

## 第一章 緒論

現在我們處在一個能源使用便利的時代，但目前絕大部分的能源來自於石化燃料，伴隨而來對環境的破壞，如溫室效應及空氣、水、土地的污染，是地球上萬物共同面臨的危機。除了環境污染，另一個要重視的問題是能源危機，依現今的估計，目前世界石油存量僅能供應約40年，加上天然氣大約也僅有60年的儲量。<sup>1</sup>因此近年來工業技術的發展，特別著重能源節約、降低CO<sub>2</sub>排放的科技，以及新替代能源開發的。在可替代的燃料能源中，燃燒後產生的能量最高的是氫而且產物是水，完全不具污染性。但是使用氫氣卻有兩個缺點：首先純氫氣的儲存不容易而且危險，其次是其製造不易。氫氣目前是以煤炭、天然氣、核能或是太陽能等其他初級能源中產製而出，因此分離氫氣需要昂貴的成本，而且以石化燃料類來提煉氫氣時，也不可避免的會對環境造成污染。

另一個可以考慮的替代燃料是乙醇，目前汽車工業已經開始以乙醇作為燃料。將乙醇和汽油以不同比例混和，在乙醇含量低時，並不會傷害汽車元件，若在應用上能將乙醇比例提高，亦能有效降低污染。雖然乙醇燃燒後亦有CO<sub>2</sub>產生，但是乙醇中僅含兩個碳原子，和含高碳數的汽油所產生的CO<sub>2</sub>量相比已經是大大的降低。使用乙醇的另一個優點是，製造上較為便利，目前可以把玉米裡面的顆粒磨碎，

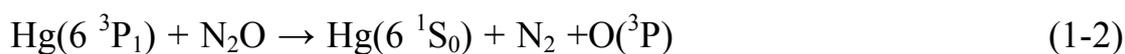
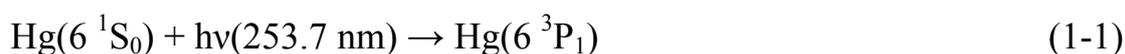
然後加入酵母菌，通過發酵作用就能生產出乙醇。<sup>2</sup>

以不同比例混合汽油和乙醇可有效降低污染並部分解決石油短缺的問題。能將乙醇比例不斷提高，甚至完全以乙醇來取代石油是目前研究努力的方向之一。既然乙醇作為燃料已是未來的一個重要趨勢，瞭解其在高溫的燃燒過程所產生的各種反應就變得非常重要。 $O(^3P) + C_2H_5OH$ 便是其燃燒化學中的一個重要反應。本實驗是以衝擊波管法來研究乙醇與氧原子在高溫時的反應動力學常數。

## 1-1 文獻的回顧與研究動機

在溫度範圍297-886 K之間，有數組實驗組進行對 $O(^3P)$ 和 $C_2H_5OH$ 的反應速率進行量測，如圖(1-1)之Arrhenius plot所示，而所有實驗組的文獻數據，亦列在表格(1-1)中。

Kato 和 Cvetanovic (簡稱 KC)<sup>3</sup>在 1967 年發表的論文是用氣流管法 (discharge flow) 進行此反應的研究，其產生氧原子的方法是利用光敏化汞分解法 (mercury photosensitized decomposition) 分解  $N_2O$ ，反應的機制如下：



對於反應的主產物及副產物，則是利用氣相層析法來確認，在他們的實驗結果得到 $O(^3P)$ 和 $C_2H_5OH$ 反應的主要產物為 $H_2O$ 、 $CH_3CHO$ 和

CH<sub>3</sub>CH(OH)CH(OH)CH<sub>3</sub>(2,3-butanediol)。從他們的結果來看，2,3-butanediol同時有內消旋和外消旋異構物存在，這代表O(<sup>3</sup>P)和C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH反應可能會先產生CH<sub>3</sub>CHOH，而兩個CH<sub>3</sub>CHOH分子以不同的方式組合而成的2,3-butanediol才會同時存在兩種異構物，因此他們推斷在此溫度下反應的第一個產物應該是CH<sub>3</sub>CHOH，接下來氧原子或者OH和CH<sub>3</sub>CHOH反應時，CH<sub>3</sub>CHO才會出現，而非CH<sub>3</sub>CHO一開始就由氧原子同時從C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH取得兩個氫原子而產生。

