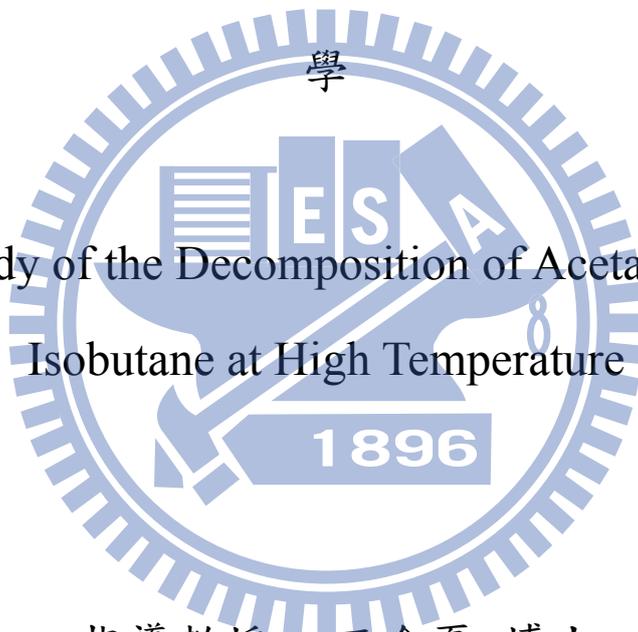


國立交通大學
應用化學系碩士班
碩士論文

利用衝擊波管研究乙醛及異丁烷高溫熱解的反應動力

Kinetic Study of the Decomposition of Acetaldehyde and
Isobutane at High Temperature



指導教授：王念夏 博士

學生：蔡杰穎

中華民國一零三年七月

利用衝擊波管研究乙醛及異丁烷高溫熱解的反 應動力學

研究生:蔡杰穎

Student : Tsai Chieh-Ying

指導教授:王念夏 博士

Advisor : Niann S. Wang

國立交通大學應用化學系碩士論文

Kinetic Study of the Decomposition of Acetaldehyde and Isobutane at
High Temperature

National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master in Applied Chemistry

July 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

摘要

本研究利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收技術在高溫研究乙醛 (1395至1800 K) 及異丁烷 (1297 K 至1804 K) 的熱解動力學。使用動力學模擬軟體 Chemkin 及 senkin 來適解由實驗測得的氫原子濃度變化，進而得到在該反應條件下的速率常數與反應分枝比。我們利用在高溫1698 K 到1800 K 的氫原子濃度變化來得到乙醛熱解兩主要途徑之分枝比：



並將適解得到的 k 值以 Arrhenius 方程式表示如下

$$k(2 \text{ atm}) = (8.24 \pm 3.50) \times 10^{12} \exp(-33310 \pm 1330/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

本研究也得到異丁烷在 1297-1503 K 間之反應速率常數值如下：

$$k(2 \text{ atm}) = 4.44 \times 10^{15} \exp(-39213/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

同時我們也發現在溫度高於 1600 K 時，[H]/[i-C₄H₁₀]之比值大於 1，推斷其熱解產物 (C₃H₆) 會進一步熱解釋放氫原子。詳細之後續反應機制仍有待進一步探討。

Abstract

A diaphragmless shock tube coupled with atomic resonance absorption spectroscopy was employed to study the kinetics of the decomposition of acetaldehyde between 1395 and 1800 K and isobutene at 1297 K-1804 K. Kinetics software Chemkin & Senkin were used to fit the experiment data to obtain the reaction rate constants and branching ratios. The branching ratio for CH₃CHO decomposition were obtained by the observed [H] plateau at 1698 – 1800 K.



The decomposition rate of acetaldehyde, yielded by fitting the [H] temporal profile between 1395 – 1606 K, can be expressed by Arrhenius equation as:

$$k(2 \text{ atm}) = (8.24 \pm 3.50) \times 10^{12} \exp(-33310 \pm 1330/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

The rate constant for the thermal decomposition of isobutene between 1297 and 1503 K can be expressed as:

$$k(2 \text{ atm}) = 4.44 \times 10^{15} \exp(-39213/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

The value of $[H]/[i\text{-C}_4\text{H}_{10}]$ were larger than unity at temperature above 1600 K. Subsequent rapid decomposition of the product C_3H_6 may attribute to this observation. Further investigation is needed and has been studied in this laboratory.



謝誌

在這兩年的碩士生活中，遇到了許多人，也發生了許多事。如今即將畢業，這些事情回想起來往如歷歷在目。

最感謝的就是我的指導教授王念夏老師，這兩年來，王老師總是有耐心的教導，不管是儀器上的問題或是實驗上遇到的困難。對於我們報告上的錯誤，老師也是包容並且教導如何改進。同時，也非常感謝另外一位指導我們實驗的老師—松為宏幸教授，從一開始不習慣說英文，到後來能跟老師討論實驗，在實驗方面遇到困時，總是鼓勵我並幫我一起解決問題並總是不厭其煩的教導我們實驗上會用到的知識。在此對這兩位教授現上最深的謝意。

在這兩年中，感謝阿鍾以及學長威宇，哲昀的幫忙，讓我順利完成這兩年的碩士研究。威宇即使在忙還是會回來問一下我們的實驗狀況，幫我們解決一些問題，真的非長謝謝學長。也感謝交大許多認識的新朋友，以及中央的許多老朋友們，大家偶爾聚在一起閒聊、吃飯、遊玩，真的是一段快樂的時光。讓我在研究生活除了實驗還有許多有趣的事。最後，感謝我的家人，因為有你們我才能沒有顧慮的完成這兩年的研究，在此將畢業的喜悅與家人分享。

總目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
謝誌.....	iv
總目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xiv
第一章 緒論.....	1
1-1 概述.....	1
1-2 CH ₃ CHO 研究動機.....	1
1-3 isobutane 研究動機.....	2
第二章 實驗原理.....	4
2-1 高溫系統.....	4
2-2 衝擊波管.....	4
2-3 衝擊波管原理.....	4
2-3-1 衝擊波管特性.....	4
2-3-2 衝擊波的氣體動力學推導.....	5

2-3-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導.....	9
2-4 衝擊波管的優缺點	13
2-4-1 衝擊波管的優點.....	13
2-4-2 衝擊波管的缺點.....	14
第三章 實驗裝置.....	25
3-1 衝擊波管.....	25
3-2 偵測系統.....	28
3-2-1 微波共振燈.....	28
3-2-2 真空紫外單光儀.....	28
3-2-3 光電倍增管.....	29
3-2-4 訊號放大器.....	30
3-2-5 示波器.....	31
第四章 實驗步驟.....	34
4-1 乙醛樣品的純化.....	34
4-2 異丁烷樣品的純化.....	35
4-3 樣品配置系統.....	36
4-4 反應溫度及濃度的計算.....	37
4-4 實驗條件.....	38
第五章 實驗結果與討論.....	43

5-1 氫原子濃度校正曲線.....	43
5-2 乙醛反應機構.....	45
5-3 乙醛熱解實驗結果.....	47
5-4 異丁烷熱解實驗結果.....	48



圖目錄

圖 (1-1) CH_3CHO 分解形成 CH_4 和 CO ，H 原子的飄移軌跡 ¹⁸	3
黑色球狀為碳原子，紅色為氧原子，黃色為氫原子.....	3
圖 (2-1)：藉由活塞運動形成的衝擊波示意圖。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。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。.....	17
圖 (2-2)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。.....	18
圖 (2-3)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。.....	19
圖 (2-4)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。.....	20
圖 (2-5)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖。 ¹⁹ 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。.....	21

圖 (2-6)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係 圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。	22
圖 (2-7)：溫度比(T_5/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。	23
圖 (2-8)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。	24
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。	32
圖 (3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路。	33
圖 (4-1) 樣品純化配置圖	40
圖 (4-2) CH_3CHO 之蒸氣壓對溫度圖 ²²	41
圖 (4-3) isobutane 之蒸氣壓對溫度圖 ²²	41
圖 (4-4)：真空系統中的氣體樣品配置圖。	42
圖 (5-1) 溫度 1398 K 下 0.4 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解之時間對 吸收度 (A) 關係圖	51
圖 (5-2) 溫度 1500 K 下 0.4 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解之時間對 吸收度 (A) 關係圖	51
圖 (5-3) 溫度 1598 K 下 0.4 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖	52

圖 (5-4) 溫度 1692 K 下 0.4 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	52
圖 (5-5) 溫度 1385 K 下 0.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	53
圖 (5-6) 溫度 1500 K 下 0.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	53
圖 (5-7) 溫度 1595 K 下 0.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	54
圖 (5-8) 溫度 1686 K 下 0.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	54
圖 (5-9) 溫度 1397 K 下 0.8 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	55
圖 (5-10) 溫度 1500 K 下 0.8 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	55
圖 (5-11) 溫度 1600 K 下 0.8 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	56
圖 (5-12) 溫度 1600 K 下 0.8 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	56
圖 (5-13) 溫度 1395 K 下 1.0 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸	

收度 (A) 關係圖.....	57
圖 (5-14) 溫度 1499 K 下 1.0 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	57
圖 (5-15) 溫度 1688 K 下 1.0 ppm C ₂ H ₅ I 熱解之時間對吸 收度 (A) 關係圖.....	58
圖 (5-16) 由不同濃度的 C ₂ H ₅ I 熱解所得到的 H 原子校正 曲線圖.....	59
圖 (5-17) : CH ₃ CHO 的反應途徑與產物.....	60
圖 (5-18) 溫度 1395K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖 與模擬值.....	61
圖 (5-19) 溫度 1399K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖 與模擬值.....	62
圖 (5-20) 溫度 1440K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖 與模擬值.....	63
圖 (5-21) 溫度 1442K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖 與模擬值.....	64
圖 (5-22) 溫度 1502K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖 與模擬值.....	65
圖 (5-23) 溫度 1501K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	

與模擬值.....	66
圖 (5-24) 溫度 1550K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
與模擬值.....	67
圖 (5-25) 溫度 1554K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
與模擬值.....	68
圖 (5-26) 溫度 1595K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
與模擬值.....	69
圖 (5-27) 溫度 1606K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
與模擬值.....	70
圖 (5-28) 溫度 1698K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	71
圖 (5-29) 溫度 1700K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	72
圖 (5-30) 溫度 1743K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	73
圖 (5-31) 溫度 1744K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	74
圖 (5-32) 溫度 1799K 下 0.4 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	75
圖 (5-33) 溫度 1800K 下 0.6 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗圖	
.....	76
圖 (5-34) 由 1395 K ~ 1606 K 的反應速率常數值得到的	

Arrhenius 圖	77
圖 (5-35) 實驗值跟文獻上的理論計算值和別的實驗值比較圖	78
圖 (5-36) 1698~1800 之間不同溫度得到的 [H]/[CH ₃ CHO] ₀ 值對溫度做圖並取平均值.....	79
圖 (5-37) 1 ppm 的 isobutene 在 1297 K 的熱解實驗圖	80
圖 (5-38) 1 ppm 的 isobutene 在 1326 K 的熱解實驗圖	81
圖 (5-39) 1 ppm 的 isobutene 在 1396 K 的熱解實驗圖	82
圖 (5-40) 1 ppm 的 isobutene 在 1442 K 的熱解實驗圖	83
圖 (5-41) 1 ppm 的 isobutene 在 1503 K 的熱解實驗圖	84
圖 (5-42) 1 ppm 的 isobutene 在 1606 K 的熱解實驗圖	84
圖 (5-43) 1 ppm 的 isobutene 在 1804 K 的熱解實驗圖	85
圖 (5-44) 由 1297 K ~ 1442 K 的 isobutene 熱解反應速率常數值得到的 Arrhenius 圖	85

表目錄

表 (5-1) 0.6 ppm 乙醛熱解實驗參數圖	86
表 (5-2) 0.4 ppm 乙醛熱解實驗參數圖	87
表 (5-3) CH ₃ CHO 熱解反應之 chemkin 模擬機制	88
表 (5-4) 不同溫度下的 CH ₃ CHO 熱解反應數率常數值	88
表 (5-5) 1 ppm 異丁烷熱解實驗參數圖	89
表 (5-6) 1 ppm 之 isobutene 不同溫度下的熱解反應數 率常數值	89



第一章 緒論

1-1 概述

燃燒反應在生活中和人類息息相關，而燃燒的應用在於可以製造能源。而燃燒反應從科學的角度上來看，是由自由基的大量連鎖反應所主導，其中根據不同的燃料來源所造成的燃燒反應也會不同。所以研究高溫的化學反應，或許可以讓我們了解那些方法可以提昇燃燒產生能源的效率。另一方面，了解某些特定污染物產生的途徑，並藉此結果提供減少或避免污染物質的解決方法。

1-2 CH₃CHO 研究動機

CH₃CHO 是石化燃料與生質柴油熱解反應中重要的中間產物，¹ 而且在 Rice-Herzfeld 機構扮演關鍵的腳色。² 文獻顯示 CH₃CHO 主要的反應途徑以 C-C 間能量 356 kJ mol⁻¹ 單鍵的斷裂作為開始，³ 斷定反應的主要產物為 CH₃ + CHO，^{4,5} 但是基於理論計算與實驗結果，J. V. Michael 團隊⁶ 指出自由基 CH₃ 會發生飄移行為，從 CHO 上擷取氫原子而生成 CH₄ + CO。Joel M. Bowman 則是利用理論計算 CH₃CHO 光解反應的實驗結果，並且推測出氫原子飄移的軌跡，如圖 (1-1)。¹⁸

為求了解此現象對整體 CH_3CHO 熱解造成的影響，我們利用本實驗室活塞式衝擊波管-原子共振吸收系統觀測 CH_3CHO 熱解所產生的氫原子。因為本實驗室活塞式衝擊波管-原子共振吸收系統具有極佳的溫度再現性，可藉由分析多次同溫度下實驗數據，取平均值來提升訊雜比，以增加實驗數據的可信度。並且搭配模擬軟體進一步取得反應速率常數值與反應分支比。

1-3 isobutane 研究動機

Matthew A. Oehlschlaeger 與 Ronald K. Hanson 研究溫度範圍 1297 K 到 1601 K，及壓力為 0.2–8 atm 間 isobutane 的熱解反應。他們直接量測熱解所產生的 CH_3 以得到反應速率常數值，但沒有對其他產物進行更進一步的研究。²⁰

R. Sivaramakrishnan 和 J. V. Michael 利用衝擊波管研究溫度範圍 1260 K 到 1566 K 間 isobutane 的熱解反應，並推斷 iC_3H_7 在此溫度會迅速裂解形成 H 和 $\text{i-C}_3\text{H}_6$ ，因此他們藉由直接量測氫原子來得到反應速率常數值，但缺乏對更高溫進一步的研究。²¹

因此我們利用衝擊波管技術對 isobutene 進行更高溫的裂解實驗，取得進一步可靠的數據。

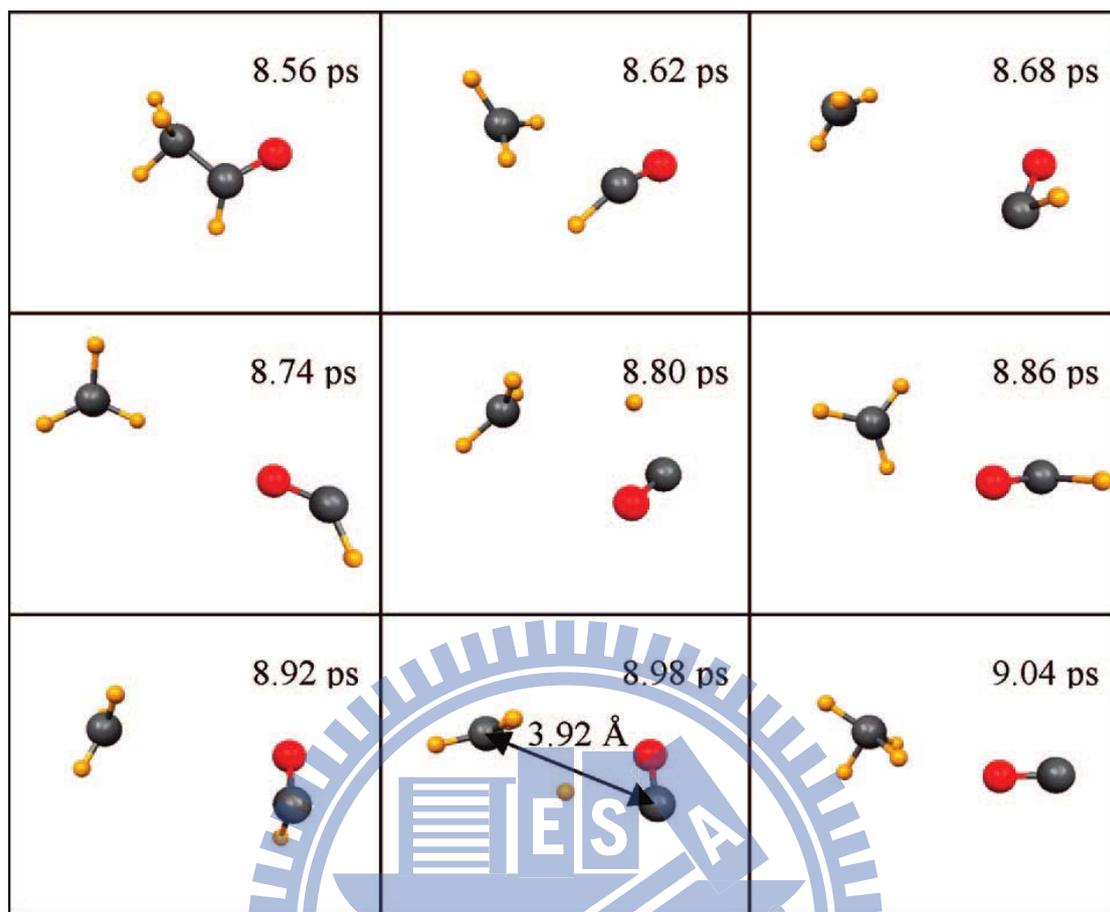


圖 (1-1) CH_3CHO 分解形成 CH_4 和 CO ，H 原子的飄移軌跡¹⁸

黑色球狀為碳原子，紅色為氧原子，黃色為氫原子

第二章 實驗原理

2-1 高溫系統

在高溫動力學的研究上，製造一個均勻且高溫的環境是很重要的事，常見的有高溫爐、衝擊波管（shock tube）而我們的實驗系統則為衝擊波管。

2-2 衝擊波管

衝擊波管的加熱方式是由壓力差所產生的衝擊波（shock wave）壓縮氣體分子，利用絕熱壓縮，使氣體分子的內能增加，在藉由壓力差的控制來得到所需要的溫度。衝擊波管的優點為可快速到達高溫狀態、控溫精準。缺點為在偵測法上受限制且加熱時間短。詳細內容會在後面小節介紹。

2-3 衝擊波管原理

2-3-1 衝擊波管特性

我們可利用圖（2-1）來說明衝擊波行程的原理和過程。假設在一圓柱管內有一個活塞，利用控制活塞來調整管住內氣體的體積。如果

活塞以一速度前進，管內氣體就會被壓縮、加熱。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，所以，第二道的衝擊波會逐漸追上第一道衝擊波。當第一道衝擊波行程後活塞會持續加壓產生子波，這些較晚產生的子波會追上第一道衝擊波，最終形成一道均勻的衝擊波。⁸ 當活塞壓縮氣體後，管中的氣體會形成三種不同熱力學狀態區域。分別是衝擊波波前區、過渡區、衝擊波波後區。第一區為衝擊波通過前的區域，其狀態和初始狀態相同。第二區是衝擊波通過後的區域，經過壓縮波的加熱後，此區域的氣體分子壓力與溫度都較初始狀態來的高。第三區是所謂的過渡區，因為從第一區轉變成第二區時，需要經過一道連續的轉變過程，不可能直接由第一區轉換成第二區。

2-3-2 衝擊波的氣體動力學推導

在衝擊波的傳導過程中，氣體必須遵守三大守恆定律式，分別如以下三式。

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

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

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

式(2-1)為質量守恆定律式， m 是質量， p 是密度。式(2-2)為動量守恆定律式， u 為衝擊波的速度， p_{xx} 是 x 方向的流體力學壓縮應力，獨立變數是 t ，和 Lagrangian 體積元素的三個座標參數 x 、 y 、 z 。 x 為衝擊波運動方向， $\Delta y \Delta z$ 可以表示為流體運動的單位面積， 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。所以可用能量方程式(2-3)表示， E 為每單位質量的內部能量， $mu^2/2$ 是流體分子的動能， q_x 是 x 方向的熱變化。

藉由三大守恆式，可以推導出 Rankine-Hugoniot 方程式：

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

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

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

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

其中 H 是單位質量之焓， ϕ_m 、 ϕ_i 、 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。

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，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 ，可以改寫成式 (2-7a)和式 (2-7b)

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

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

Hugoniot 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。

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

我們如果在藉由理想氣體方程式 $P = \rho RT$ 和氣體界質中聲速的等式 $a_1^2 = \gamma RT_1$ 其中 a_1 為入射衝擊波通過前氣體分子的聲速， γ 為熱容量 C_p/C_v 。可以藉此推導出衝擊波通過前後的關係⁸：

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

其中 $M_1 = u_1/a_1$ ， a_1 為衝擊波前方氣體的聲速。而從 Rankine-Hugoniot 方程式可以得知式 (2-10):⁸

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

在此 $M_2 = u_2/a_2$ ，為衝擊波通過後氣體流動速度的馬赫數。我們可由式 (2-7a) 得到：

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

將理想氣體方程式 $P = \rho RT$ 和 $C_p - C_v = R$ 帶入上式，可得到式 2-11:

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

我們再將式 (2-9) 帶進式 (2-11) 可得到式 (2-12)

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

然後我們將理想氣體方程式代入可得到式(2-13)

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

我們可以利用以上這些式子，加上我們測量出衝擊波的速度，換算成馬赫數，我們可以帶回式子 (2-9)、(2-12)、(2-13) 可以求得衝擊波過後的氣體分子的熱力學狀態。

圖 (2-2)、(2-3)、(2-4) 為 P_2/P_1 、 ρ_2/ρ_1 和 T_2/T_1 和 M_1 的關係圖。從圖中可以看到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 γ 值增加且大幅增大。但是當 γ 值增加時密度 ρ_2/ρ_1 的比值會隨之減小，由此可以得知溫度和密度對馬赫數有較高的依存性。

2-3-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

衝擊波管中的衝擊波行進到衝擊波管末端時，氣體分子會開始堆積，並且衝擊波會轉變成相反運動方向，形成反射衝擊波。

在反射衝擊波後面的氣體分子，因邊界條件，其運動狀態可視為靜止的。在此利用圖 (2-5) 來說明穩定狀態入射衝擊波、反射衝擊波與位置 (x)、時間 (t) 相對應的關係。要推導出反射衝擊波通過後的氣體分子之熱力學狀態，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 ：

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \quad (2-16)$$

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 ：

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

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

因為 $T_5/T_1 = P_5 \rho_1 / P_1 \rho_5$ 可以得到式 (2-19)

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

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：

$$\begin{aligned}
 u_5 &= M_{2R} \left(\frac{a_5}{a_1} \right) a_1 \\
 &= \frac{a_1 \left(\frac{2P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1} \right)}{\left\{ \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) \left[\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) + 1 \right] \right\}^{1/2}} \\
 &= \frac{a_1 \left(2M_1^2 + \frac{3 - \gamma}{\gamma - 1} \right)}{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} M_1}
 \end{aligned} \tag{2-20}$$

圖 (2-6)、(2-7)和(2-8)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。

2-4 衝擊波管的優缺點

2-4-1 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，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，在數百度到數千度的溫度範圍之內，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。

2-4-2 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爾，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。

