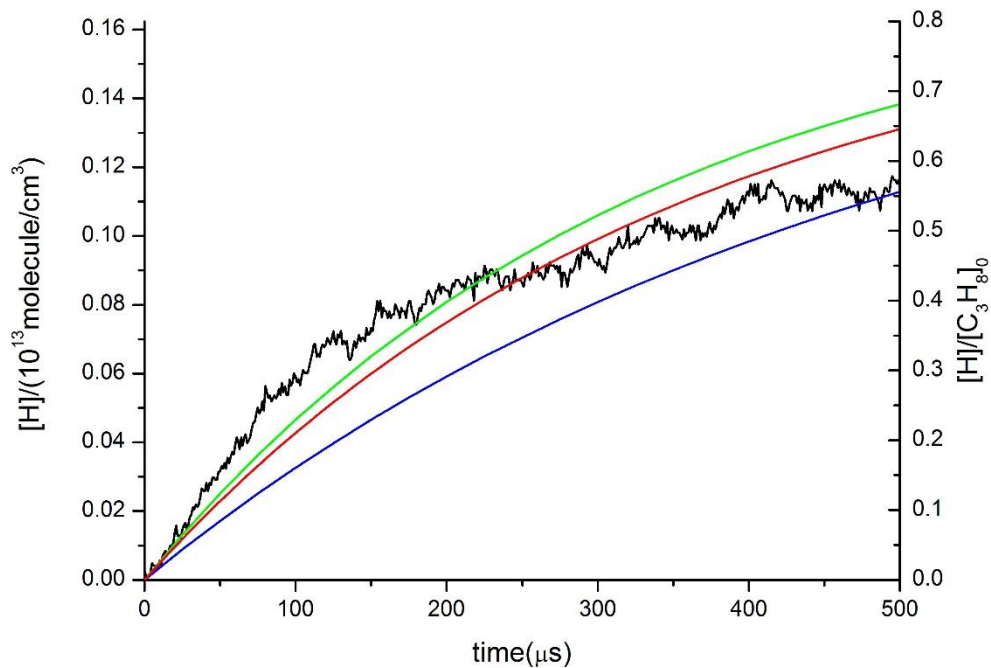
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k'_{total} = 6618.7 s^{-1} \times 120\% = 7942.4 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 6618.7 s^{-1} \times 80\% = 5295 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$



圖(4-15)：溫度1447 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.01 atm , [Ar] :  $1.02 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.04 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 2547.2 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 2547.2 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

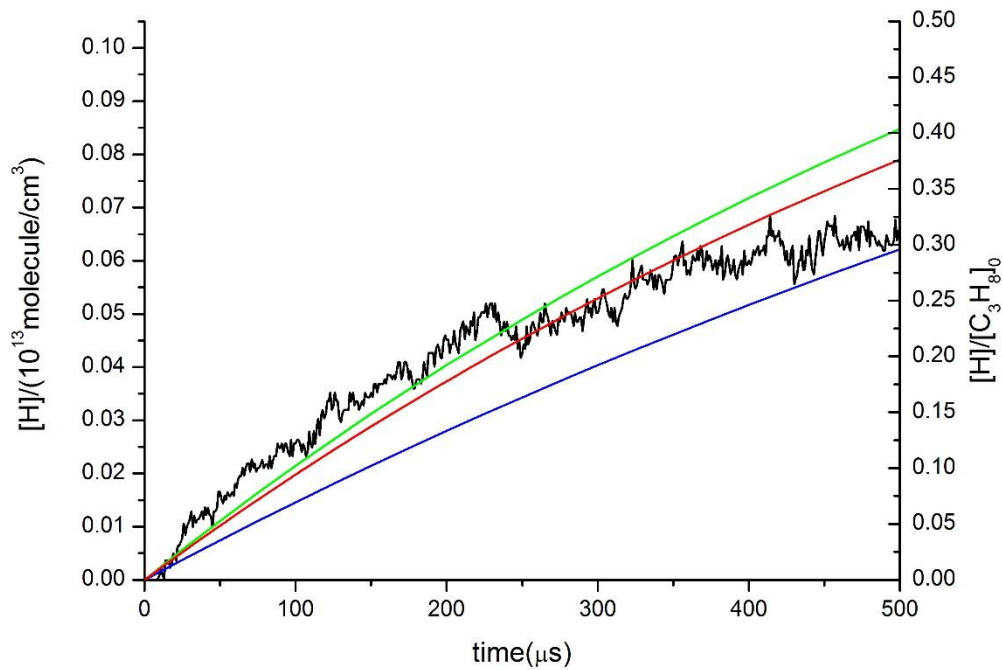
— (模擬值) :  $k'_{total} = 2547.2 s^{-1} \times 120\% = 3056.6 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 2547.2 s^{-1} \times 80\% = 2037.8 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$





圖(4-16)：溫度1398 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $1.05 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.10 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1049.4 s^{-1}$

—：實驗值

— (最佳模擬值) :  $k_{total} = 1049.4 s^{-1}$  ,

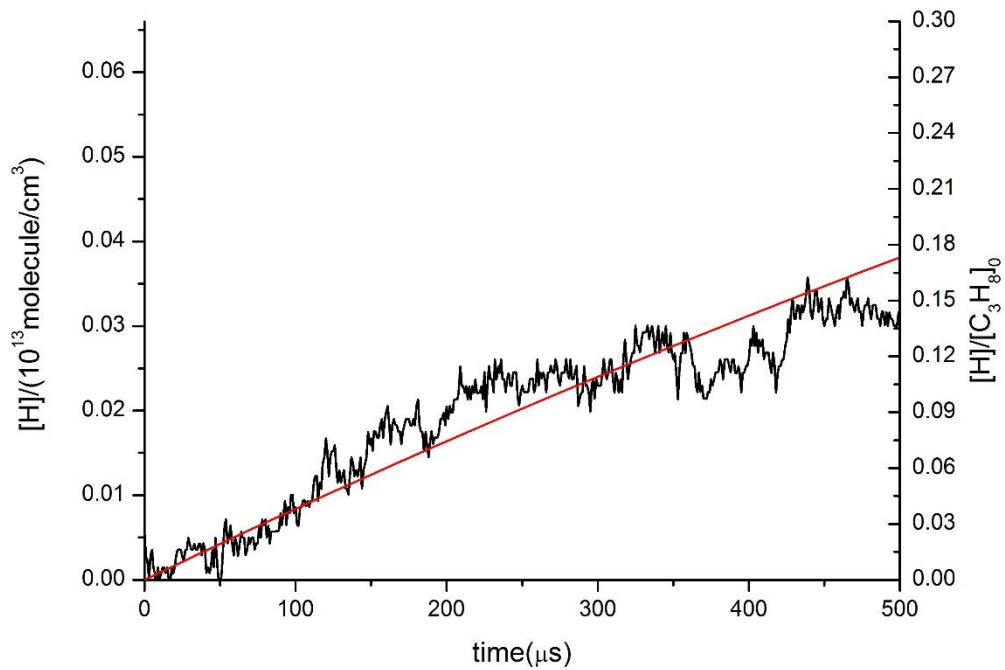
$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

— (模擬值) :  $k'_{total} = 1049.4 s^{-1} \times 120\% = 1259.3 s^{-1}$  ,

$$k'_1 = 0.87 \times k'_{total} , k'_4 = 0.13 \times k'_{total}$$

— (模擬值) :  $k''_{total} = 1049.4 s^{-1} \times 80\% = 839.36 s^{-1}$  ,

$$k''_1 = 0.87 \times k''_{total} , k''_4 = 0.13 \times k''_{total}$$



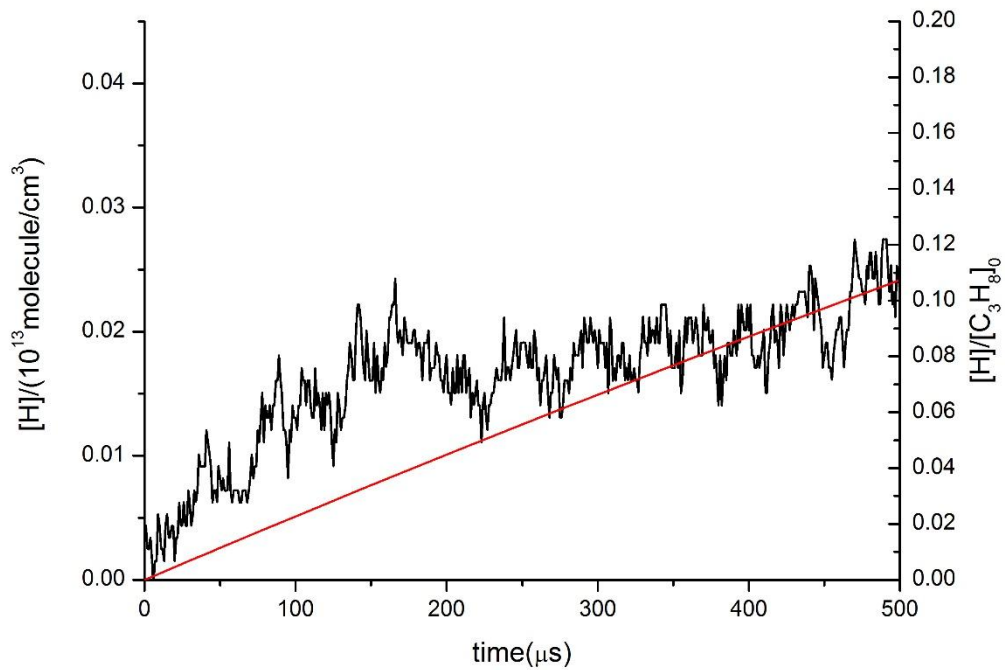
圖(4-17)：溫度1361 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.02 atm , [Ar] :  $1.09 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.18 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 416.67 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 416.67 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



