

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

三成份溶液之閃火點預測

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-039-001-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：中國醫藥大學職業安全與衛生系

計畫主持人：廖宏章

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 5 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

三成份溶液之閃火點預測

計畫編號：NSC 92-2214-E-039-001

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：廖宏章 中國醫藥大學職安系

一、中文摘要

本研究提出一三成份溶液閃火點預測模式，並佐以實驗數據驗證。結果顯示利用溶液中易燃性物質的閃火點，所提之模式可精確的預測三成份溶液閃火點。如果三成份溶液的參數不易取得，研究發現利用雙成份溶液的參數作預測，可以得到不錯的預測結果。

關鍵詞：閃火點、預測模式、燃燒下限、三成份溶液

Abstract

A mathematical model that may be used for predicting the flash point of multiple component solutions has been proposed, and is shown to be adequate for some specified systems, such as ternary solutions. The ternary solutions, methanol + methyl acetate + methyl acrylate and methanol + ethanol + acetone, were used to validate this proposed model. The model is able to precisely predict the flash point over the entire composition range of such ternary solutions by utilizing the flash point of the individual components. If the binary parameters for a ternary solution are not accessible, a model based upon the binary parameters of binary solutions may provide a very acceptable means of predicting flash point for the ternary solution as revealed by a comparison between predicted and experimental data.

Keywords: Flash point; Prediction model; Lower flammable limit; Ternary solution

二、前言

2000年，國內發生昇利事件，昇利公司因將大量的有毒廢溶劑傾倒於高屏溪造成嚴重的河川污染，因而被取消甲級廢棄物處理資格，造成國內工業區內大量的廢溶劑無法合法有效的處理，被迫暫時儲存於各工廠內或各工業區內，也因而衍生了各工業區的廢溶劑儲存問題，為了確保儲存的安全，廢溶劑的閃火點成為決定採取何種安全措施的重要依據。閃火點為可燃性液體釋放出足夠的蒸氣和空氣形成可燃性混合物時的最低溫度，於閃火點下，物質的蒸氣壓為形成其燃燒下限所需的蒸氣壓[1]。閃火點為決定液體火災爆炸潛在危害的重要物理性質之一[2]。

物質的閃火點已成為國內外物質安全資料表(Material Safety Data Sheet, 簡稱 MSDS) 的重要安全資訊之一，純物質的閃火點一般可由物質安全資料表直接查得，而混合溶液的閃火點文獻上的資料卻很少。若能提出閃火點預測模式，則可由少許的基本數據預測溶液的閃火點。

文獻上現有的閃火點預測模式均是針對雙成份溶液，如 Affens 和 McLaren 的模式[3]、White 等人的方程式[4]、Crowl 和 Louvar 的方法[2]和廖等人的模式[5,6]，但現實生活所遇到的溶液往往是三成份(含)以上的溶液，文獻上則缺乏相關的研究，若能將溶液的閃火點預測由雙成份溶液擴展至三成份溶液，則未來極有可能利用此成果預測多成份溶液的閃火點。本研究為建立一可有效描述多成份溶液閃火點的預測模式，並經由三成份溶液的實驗數據加以驗證。

三、研究方法

3.1 實驗

以 Walter Herzog GmbH 所製之閃火點測試儀, HFP 362-Tag 來量測溶液的閃火點, 所用的標準測試方法為 ASTM D56[7]。甲醇和丙酮購自於 Tedia Co. Inc., 乙醇、乙酸甲酯和丙醯酸甲酯分別購自於 NASA Enterprise, Lancaster 和 Acros Organics。

3.2 三成份溶液閃火點預測模式

對於多成份溶液, 勒沙特列定律[8]可寫成:

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

其中純物質 i 的燃燒下限 LFL_i 與該物質於其閃火點下的飽和蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ 關係如下:

$$LFL_2 = \frac{P_{fp,2}^{sat}}{P} \quad (2)$$

低壓下, 氣相組成可由下式的氣液平衡關係式求得:

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} \quad (3)$$

將上式與(2)式代入(1)式得:

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (4)$$

其中易燃性液體的飽和蒸氣壓則可利用安東尼方程式(Antoine equation)求得:

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (5)$$

(4)式中的活性係數 γ_i 可由 three-suffix Margules 方程式, Wilson 方程式[7], NRTL 方程式[8]或 UNIQUAC 方程式[9]求得。

針對三成份溶液, (4)式可化簡為如下:

$$\begin{aligned} 1 &= \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \\ &= \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \end{aligned} \quad (6)$$

三成份溶液的閃火點預測模式包括(5),(6)式和描述活性係數的方程式, 滿足這些方程式的溫度即為溶液的閃火點。

四、結果與討論

4.1 三成份溶液的閃火點變化

三成份溶液閃火點預測模式的參數包括安東尼係數和估計活性係數所需的參數, 本研究模擬所用的參數如表 1-4。

圖 1 為針對甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯溶液, 利用本研究之閃火點預測模式(以三成份溶液的參數)所預測之閃火點對組成關係曲線和實驗數據的比較結果, 結果顯示, 不管是以 Wilson 方程式、NRTL 方程式或 UNIQUAC 方程式來估計活性係數, 本研究所提之閃火點預測模式可有效的預測溶液的閃火點變化。圖 1 中同時比較利用理想溶液假設所模擬的預測曲線, 結果顯示利用理想溶液假設所模擬的預測閃火點值大於實驗數據。圖 2 為針對甲醇+乙醇+丙酮溶液, 本研究之閃火點預測模式所預測之閃火點對組成關係曲線和實驗數據的比較結果, 同甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯溶液的結果, 本研究所提之閃火點預測模式可有效的預測溶液的閃火點變化, 而依理想溶液假設所模擬的預測結果則無法有效預測溶液的閃火點。

4.2 以雙成份溶液的參數預測三成份溶液的閃火點

因特定三成份溶液的參數不易取得, 但雙成份溶液的參數卻容易取得, 本研究嘗試以雙成份溶液的參數預測三成份溶液的閃火點。圖 3,4 分別為針對甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯和甲醇+乙醇+丙酮溶液, 利用表 4 的雙成份溶液的參數所預測溶液閃火點與實驗數據的比較, 結果顯示, 利用雙成份溶液的參數預測三成份溶液的閃火點可得到不錯的成果。

四、計畫成果自評

本研究成果已達成原計畫所提之預期目標, 提出的模式可有效預測三成份溶液的閃火點。本研究成果已有 1 篇學術論文刊登於國外學術期刊 Combustion and Flame (impact factor 與 AIChE 差不多, 比 I&EC 和 CES 高)。

五、參考文獻

- [1] F.P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 1, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 1996, p. 16.
- [2] D.A. Crowl, J.F. Louvar, Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, Prentice Hall PTR, New Jersey, 2002, p. 230-232.
- [3] W.A. Affens, G.W. McLaren, J. Chem. Eng. Data 17 (1972) 482-488.
- [4] D. White, C.L. Beyler, C. Fulper, J. Leonard, Fire Safety J. 28 (1997) 1-31.
- [5] H.-J. Liaw, Y.-H. Lee, C.-L. Tang, H.-H. Hsu, J.-H. Liu, J. Loss Prevent. Proc. 15 (2002) 429-438.
- [6] H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, J. Hazard. Mater. 101 (2) (2003) 83-106.
- [7] ASTM D 56, Standard test method for flash point by Tag closed tester, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001.
- [8] H. Le Chatelier, Ann. Mines 19 (1891) 388-395.