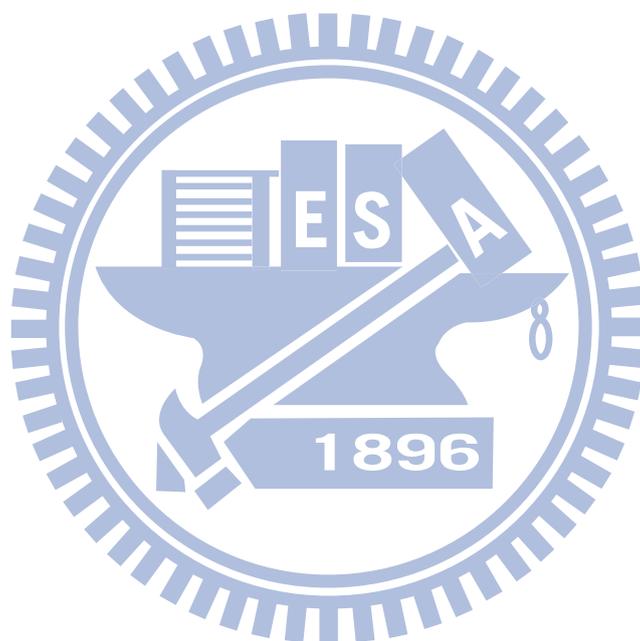
(b) 只能維持短暫的高溫

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，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) 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。



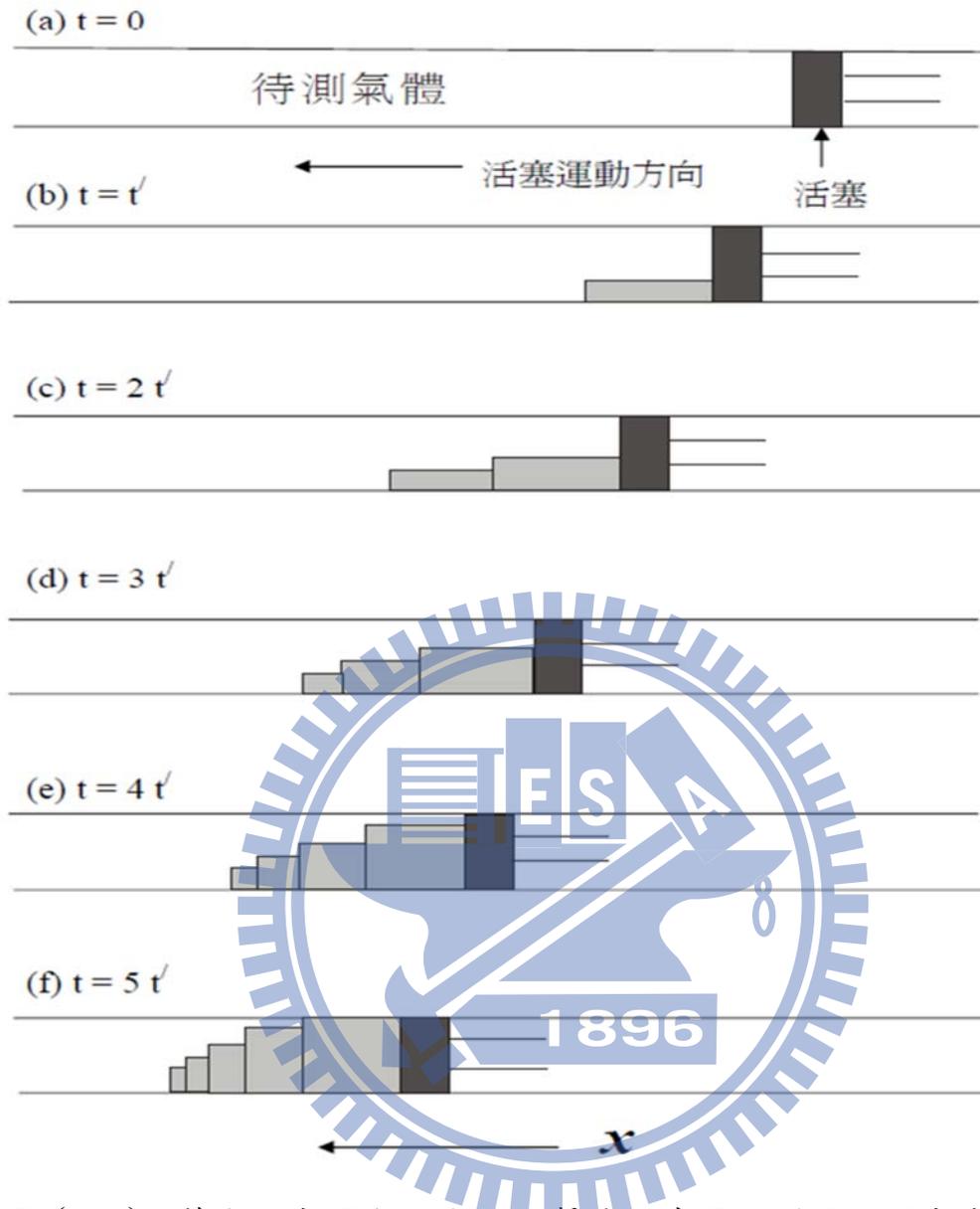


圖 (2-1)：藉由活塞運動形成的衝擊波示意圖。利用不同高度的長條形方塊，來區別不同時間產生的衝擊波。方塊的高度與氣體密度成正比。從圖 (a) - (f) 的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊。

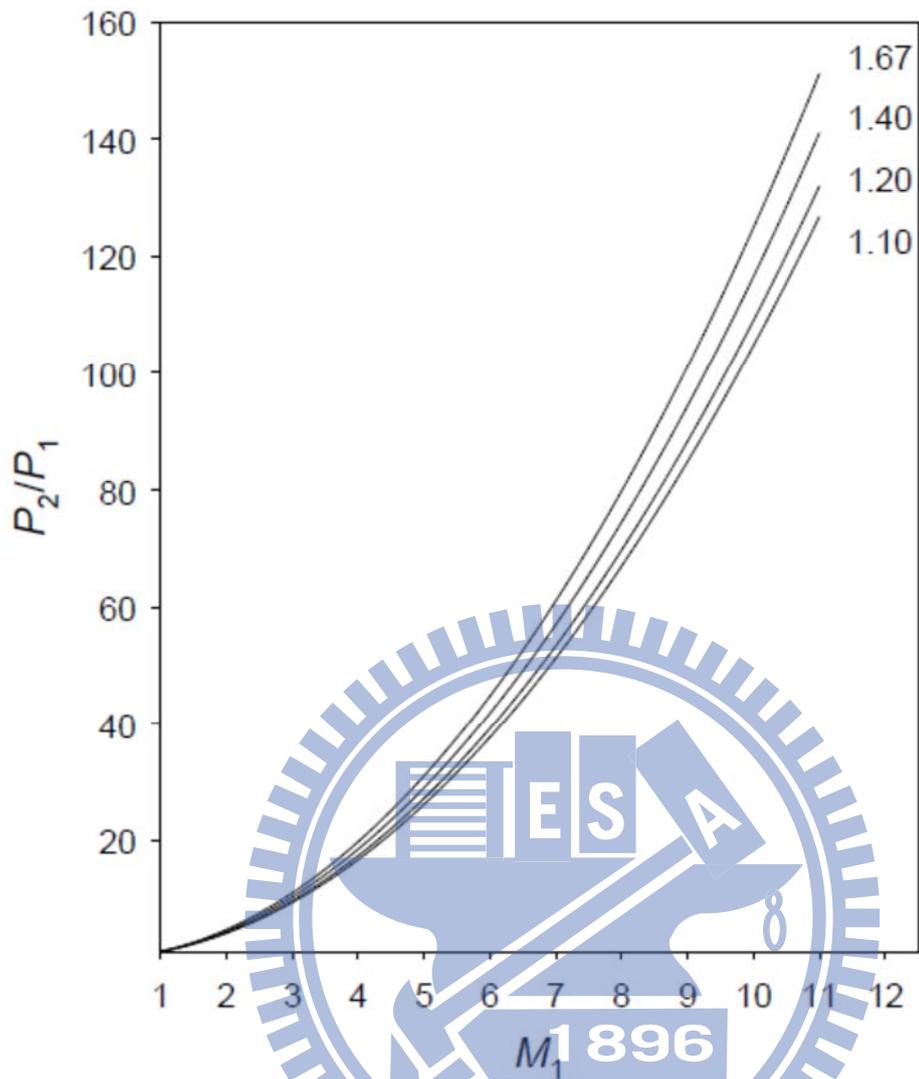


圖 (2-2)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。
 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

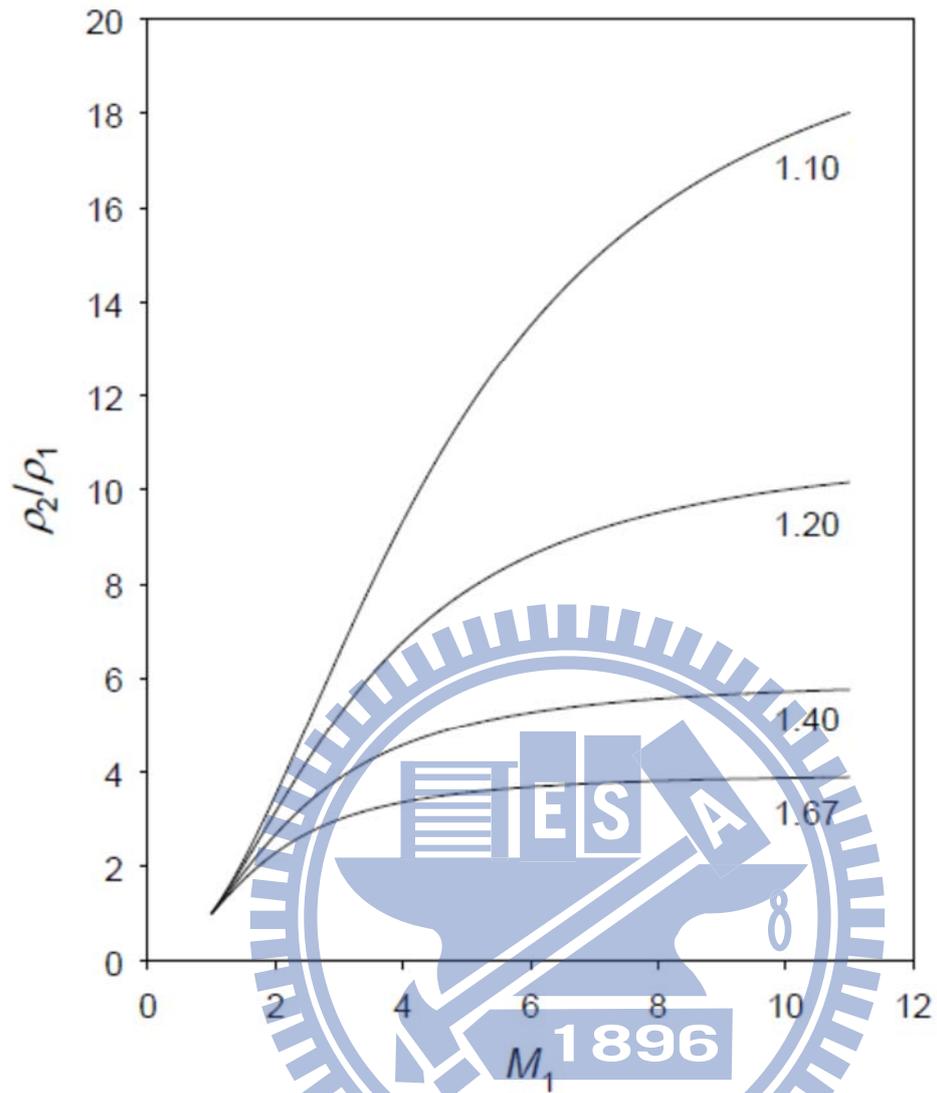


圖 (2-3)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

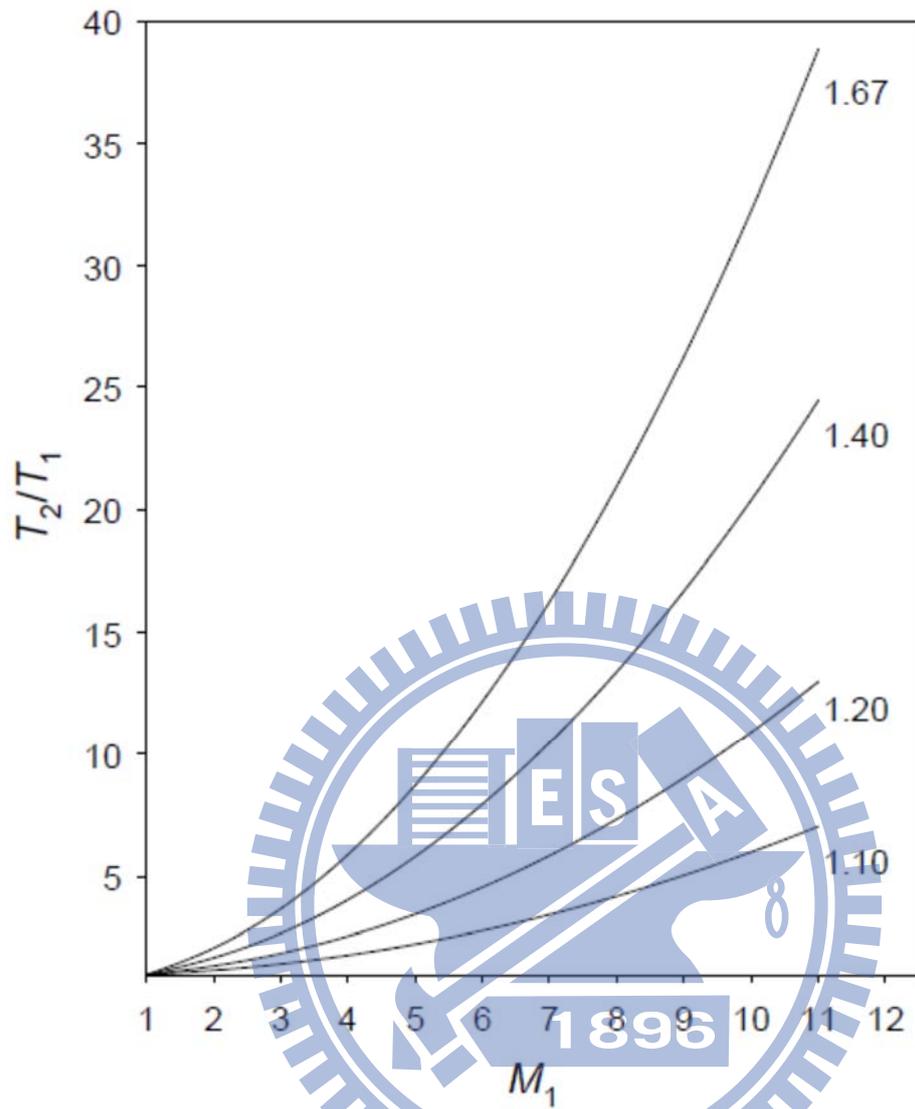


圖 (2-4)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

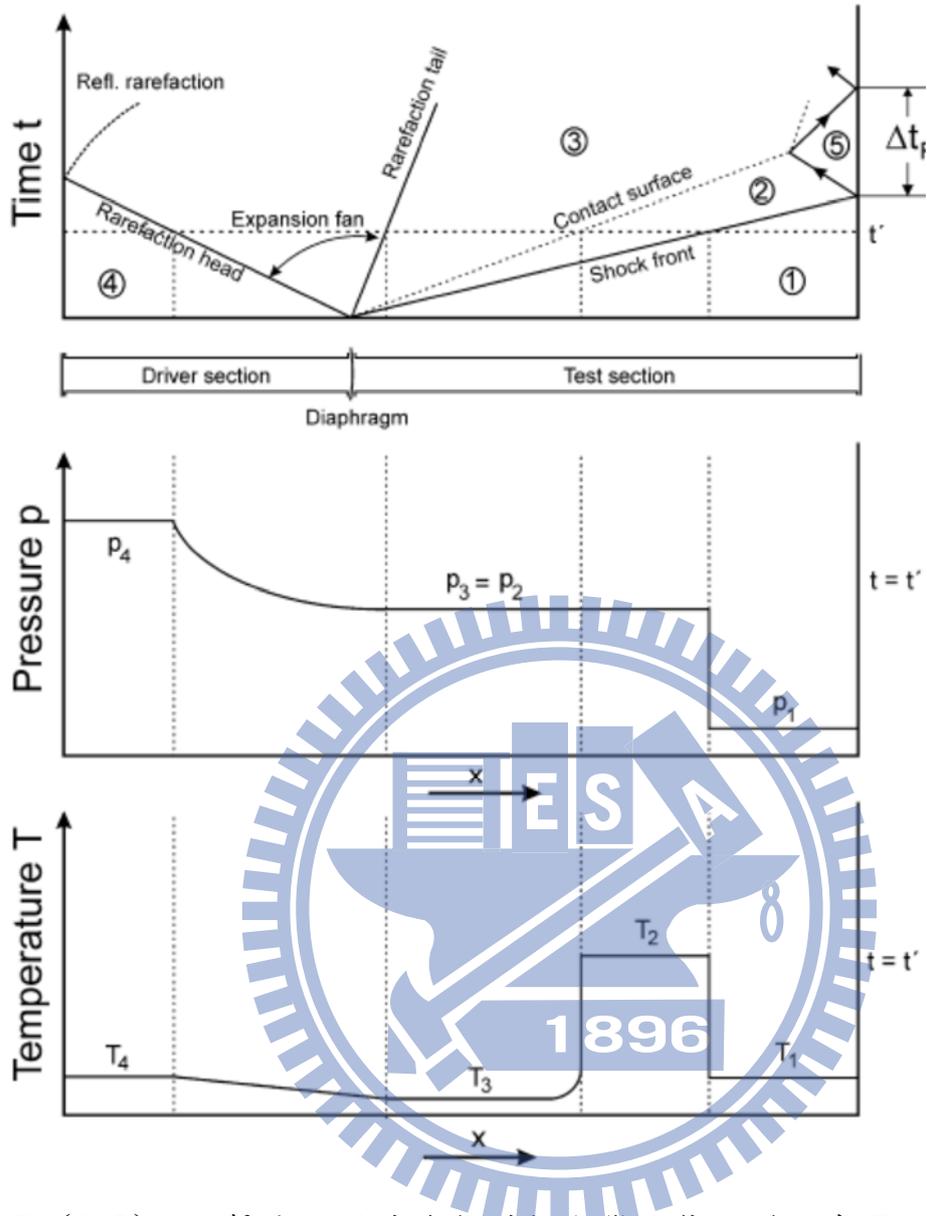


圖 (2-5)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖。¹⁹ 以位置對時間 (X-t)、位置對壓力 (X-P) 及位置對溫度 (X-T) 的關係表示。

- (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

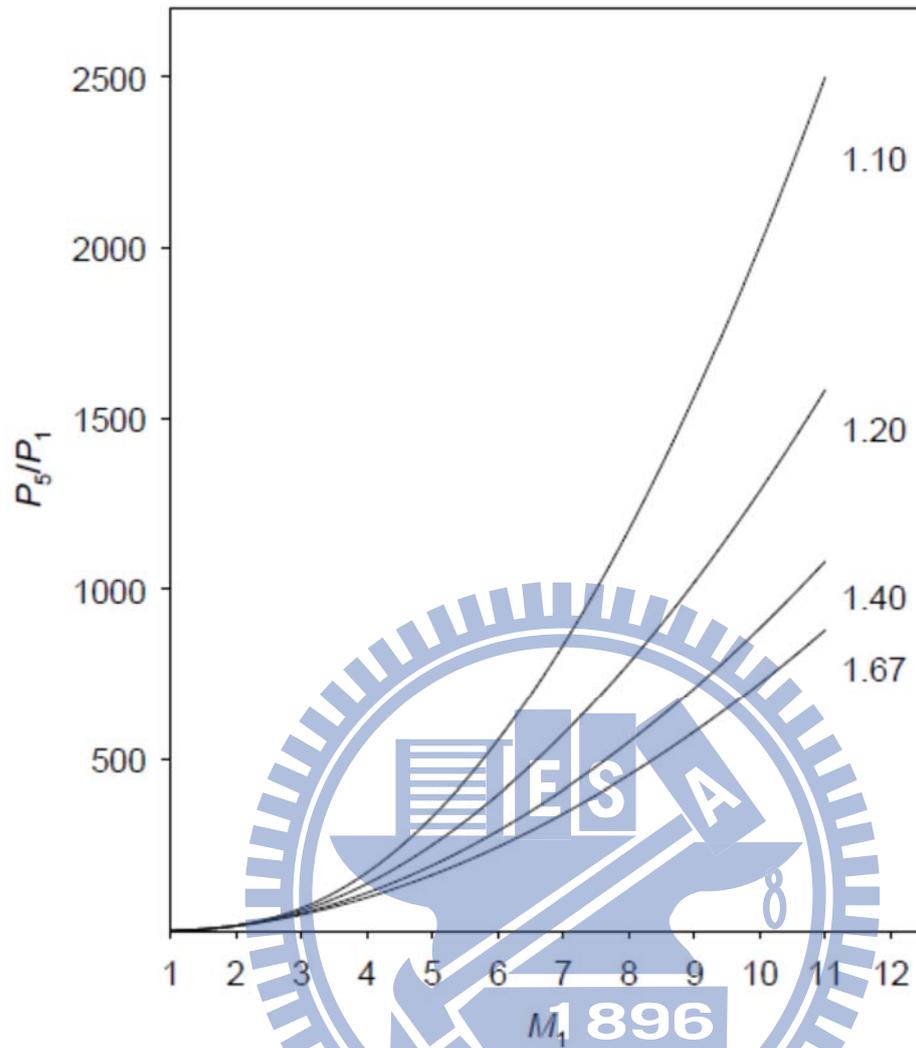


圖 (2-6)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

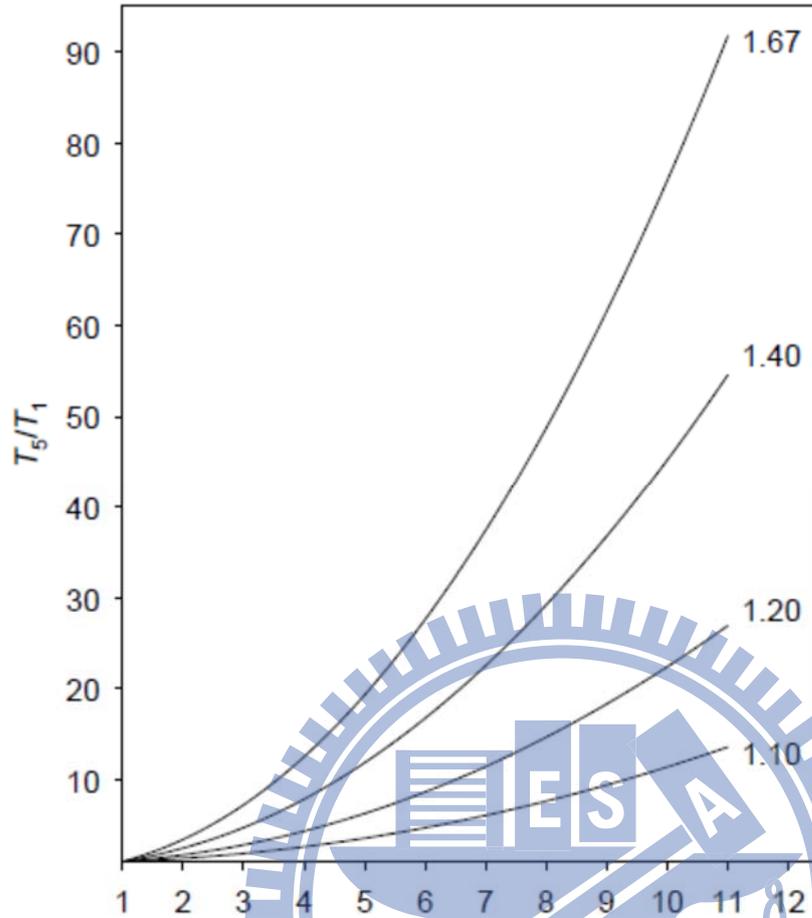


圖 (2-7): 溫度比(T_5/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

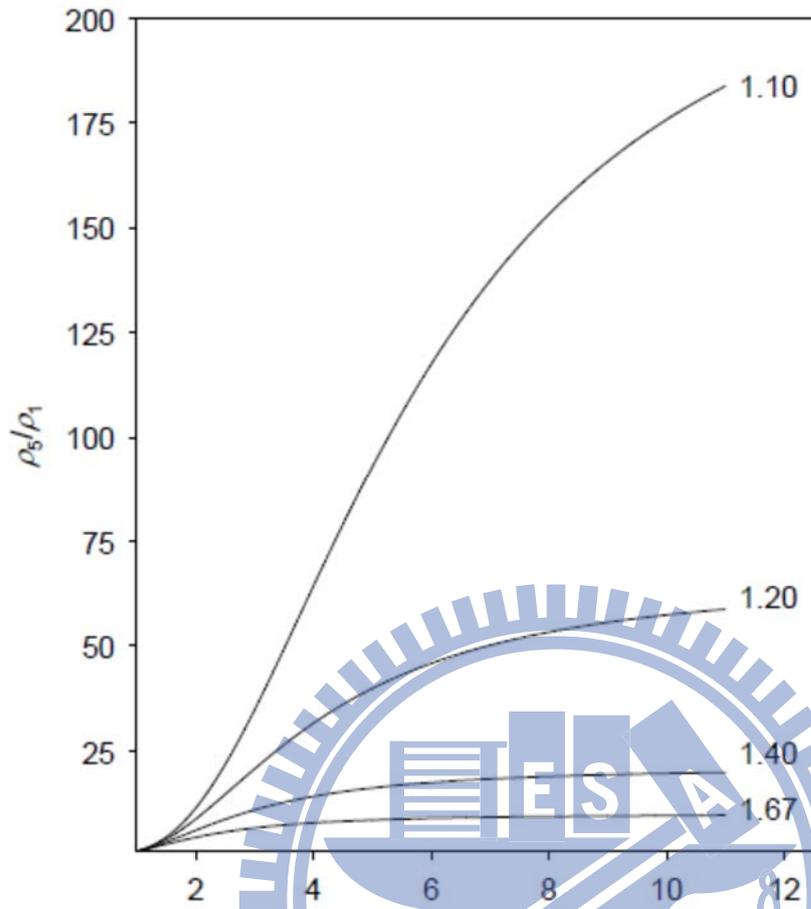


圖 (2-8)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

第三章 實驗裝置

此次的高溫實驗系統為活塞型衝擊波管－原子共振吸收光譜系統 (diaphragmless shock tube - atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。配合原子共振吸收光譜系統對氫原子有極佳之偵測極限，可達到 10^{11} atom/cm³，所以能適用於低濃度之樣品，可避免在高濃度下二次反應帶來的干擾。圖 (3-1)為整個系統的構造圖。^{9, 10}