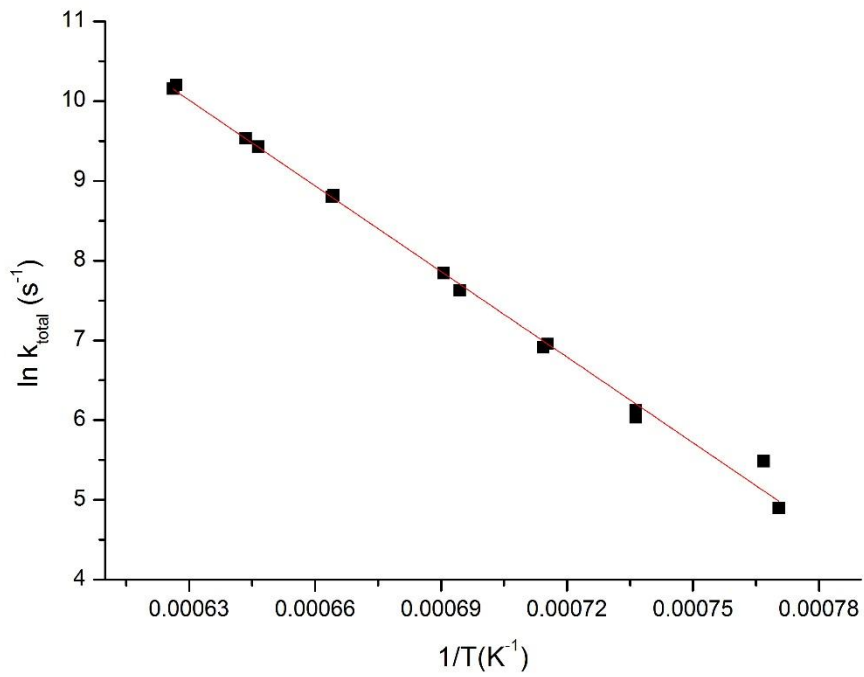
圖(4-18)：溫度1304 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.01 atm , [Ar] :  $1.13 \times 10^{19}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.26 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 240.90 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 240.90 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



圖(4-19)：結合壓力條件為2.0 atm的兩個濃度(0.2、0.5 ppm)的實驗結果之 Arrhenius 圖。  $k_{\text{total}} = (1.39 \pm 1.03) \times 10^{14} \times \exp[(-35797 \pm 738)/T] \text{ s}^{-1}$ ，誤差值為 $1\sigma$ 。



表(4-3)：在 2.0 atm 反應壓力下，0.2 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在 1303-1595K 熱解實驗條件。

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>5</sub> (K)	ρ <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>b</sup>	ρ <sub>5</sub> (Ar) <sup>c</sup>
0.2	68.10	2304	2.29	298	1305	0.227	11.33
0.2	68.10	2304	2.29	298	1305	0.227	11.33
0.2	68.10	2304	2.29	298	1303	0.226	11.32
0.2	68.10	2304	2.28	298	1300	0.226	11.31
					T <sub>avg</sub> =1303		
0.2	63.80	2337	2.34	298	1365	0.218	10.91
0.2	63.80	2335	2.34	298	1359	0.218	10.88
0.2	63.80	2335	2.34	298	1356	0.217	10.87
0.2	63.70	2337	2.34	298	1363	0.218	10.89
					T <sub>avg</sub> =1361K		
0.2	60.70	2360	2.37	298	1395	0.209	10.46
0.2	60.70	2360	2.38	298	1398	0.211	10.53
0.2	60.70	2361	2.37	298	1390	0.210	10.50
0.2	60.70	2361	2.39	298	1408	0.212	10.58
					T <sub>avg</sub> =1398K		
0.2	57.50	2370	2.42	298	1445	0.203	10.17
0.2	57.50	2370	2.42	298	1447	0.203	10.17
0.2	57.50	2371	2.42	298	1450	0.204	10.19
0.2	57.50	2370	2.42	298	1448	0.204	10.18
					T <sub>avg</sub> =1447K		
0.2	54.60	2416	2.47	298	1509	0.20	9.84
0.2	54.60	2416	2.47	298	1501	0.20	9.86
0.2	54.60	2416	2.47	298	1506	0.20	9.88
0.2	54.50	2418	2.48	298	1509	0.20	9.87
					T <sub>avg</sub> =1506K		
0.2	51.80	2430	2.5	298	1538	0.19	9.48
0.2	51.80	2430	2.52	298	1555	0.19	9.54
0.2	51.80	2430	2.51	298	1546	0.19	9.51
0.2	51.70	2430	2.51	298	1548	0.19	9.50
					T <sub>avg</sub> =1547K		
0.2	49.00	2440	2.56	298	1598	0.18	9.15

0.2	49.00	2440	2.55	298	1594	0.18	9.14
0.2	49.00	2441	2.56	298	1599	0.18	9.15
0.2	48.90	2441	2.55	298	1589	0.18	9.11
				$T_{\text{avg}}=1595\text{K}$			

a : 單位為 Torr

b : 單位為  $10^{13}$  molecule/cm<sup>3</sup>

c : 單位為  $10^{18}$  molecule/cm<sup>3</sup>



表(4-4)：在 2.0 atm 反應壓力下，0.5 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在 1299-1597K 熱解實驗條件。

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>5</sub> (K)	ρ <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>b</sup>	ρ <sub>5</sub> (Ar) <sup>c</sup>
0.5	68.10	2304	2.28	298	1299	0.57	11.30
0.5	68.10	2304	2.28	298	1296	0.56	11.29
0.5	68.10	2304	2.28	298	1302	0.57	11.32
0.5	68.00	2304	2.28	298	1297	0.56	11.28
					T <sub>avg</sub> =1299K		
0.5	63.80	2335	2.33	298	1353	0.54	10.86
0.5	63.80	2335	2.34	298	1356	0.54	10.87
0.5	63.80	2336	2.34	298	1354	0.54	10.86
0.5	63.80	2338	2.35	298	1365	0.55	10.91
					T <sub>avg</sub> =1357K		
0.5	60.70	2360	2.38	298	1402	0.53	10.55
0.5	60.70	2360	2.37	298	1396	0.53	10.52
0.5	60.70	2360	2.38	298	1399	0.53	10.53
0.5	60.70	2360	2.38	298	1404	0.53	10.56
					T <sub>avg</sub> =1400K		
0.5	57.50	2370	2.41	298	1440	0.51	10.15
0.5	57.50	2370	2.41	298	1438	0.51	10.14
0.5	57.50	2370	2.41	298	1439	0.51	10.14
0.5	57.50	2371	2.42	298	1443	0.51	10.16
					T <sub>avg</sub> =1440K		
0.5	54.60	2416	2.47	298	1504	0.49	9.87
0.5	54.50	2416	2.47	298	1506	0.49	9.86
0.5	54.60	2417	2.47	298	1503	0.49	9.87
0.5	54.50	2416	2.48	298	1511	0.49	9.88
					T <sub>avg</sub> =1506K		
0.5	51.80	2430	2.51	298	1542	0.47	9.49
0.5	51.80	2430	2.51	298	1544	0.48	9.50
0.5	51.80	2430	2.52	298	1552	0.48	9.53
0.5	51.70	2431	2.52	298	1552	0.48	9.51
					T <sub>avg</sub> =1547K		

0.5	49.00	2440	2.56	298	1597	0.46	9.15
0.5	49.00	2440	2.55	298	1595	0.46	9.14
0.5	49.00	2440	2.56	298	1600	0.46	9.16
0.5	49.00	2440	2.56	298	1597	0.46	9.15
				$T_{\text{avg}}=1597\text{K}$			

a : 單位為 Torr

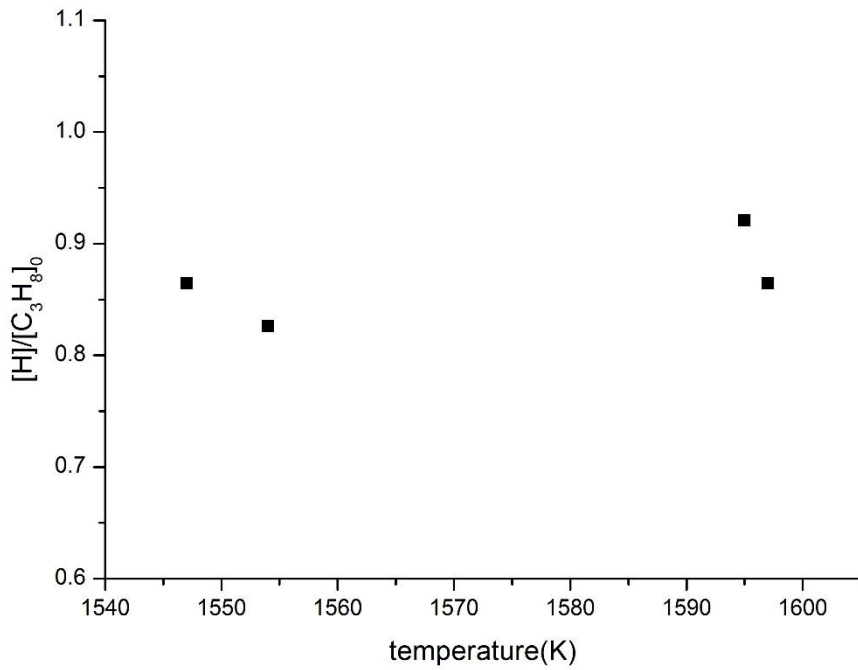
b : 單位為  $10^{13}$  molecule/cm<sup>3</sup>