Kato和Cvetanovic實驗組對O(<sup>3</sup>P)和C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH的反應速率研究是以同時在反應物中加入1-butene，藉著1-butene和C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH同時競爭氧原子比較而得到反應速率，此二反應如下所示：



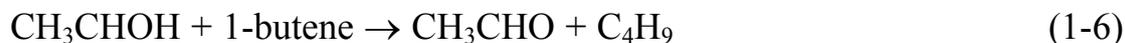
結果得到兩者反應速率常數的比例如下：

$$\frac{k_3}{k_4} = (0.031 \pm 0.004) \quad (1-5)$$

藉由此法，其在室溫所得到的反應速率常數為  $1.03 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

但是Kato和Cvetanovic實驗組這種方法卻可能因為多加入1-butene而使得反應更加複雜。Kato和Cvetanovic並未直接偵測氧原子濃度的變化，氧原子的濃度是由CH<sub>3</sub>CHO的產率比較而來。但是在

$O(^3P)+C_2H_5OH$ 的反應中， $CH_3CHOH$ 為主產物，而其有可能和1-butene 反應生成 $CH_3CHO$ ，反應如下：



隨著可能增加的其他反應，因此在計算反應速率時就有可能產生誤差。

Owens 和 Roscoe (簡稱 OR)在 1975 年的報告同樣使用氣流管法從事  $O(^3P)+C_2H_5OH$  的研究，<sup>4</sup>但其產生氧原子的方法與 Kato 和 Cvetanovic 實驗組不同，他們先利用微波裂解法 (microwave discharge) 分解氮氣產生氮原子，再利用氮原子和一氧化氮反應產生所需之氧原子。而氧原子濃度變化的偵測則是藉著加入一氧化氮(NO)，氧原子會和過量的一氧化氮反應產生處於電子激發態的  $NO_2^*$ ；藉由偵測  $NO_2^*$  之放光，可測得氧原子濃度的變化。在此法中，他們並不直接以氧氣微波裂解來得到氧原子，這是因為以氧氣直接微波裂解會產生氧原子以外的物種，像是臭氧( $O_3$ )和激發態的氧氣，而像  $O_3$  和 NO 亦會反應產生  $NO_2$  因而影響到實驗準確性。<sup>5</sup>氮原子的產生及偵測之反應機制如下：



而  $O_3$  和  $NO$  的反應如下式：



藉由所得到之氧原子濃度隨時間的變化，Owens和Roscoe實驗組測得了  $O + CH_3OH$  與  $O + C_2H_5OH$  在 301-450 K 的反應速率常數。其反應常數速率表示式如下：



$$k(T) = 2.41 \times 10^{-12} \exp(-1540/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-11)$$



$$k(T) = 6.95 \times 10^{-13} \exp(-758/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-12)$$

乙醇所得的值比甲醇要小，這是因為在此溫度範圍下氧原子主要以吸取  $\alpha$ -氫原子為主，而在乙醇中  $\alpha$ -氫原子個數比甲醇少。同樣的，從活化能來比較，乙醇所得的值一樣比甲醇要小，由此結果推論出在乙醇中  $\alpha$ -氫原子的鍵結要比甲醇要弱。在甲醇中，OH所造成的拉電子效應 (electron-withdrawing effect) 會分佈在三個  $\alpha$ -氫原子的鍵上，但在乙醇中，僅分佈於兩個鍵上，雖然乙醇上的甲基可以抵銷部份的效應，但是總體而言，乙醇  $\alpha$ -氫原子的鍵結依然受此效應而比甲醇的  $\alpha$ -氫原子的鍵結要弱。

1981年 Washida 的實驗中也使用氣流管法，<sup>6</sup>配合光游離質譜法 (photoionization mass spectrometer) 來進行對  $O(^3P) + C_2H_5OH$  反應的研究。其氧原子的製造方法為在  $O_2$ -He 混和氣體 (約 0.05%-2%  $O_2$ ) 經過

微波裂解。而氧原子的濃度則可以透過加入NO<sub>2</sub>來得知，如下式：



因此透過偵測NO的濃度便能得知氧原子濃度變化情形，所得到在298 K的反應速率為  $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

