

# 1-丁烯与 $O_3$ 气相反应的动力学研究

石玉珍, 徐永福, 贾龙

中国科学院大气物理研究所  
大气边界层物理和大气化学国家重点实验室

2009.01.07 厦门



# 内容

- 研究意义
- 研究目标
- 实验及结果
- 结论

# 研究意义

---

- ★ **1-丁烯**具有丰富的人为源（是汽车尾气中含量较为丰富的物种之一）；
- ★ **1-丁烯**对臭氧的双重作用（产生与消耗）；
- ★ **1-丁烯**与 $O_3$ 反应速率常数仍旧存在不确定性；

# 研究目标

---

通过自制的烟雾箱实验系统研究室温  
(**299 ± 1K**) 条件下**1-丁烯**与**O<sub>3</sub>**反应的速率常数

---

# 烟雾箱实验

## ✓ 实验条件:

室温(**299 ± 1**)K，每个实验持续**1~2**小时；

## ✓ 实验试剂:

- (**1**) 正丁烯与空气混合比**20.1ppm**（国家标准物种中心配制）；
- (**2**) 臭氧由**Model 49 PS** 臭氧发生器产生；
- (**3**) 环己烷（纯度 $\geq$ **99.999%**），由北京北华精细化工厂生产，用以消除反应过程中的**OH**自由基；
- (**4**) 色谱用高纯氮与合成空气由北京氦谱北分气体有限公司生产；

# 烟雾箱实验

## ✓ 检测仪器:

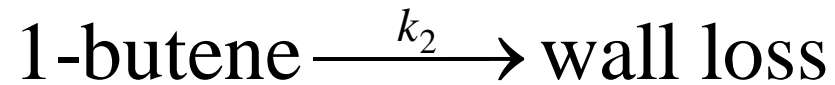
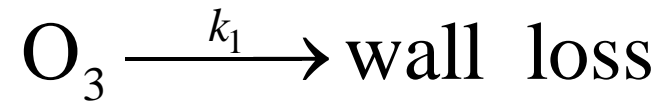
- (1) **Model 49 C**: 用以表征试验过程中**03**浓度的变化;
- (2) **GC112A**由上海精密科学仪器有限公司生产, 实验中用以确定**1-丁烯**初始浓度;

## ✓ 仪器条件:

- (1) **Model 49 C**: 流速**1.0 L/ min**, 精度 **1ppb**;
- (2) **GC112A**: 柱箱温度**110°C**, 进样器温度**140°C**, 载气流速**14mL/min**, 氢气流速**25mL/min**, 空气流速**233mL/min**。