c : 單位為  $10^{18}$  molecule/cm<sup>3</sup>



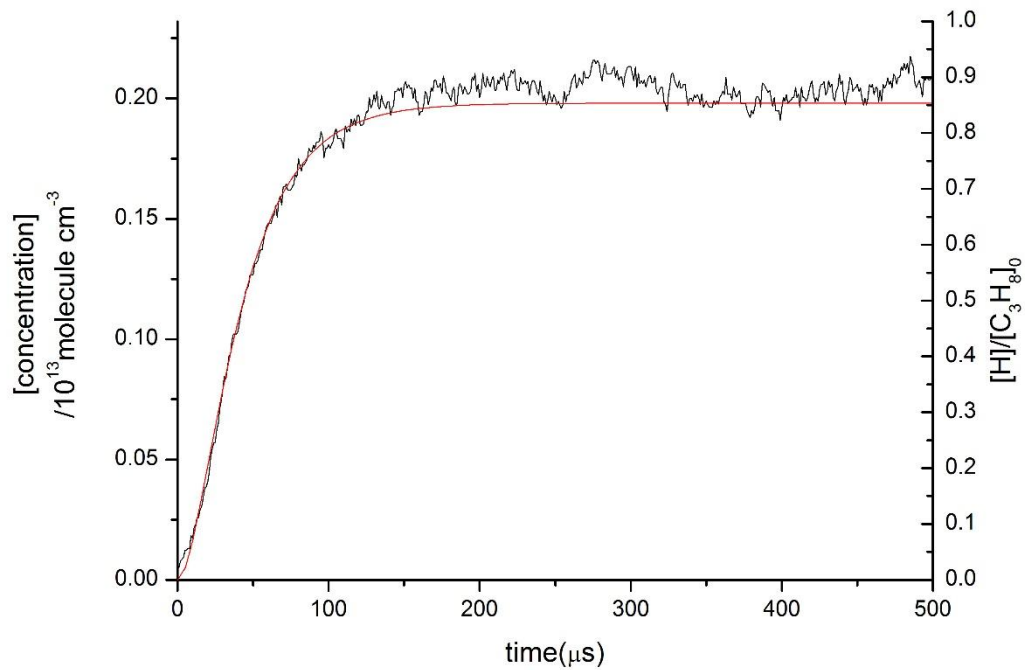
表(4-5)：在 1550-1600K 間，0.2 及 0.5 ppm  $[H]/[C_3H_8]_0$  之結果

concentration	temperature(K)	$[H]/[C_3H_8]_0$
0.2 ppm	1547	0.86
0.2 ppm	1595	0.92
0.5 ppm	1597	0.86
0.5 ppm	1554	0.83
		Average $\approx$ 0.87



圖(4-20)：溫度與 $[H]/[C_3H_8]_0$ 之關係圖





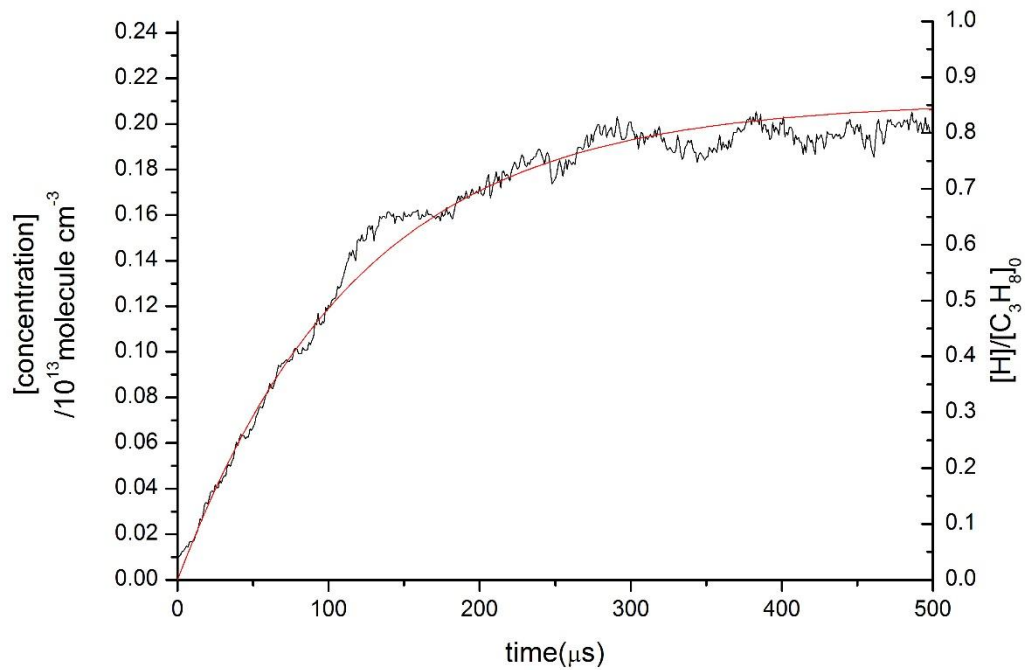
圖(4-21)：溫度1606 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.01 atm , [Ar] :  $4.63 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.31 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 26956.8 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 26956.8 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



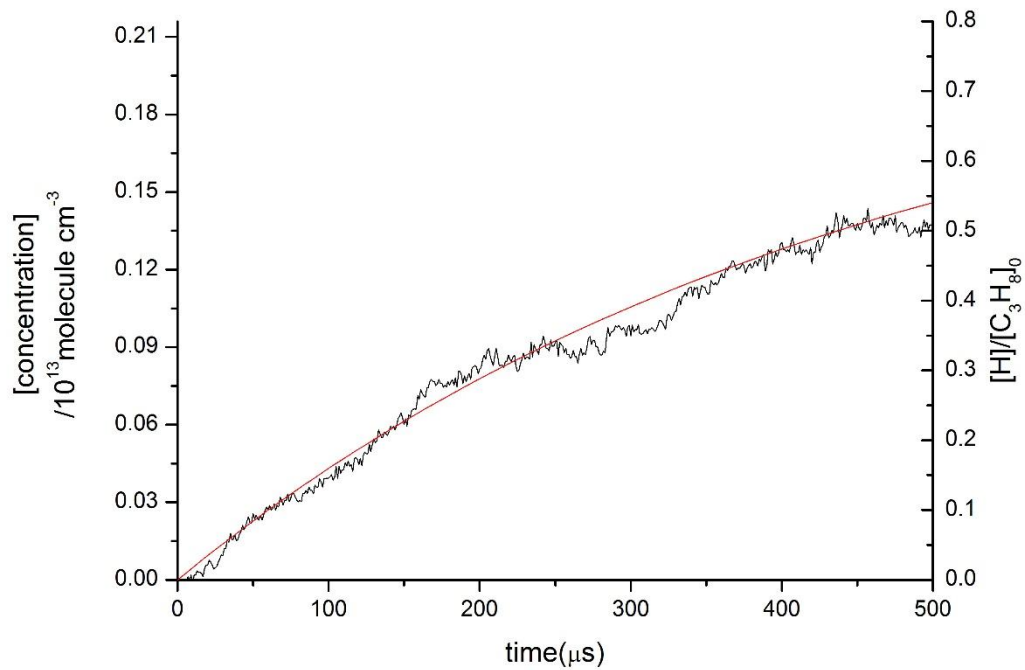
圖(4-22)：溫度1506 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.01 atm , [Ar] :  $4.90 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.45 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 7637.7 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 7637.7 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



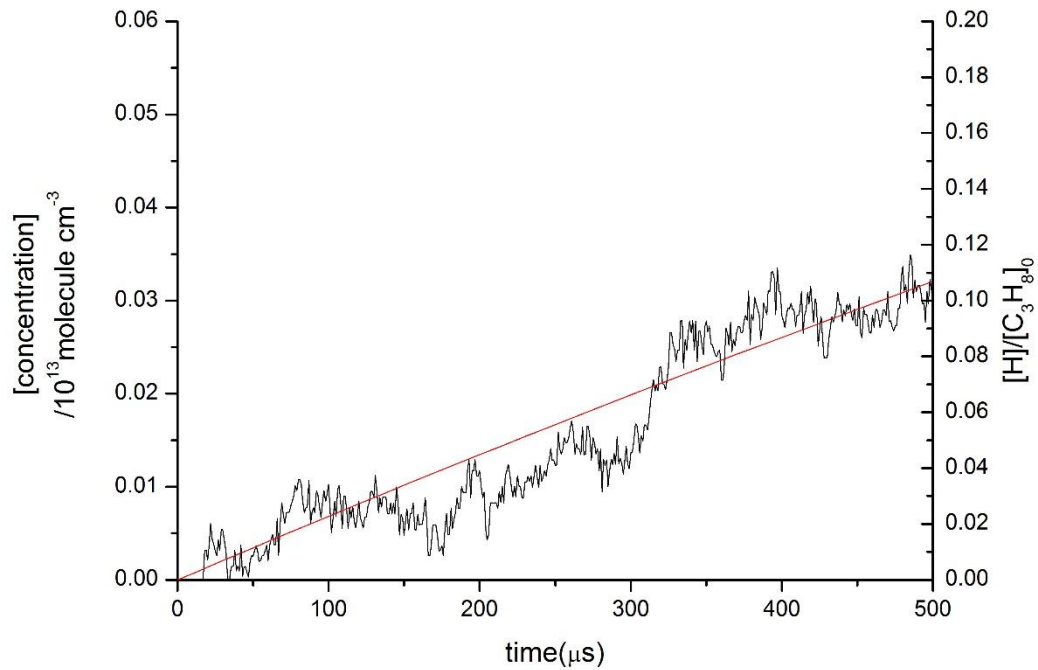
圖(4-23)：溫度1414 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.04 atm , [Ar] :  $5.41 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $2.70 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1943.3 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 1943.3 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