此系統大致可以分為兩個部分：一、衝擊波管，主要利用活塞型的衝擊波管提供研究所需要的高溫環境。衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置，其主要儀器包含壓力變化偵測器與計時器。二、偵測系統，包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大器及示波器、實驗原理與儀器的運作方式將在後面的幾個小節作介紹。

3-1 衝擊波管

依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。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。由上一節的實驗原理可知，低壓反應區不鏽鋼管長度的選擇與研究的溫度範圍有關。衝擊波管產生的溫度範圍，是由衝擊波的速度所決定。

(b) 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞和兩個高壓氣室所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區。副活塞的功能是協助主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。它是藉由黃色氣室與藍色氣室間的壓力差(圖(3-1))，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

衝擊波管的真空度是以一渦輪分子幫浦 (turbo molecular pump ; Varian , Turbo-V 700HT , 700 L/s) 的組合來維持。衝擊波管在抽氣 30 分鐘後真空度可達 5.0×10^{-7} Torr , 如再加熱管壁 , 並持續抽氣三小時 , 可達終極壓力 2.5×10^{-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 , 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 S1 與 S2、S2 與 S3 及 S3 與 S4 的時間差 , 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 或 17 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

微波共振燈在訊號偵測系統扮演的角色是當作偵測光源，其原理為利用氫氣為載流氣體，以微波裂解 (microwave discharge) 前驅物分子而產生激發態的原子，並放出該原子的特性光。本實驗使用氫共振螢光做為偵測系統光源。氫原子的共振螢光：先將 1 % 氫氣和 99 % 氫氣混合，在工作壓力 3.6 Torr 的條件下以 60W 的功率微波裂解產生激發態的氫原子，激發態的氫原子放出波長 121.6 nm 的特性螢光。

3-2-2 真空紫外單光儀

當共振螢光經過直徑 12.7 mm、厚度 2 mm 的氟化鎂 (MgF₂) 平面光學窗口後，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光學窗口離開衝擊波管，進入單光

儀 (Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm) 分光，後再由光電倍增管 (PMT) 偵測。由單光儀的線性色散的倒數

(reciprocal linear dispersion 方程式): $D^{-1} = d/nF$

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, 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 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。在氟化鎂平面光學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 膜會將氫原子螢光完全吸收, 故只有由中心狹縫穿過的光可以被 PMT 偵測; 放置此 PE 膜狹縫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, 波前後低或高溫之欲偵測原子濃度同時被觀測到而造成的干擾, 在示波器上產生偵測原子的訊號呈現延遲的狀態會被改善。

3-2-3 光電倍增管

我們利用光電倍增管將光子轉換成電子的同時, 針對輸入訊號進行放大。光電倍增管依據光電效應與二次電子激發原理所製成, 由愛因斯坦光電方程式 $h\nu = \Phi + E_k$, 當光子打到低功函數 (Φ) 所

製成的光敏陰極 (photocathode) 後，光敏陰極會放出光電子，這些電子受到外圍高壓電場加速，將連續撞擊增益電極群 (dynodes) 產生逐級放大的二次電子流，在10-50 ns 內可以產生增強 10^8 - 10^{10} 倍的效果。最終在高電位的陽極 (anode)，將收集到放大後的電流訊號。本實驗所使用的光電倍增管為 Hamamatsu R972 型 (MgF₂ 視窗，直徑19 mm)，其陽極靈敏度為980 A/W，有效波長範圍為115 到200 nm。由於本實驗探究的光源，處在真空紫外光的範圍，此種無法偵測可見光波長範圍光子的特性，能夠減少不必要的光源干擾。

3-2-4 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增大。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。電流放大器 SR570 的設定為放大倍率：1 μ 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。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

共振螢光變化的訊號最後會被傳到示波器上，由其捕捉瞬間的信號波形，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。而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.。本實驗是以最後一個壓力變化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。

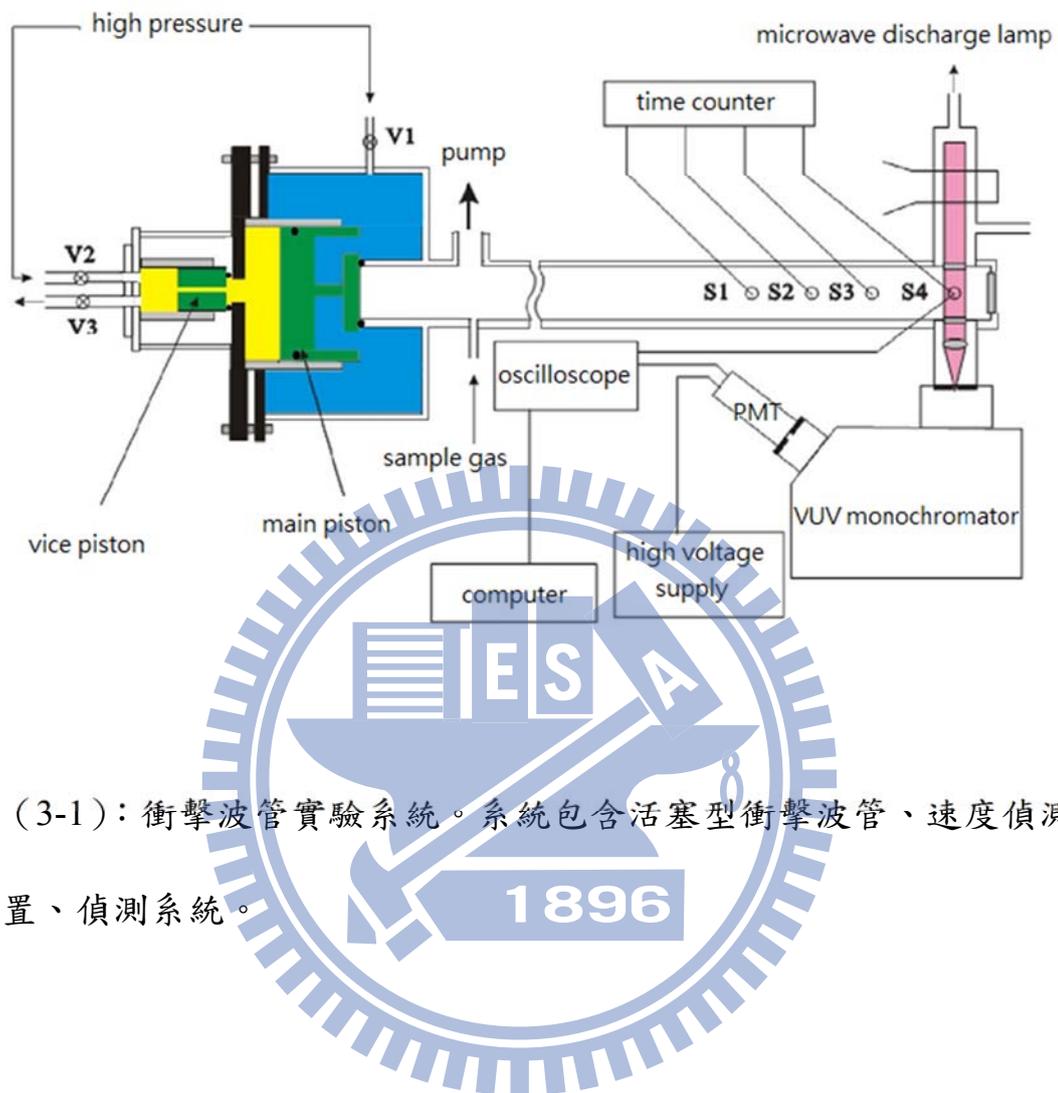


圖 (3-1)：衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統。

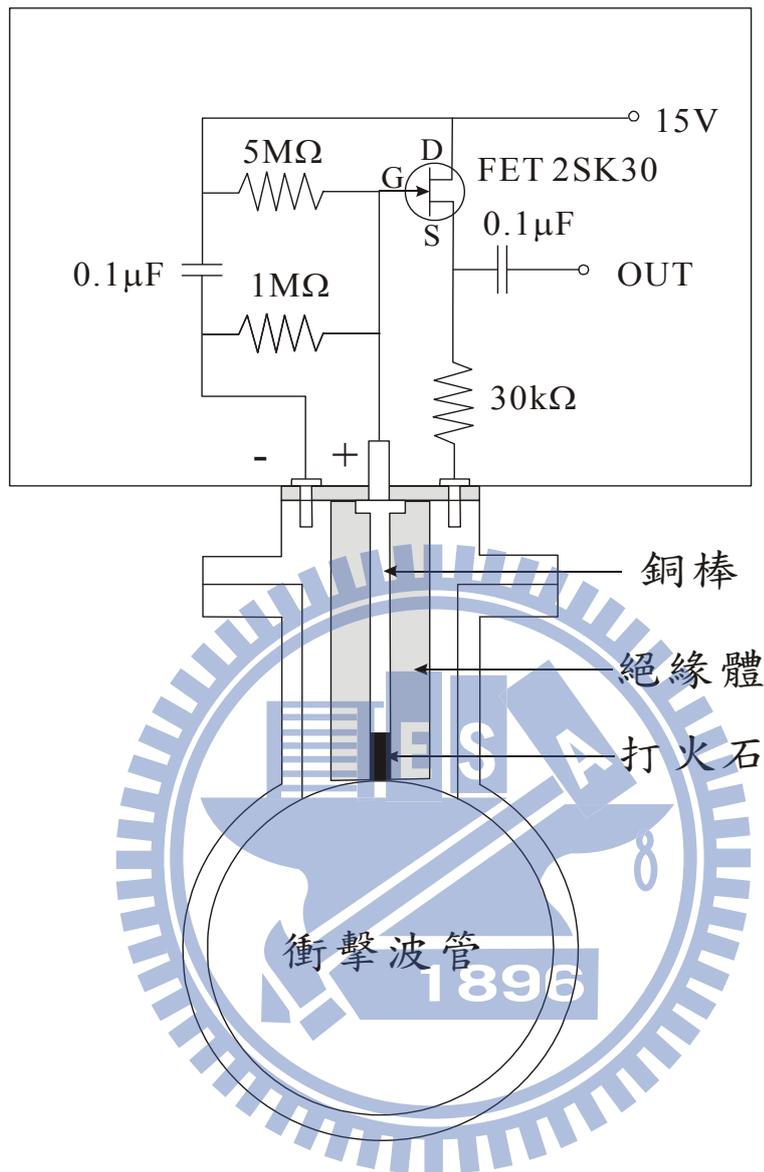


圖 (3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路。

第四章 實驗步驟

4-1 乙醛樣品的純化

本實驗所使用的乙醛，濃度為 99.5%（Sigma Aldrich 製造），純化儀器配置如圖（4-1）。純化步驟首先將乙醛置入玻璃瓶 A，接著利用液態氮搭配冷劑來純化樣品。玻璃瓶 B 先放上純化系統並且利用幫浦抽真空至少 30 分鐘，之後將玻璃瓶開關關起來，使玻璃瓶維持在真空狀態。乙醛的蒸氣壓對溫度關係圖如圖（4-2），為了避免在純化過程中，低蒸汽壓的雜質隨著氣體移動，因此我們控制冷劑溫度在 -70°C 附近，讓乙醛蒸汽壓可控制在 3mmHg 並慢慢的揮發，而在本實驗裡我們選用的冷劑是由液態氮和乙酸乙酯混合而成。因此我們先將兩玻璃瓶關閉並將管線中的空氣抽掉，利用液態氮凍住乙醛，等乙醛凝固後，抽掉樣品上方的空氣，移除一部分的雜質。A 瓶使用冷劑控制溫度在適當範圍使乙醛能夠慢慢揮發至整個系統，在 B 瓶使用液態氮來凍住純的乙醛。等到大部分乙醛由 A 瓶轉移至 B 瓶後將 B 瓶開關關閉，用幫浦將 A 瓶及系統管線抽氣約 1 小時。接著 A 瓶改用液態氮，B 瓶改用冷劑，並重複上述轉移步驟，使純的乙醛再度回到 A 瓶，再將 A 瓶關上，將剩餘氣體抽掉。最後得到純的乙醛樣品。利用此樣品來進行下一步氣體樣品的配置。

4-2 異丁烷樣品的純化

本實驗室所使用的異丁烷純度為 99.5%，純化方式類似前一節的乙醛樣品純化方式。只是異丁烷常溫下為氣態存放在鋼瓶內，我們必須先將異丁烷鋼瓶與我們的真空系統 (圖(4-4))的 V17 連接，打開 V17、V1 以及 V14 閥，取出約 100 Torr 異丁烷氣體於 1 號鋼瓶後關閉 V17 及 V1 閥並移除異丁烷鋼瓶。接著在 V17 閥連接至玻璃瓶 A 後並將其浸在液態氮裡，接著打開 V17 及 V1 閥，使氣態異丁烷能夠轉移至玻璃瓶 A 並形成液態。放置約半小時使鋼瓶裡的異丁烷氣體轉移至玻璃瓶 A 裡，之後將玻璃瓶 A 浸泡液態氮並連結至樣品純化裝置 (圖 4-1)。根據 (圖 4-3)，必須控制異丁烷在適合的溫度在 -90°C 附近，才能異丁烷蒸汽壓可控制在 5mmHg。在調配好冷劑的溫度後，其他處理步驟就如同上一節乙醛樣品的純化。

4-3 樣品配置系統

樣品配製系統如圖（4-2）所示，由六個不鏽鋼樣品瓶及三個電容式壓力計（MKS 722A14TCB2FC、626A13TEE、626B11TEE）所組成。在加熱烘烤所有樣品瓶及不銹鋼管，並且利用渦輪分子泵浦對系統抽氣。經過八小時後，真空度可達 3.0×10^{-7} torr 左右。

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 1000 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之氣體樣品。配製樣品的步驟如下：在 1 號鋼瓶中配製 3000 torr 的 1000ppm CH_3CHO 為例，首先關閉除了 V14 號以外的閥，隨後打開 V1 與 V17 閥，將 30 torr 的 CH_3CHO 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 3 torr 的 CH_3CHO 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 1 號鋼瓶外區域的氣體抽掉，接著關閉 V10 與 V14 閥，打開 V19 閥，將約 4000 torr 高純度的 Ar 灌入不銹鋼管中，然後關 V19 閥，開 V1 閥，此時高壓 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 氣體灌入不銹鋼管中，並且重複上述步驟，如此

反覆數次，直到 1 號鋼瓶的壓力到達 3000 torr 為止。最後關 V1 閥，打開 V10 閥，先利用機械幫浦抽掉高壓氣體在利用輪分子泵浦對系統抽氣。然後將 1 號鋼瓶其加熱並靜置一晚，待其混合均勻，如此即可得 1000 ppm 的 CH_3CHO 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。異丁烷的配置也是一樣的處理方式。本實驗所使用的各類高純度氣體如下：Ar:99.9995%，He:99.9995%， H_2 :99.9995%。(均為 AGA Specialty Gas 生產)。

4-4 反應溫度及濃度的計算

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所換算求得，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 μ_1 和聲速 a_1 的比值。在衝擊波管的實驗中，聲速 a_1 值由氣體動力學理論求得： $a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2}$

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，

A 的 $R_s = 8.314/0.039984 = 207.9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ，

可得： $a_1(\text{Ar}) \cong 18.62 \times T_1^{0.5} \text{ ms}^{-1}$

在 298 K 時，利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 298^{0.5} = 321$

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 μ_1 ，再依式 $M_1 = \mu_1/a_1$ 即可求出入射衝擊波行進速率之馬赫值，再將馬赫值代入式 (2-9)至 (2-11) 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，而達到控制溫度的效果。因此使用本實驗系統，我們可以讓反應在特定的濃度和溫度下進行。

4-4 實驗條件

本次進行的乙醛和異丁烷熱解實驗條件如下：

乙醛：

高壓驅動區 (P_4) : 2360-2588 torr

低壓被驅動區 (P_1) : 41.5-60.7 torr

溫度範圍 (T_5) : 1395-1800K

[CH₃CHO] : (3.28.-6.32) × 10¹³ molecule/cm³

[Ar] : (8.2-10.5) × 10¹⁸ molecule/cm³

異丁烷:

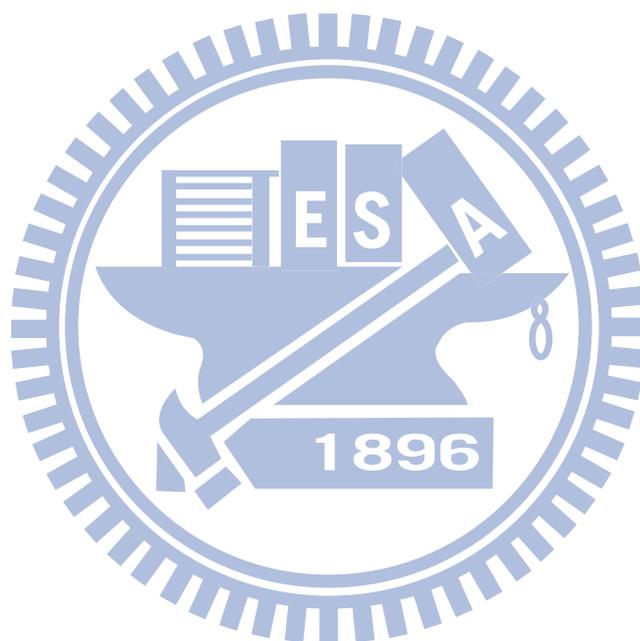
高壓驅動區 (P_4) : 2306-2595 torr

低壓被驅動區 (P_1) : 41.3-68 torr

溫度範圍 (T_5) : 1297-1804K

[isobutnae] : $(8.19-11.3) \times 10^{13}$ molecule/cm³

[Ar] : $(8.19-11.3) \times 10^{18}$ molecule/cm³



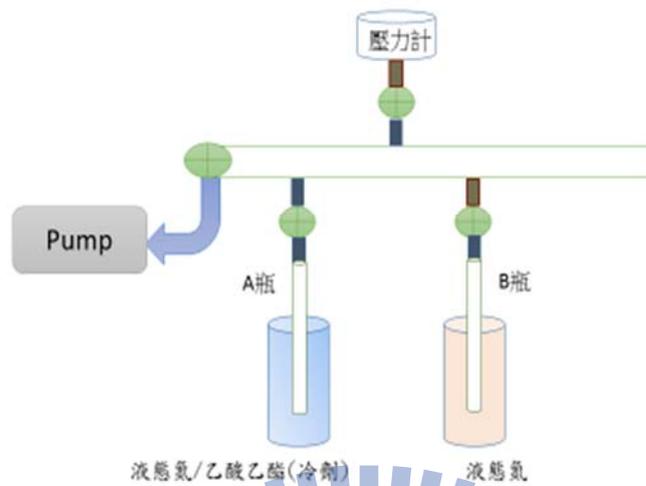


圖 (4-1) 樣品純化配置圖

利用此裝置將液態 CH_3CHO 樣品進行純化步驟

A、B 瓶外部根據純化步驟交互使用液態氮/乙酸乙酯混合的冷劑和液態氮達到使 CH_3CHO 樣品凍住的效果。

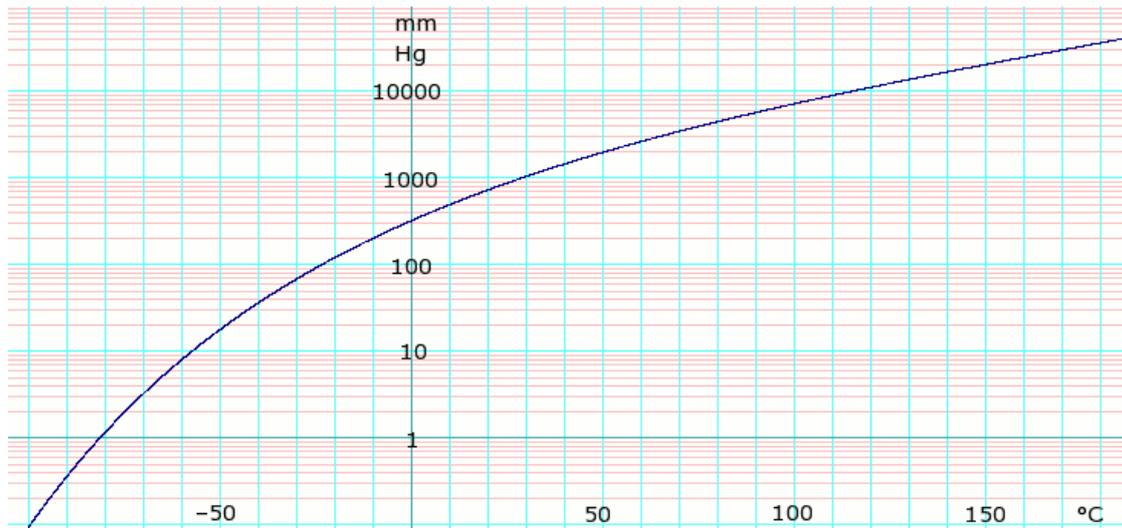


圖 (4-2) CH_3CHO 之蒸氣壓對溫度圖²²

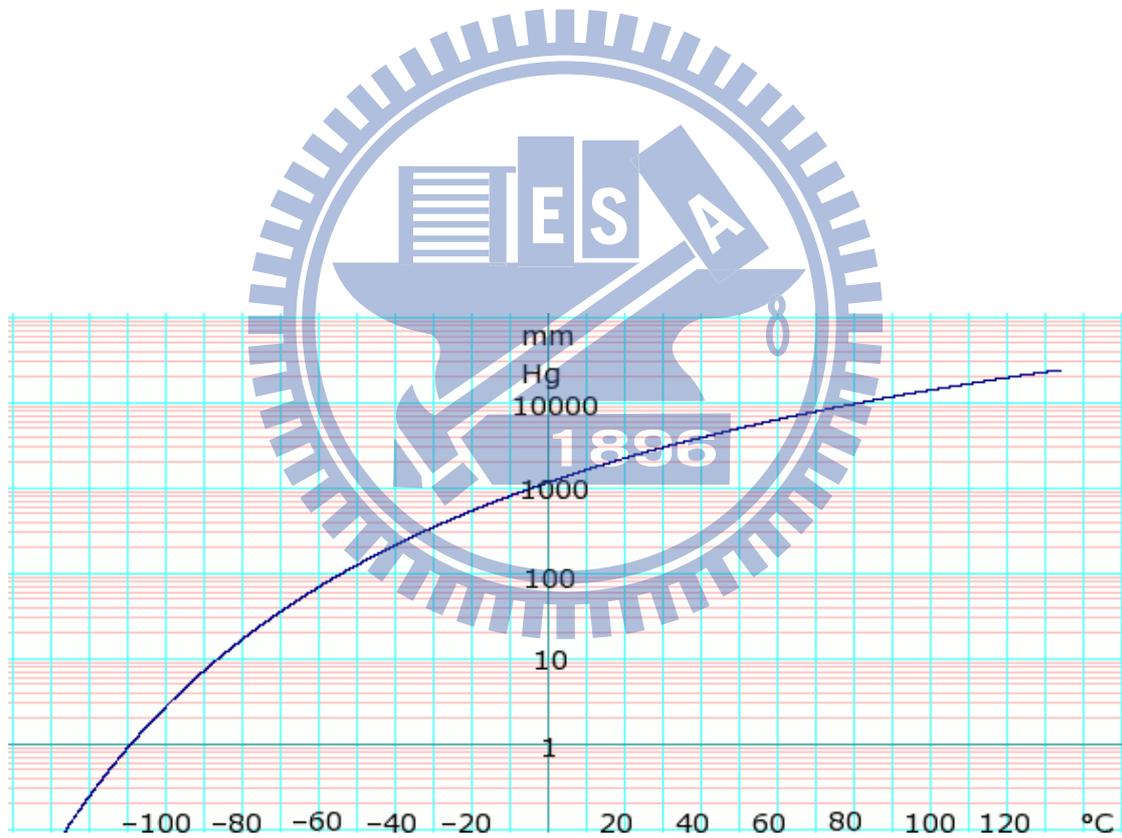


圖 (4-3) isobutane 之蒸氣壓對溫度圖²²

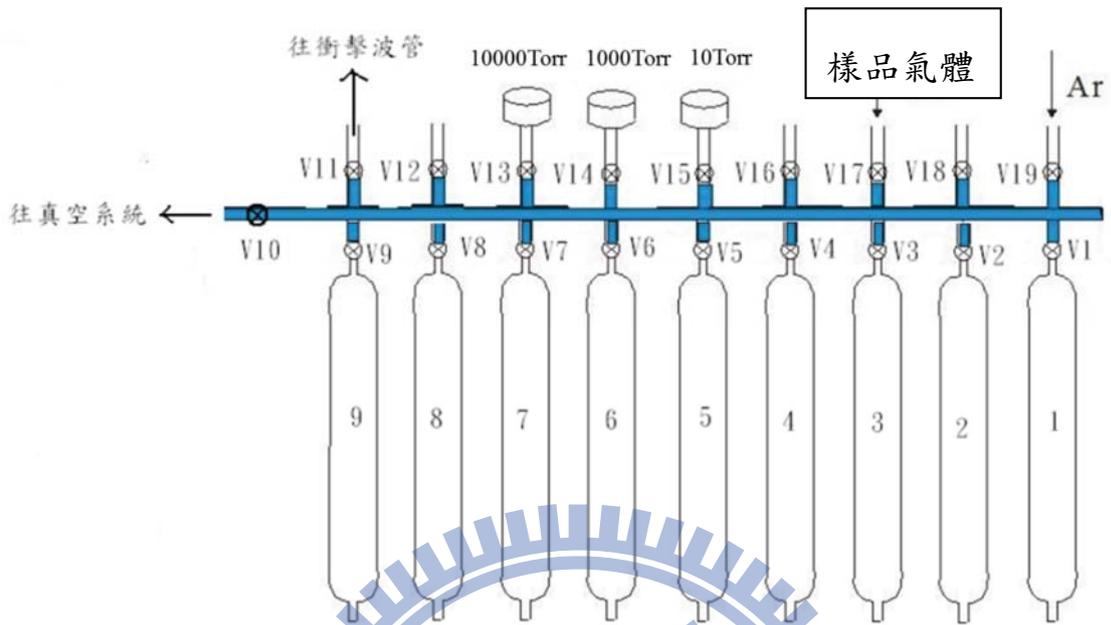
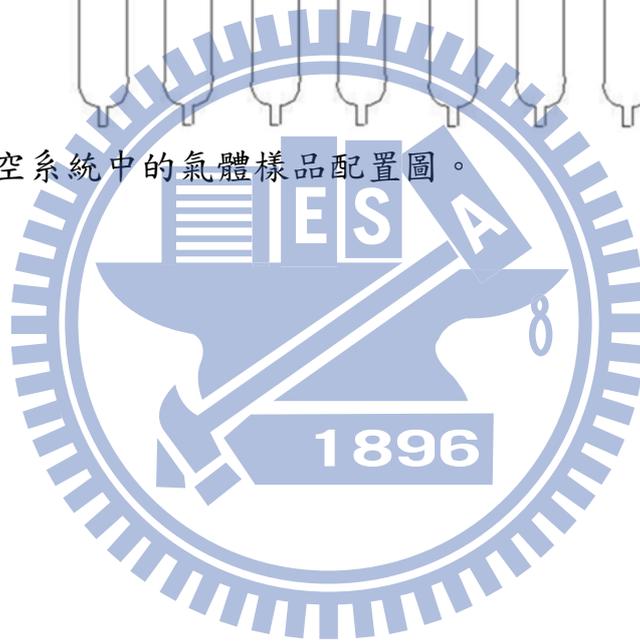


圖 (4-4)：真空系統中的氣體樣品配置圖。



第五章 實驗結果與討論

我們利用活塞式衝擊波管-原子共振吸收光譜 (ARAS) 研究 0.4 ppm 及 0.6 ppm 的 CH₃CHO 在溫度介於 1395 K 到 1803 K 的熱解反應。並利用模擬適解法 (modeling fit method) 分析所得知氫原子濃度變化，分別得到 CH₃CHO 熱解的反應速率常數以及反應途徑分枝比。同時，我們也研究異丁烷溫度介於 1297 K 到 1804 K 的熱解反應。

5-1 氫原子濃度校正曲線

在 CH₃CHO 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，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。

C₂H₅I 的熱解被選擇來得到氫原子之校正曲線，其反應機制如下：



C_2H_5I 在高溫下會經由式 (5-1) 迅速的熱解產生 C_2H_5 自由基，¹² C_2H_5 進一步立即分解成 C_2H_4 和 H ，¹³ 如式(5-3)。在高溫環境下，有 90% 的 C_2H_5I 會經由式 (5-1) 和式 (5-3) 熱解產生氫原子，¹³ 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%。氫原子在此濃度下的吸收度 $A(t)$ 大小為

$$A(t) = \ln[I_0/I_t] \quad (5-4)$$

其中 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。藉由 I_t 與 I_0 值，我們可利用不同起始濃度 (0.6–1.0 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。如圖 (5-1) 至 (5-15) 為四種不同濃度 C_2H_5I 熱解產生的氫原子吸收度與反應時間關係圖，由於 C_2H_5I 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 C_2H_5I 開始熱解) 的吸收度作為該濃度下氫原子的吸收度。我們可以將不同氫原子濃度 ($=0.9 \times [C_2H_5I]_0$) 對吸收度 $A(t)$ 作圖。在此對溫度 1395-1692 K 範圍的 C_2H_5I 熱解產生的氫原子濃度對應的吸收度 (A) 作圖，如圖 (5-16) 所示。此實驗室過去所得之氫原子濃度校正

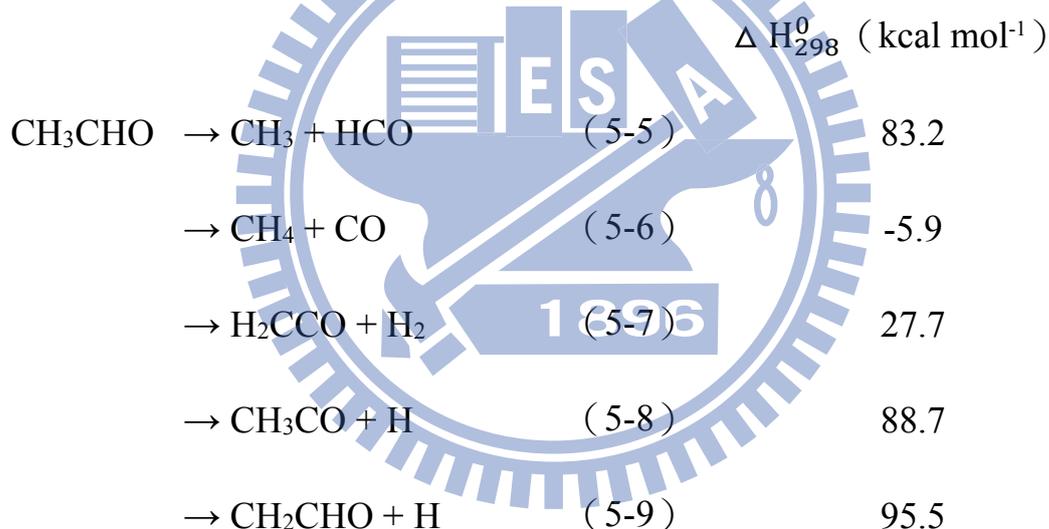
曲線一致，故沿用之前之關係式：

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

所以我們在之後 CH_3CHO 的熱解實驗所得到的吸收度 A 即可由上式轉換成氫原子濃度值。

5-2 乙醛反應機構

CH_3CHO 的熱解，可能的反應途徑如下：¹⁴



ΔH_{298}^0 表示與 CH_3CHO 的相對位能值，如圖 (5-17) 所示。¹⁴ 其中式子 (5-5) 的產物 HCO 在我們的實驗條件為高溫且低濃度下， HCO 會迅速的裂解為 H 和 CO ：



我們因此可將式 (5-5) 和式 (5-10) 合併起來得到：



由此我們可藉由觀測氫原子濃度來得到 CH_3CHO 的反應速率和其反應途徑分枝比。

就文獻資料對上述的反應途徑做歸納：

1. Gupte 與 Kiefer¹¹ 藉由 RRKM 計算法搭配 Laser-Schlieren 技術量測 在 $P = 1 - 105 \text{ Torr}$, $T = 600 - 2500 \text{ K}$ 條件下研究上述反應，分析熱解後得到的氫原子數據，推斷在 2500 K 以下的環境，式 (5-5) 將是最主要的反應途徑，佔整體產物分枝比超過 0.93，而氫原子產生途徑 (5-8) 佔整體產物分枝比僅僅不到 0.02。
2. Matthias Olzmann 團隊¹ 藉由 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 原子進行直接量測 ($P = 1.4 - 4.5 \text{ bar}$, $T = 1250 - 1650 \text{ K}$)，經由分析訊號的增減，得到處於不同壓力的 Arrhenius 方程式組， $k(T, 1.4 \text{ bar}) = 2.9 \times 10^{14} \exp(-38120/T) \text{ s}^{-1}$ ， $k(T, 2.9 \text{ bar}) = 2.8 \times 10^{14} \exp(-37170/T) \text{ s}^{-1}$ 與 $k(T, 4.5 \text{ bar}) = 1.1 \times 10^{14} \exp(-35150/T) \text{ s}^{-1}$ ，但卻缺乏對產物分枝比的探討。
3. J. V. Michael 團隊⁶ 使用 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對氫原子進行直接量測 ($P = 0.22 - 1.44 \text{ atm}$, $T = 1405 - 1790 \text{ K}$)，實驗結果顯示 H 原子佔整體產物分支比約 0.77

± 0.09 。H 原子的主要途徑來自於(5-5)產物 HCO 再次進行熱分解，並非經由 (5-8) 與 (5-9) 直接產生。

5-3 乙醛熱解實驗結果

我們在 1395-1800 K 溫度範圍間分別使用 0.4 ppm 及 0.6 ppm CH₃CHO/Ar 氣體樣品進行熱解實驗，實驗條件詳列於表 (5-1)、(5-2) 中。我們在各個溫度下均進行至少 2 次衝擊波實驗並取其平均值。藉由觀測得到的氫原子濃度，配合 Chemkin 軟體的模擬，得到 CH₃CHO 的熱解反應動力學資料。

我們藉由模擬觀測到的氫原子濃度之變化分別得到溫度 1395–1606 K 間的反應速率常數值。如圖 (5-18) 至 (5-27) 分別紀錄了 1395 K、1399 K、1440 K、1442 K、1501 K、1502 K、1550 K、1554 K、1595 K，及 1606 K 之氫原子濃度變化值以及我們用 chemkin 模擬得到在各溫度下最佳之反應速率常數值。同時顯示於各圖上的還有最佳 k 值 $\pm 20\%$ 之模擬結果，由此可比擬模擬結果之精確度。所得 k 值彙整於表 (5-4) 中。

本研究於上述的溫度範圍之反應速率常數值以 Arrhenius 方程式表示如下式並示於圖 (5-34)

$$k(2 \text{ atm}) = (8.24 \pm 3.50) \times 10^{12} \exp(-33310 \pm 1330/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

我們將實驗結果和文獻值相比並繪於圖 (5-35)。

為了量測產生之氫原子途徑之分枝比，我們在 1698 K-1800 K 溫度範圍間觀察到其氫原子濃度變化均達到最大值，如圖 (5-28)至 (5-33)所示。 $[H]/[CH_3CHO]_0$ 之值在 0.65 至 0.69 間。平均值為 0.67。如圖 (5-36)所示，分枝比並不隨溫度改變。固可推斷 CH_3CHO 的反應途徑分支比如下：



理論計算結果顯示式 (5-5) 應為主要反應途徑。則氫原子之產率 ($[H]/[CH_3CHO]$) 應接近 1.0。但由本實驗結果所得之反應途徑分枝比為 0.67。其實驗結果支持 Roaming transition state 理論。表示熱解過程之產物 HCO 尚未遠離 CH_3 時，其氫原子即被 CH_3 自由基捕捉，生成 CO 和 CH_4 。我們實驗值得到的反應途徑分枝比跟 J. V. Michael 團隊⁶的文獻值 0.77 相較之下略低，但得到的反應速率常數值跟 Hidaka⁴的數據非常相似，可以證明分析結果的可靠度，且支持上述 Roaming transition state 理論。

5-4 異丁烷熱解實驗結果

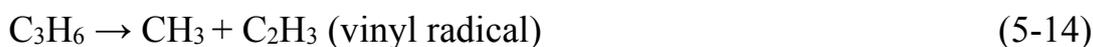
基於理論計算的結果，在我們反應溫度範圍異丁烷可能的主要

熱解途徑有二：



我們測量 1.0 ppm 的 isobutene 在溫度範圍 1297 K 至 1442 K 間的氫原子濃度變化值來得到反應速率常數。由文獻值上的資料²¹得知途徑 (5-12) 的 branching ratio 為 0.8。而 iC₃H₇ 在我們的反應溫度條件下，會迅速的裂解成丙烯與氫原子。

我們可利用觀測到的氫原子濃度變化：如圖 (5-37) 至 (5-40) 並且利用 Chemkin 模擬得到在各溫度下 isobutene 的最佳之熱解反應速率常數值。值得探討的地方是在高溫範圍 (1606 K 及 1804 K) 的實驗數據，如圖 (5-42) 及 (5-43)，[H]/[iso-C₄H₁₀]₀ 值皆超過 1.0。這代表了在較高溫時可能有其他途徑能夠產生氫原子，我們推測為式 (5-13) 中的產物 C₃H₆ 在會迅速進行連續裂解反應如下：



尤以後者 (5-16) 及 (5-17) 較為可能。因其能量較低，且每一 C₃H₆

熱解可釋出兩個氫原子。因此目前僅就較低溫範圍 (1297 至 1442 K)

所得之數據加以分析，並由此得到反應速率常數值如圖 (5-44)

Arrhenius plot 所示：

$$k(2 \text{ atm}) = 4.44 \times 10^{15} \exp(-39213/T) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