O(<sup>3</sup>P) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH反應可能有三種產物：

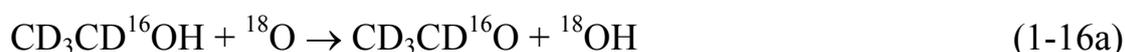


但是三個產物的*m/e*都等於45，為了確認主產物是哪一個，Washida另外偵測其他兩個同位素反應，分別是O(<sup>3</sup>P) + CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH和O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH，兩個反應偵測所得的主產物分別是CD<sub>3</sub>CDOH及CH<sub>3</sub>CDOH，這個結果可以證明在他們當時的實驗溫度下，反應主要是生成CH<sub>3</sub>CHOH，是由氧原子抓取α-氫原子而形成。這個結果與Kato和Cvetanovic實驗組得到的是相同的。Washida還另外偵測O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>3</sub>CHOH後續反應的主產物，此反應有兩種可能產物：



CH<sub>3</sub>CHO和CH<sub>2</sub>=CH(OH) *m/e*都等於44，因此主產物需靠著偵測另外兩個同位素反應的結果來得知，分別是O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>3</sub>CDOH和O(<sup>3</sup>P) + CD<sub>3</sub>CDOH，其產物分別是CH<sub>3</sub>CDO和CD<sub>3</sub>CDO，因此得知O(<sup>3</sup>P) +

CH<sub>3</sub>CHOH主產物應該是CH<sub>3</sub>CHO，但是為了確認CH<sub>3</sub>CHO是由氧原子抓取CH<sub>3</sub>CHOH上的氫原子而生成或者是氧原子對CH<sub>3</sub>CHOH發生加成反應而生成，可由另一個反應得知：



所得結果為CD<sub>3</sub>CD<sup>16</sup>O，這代表了氧原子是抓取OH基上的氫原子。總結上述O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>3</sub>CHOH反應主要是產生CH<sub>3</sub>CHO而且是由氧原子抓取OH基上的氫原子而生成。

Grotheer、Nesbitt和Klemm (簡稱GNK)在1986年所發表的論文是利用閃光光解法 (flash photolysis) 及氣流管法 (discharge flow)<sup>7</sup>以兩種不同的氧原子製造方法且搭配共振螢光法 (resonance fluorescence) 來偵測氧原子濃度，簡稱為FP-RF和DF-RF。共振螢光法是以激發光源激發所擬偵測的對象，藉由偵測共振螢光的強度變化，可得知系統內特定原子或自由基濃度之變化。Grotheer、Nesbitt和Klemm實驗組所研究的溫度範圍為297-886 K，較前述實驗組所研究的溫度高。在DF-RF中，氧原子是由NO加上過量的氮原子來產生；在FP-RF中，氧原子則是由O<sub>2</sub>和NO兩個不同的前驅物光解產生。由於光解濃度較高的氧氣時，光解得到的氧原子和氧原子本身可能互相反應成為O<sub>2</sub>，因而影響產生的氧原子濃度，所以藉著兩種不同光解來源

來比較對結果是否會產生影響。

在DF-RF實驗中，系統所偵測的氧原子濃度變化會受到兩個原因影響而有所誤差，分別是異相效應 (heterogeneous effect) 以及快速的二級反應 (secondary reaction)。為了改善誤差，Grotheer、Nesbitt和Klemm改變他們的實驗條件，由實驗結果來看，異相效應要以較低的氧原子濃度以將影響減到最低；至於要減少二級反應的影響則可在反應物中加入氧氣，原因可由下面式子看出：



式(1-14a)、(1-17)皆會產生 $\text{CH}_3\text{CHOH}$ ，但是式(1-15a)是一個快速反應，因此所偵測的氧原子濃度變化訊號可能會受到此反應影響而產生誤差，若是加入氧氣便可將 $\text{CH}_3\text{CHOH}$ 減少，如式(1-18)，而且其所產生的 $\text{HO}_2$ 和氧原子反應並不快，因此可降低二級反應的影響。最後在DF-RF所得的結果和FP-RF所得結果一致，如圖(1-2)所示。而兩個不同實驗所適解出的反應速率常數表示式如下：

$$k(T) = 9.88 \times 10^{-19} T^{2.46} \exp(-932/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-19)$$