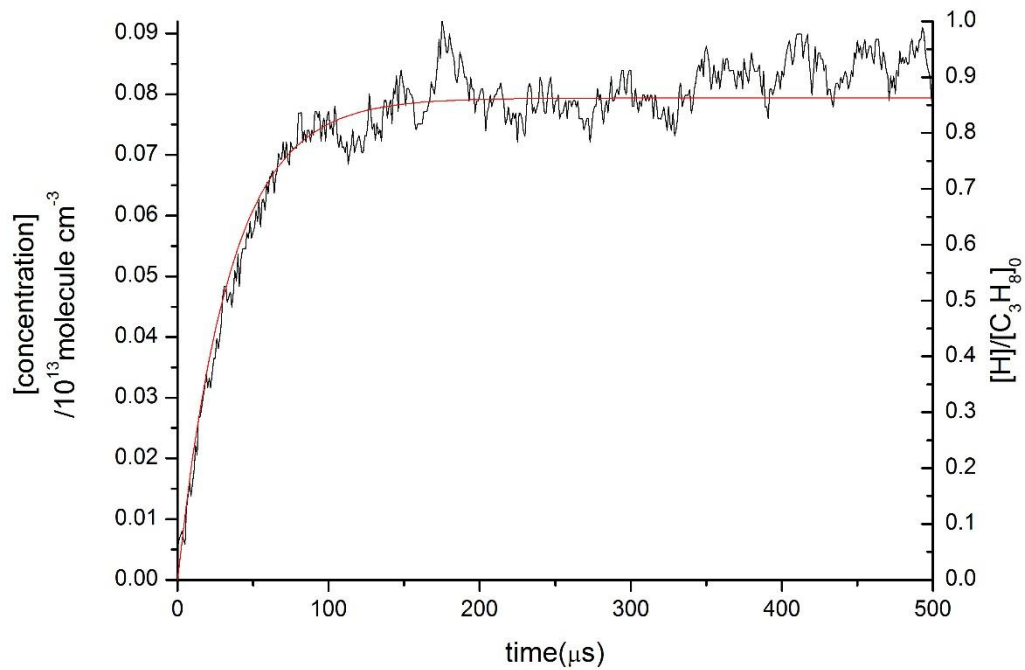
圖(4-24)：溫度1310 K下0.5 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.07 atm , [Ar] :  $6.01 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $3.01 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 258.88 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 258.88 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



圖(4-25)：溫度1606 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

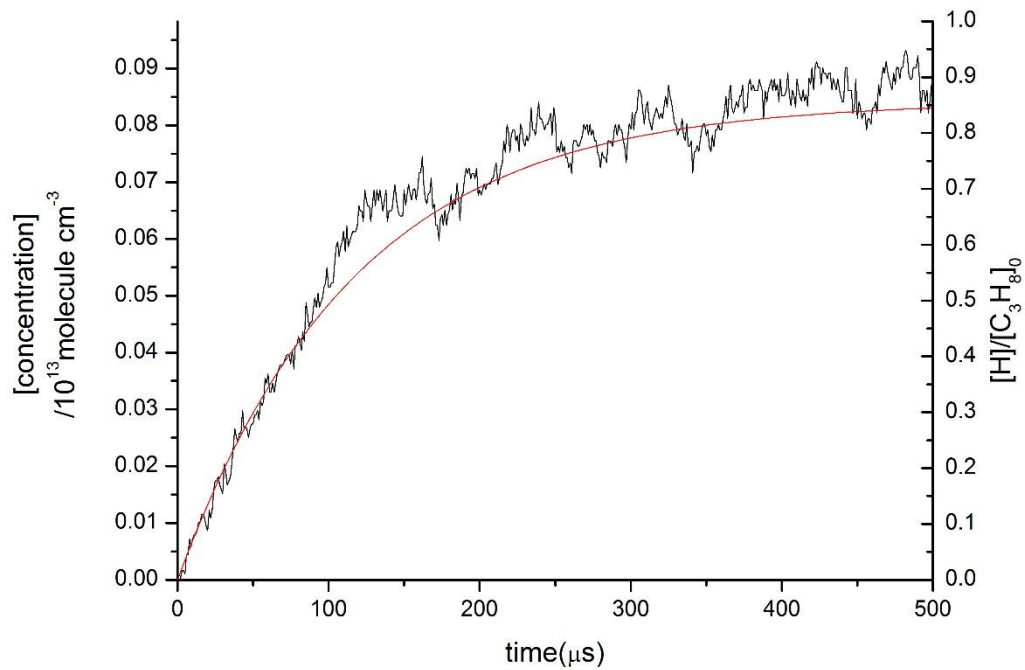
P : 1.01 atm , [Ar] :  $4.63 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $9.25 \times 10^{11}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 26956.8 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 26956.8 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$





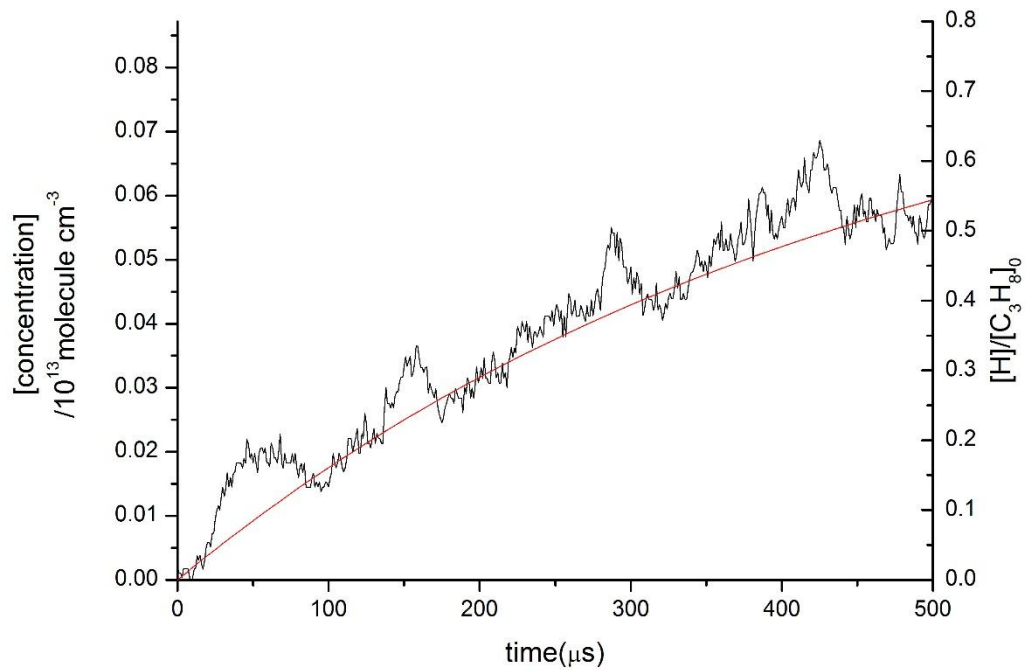
圖(4-26)：溫度1510 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.01 atm , [Ar] :  $4.93 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $9.86 \times 10^{11}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 7866.6 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 7866.6 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



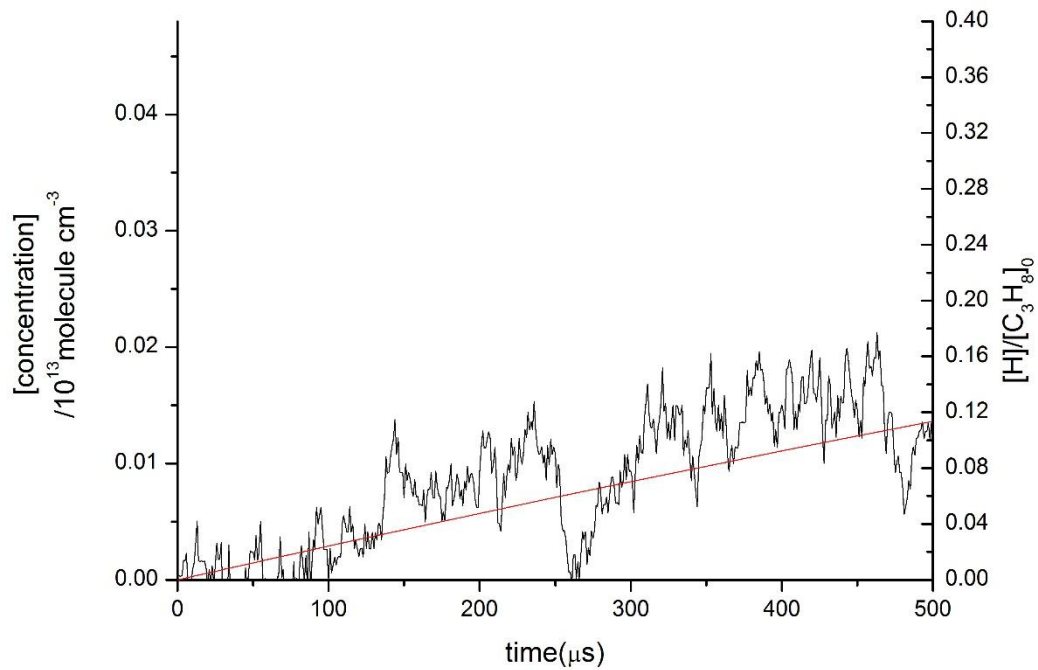
圖(4-27)：溫度1415 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.05 atm , [Ar] :  $5.44 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $1.09 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1978.5 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 1978.5 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$