反應條件及所得之 k 值列於表 (5-5)及 (5-6)。而有關於進一步的

C_3H_6 的熱解反應研究正由本實驗室進行中，得到進一步結果將有助

於分析本研究之高溫之熱解數據。



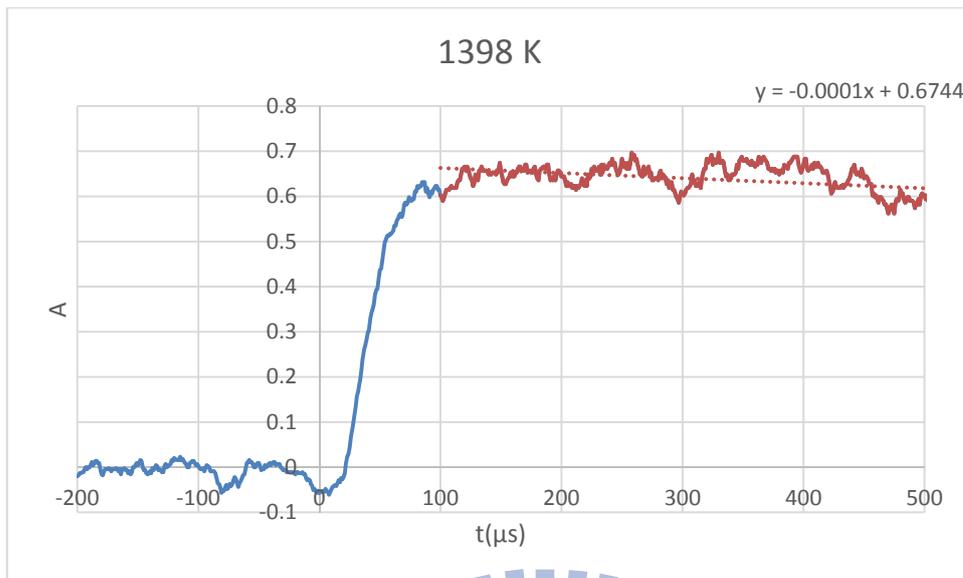


圖 (5-1) 溫度 1398 K 下 0.4 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

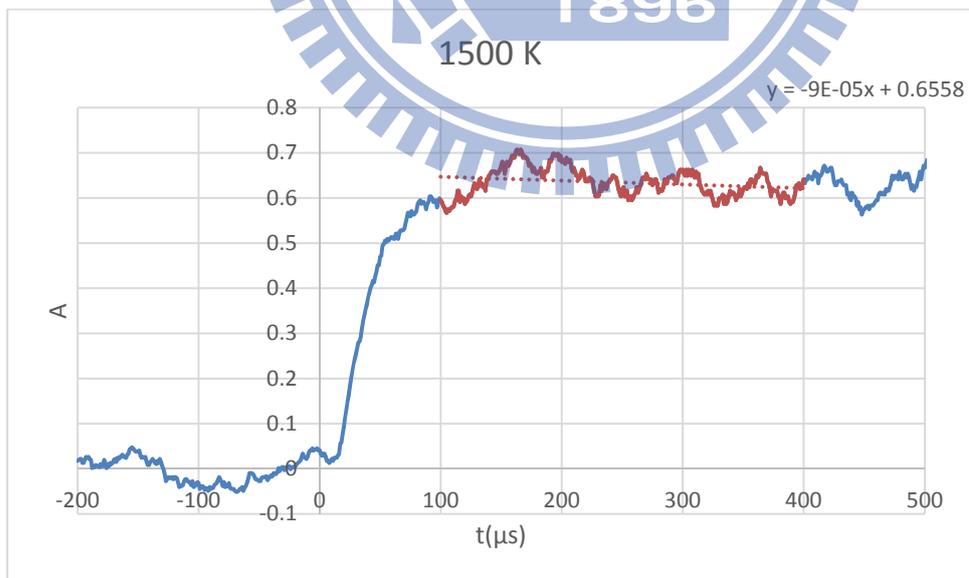


圖 (5-2) 溫度 1500 K 下 0.4 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

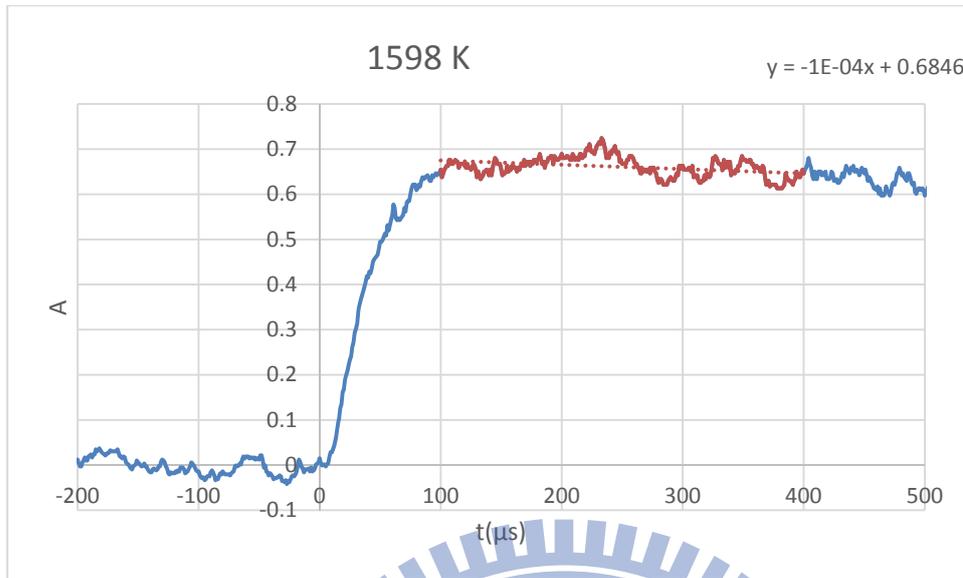


圖 (5-3) 溫度 1598 K 下 0.4 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

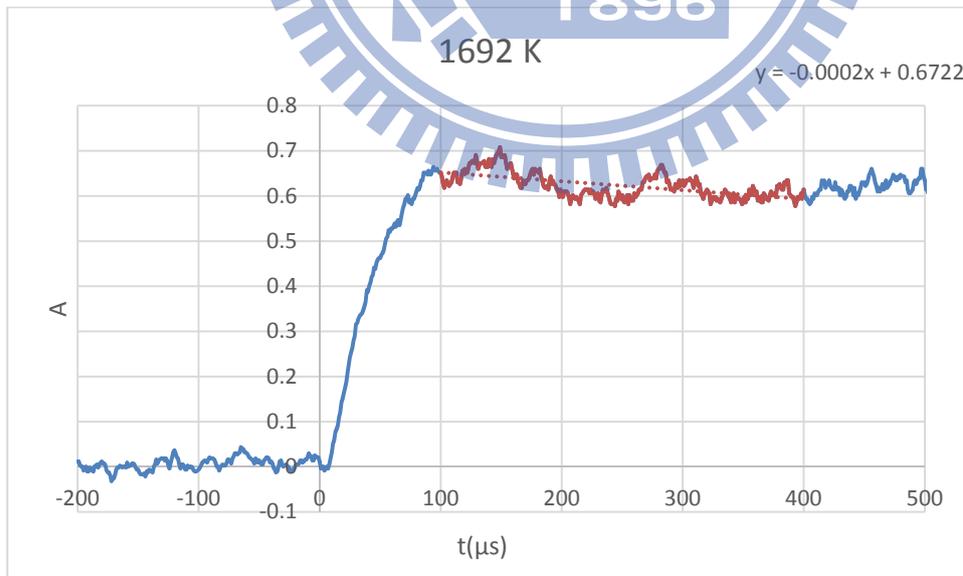


圖 (5-4) 溫度 1692 K 下 0.4 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

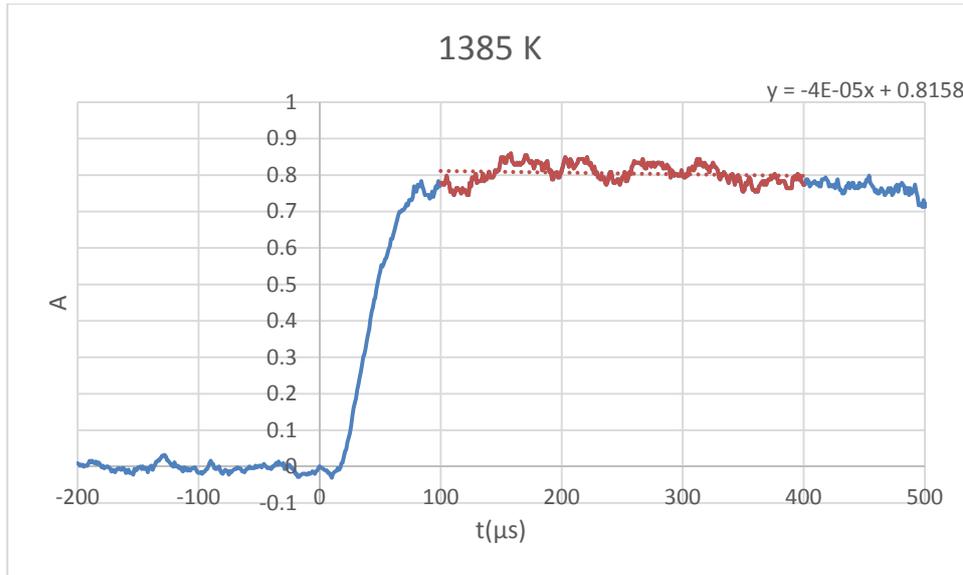


圖 (5-5) 溫度 1385 K 下 0.6 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

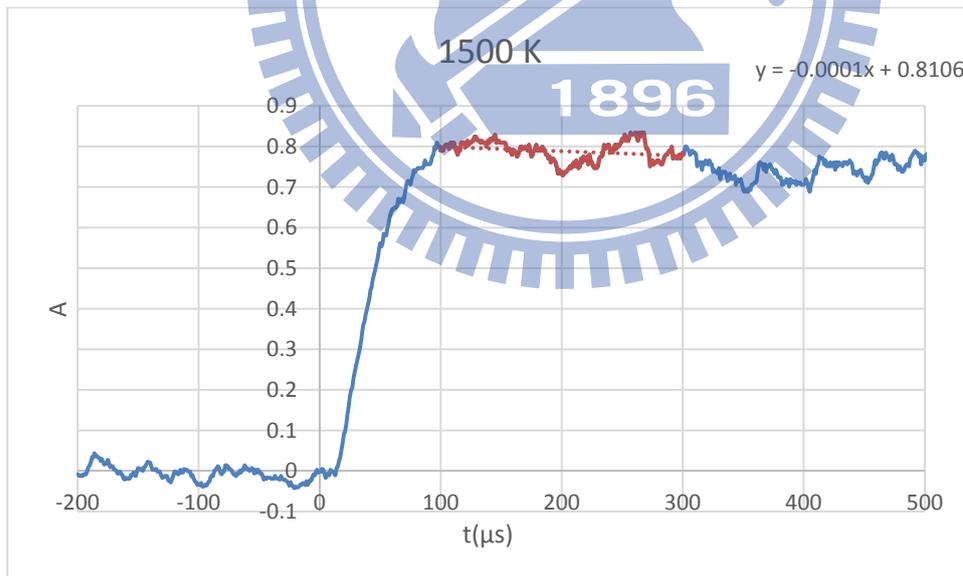


圖 (5-6) 溫度 1500 K 下 0.6 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

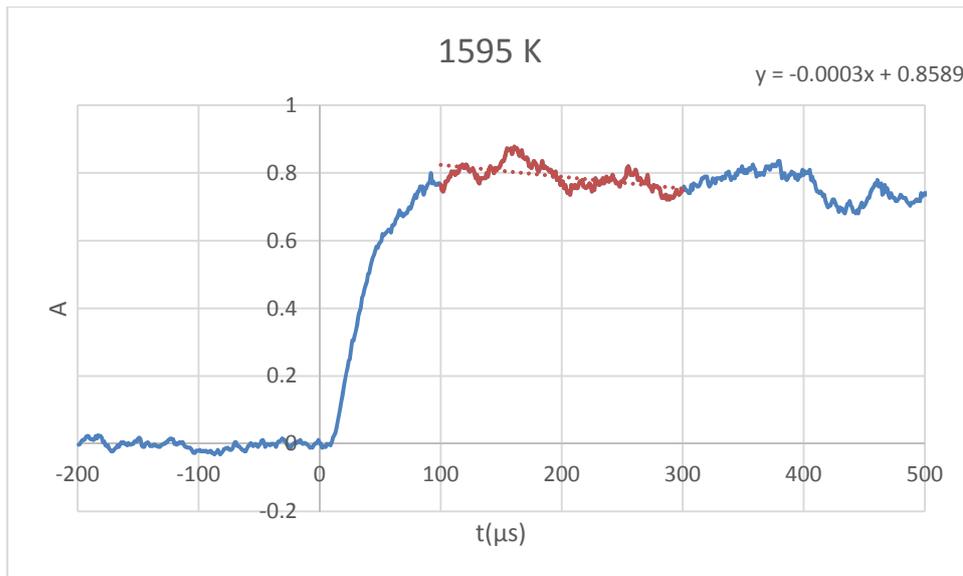


圖 (5-7) 溫度 1595 K 下 0.6 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

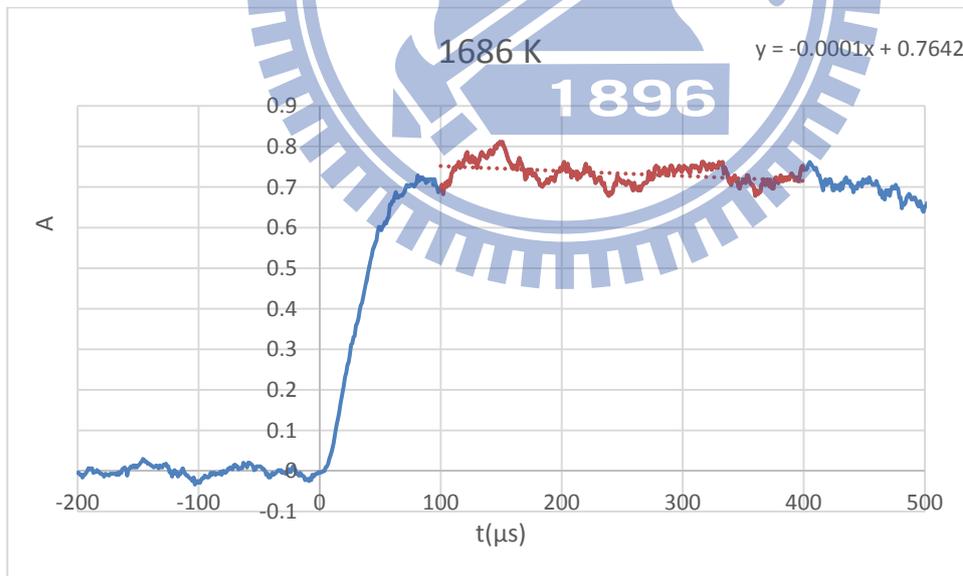


圖 (5-8) 溫度 1686 K 下 0.6 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

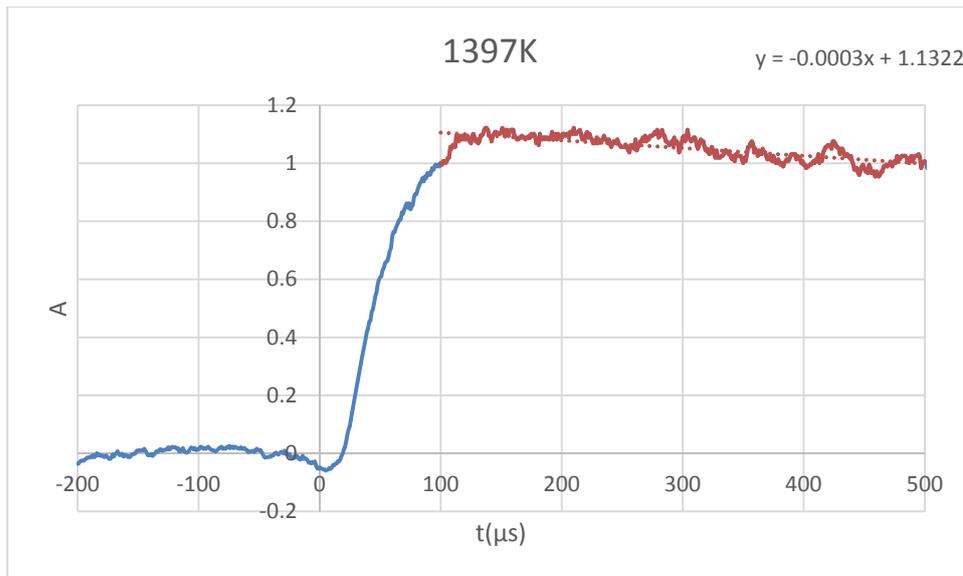


圖 (5-9) 溫度 1397 K 下 0.8 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

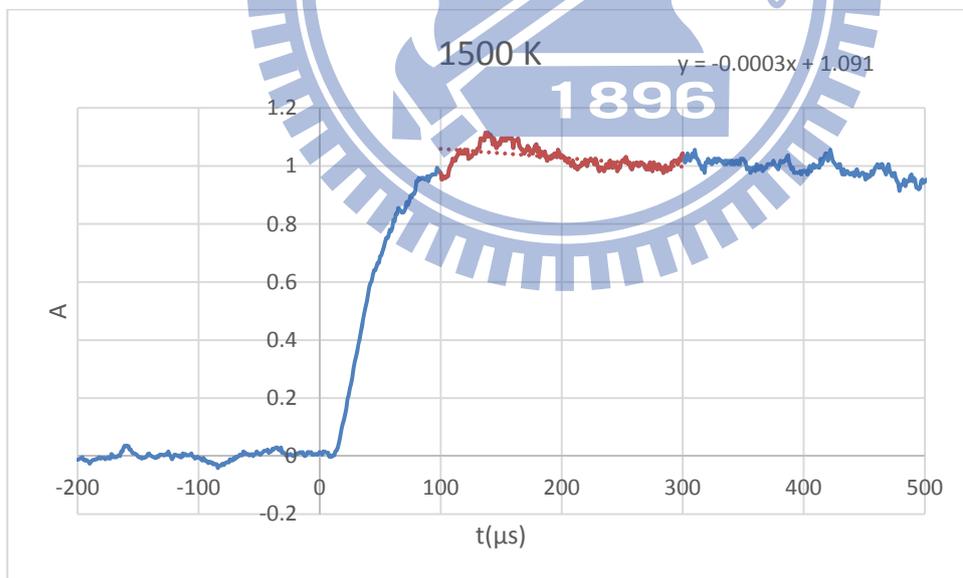


圖 (5-10) 溫度 1500 K 下 0.8 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A) 關係圖

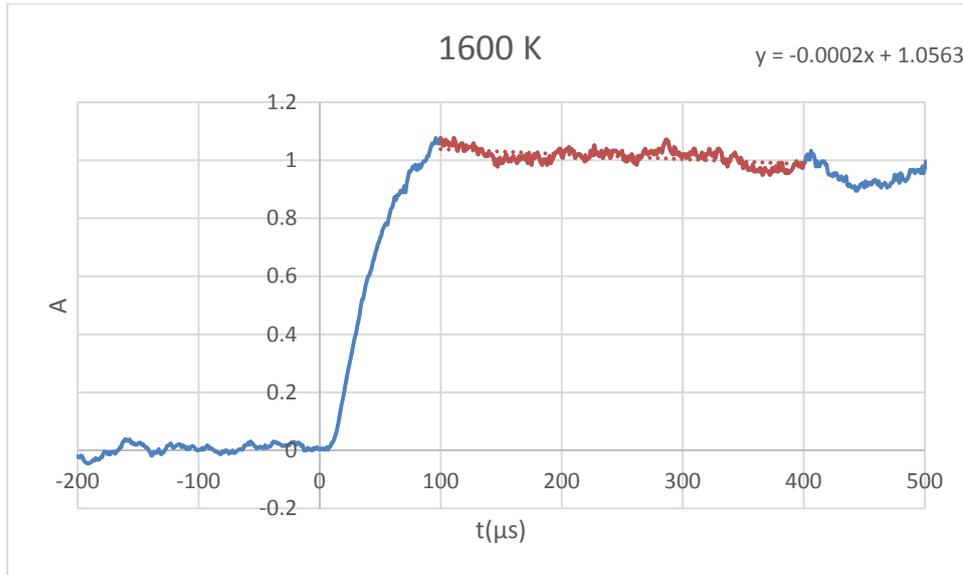


圖 (5-11) 溫度 1600 K 下 0.8 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A)

關係圖

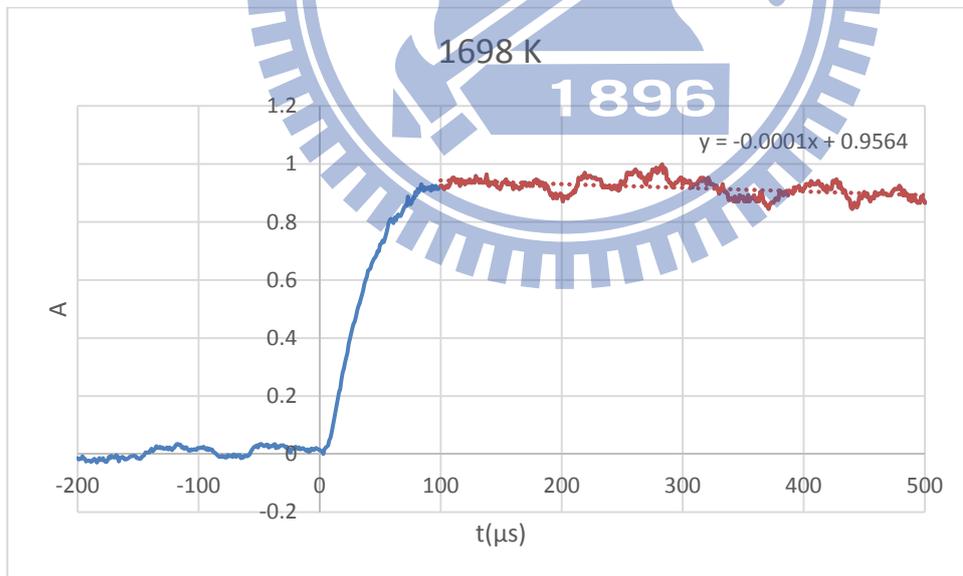


圖 (5-12) 溫度 1600 K 下 0.8 ppm C₂H₅I 熱解之時間對吸收度 (A)

關係圖

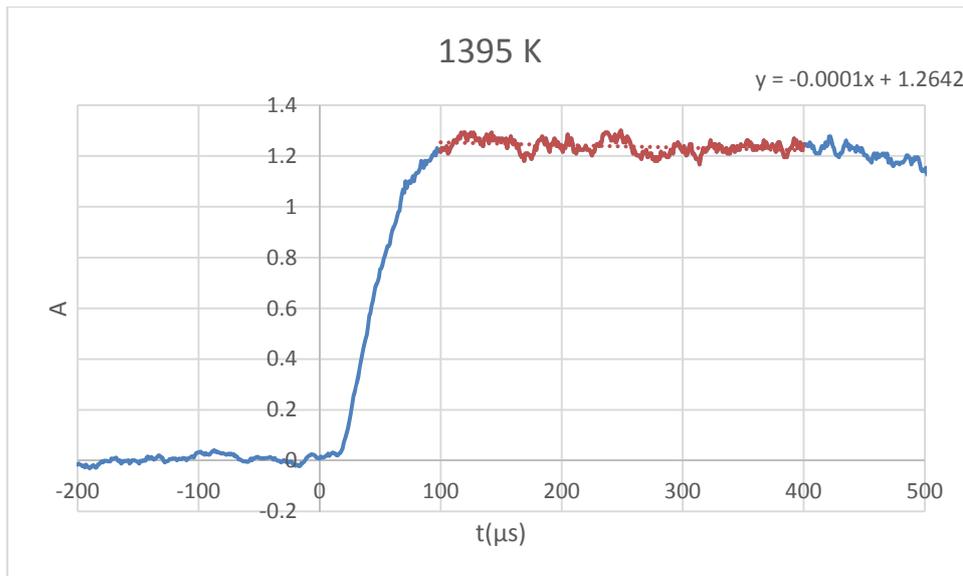


圖 (5-13) 溫度 1395 K 下 1.0 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A)

關係圖

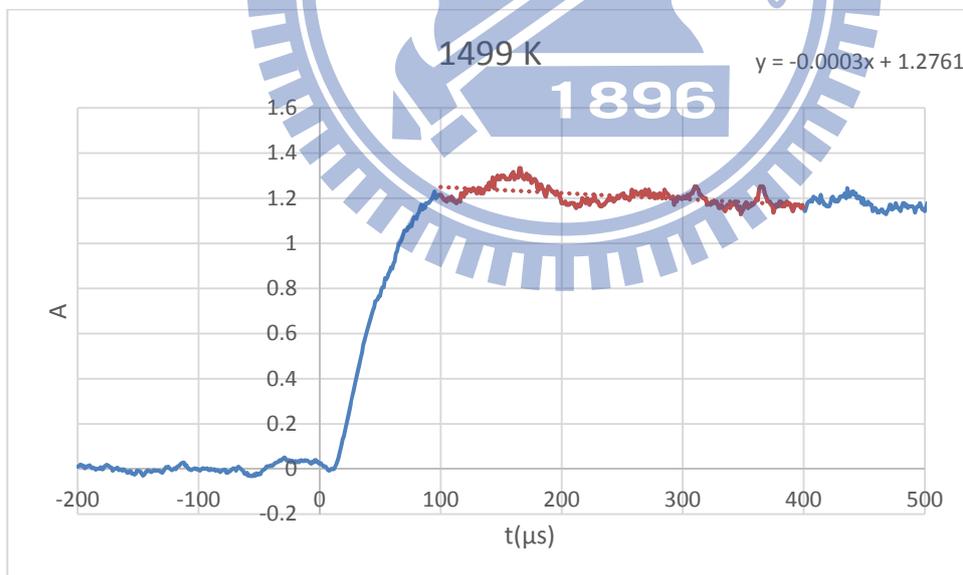


圖 (5-14) 溫度 1499 K 下 1.0 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A)

關係圖

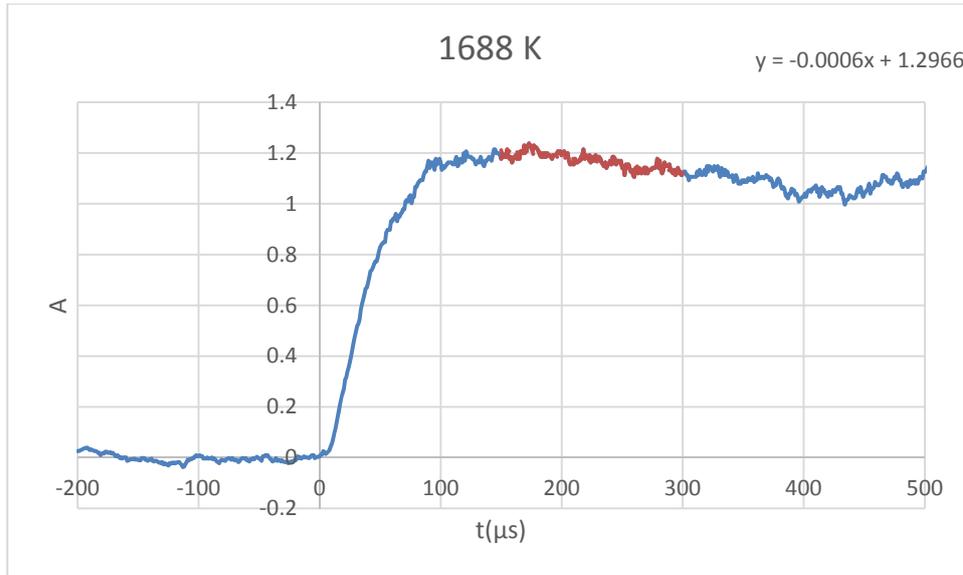
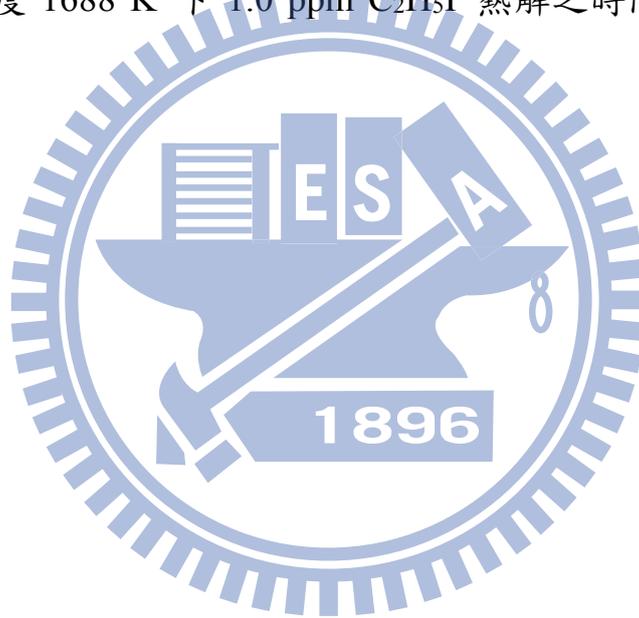


圖 (5-15) 溫度 1688 K 下 1.0 ppm C_2H_5I 熱解之時間對吸收度 (A)