# 实验结果

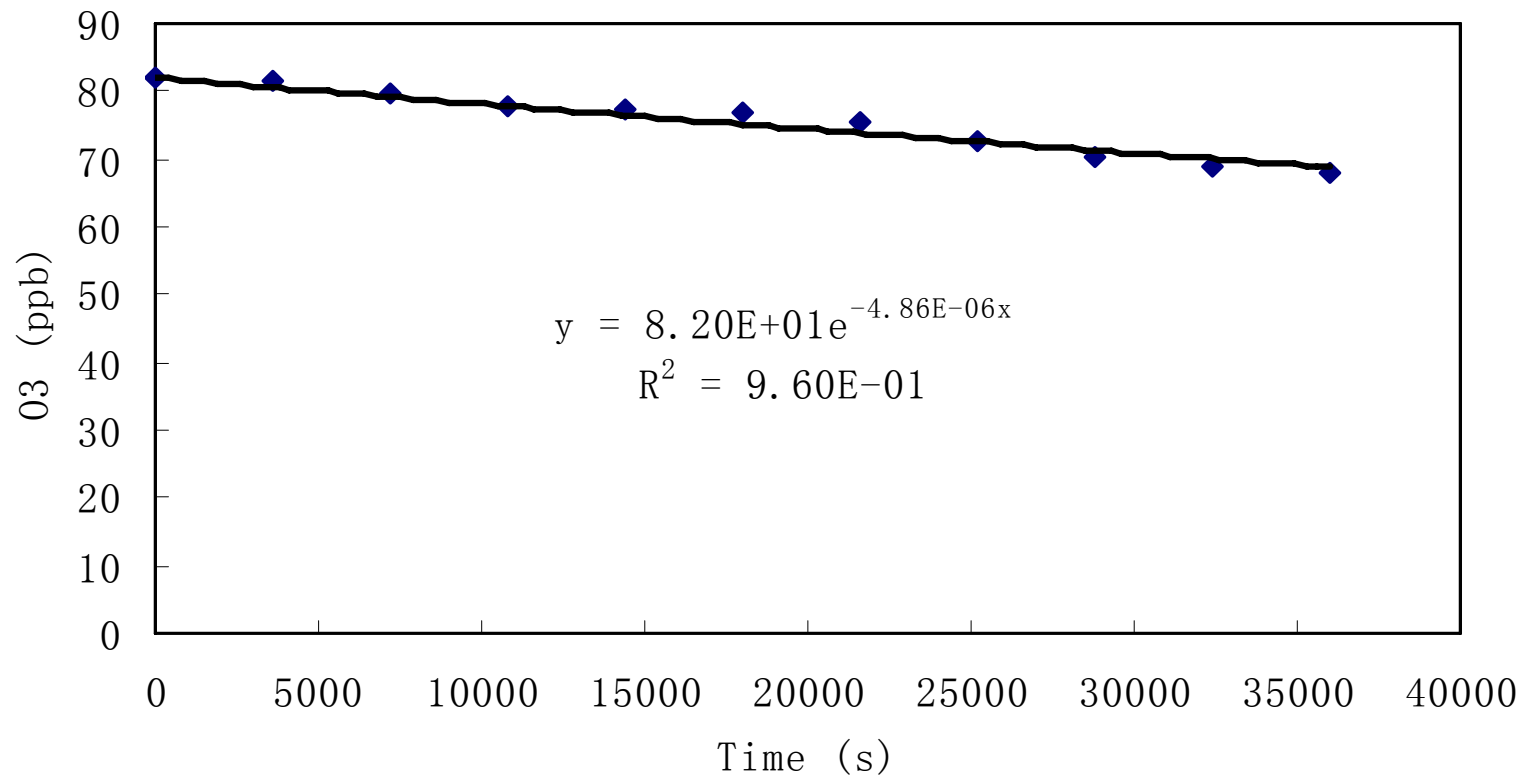
✓  $O_3$  和 1-丁烯壁效应:



$$[O_3] = [O_3]_0 e^{-k_1 t}, \quad (1)$$

$$[1\text{-C}_4\text{H}_8] = [1\text{-C}_4\text{H}_8]_0 e^{-k_2 t}, \quad (2)$$

# O<sub>3</sub> 壁效应



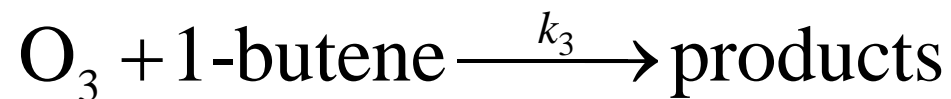
O<sub>3</sub>浓度随时间的变化

# 1-丁烯与O<sub>3</sub> 动力学实验

## 1-丁烯与O<sub>3</sub>动力学实验初始条件

<b>No.</b>	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	[1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	Temp. (K)
<b>a</b>	144	1216	0	297.9
<b>b</b>	148	1305	8.5	298.9
<b>c</b>	143	1261	0	299.2
<b>d</b>	126	1193	0	299.7
<b>e</b>	95	1803	8.5	300.1

# 1-丁烯与O<sub>3</sub> 动力学实验



$$\frac{1}{[\text{O}_3]_0 - [1-\text{C}_4\text{H}_8]_0} \ln \frac{[1-\text{C}_4\text{H}_8]_0 ([\text{O}_3]_0 - x)}{[\text{O}_3]_0 ([1-\text{C}_4\text{H}_8]_0 - x)} = k_3 t \quad (\text{I})$$