圖(4-28)：溫度1313 K下0.2 ppm  $C_3H_8$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 1.08 atm , [Ar] :  $6.03 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_8]_0$  :  $1.21 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 275.61 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 275.61 s^{-1}$  ,

$$k_1 = 0.87 \times k_{total} , k_4 = 0.13 \times k_{total}$$

表(4-6)：溫度範圍 1309 K 至 1605 K 內，1.0 atm 0.5 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 熱解實驗之條件。

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>5</sub> (K)	ρ <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>b</sup>	ρ <sub>5</sub> (Ar) <sup>c</sup>
0.5	36.00	2110	2.29	1311	0.300	6.01
0.5	36.10	2110	2.29	1305	0.301	6.01
0.5	36.00	2110	2.29	1311	0.300	6.01
0.5	36.10	2111	2.29	1307	0.301	6.01
T <sub>avg</sub> =1309K						
0.5	31.10	2220	2.38	1403	0.270	5.41
0.5	31.00	2221	2.39	1410	0.270	5.41
0.5	31.10	2221	2.39	1410	0.271	5.42
0.5	31.10	2221	2.39	1410	0.271	5.42
T <sub>avg</sub> =1408K						
0.5	27.10	2330	2.48	1508	0.245	4.91
0.5	27.10	2330	2.48	1506	0.245	4.90
0.5	27.10	2331	2.48	1509	0.245	4.91
0.5	27.10	2330	2.48	1508	0.245	4.91
T <sub>avg</sub> =1508K						
0.5	24.80	2495	2.56	1600	0.232	4.64
0.5	24.70	2496	2.57	1608	0.231	4.63
0.5	24.80	2495	2.57	1611	0.233	4.65
0.5	24.70	2495	2.56	1601	0.231	4.62
T <sub>avg</sub> =1605K						

a：單位為 Torr

b：單位為 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

c：單位為 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

表(4-7)：溫度範圍 1313 K 至 1605 K 內，1.0 atm 0.2 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 熱解實驗之條件。

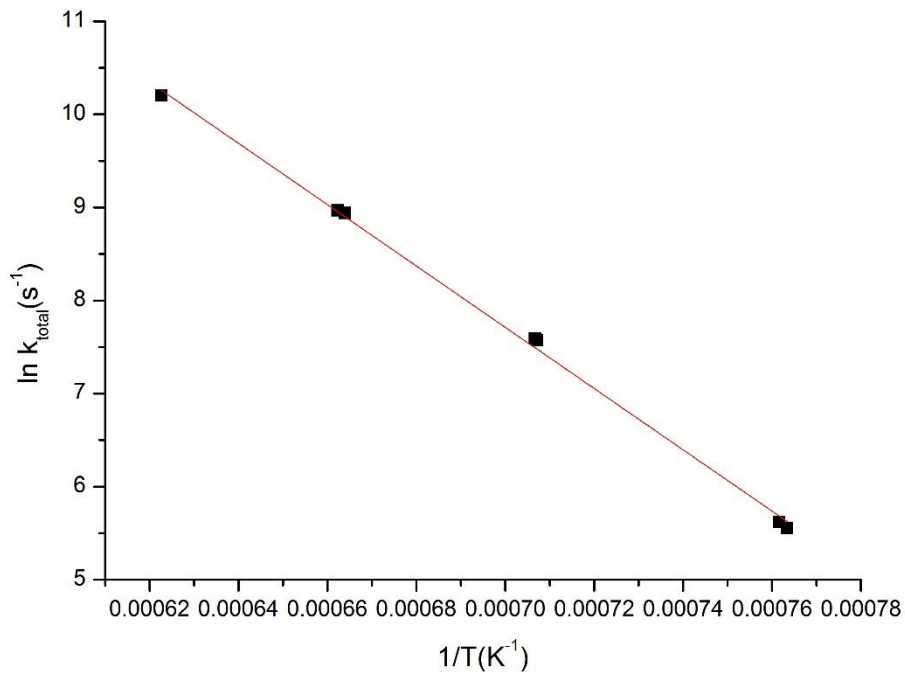
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>5</sub> (K)	ρ <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>b</sup>	ρ <sub>5</sub> (Ar) <sup>c</sup>
0.2	36.00	2110	2.30	1314	1.20	6.02
0.2	36.10	2111	2.30	1313	1.21	6.03
0.2	36.10	2111	2.30	1312	1.21	6.03
0.2	36.00	2110	2.30	1314	1.20	6.02
T <sub>avg</sub> =1313K						
0.2	31.00	2221	2.39	1408	1.08	5.40
0.2	31.10	2221	2.39	1414	1.09	5.43
0.2	31.00	2221	2.39	1408	1.08	5.40
0.2	31.00	2220	2.40	1420	1.09	5.43
T <sub>avg</sub> =1414K						
0.2	27.20	2330	2.48	1510	0.99	4.93
0.2	27.10	2332	2.48	1508	0.98	4.91
0.2	27.10	2331	2.48	1506	0.98	4.90
0.2	27.20	2330	2.48	1510	0.99	4.93
T <sub>avg</sub> =1508K						
0.2	24.70	2496	2.56	1606	0.93	4.63
0.2	24.70	2495	2.56	1604	0.92	4.62
0.2	24.70	2496	2.56	1602	0.92	4.62
0.2	24.70	2496	2.56	1606	0.93	4.63
T <sub>avg</sub> =1605K						

a：單位為 Torr

b：單位為 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

c：單位為 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>



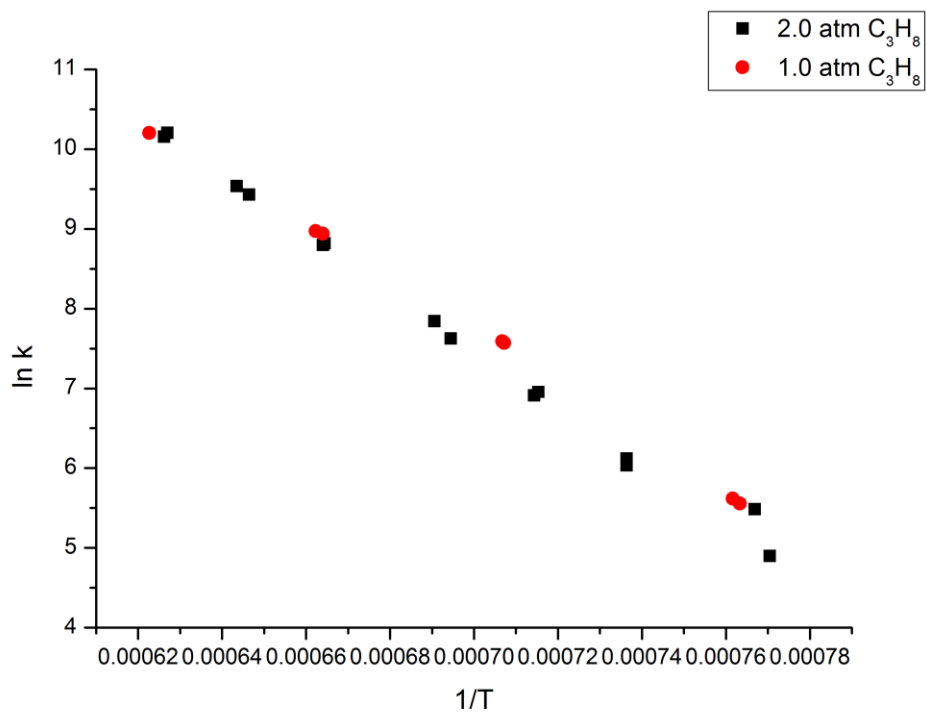


圖(4-29)：結合壓力條件為 1.0 atm 的兩個濃度(0.2、0.5 ppm)的丙烷樣品實驗結果之Arrhenius 圖。

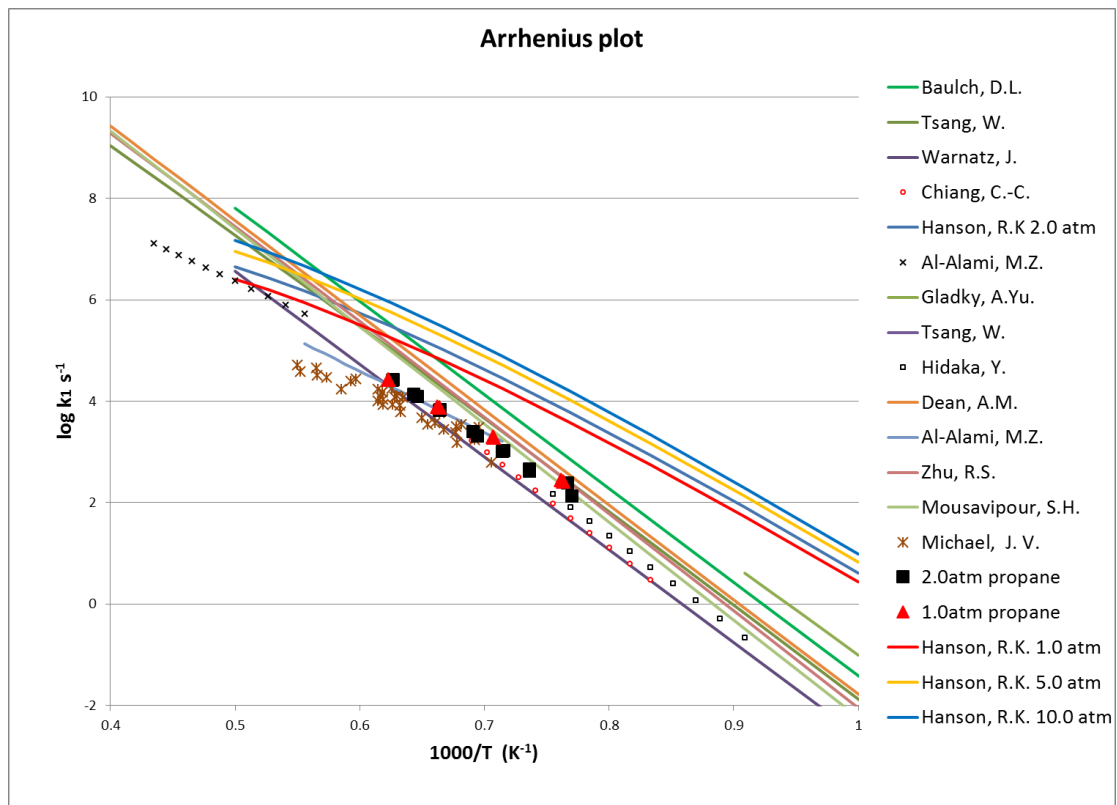
$k_{\text{total}} = (2.31 \pm 1.03) \times 10^{13} \times \exp[(-32941 \pm 533)/T \text{ s}^{-1}]$ ，誤差值為 $1\sigma$ 。