圖(1-1)之Arrhenius plot中，尚有其他非以實驗所得之反應速率。

1973年，Herron和Huie（簡稱HH）以1967年Kato和Cvetanovic的實驗數據加以整理得到其建議值，在溫度298 K時，其值為 $1.45 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。<sup>8</sup>Herron在1988年則是改以1986年Grotheer、Nesbitt和Klemm的實驗數據整理而得到新的建議值，其在溫度範圍300-1000 K之速率常數表示式如下：<sup>9</sup>

$$k(T) = 9.97 \times 10^{-19} T^{2.46} \exp(-930/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-20)$$

和Grotheer、Nesbitt和Klemm研究組的結果相當一致，故在圖(1-1)便不予列出。1979年的Ayub和Roscoe（簡稱AR）則是將他們實驗室在1976年Owen和Roscoe的實驗結果加以校正，<sup>10</sup>得到新的反應速率表示式，其阿瑞尼亞士頻率因子(Arrhenius preexponential factor)較Owen和Roscoe的結果大。兩者的結果如下：

Owen和Roscoe

$$k(T) = 6.95 \times 10^{-13} \exp(-758/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-12)$$

Ayub和Roscoe

$$k(T) = 1.11 \times 10^{-12} \exp(-758/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-21)$$

1999年Marinov的反應速率常數值為理論預測而得。<sup>11</sup>Marinov的論文中主要研究的是乙醇在高溫的反應機構並以RRKM/Master方程式分析乙醇數個解離的反應。除此之外，也計算了乙醇對O、H、OH、CH<sub>3</sub>等原子或小分子的反應速率常數以及其反應途徑的分枝比(the

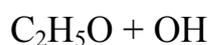
branching ratios)。其得到的乙醇和氧原子三個反應途徑之速率常數表示式如下：



$$k(T) = 3.20 \times 10^{-17} T^{1.85} \exp(-917/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-22)$$



$$k(T) = 1.56 \times 10^{-16} T^{1.70} \exp(-2746/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-23)$$



$$k(T) = 2.62 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-2237/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-24)$$

綜合以上所述，可以知道對於研究 $\text{O}(^3\text{P})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 反應的實驗並不是很多，且大多是在較低溫度的範圍，其中在室溫的研究居多。1986年的Grotheer、Nesbitt和Klemm實驗組所研究的溫度較高，溫度範圍也較廣，但其最高溫也僅到886 K，因此在溫度超過886 K以上的速率常數值得我們研究。就實驗方法而言，上述文獻皆以高溫爐的加熱方式來產生所需之高溫，然而，對於高溫爐而言，要產生更高溫度的環境應用在實驗上有其困難度。因此我們使用衝擊波管系統來研究此反應，因衝擊波管可輕易製造出超過1000 K以上的高溫環境，此點有利於我們在高溫的研究。

本篇論文主要是探討乙醇和氧原子在高溫下的反應動力學。吾等利用衝擊波管提供瞬間的高溫狀態，藉由原子共振吸收光譜法偵測氧

原子的濃度變化，測得  $C_2H_5OH$  和  $O(^3P)$  的反應速率常數，並配合林明璋教授研究組提供的理論計算瞭解其反應機構。

## 1-2 參考文獻：

- 
- <sup>1</sup> *Annual Report on Energy Statistics in the Taiwan Area 2001.*
  - <sup>2</sup> National Ethanol Vehicle Coalition (NEVC) *The Future Fuel is Now.*
  - <sup>3</sup> Kato, A.; Cvetanovic, R. J. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1845.
  - <sup>4</sup> Owens, C. M.; Roscoe, J. M. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 984.
  - <sup>5</sup> Sutoh, M.; Morioka, Y.; Nakamura, M. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 20.
  - <sup>6</sup> Washida, N. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2715.
  - <sup>7</sup> Grotheer, H. H.; Nesbitt, F. L.; Klemm, R. B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2512.
  - <sup>8</sup> Herron, J. T.; Huie, R. E. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, *2*, 467.
  - <sup>9</sup> Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 967.
  - <sup>10</sup> Ayub, A. L.; Roscoe, J. M. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1269.
  - <sup>11</sup> Marinov, N. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 183.