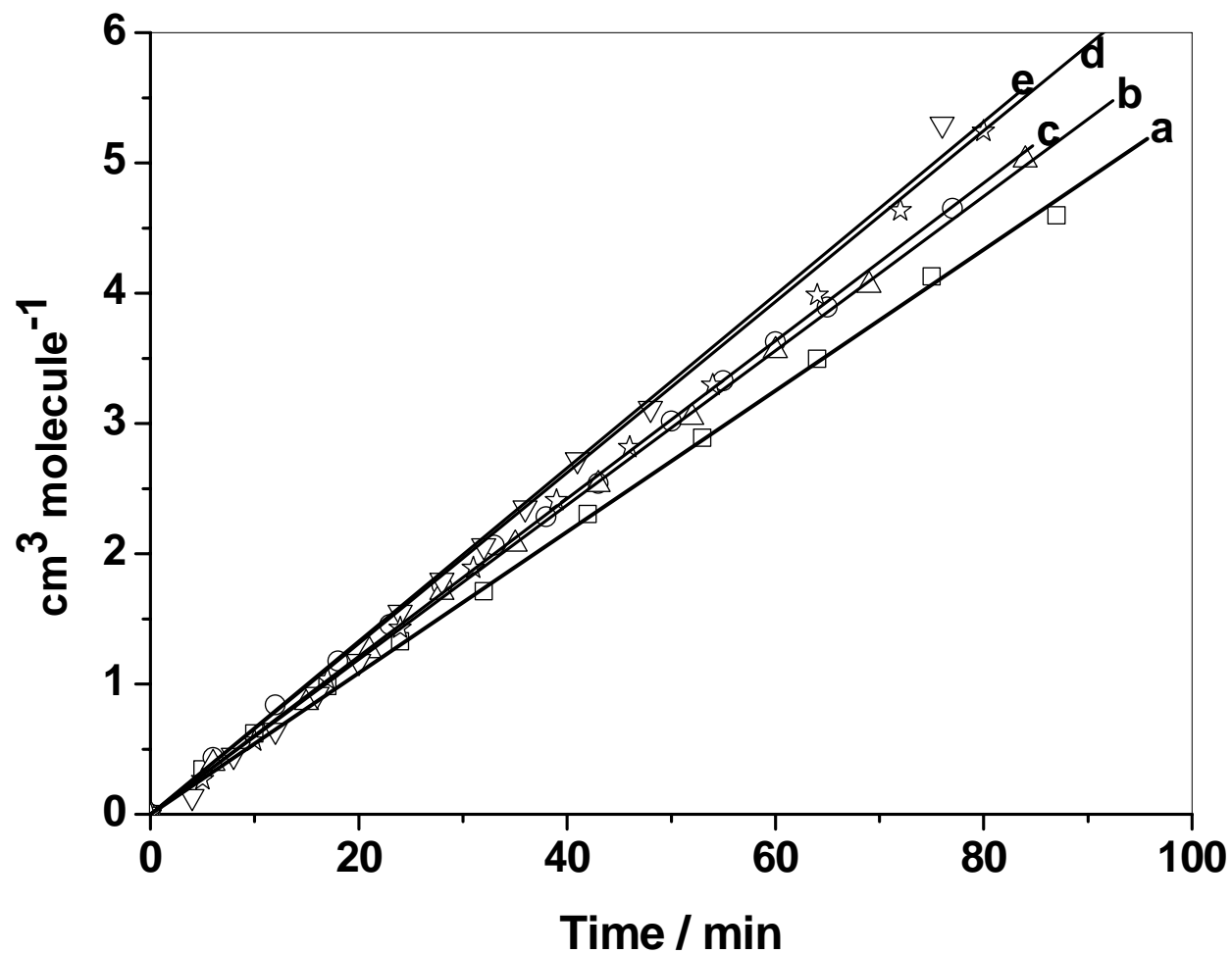
$$\frac{1}{[\text{O}_3]_0 - [1-\text{C}_4\text{H}_8]_0} \ln \frac{[1-\text{C}_4\text{H}_8]_0 [\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0 ([1-\text{C}_4\text{H}_8]_0 + [\text{O}_3] - [\text{O}_3]_0)} = k_3 t \quad (\text{II})$$

# 1-丁烯与O<sub>3</sub> 反应速率常数的测定

本实验得到的速率常数与参考文献的比较

<b>No.</b>	$k_3 \times 10^{17}$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) in this work	$k_3 \times 10^{17}$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) in references
<b>a</b>	<b>0.91</b>	0.96
<b>b</b>	<b>0.99</b>	0.98
<b>c</b>	<b>1.01</b>	0.99
<b>d</b>	<b>1.05</b>	1.00
<b>e</b>	<b>1.07</b>	1.01

# 1-丁烯与O<sub>3</sub> 反应速率常数的测定





谢谢!