表(4-8)：在溫度1298-1606K中，不同濃度丙烷樣品分別在 1.0 atm 及 2.0 atm 反應壓力下所得到之總反應速率。

0.5 ppm (2.0 atm)			0.5 ppm (1.0 atm)		
Temp(K)	$k_{\text{total}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{\text{total}}$	Temp(K)	$k_{\text{total}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{\text{total}}$
1597	25747.7	10.16	1606	26956.8	10.20
1554	13822.1	9.53	1506	7637.6	8.94
1505	6767.6	8.82	1414	1943.3	7.57
1440	2048.6	7.62	1310	258.9	5.56
1400	1004.8	6.91			
1358	454.6	6.12			
1298	133.9	4.90			
0.2 ppm (2.0 atm)			0.2 ppm (1.0 atm)		
Temp(K)	$k_{\text{total}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{\text{total}}$	Temp(K)	$k_{\text{total}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{\text{total}}$
1595	26958.9	10.20	1606	26956.8	10.20
1547	12450.1	9.43	1510	7866.6	8.97
1506	6618.7	8.80	1415	1978.5	7.59
1448	2547.2	7.84	1313	275.6	5.62
1398	1049.4	6.96			
1358	416.7	6.03			
1304	240.9	5.48			



圖(4-30)：為丙烷樣品在 1.0 atm (●) 及 2.0 atm (■) 反應壓力下之實驗結果結合的 Arrhenius 圖。  $k = (6.91 \pm 4.29) \times 10^{13} \times \exp[(-34696 \pm 693)/T \text{ s}^{-1}]$ ，誤差值為  $1\sigma$ 。



圖(4-31)：本次丙烷實驗結果與文獻比較之 Arrhenius 圖。



表(4-9)：溫度範圍 1447 K 至 1606 K 內，2.0 atm 0.5 及 1.0 ppm

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 熱解實驗之條件。

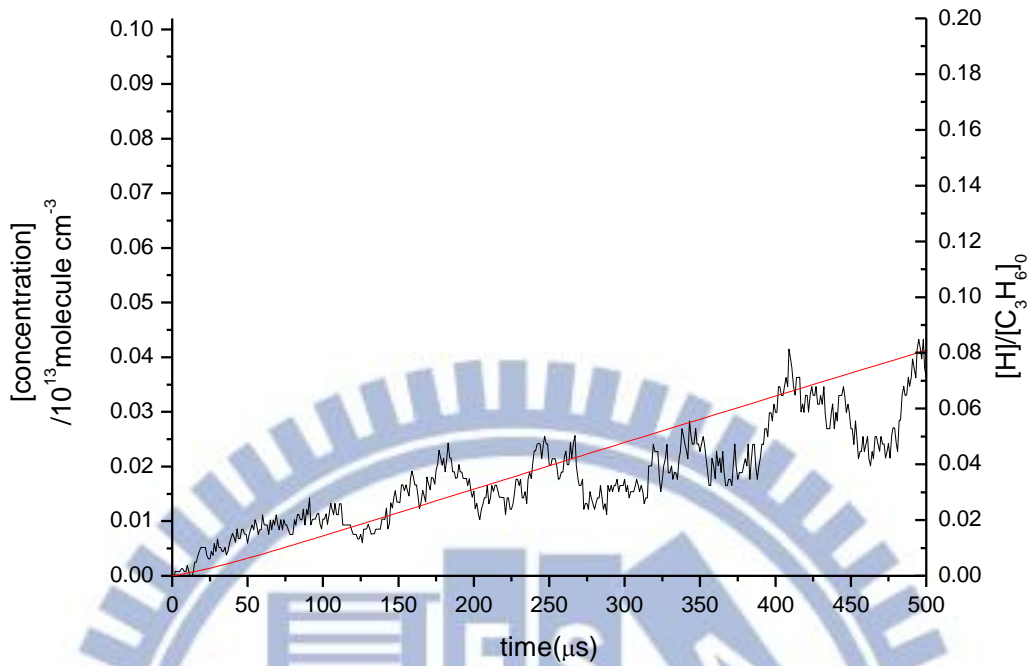
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	P <sub>1</sub> (driven) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (driver) <sup>a</sup>	馬赫數	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>5</sub> (K)	s(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>b</sup>	s(Ar) <sup>c</sup>
0.5	57.50	2370	2.42	298	1448	0.051	1.02
0.5	57.50	2370	2.43	298	1452	0.051	1.02
0.5	54.60	2416	2.47	298	1505	0.049	0.99
0.5	54.60	2416	2.48	298	1508	0.049	0.99
0.5	51.80	2430	2.51	298	1551	0.048	0.95
0.5	51.80	2430	2.53	298	1564	0.048	0.96
0.5	49.00	2440	2.56	298	1603	0.046	0.92
0.5	49.00	2440	2.56	298	1606	0.046	0.92
1.0	57.50	2370	2.42	298	1446	0.102	1.02
1.0	57.50	2371	2.42	298	1447	0.102	1.02
1.0	54.60	2416	2.48	298	1507	0.099	0.99
1.0	54.60	2416	2.48	298	1510	0.099	0.99
1.0	51.80	2430	2.51	298	1546	0.095	0.95
1.0	51.80	2430	2.52	298	1554	0.095	0.95
1.0	49.00	2440	2.56	298	1602	0.092	0.92
1.0	49.00	2440	2.56	298	1602	0.092	0.92

a：單位為 Torr

b：單位為 10<sup>13</sup> molecule/cm<sup>3</sup>

c：單位為 10<sup>18</sup> molecule/cm<sup>3</sup>



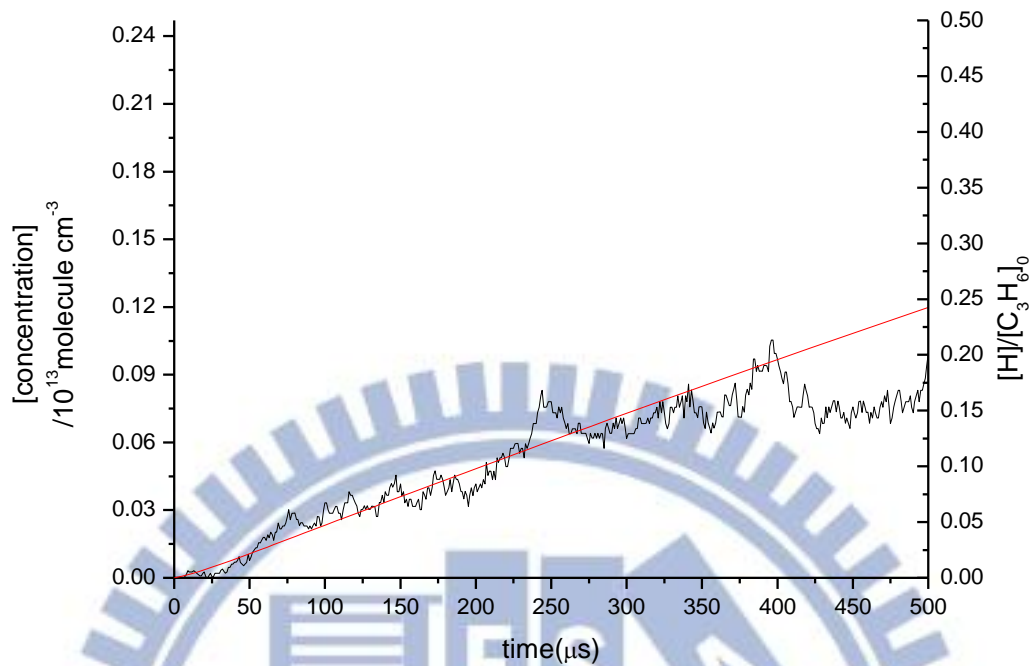


圖(4-32)：溫度 1450 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.03 atm , [Ar] :  $10.2 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $5.1 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 76 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 76 s^{-1}$