關係圖



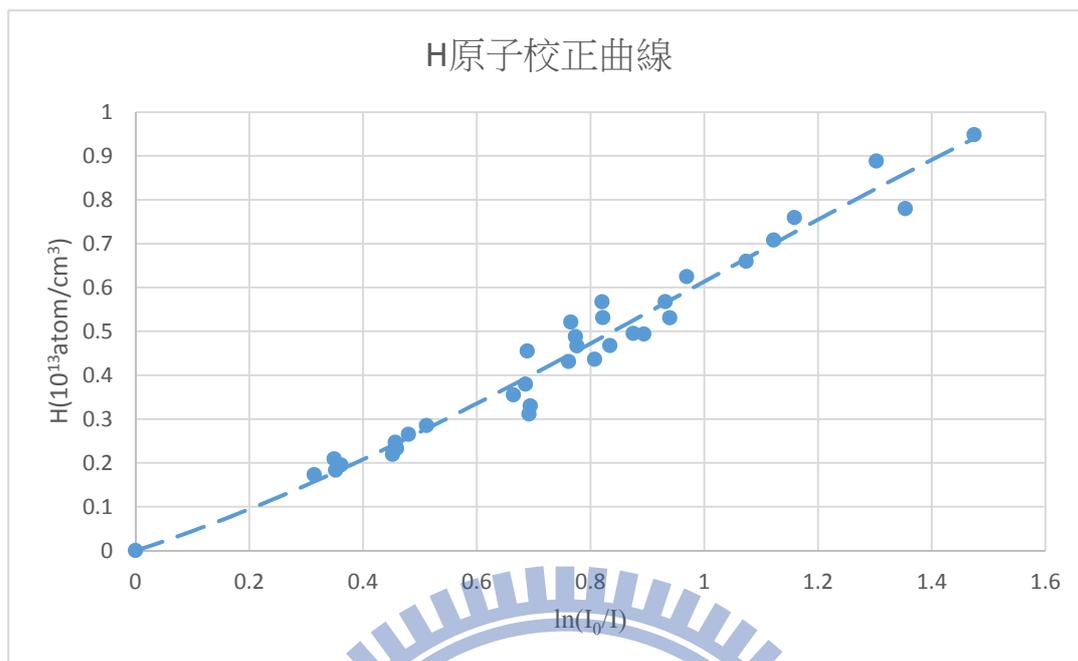


圖 (5-16) 由不同濃度的 C_2H_5I 熱解所得到的 H 原子校正曲線圖

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

$A = \ln(I_0/I)$

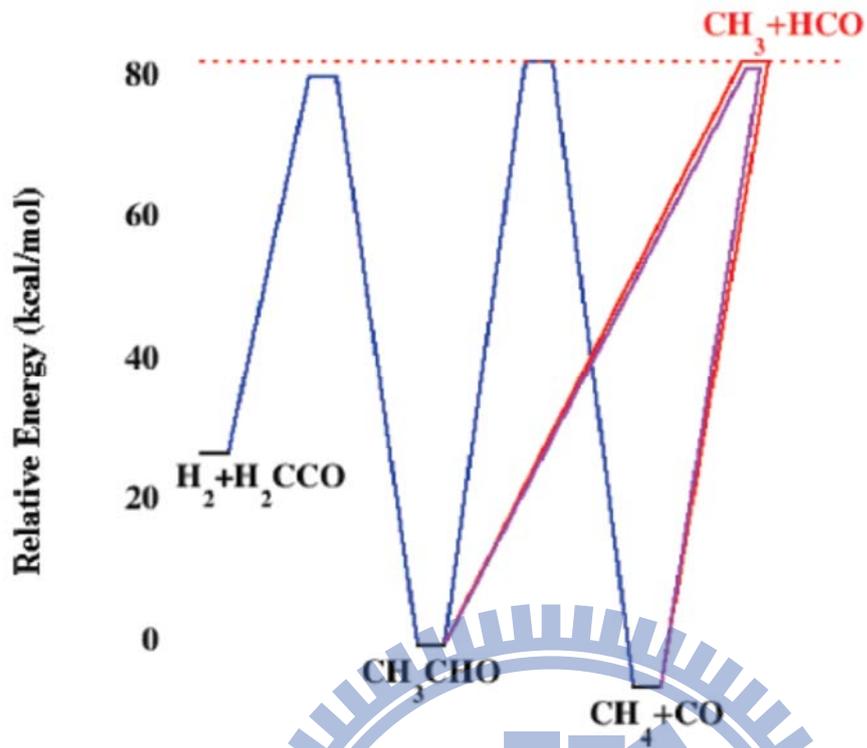


圖 (5-17) : CH_3CHO 的反應途徑與產物。¹⁴

以 CH_3CHO 位能值當起始。

藍色線表示穩定分子反應途徑

紅色線表示自由基反應途徑

紫色線表示飄移自由基反應途徑

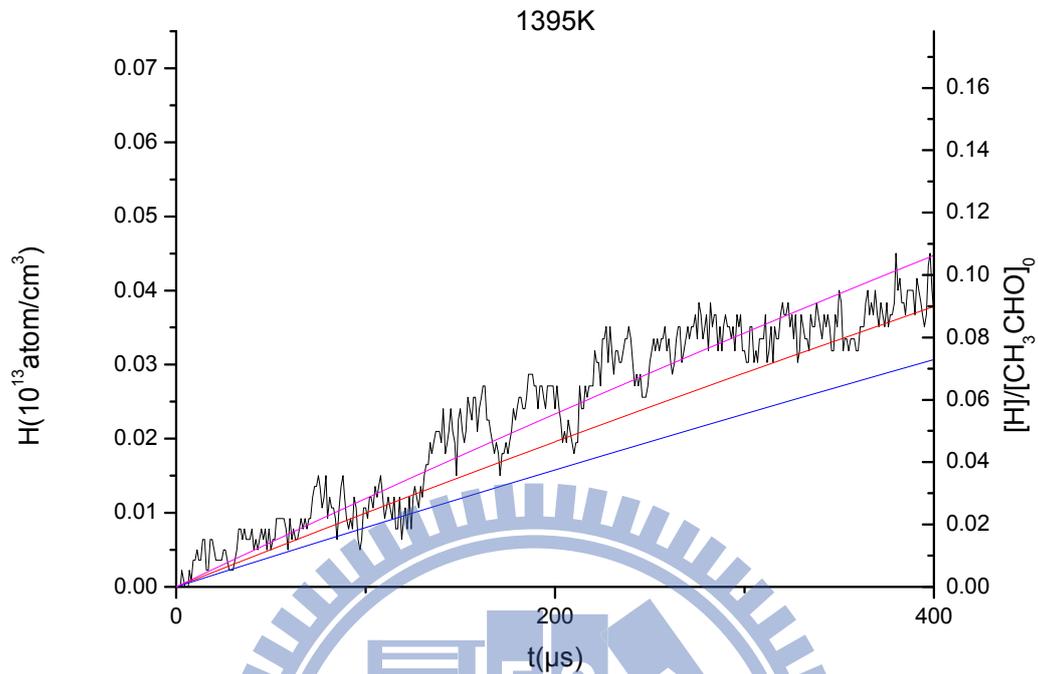


圖 (5-18) 溫度 1395K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值
P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 365 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

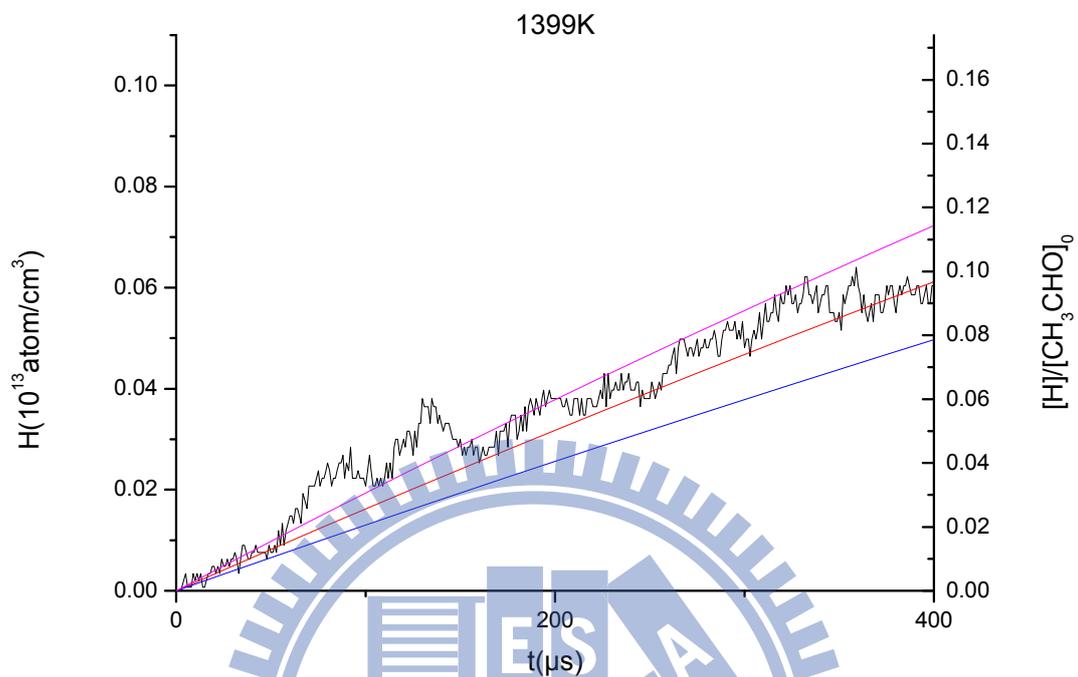


圖 (5-19) 溫度 1399K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值
 P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 393 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

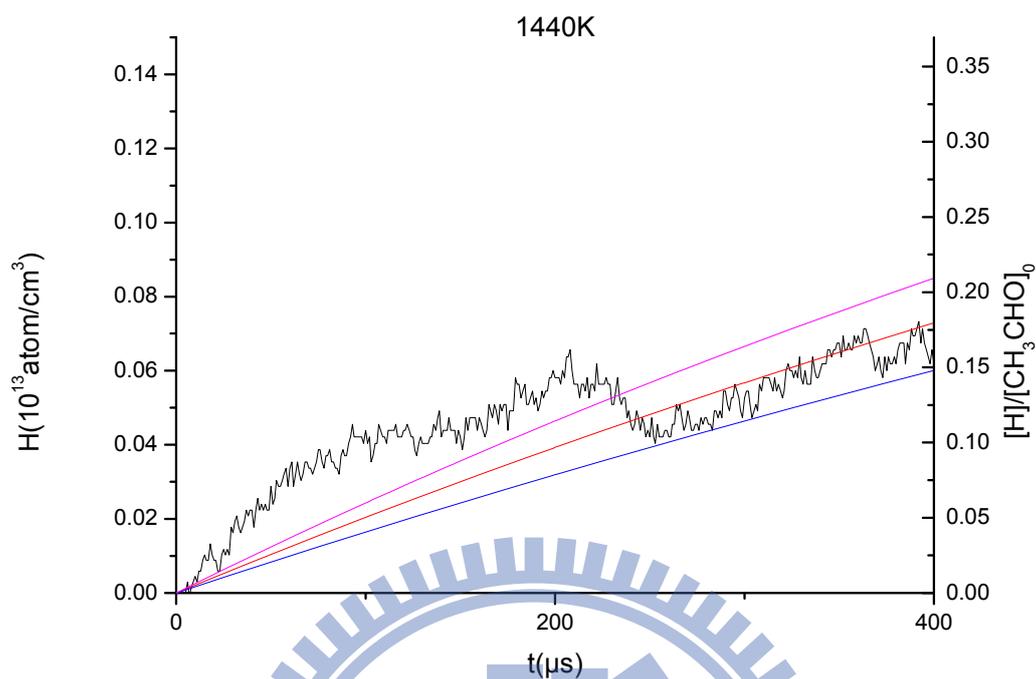


圖 (5-20) 溫度 1440K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 782 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

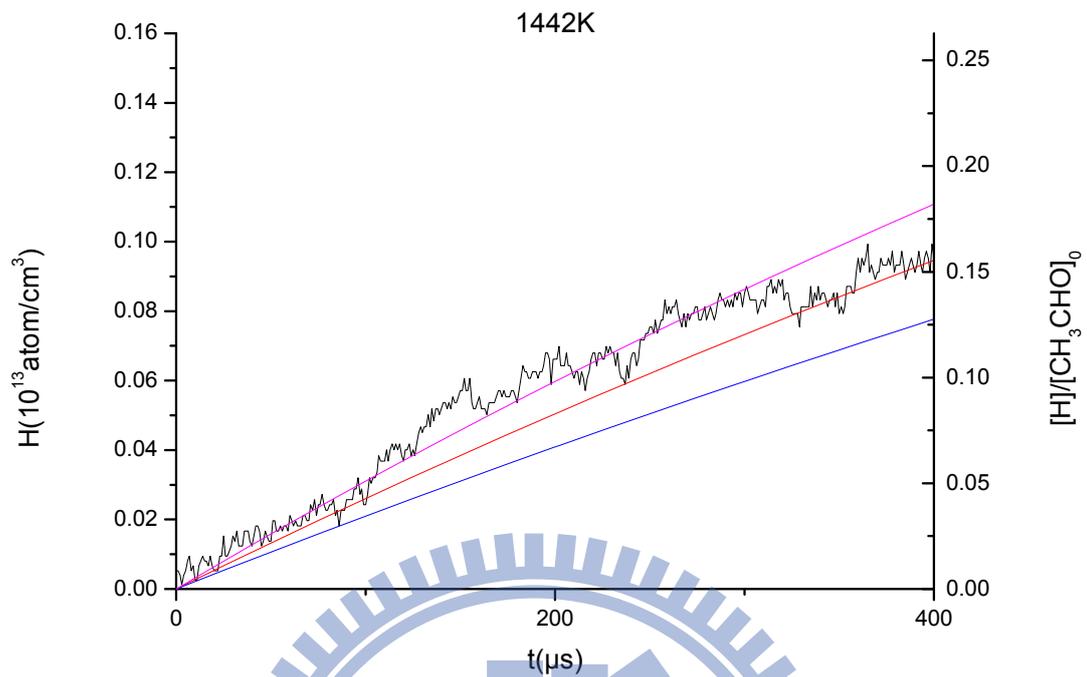


圖 (5-21) 溫度 1442K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 664 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

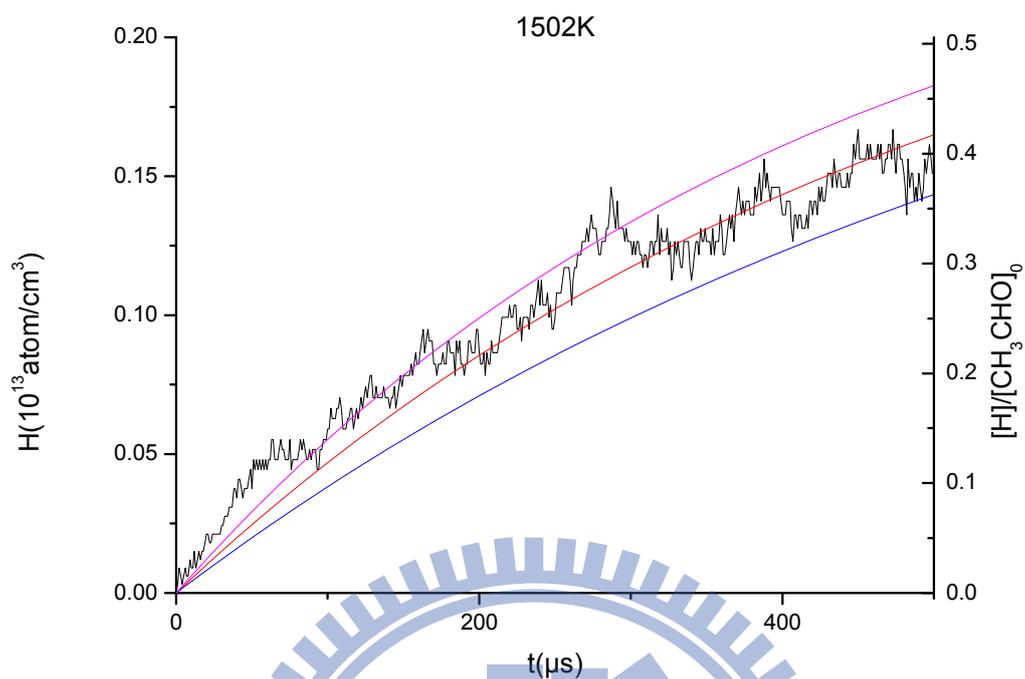


圖 (5-22) 溫度 1502K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 1956 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

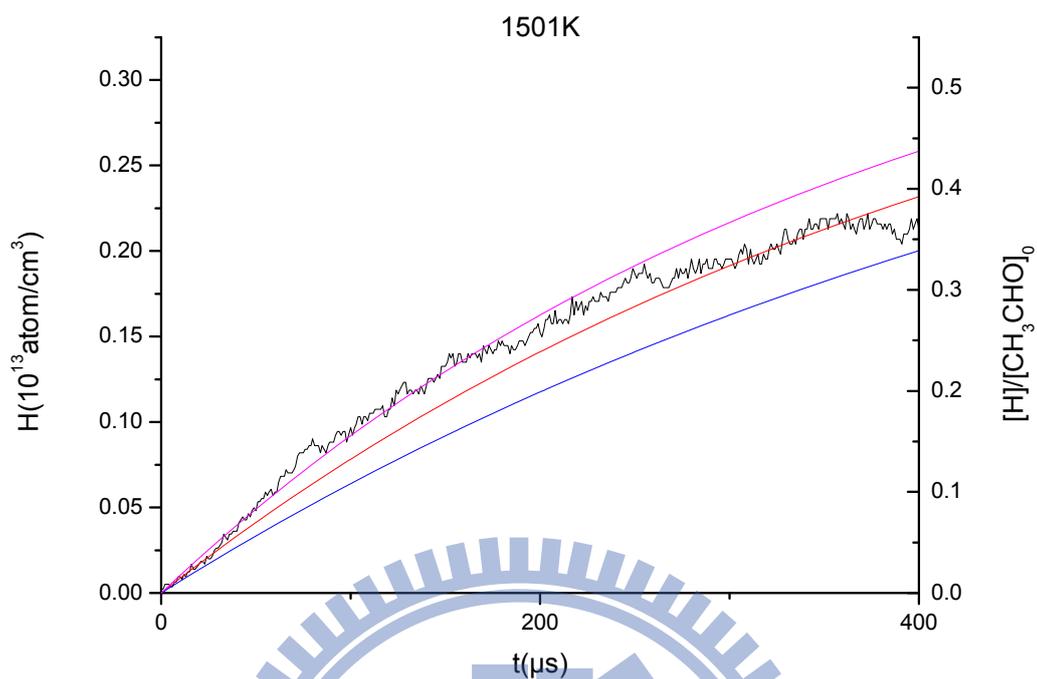


圖 (5-23) 溫度 1501K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 2204 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

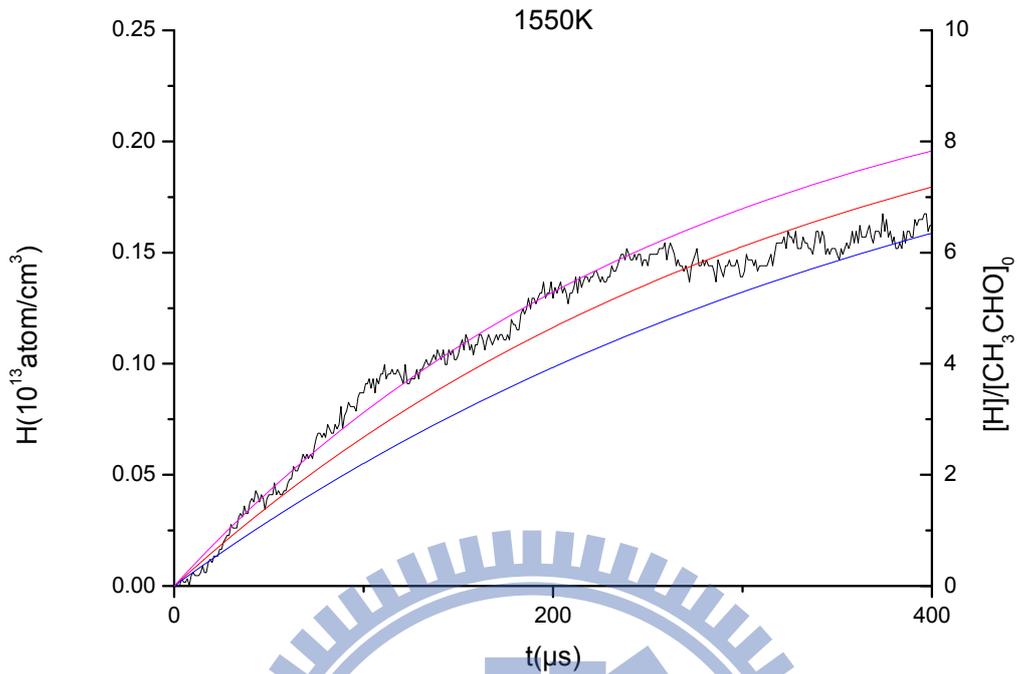


圖 (5-24) 溫度 1550K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 3051 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

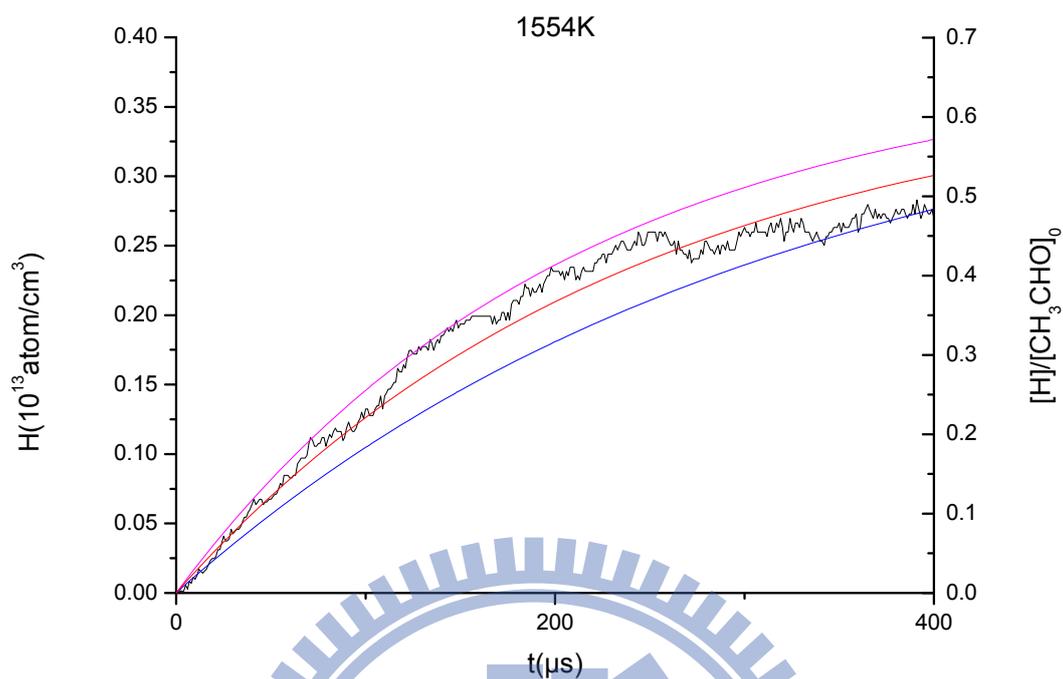


圖 (5-25) 溫度 1554K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

— 實驗值

— 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值

— 最適模擬值 $k = 4002 \text{ (s}^{-1}\text{)}$

— 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

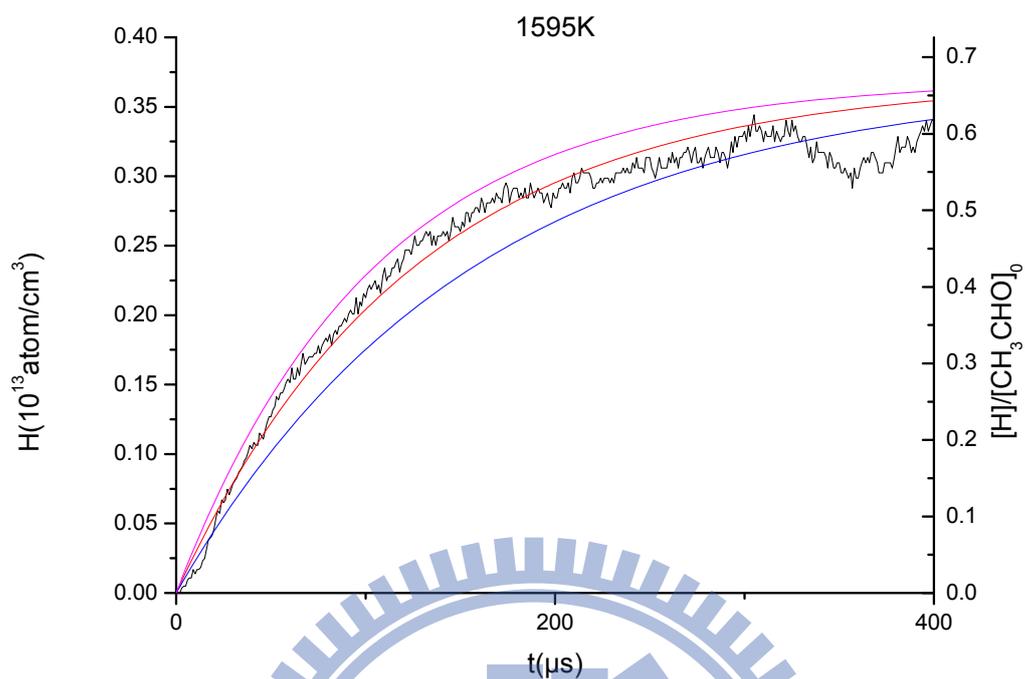


圖 (5-26) 溫度 1595K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 8052 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

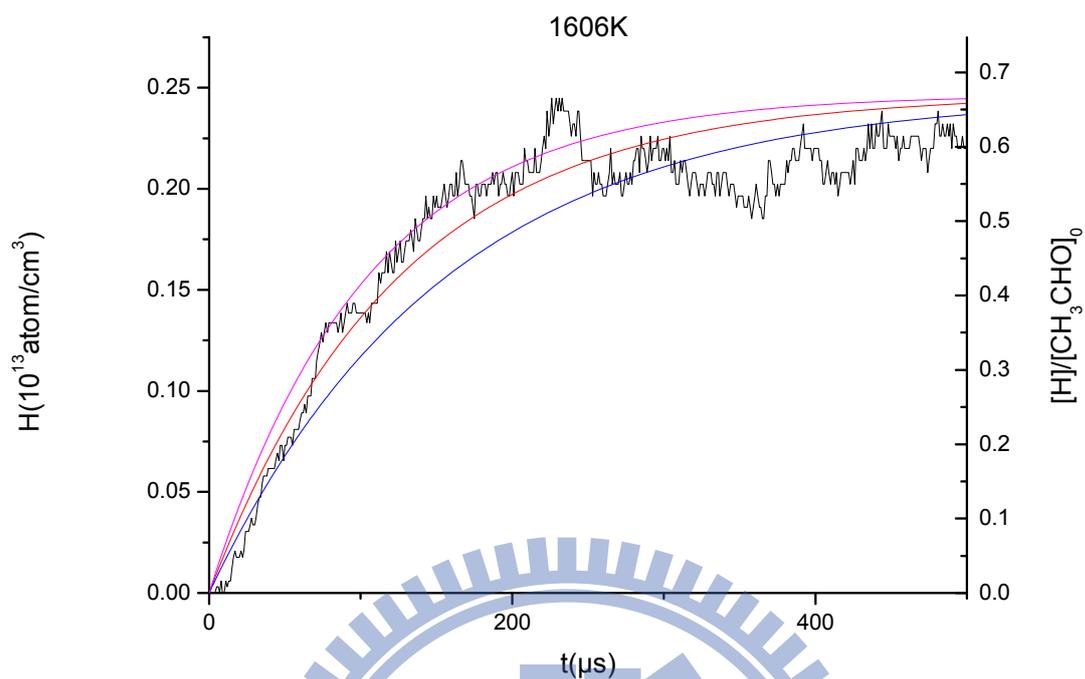


圖 (5-27) 溫度 1606K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖與模擬值

P: 2atm

- 實驗值
- 最適模擬值之 k 值*1.2 之模擬值
- 最適模擬值 $k = 7506 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
- 最適模擬值之 k 值*0.8 之模擬值