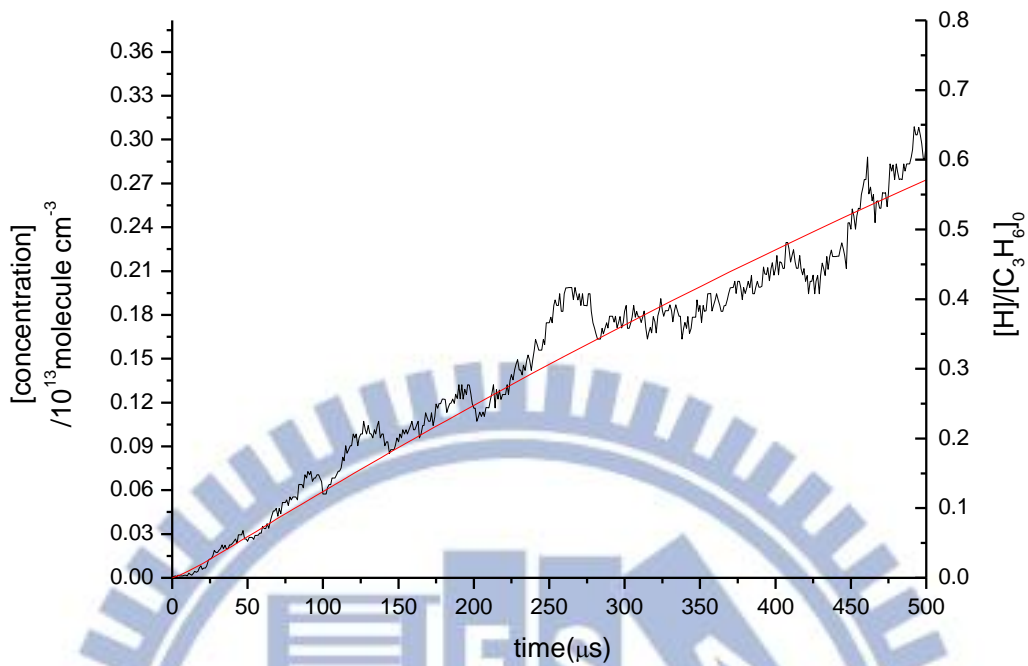


圖(4-33)：溫度 1507 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.02 atm , [Ar] :  $9.89 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $4.94 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 240 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 240 s^{-1}$

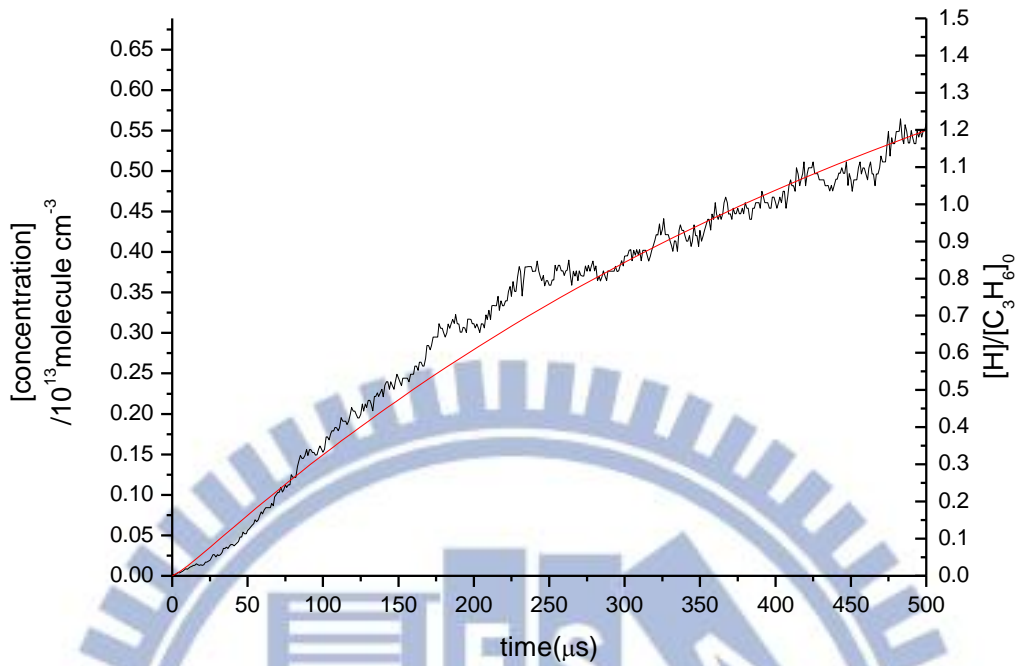


圖(4-34)：溫度 1558 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.03 atm , [Ar] :  $9.55 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $4.77 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 620.2 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 620.2 s^{-1}$

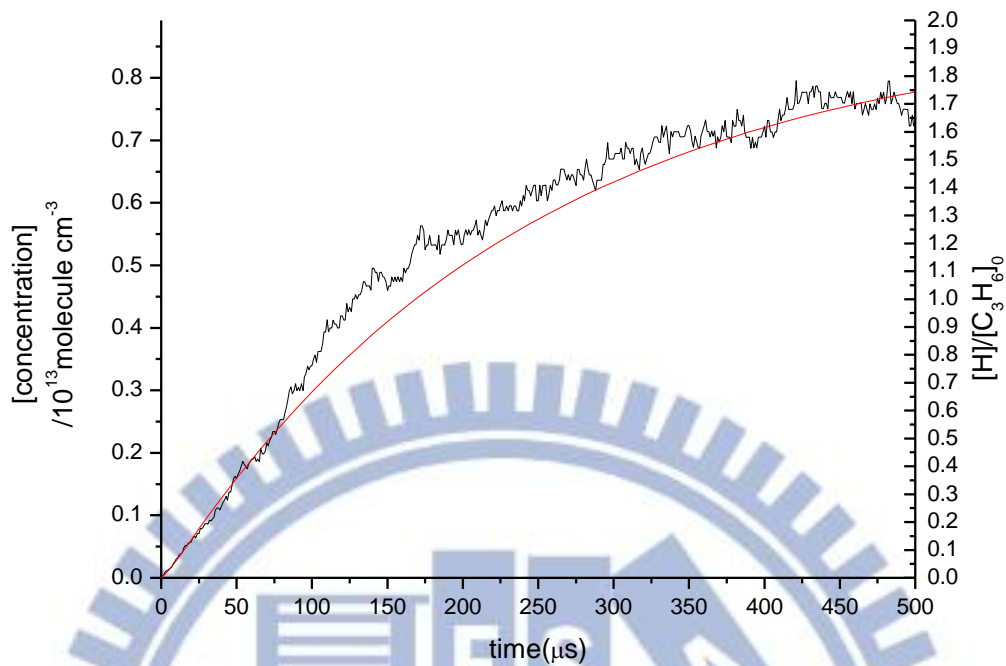


圖(4-35)：溫度 1605 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $9.17 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $4.59 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1695 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 1695 s^{-1}$



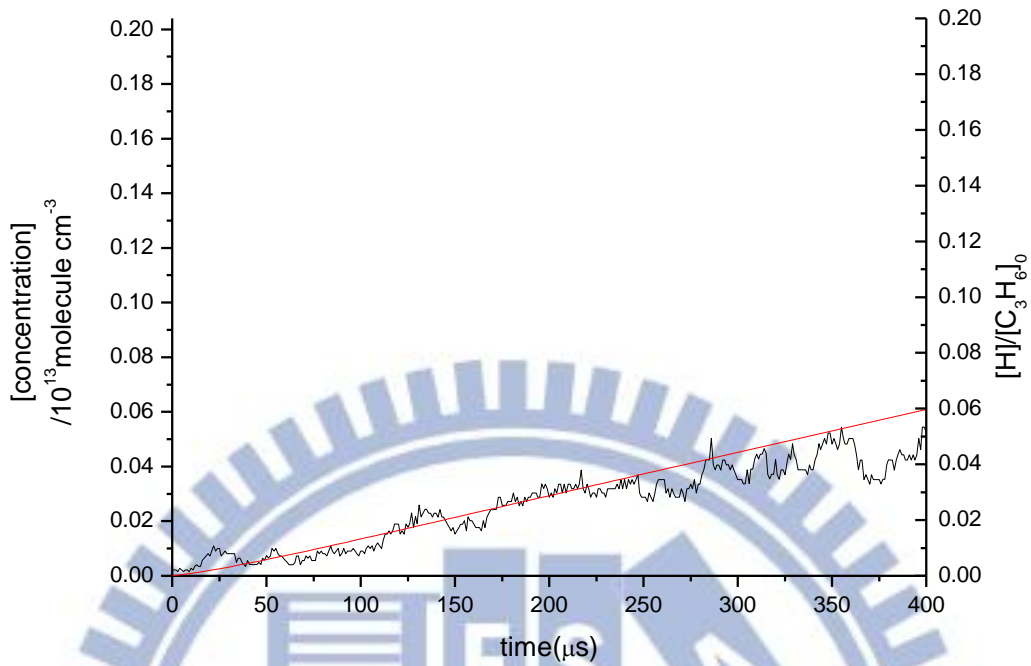
圖(4-36)：溫度 1647 K 下 0.5 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $8.92 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $4.46 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 3824 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 3824 s^{-1}$



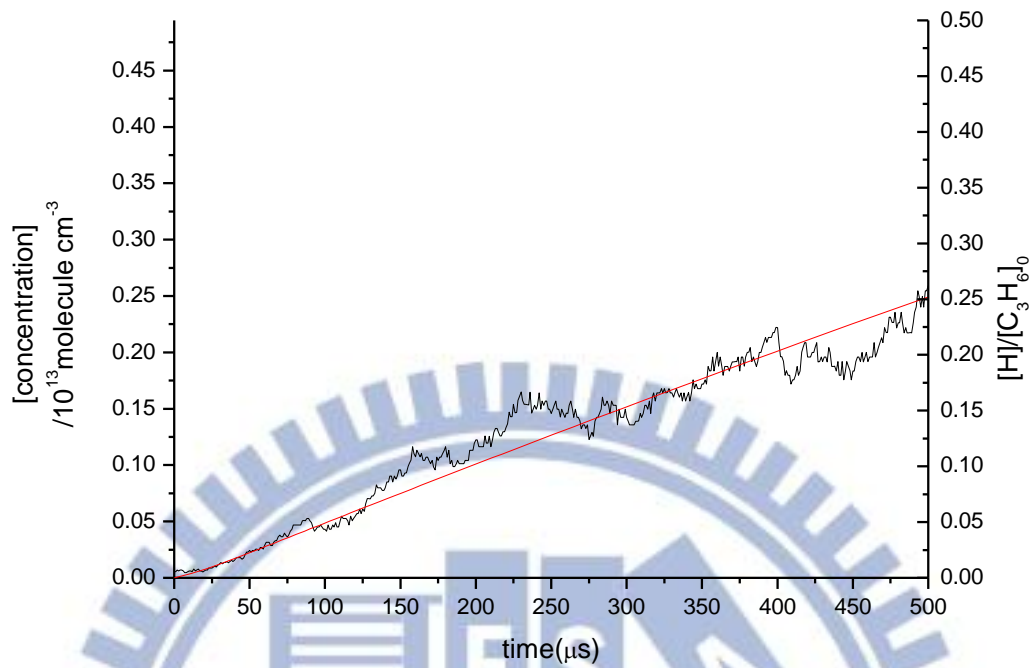


圖(4-37)：溫度 1447 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $10.2 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $10.2 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 97 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 97 s^{-1}$

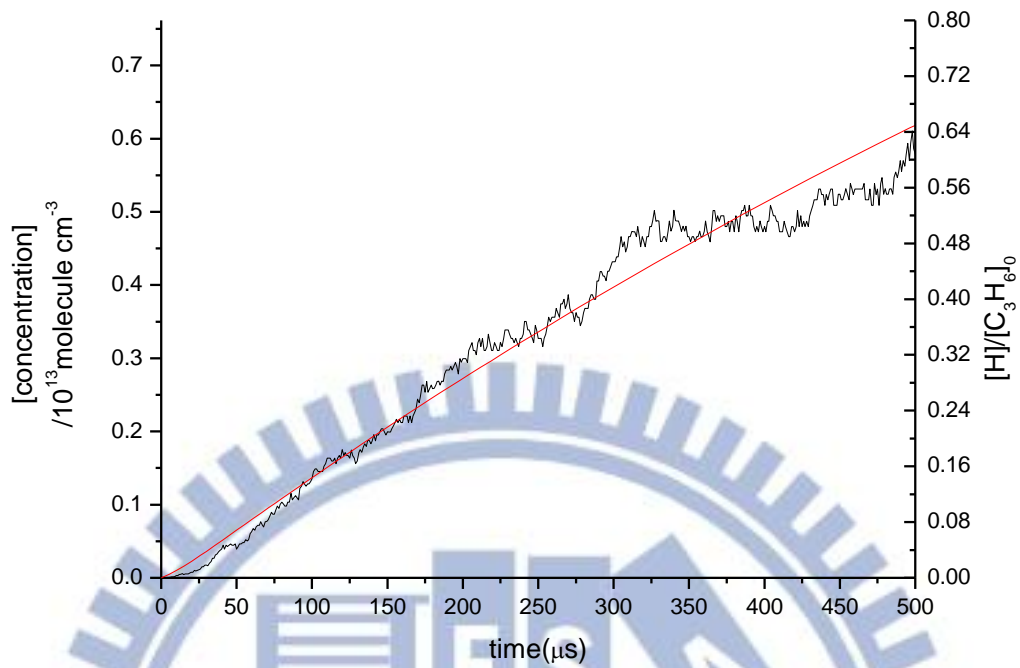


圖(4-38)：溫度 1509 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.03 atm , [Ar] :  $9.89 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $9.89 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 249 s^{-1}$

—：實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 249 s^{-1}$

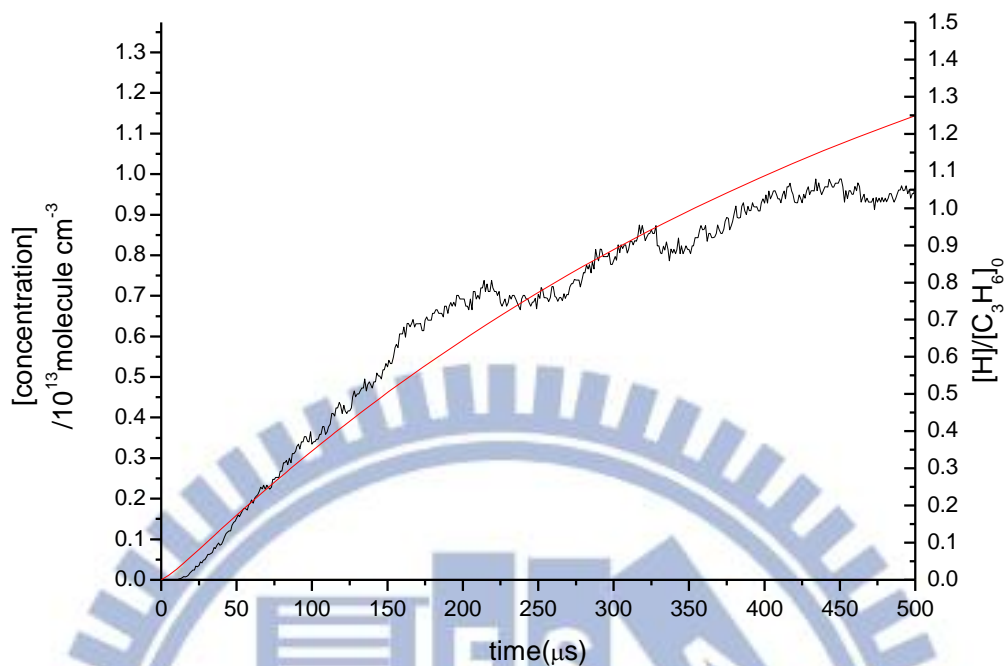


圖(4-39)：溫度 1550 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.01 atm , [Ar] :  $9.52 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $9.52 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 724 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 724 s^{-1}$

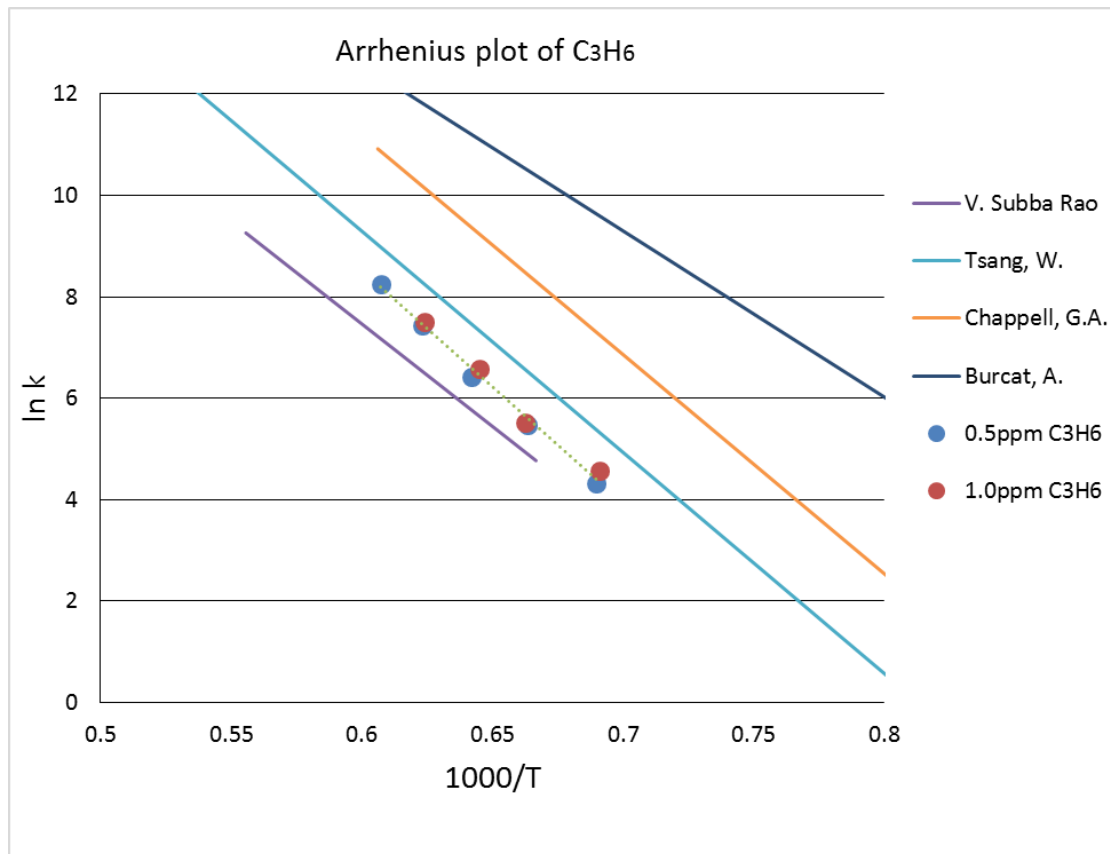


圖(4-40)：溫度 1602 K 下 1.0 ppm  $C_3H_6$  熱解實驗結果與模擬值。

P : 2.00 atm , [Ar] :  $9.16 \times 10^{18}$  molecule  $cm^3$  ,  $[C_3H_6]_0$  :  $9.16 \times 10^{12}$  molecule  $cm^3$  ,  $k_{total} = 1812 s^{-1}$

— : 實驗值

— (模擬值) :  $k_{total} = 1812 s^{-1}$



圖(4-41)：本次丙烯實驗結果與文獻比較之 Arrhenius 圖。