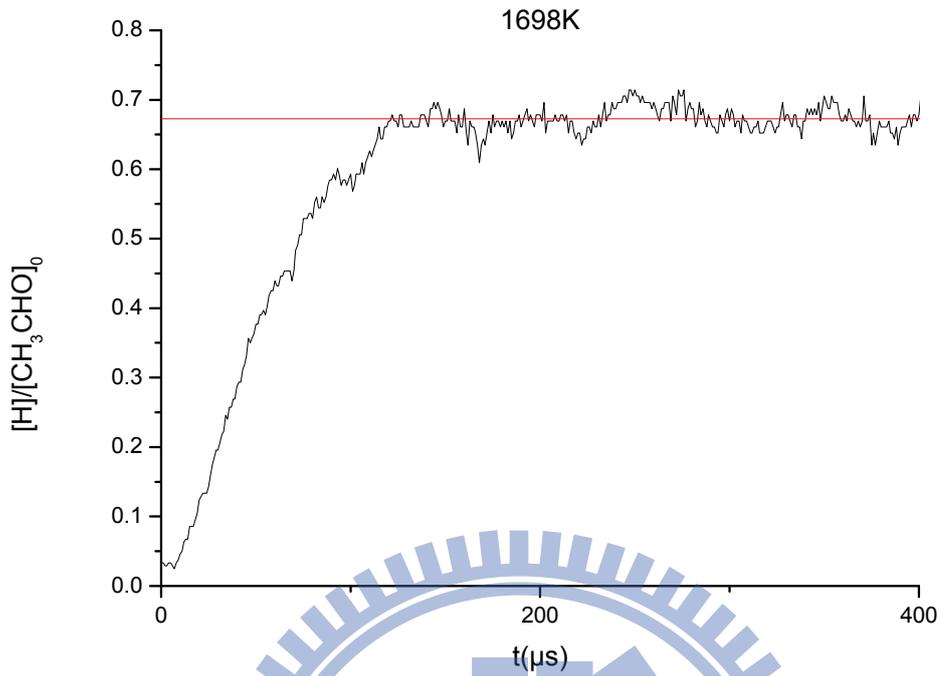


圖 (5-28) 溫度 1698K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

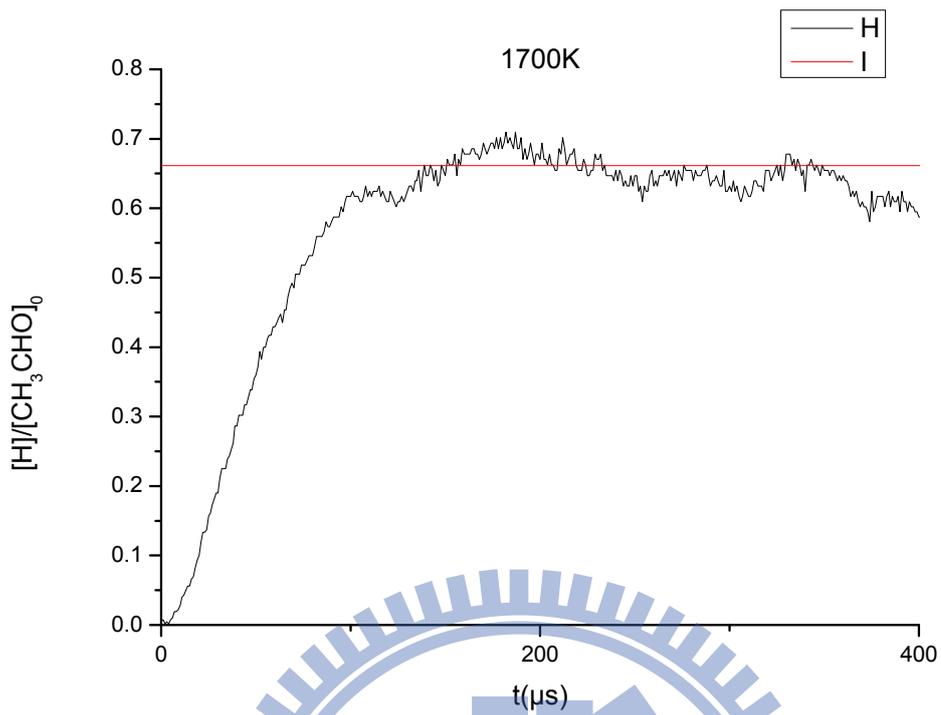


圖 (5-29) 溫度 1700K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

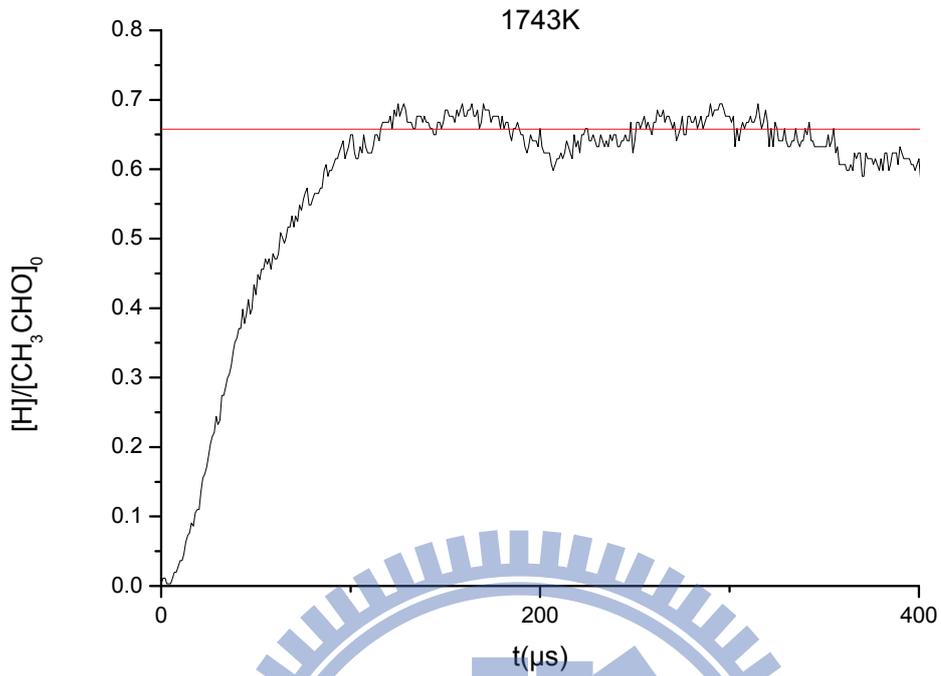


圖 (5-30) 溫度 1743K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

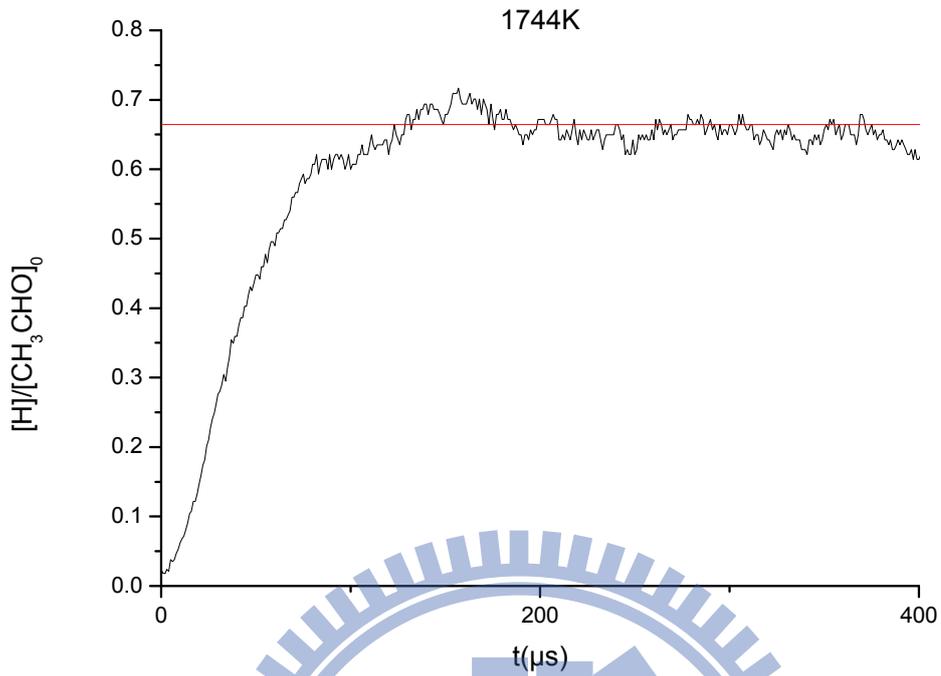


圖 (5-31) 溫度 1744K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

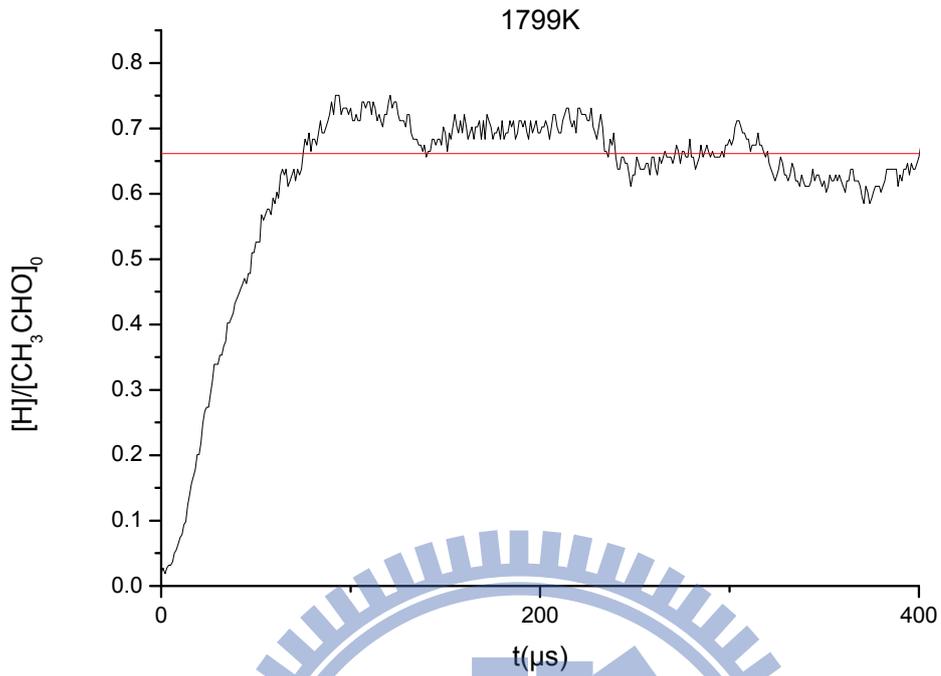


圖 (5-32) 溫度 1799K 下 0.4 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

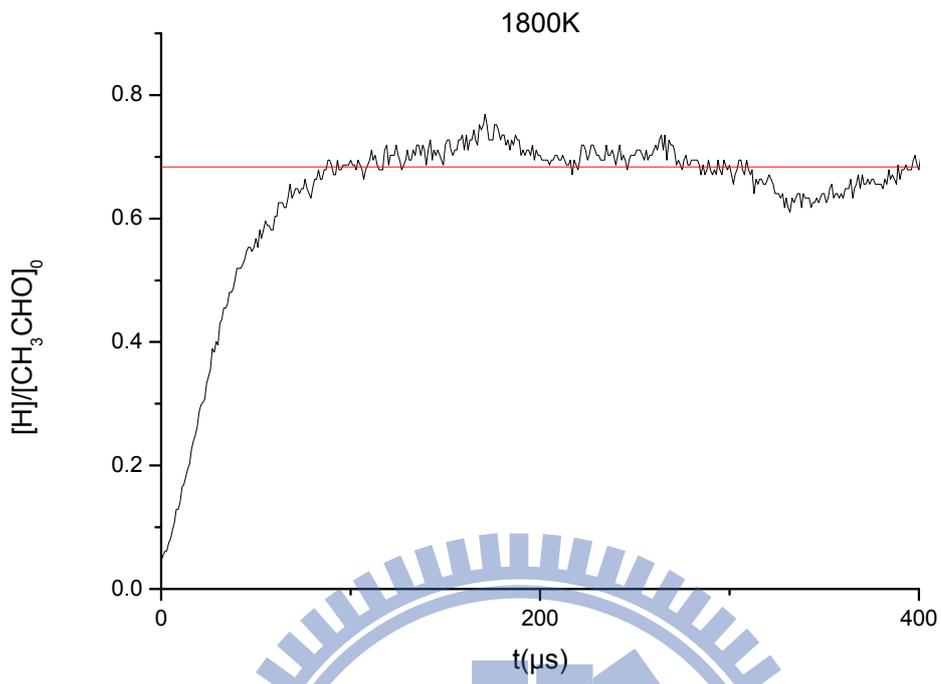


圖 (5-33) 溫度 1800K 下 0.6 ppm CH_3CHO 的熱解實驗圖

P: 2atm

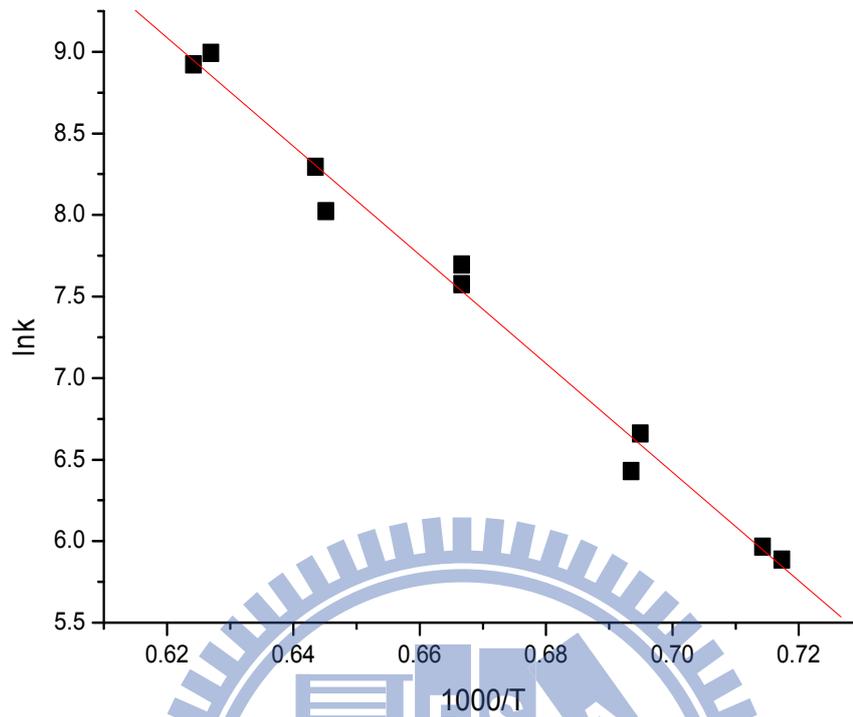


圖 (5-34) 由 1395 K ~ 1606 K 的反應速率常數值得到的 Arrhenius 圖

x 軸: $1000/T$ (溫度), T 單位為 K

y 軸: $\ln k$, k (反應速率常數值, 單位為 s^{-1})

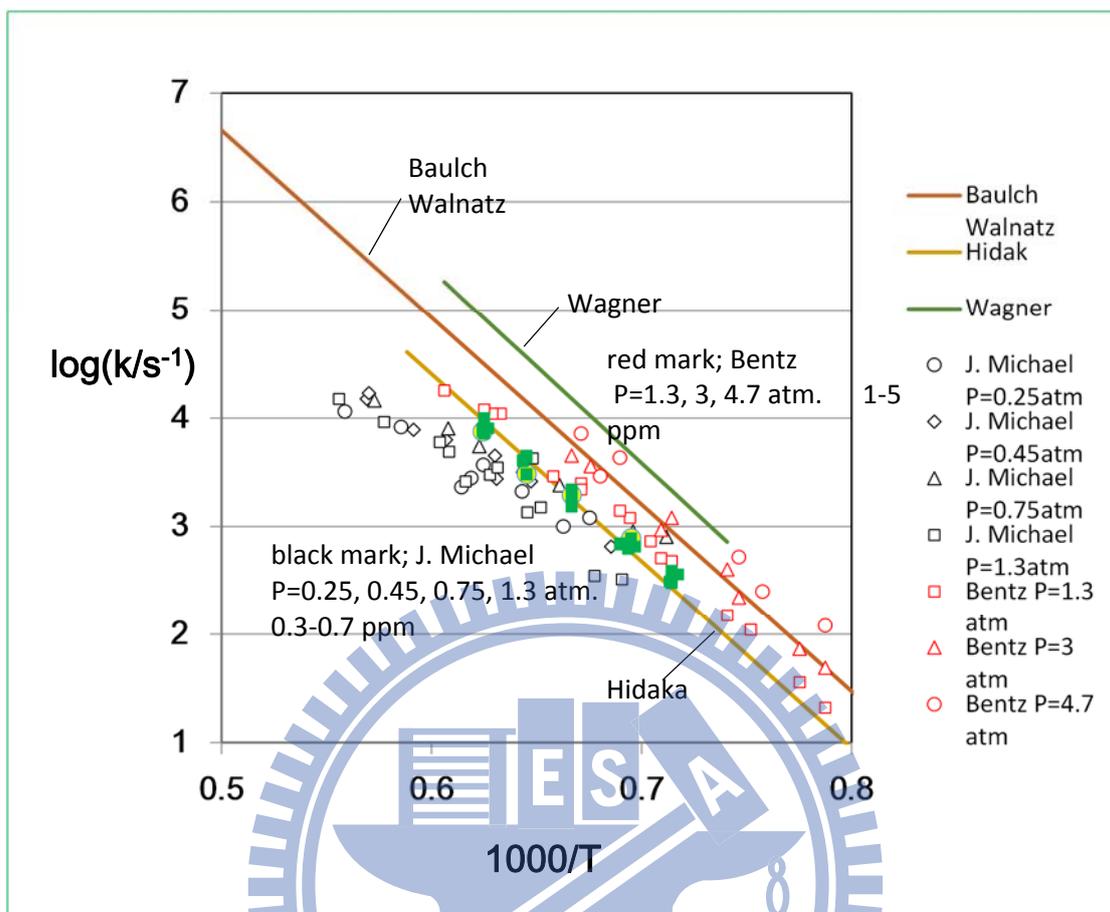


圖 (5-35) 實驗值跟文獻上的理論計算值和別的實驗值比較圖

綠色點為本次實驗得到的數據

x 軸: $1000/T$ (溫度), T 單位為 K

y 軸: $\log k$, k(反應速率常數值, 單位為 s^{-1})

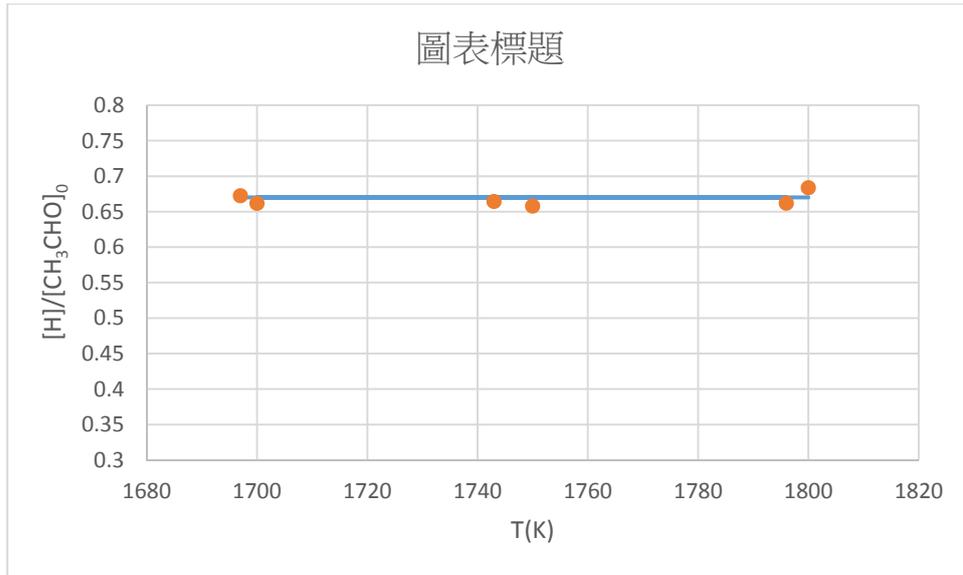


圖 (5-36) 1698~1800 之間不同溫度得到的 $[H]/[CH_3CHO]_0$ 值對溫度做

圖並取平均值

x 軸: T(溫度), T 單位為 K

y 軸: $[H]/[CH_3CHO]_0$



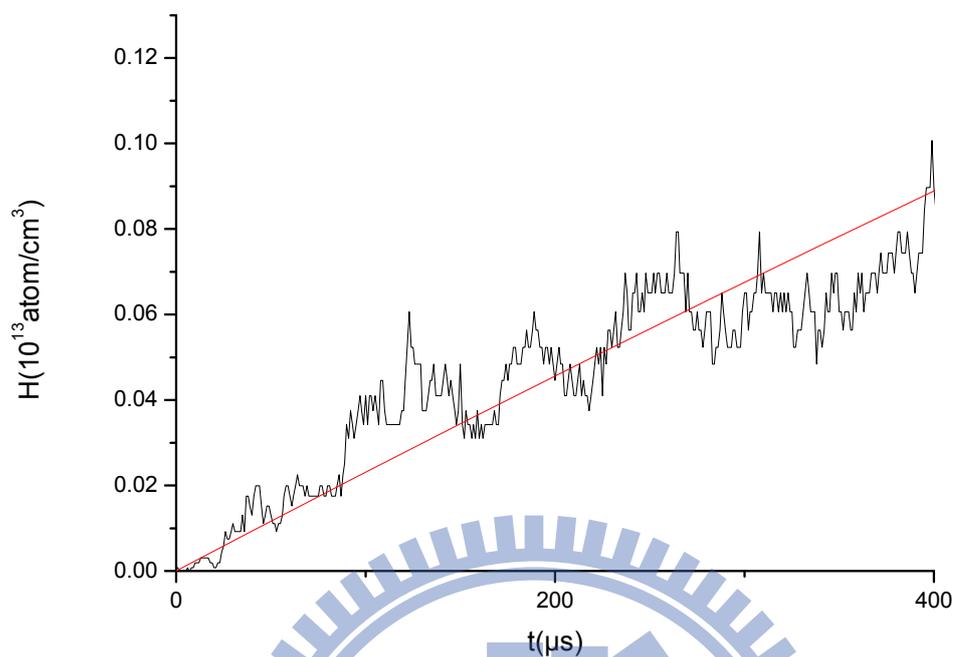


圖 (5-37) 1 ppm 的 isobutene 在 1297 K 的熱解實驗圖

黑色為實驗值

紅色為模擬值 $k = 250 \text{ s}^{-1}$

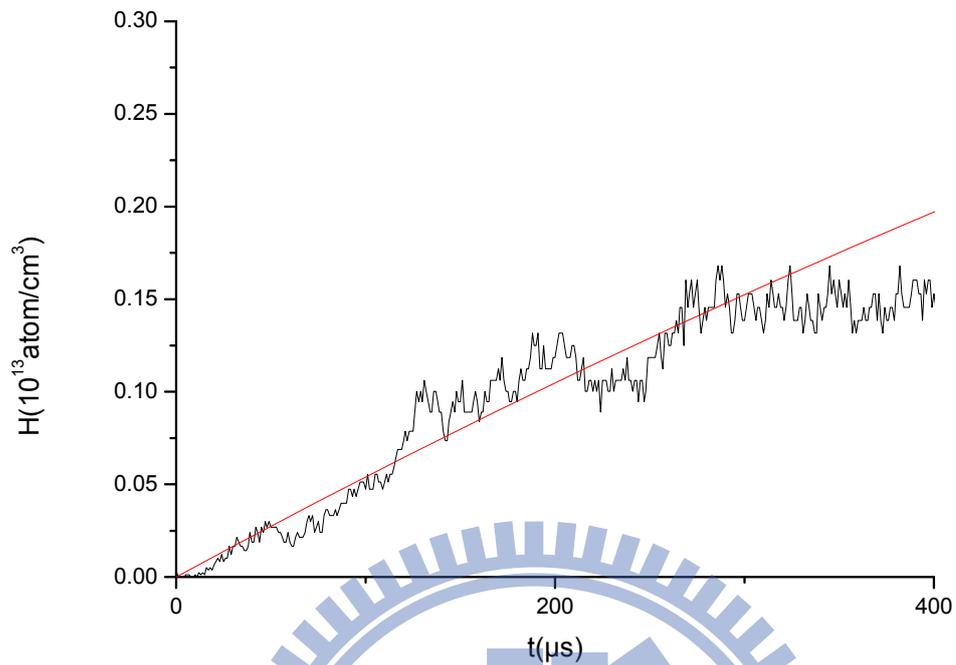


圖 (5-38) 1 ppm 的 isobutene 在 1326 K 的熱解實驗圖

黑色為實驗值

紅色為模擬值 $k = 700 \text{ s}^{-1}$

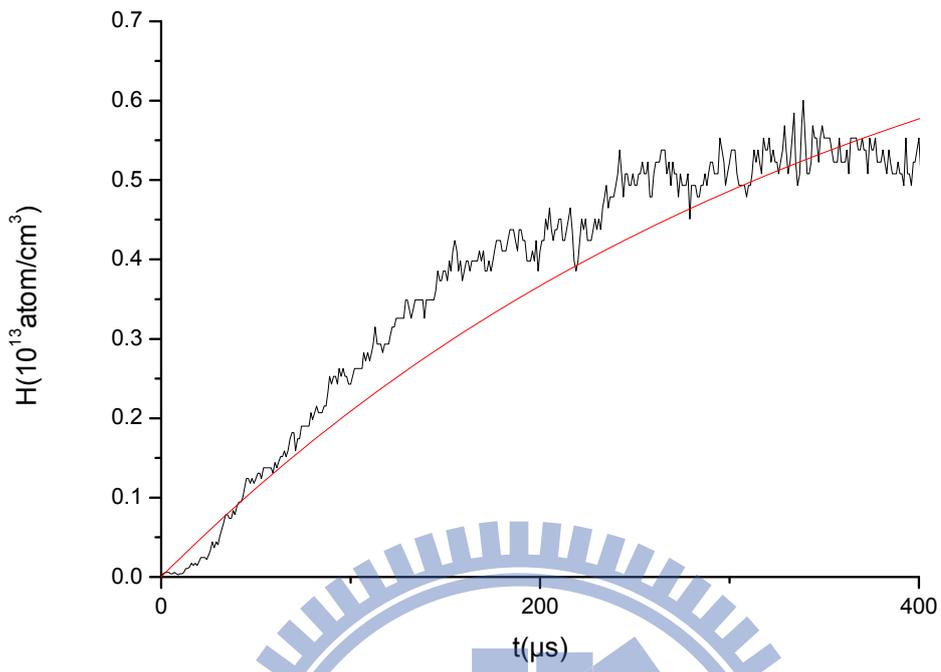


圖 (5-39) 1 ppm 的 isobutene 在 1396 K 的熱解實驗圖

黑色為實驗值

紅色為模擬值 $k = 3550 \text{ s}^{-1}$

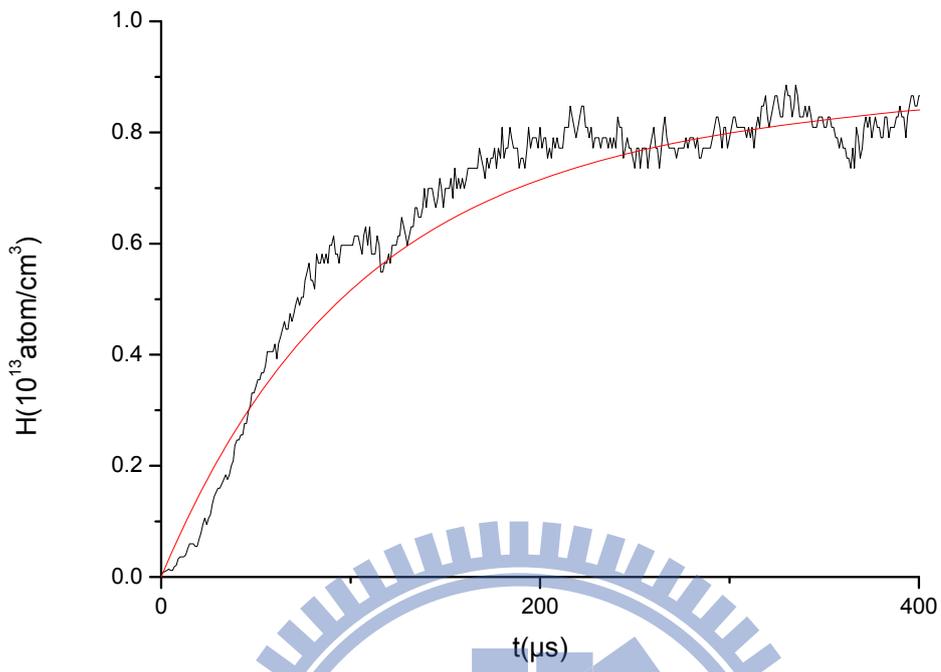
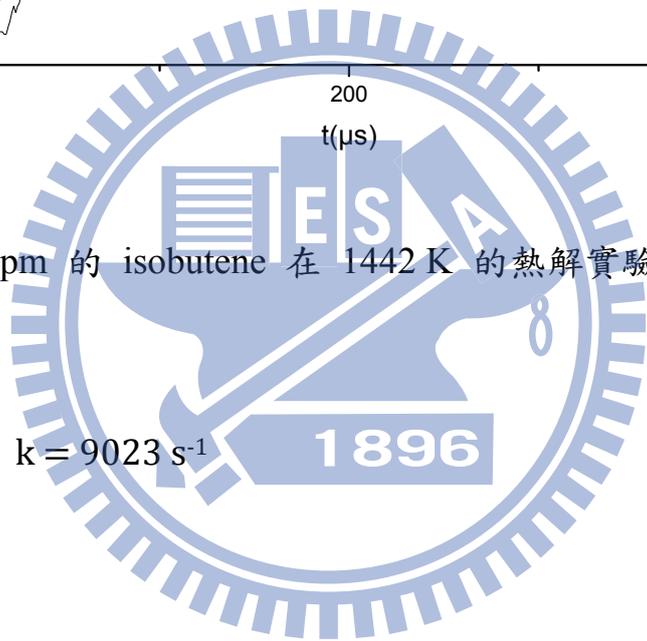


圖 (5-40) 1 ppm 的 isobutene 在 1442 K 的熱解實驗圖

黑色為實驗值

紅色為模擬值 $k = 9023 \text{ s}^{-1}$



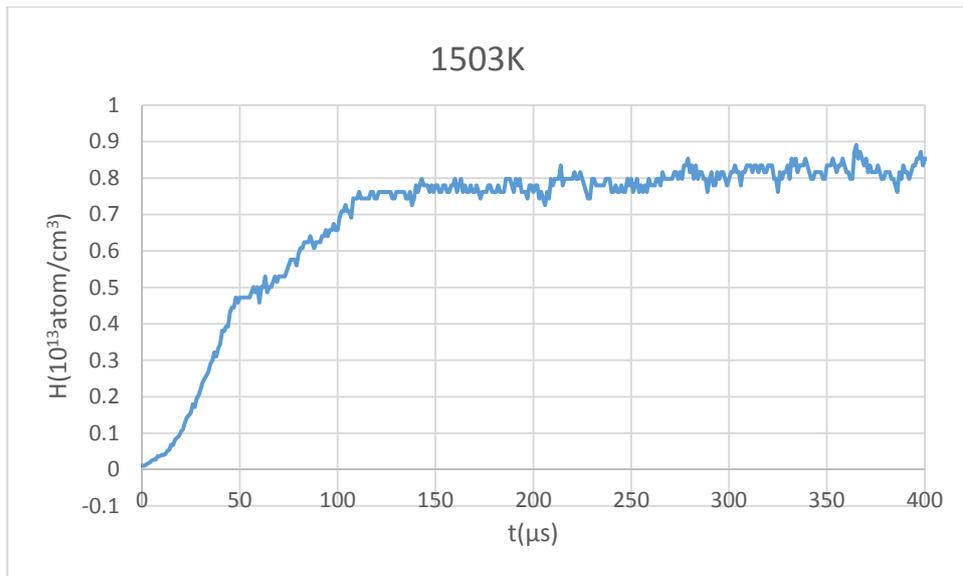


圖 (5-41) 1 ppm 的 isobutene 在 1503 K 的熱解實驗圖

藍色為實驗值

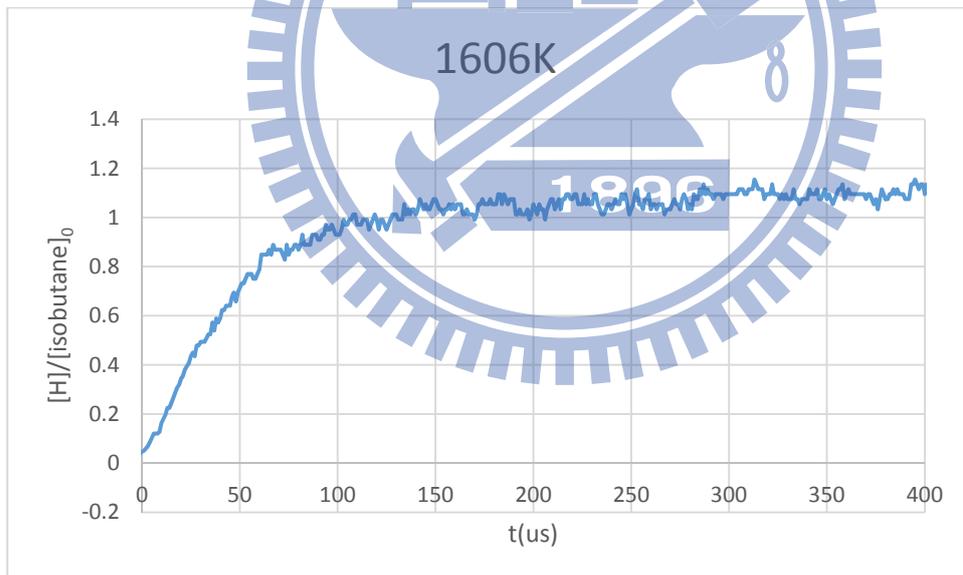


圖 (5-42) 1 ppm 的 isobutene 在 1606 K 的熱解實驗圖

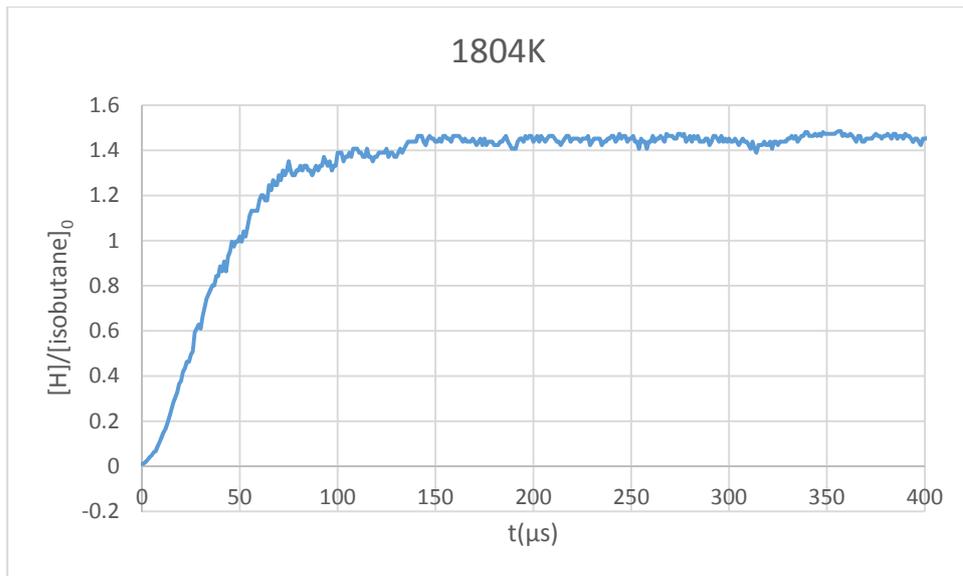


圖 (5-43) 1 ppm 的 isobutene 在 1804 K 的熱解實驗圖

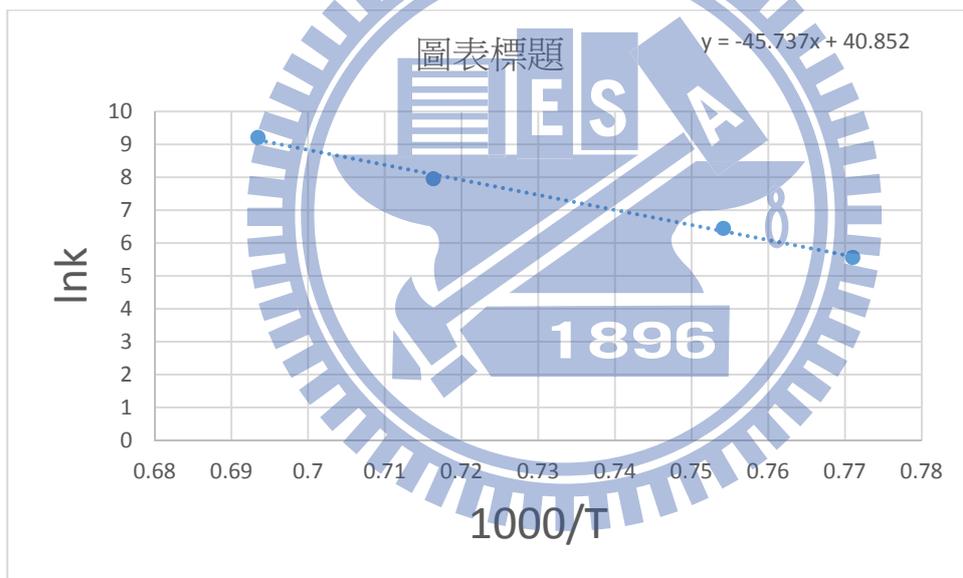


圖 (5-44) 由 1297 K ~ 1442 K 的 isobutene 熱解反應速率常數值得到的 Arrhenius 圖

x 軸: $1000/T$ (溫度), T 單位為 K

y 軸: $\ln k$, k(反應速率常數值, 單位為 s^{-1})

表 (5-1) 0.6 ppm 乙醛熱解實驗參數圖

CH ₃ CHO ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M ^c	T5 ^d	ρ ₅ (CH ₃ CHO)	ρ ₅ (Ar) ^e
0.6	41.5	2588	2.726	1801	4.92E+12	8.2E+18
0.6	41.5	2588	2.726	1800	4.92E+12	8.2E+18
0.6	43.40	2564	2.679	1743	5.08E+12	8.47E+18
0.6	43.40	2564	2.680	1745	5.08E+12	8.47E+18
0.6	44.70	2515	2.645	1703	5.17E+12	8.62E+18
0.6	44.70	2515	2.641	1698	5.17E+12	8.62E+18
0.6	49.20	2462	2.555	1597	5.51E+12	9.19E+18
0.6	49.20	2462	2.552	1594	5.51E+12	9.18E+18
0.6	51.70	2432	2.518	1554	5.71E+12	9.52E+18
0.6	51.70	2432	2.511	1554	5.71E+12	9.52E+18
0.6	54.60	2416	2.467	1497	5.91E+12	9.85E+18
0.6	54.60	2416	2.474	1506	5.92E+12	9.86E+18
0.6	57.50	2361	2.407	1443	6.09E+12	1.02E+19
0.6	57.50	2361	2.412	1442	6.08E+12	1.01E+19
0.6	60.70	2360	2.378	1400	6.32E+12	1.05E+19
0.6	60.70	2360	2.376	1399	6.32E+12	1.05E+19

a : ppm

b : torr

c : 馬赫數

d : K

e : molecule/cm³

表 (5-2) 0.4 ppm 乙醛熱解實驗參數圖

CH ₃ CHO ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M ^c	T ₅ ^d	ρ ₅ (CH ₃ CHO) ^e	ρ ₅ (Ar) ^e
0.4	41.50	2588	2.7283	1803	3.28E+12	8.21E+18
0.4	41.50	2588	2.7219	1795	3.28E+12	8.21E+18
0.4	43.40	2564	2.6707	1733	3.38E+12	8.44E+18
0.4	43.40	2564	2.6873	1753	3.4E+12	8.49E+18
0.4	44.70	2515	2.6345	1690	3.44E+12	8.59E+18
0.4	44.70	2515	2.648	1706	3.45E+12	8.63E+18
0.4	49.20	2462	2.557	1599	3.68E+12	9.19E+18
0.4	49.20	2462	2.5933	1612	3.68E+12	9.19E+18
0.4	51.70	2432	2.5084	1543	3.79E+12	9.48E+18
0.4	51.70	2432	2.521	1558	3.81E+12	9.48E+18
0.4	54.60	2416	2.47676	1498	3.95E+12	9.87E+18
0.4	54.60	2416	2.4754	1506	3.95E+12	9.88E+18
0.4	57.50 ^b	2361	2.4138	1438	4.06E+12	1.01E+19
0.4	57.50	2361	2.4166	1441	4.06E+12	1.02E+19
0.4	60.70	2360	2.3737	1395	4.21E+12	1.05E+19
0.4	60.70	2360	2.3753	1395	4.21E+12	1.05E+19

a : ppm

b : torr

c : 馬赫數

d : K

e : molecule/cm³

表 (5-3) CH₃CHO 熱解反應之 chemkin 模擬機制

Reacton	A/cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	n	Ea/cal mol ⁻¹
CH ₃ CHO=>CH ₃ +H+CO	(see text)		
CH ₃ CHO=>CH ₄ +CO	(see text)		
H+CH ₃ CHO=>CH ₂ CHO+H ₂	2.050E+09	0	2405.00
H+CH ₃ CHO=>CH ₃ +H ₂ +CO	2.050E+09	0	2405.00
CH ₃ +CH ₃ CHO=>CH ₃ +CH ₄ +CO	2.720E+06	0	5920.00
H+CH ₂ CO(+M)<=>CH ₂ CHO(+M)	4.865E+11	0	-1755.00
H+CH ₂ CHO=>CH ₃ +H+CO	2.200E+13	0	0
H+CH ₂ CHO=>CH ₂ CO+H ₂	1.100E+13	0	0
CH ₃ +CH ₂ CHO=>CH ₄ +CH ₂ CO	1.000E+13	0	0

表 (5-4) 不同溫度下的 CH₃CHO 熱解反應數率常數值

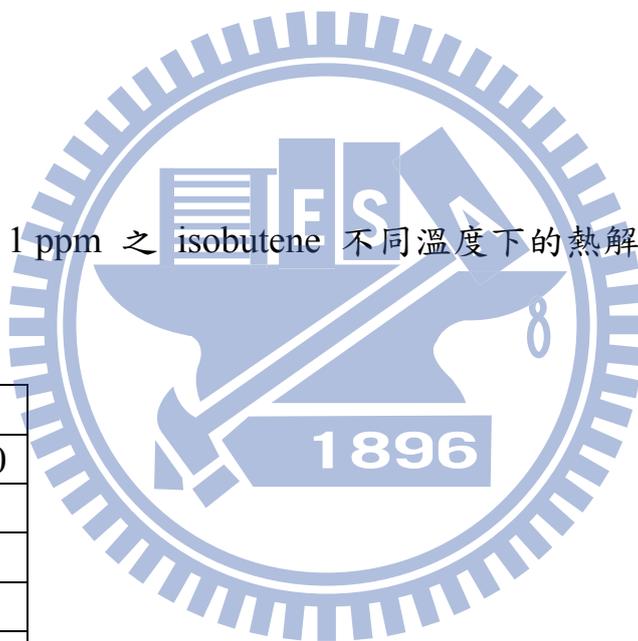
	T(k)	k(s ⁻¹)
0.6 ppm CH ₃ CHO	1595	8052
	1554	4002
	1501	2204
	1442	664
	1399	393
0.4 ppm CH ₃ CHO	1606	7506
	1550	3051
	1502	1956
	1440	782
	1395	365

表 (5-5) 1 ppm 異丁烷熱解實驗參數圖

isobutane ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M ^c	T5 ^d	ρ ₅ (CH ₃ CHO) ^e	ρ ₅ (Ar) ^e
1.0	41.3	2595	2.73	1804	8.19E+12	8.19E+18
1.0	49.1	2469	2.5636	1606	9.2E+12	9.2E+18
1.0	54.9	2425	2.4733	1503	9.93E+12	9.93E+18
1.0	57.4	2374	2.4174	1442	1.01E+13	1.01E+19
1.0	60.7	2365	2.3751	1396	1.05E+13	1.05E+19
1.0	65.7	2304	2.309	1326	1.1E+13	1.1E+19
1.0	68.0	2306	2.2807	1297	1.13E+13	1.13E+19

表 (5-6) 1 ppm 之 isobutene 不同溫度下的熱解反應數率常數
值

T(k)	k(s ⁻¹)
1503	14400
1442	9023
1396	3550
1326	700
1297	250



参考文献

1. T. Bentz, F. Striebel and a. M. Olzmann, *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp.6120-6124, 2008.
2. F. O. Rice and K. F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, p. 284, 1934.
3. D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, p. 757, 2005.
4. K. Yasunaga, S. Kubo, H. Hoshikawa, T. Kamesawa and Y. Hidaka, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2008, 40, 73-102
5. K. S. Gupte, J. H. Kiefer, R. S. Tranter, S. J. Klippenstein and L. B. Harding, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, pp. 167-174, 2007.
6. R. Sivaramakrishnan, J. V. Michael and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 755-764, 2010.
7. Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 1087.
8. Pilling, M. J.; Robertson, J. A. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1* **1977**, 73, 968.
9. Koshi, M.; Yoshimura, M.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Saito, K.; Watanabe, M.; Imamura, A.; Chen, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8703.
10. Hsiao, C.-C.; Lee, Y.-P.; Wang, N.-S.; Wang, J. H.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10231.
11. K. S. Gupte, J. H. Kiefer, R. S. Tranter, S. J. Klippenstein and L. B. Harding, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, pp. 167-174, 2007.
12. Michael, J. V.; Su, M. C.; Sutherland, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 432.
13. Akira Miyoshi; Noboru Yamauchi; Keishi Kosaka; Hiroyuki Matsui.

J. Phys. Chem. A **1999**, *103*, 46.

14. L. B. Harding, Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 765-777, 2010.

15. Warnatz, J. *Combustion Chemistry* 1984 ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY

16. Ernst, J.; Spindler, K.; Wagner, H.Gg., Untersuchungen zum Thermischen Zerfall von Acetaldehyd und Aceton · Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, 80

17. Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11020.

18. Benjamin C. Shepler, Bastiaan J. Braams, and Joel M. Bowman*, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9344–9351. (7)

19. K. Bhaskaran and P. Roth, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 28, pp. 151-192, 2002.

20. Matthew A. Oehlschlaeger,* David F. Davidson, and Ronald K. Hanson, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4247-4253

21. R. Sivaramakrishnan, J. V. Michael,* L. B. Harding,* and S. J. Klippenstein*, *J. Phys. Chem. A* *2012*, *116*, 5981–5989

22. *Lange's Handbook of Chemistry*, 10th ed.