表 1 安東尼係數

material	A	B	C
methanol ^a	7.20519	1581.993	-33.289
methyl acetate ^b	16.1295	2601.92	-56.15
methyl acrylate ^b	16.1088	2788.43	-59.15
ethanol ^a	7.24222	1595.811	-46.702
acetone ^b	16.6513	2940.46	-35.93

$$^a \log(P/\text{kPa})=A-B/[(T/K)+C]$$

$$^b \ln(P/\text{mmHg})=A-B/[(T/K)+C]$$

表 2 甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯溶液中，Margules, NRTL, Wilson 和 UNIQUAC 方程式的參數

Parameter ^a	Margules [12]	Wilson [12]	NRTL [12]	UNIQUAC [12]
A ₁₂	0.92916	452.06	101.12	-64.283
A ₁₃	1.0477	457.90	174.96	-59.894
A ₂₁	0.82686	-99.919	227.65	326.07
A ₂₃	-0.22378	115.45	-57.685	15.777
A ₃₁	1.0539	-42.665	215.18	372.03
A ₃₂	-0.24691	-88.173	83.755	-7.2038
α ₁₂	-	-	0.27101	-
α ₁₃	-	-	0.24841	-
α ₂₃	-	-	0.29796	-

$$^a \text{NRTL: } A_{12}=(g_{12}-g_{22})/R, A_{21}=(g_{21}-g_{11})/R;$$

$$\text{Wilson: } A_{12}=(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R, A_{21}=(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R;$$

$$\text{UNIQUAC: } A_{12}=(u_{12}-u_{22})/R, A_{21}=(u_{21}-u_{11})/R$$

表 3 甲醇+乙醇+丙酮溶液中，NRTL, Wilson 和 UNIQUAC 方程式的參數

Parameter ^a	Wilson [20]	NRTL [20]	UNIQUAC [20]
A ₁₂	206.34	-257.99	-79.98
A ₁₃	352.57	39.61	-61.60
A ₂₁	-186.27	361.35	112.48
A ₂₃	113.82	244.98	129.00
A ₃₁	-112.60	194.43	246.14
A ₃₂	58.76	-61.79	-42.17
α ₁₂	-	0.300	-
α ₁₃	-	0.296	-
α ₂₃	-	0.308	-

$$^a \text{NRTL: } A_{12}=(g_{12}-g_{22})/R, A_{21}=(g_{21}-g_{11})/R;$$

$$\text{Wilson: } A_{12}=(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R, A_{21}=(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R;$$

$$\text{UNIQUAC: } A_{12}=(u_{12}-u_{22})/R, A_{21}=(u_{21}-u_{11})/R$$

表 4 甲醇、乙醇、丙酮、乙酸甲酯和丙醯酸甲酯之雙成份溶液中，NRTL, Wilson 和 UNIQUAC 方程式的參數

System	參數 ^a	Wilson	NRTL	UNIQUAC
甲醇(1) + 乙酸 甲酯 (2)	A_{12}	451.90	86.23	-71.42
	A_{21}	-116.30	224.99	329.34
	α_{12}	-	0.271	-
甲醇 (1) + 丙醯 酸甲酯 (2)	A_{12}	468.17	214.37	-54.21
	A_{21}	-49.46	164.89	358.19
	α_{12}	-	0.248	-
乙酸甲 酯 (1) + 丙醯酸 甲酯 (2)	A_{12}	-122.29	-3.86	53.60
	A_{21}	174.97	2.39	-47.91
	α_{12}	-	0.297	-
甲醇(1) +乙醇(2)	A_{12}	68.35	0.0	-162.67
	A_{21}	-66.46	0.0	240.45
	α_{12}	-	0.0	-
甲醇(1) +丙酮(2)	A_{12}	280.50	140.04	-37.32
	A_{21}	-64.81	78.31	197.25
	α_{12}	-	0.47	-
乙醇(1) +丙酮(2)	A_{12}	96.99	230.41	73.09
	A_{21}	122.02	-16.17	22.55
	α_{12}	-	0.302	-

^a NRTL: $A_{12} = (g_{12} - g_{22})/R$, $A_{21} = (g_{21} - g_{11})/R$;
Wilson: $A_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{11})/R$, $A_{21} = (\lambda_{21} - \lambda_{22})/R$;
UNIQUAC: $A_{12} = (u_{12} - u_{22})/R$, $A_{21} = (u_{21} - u_{11})/R$

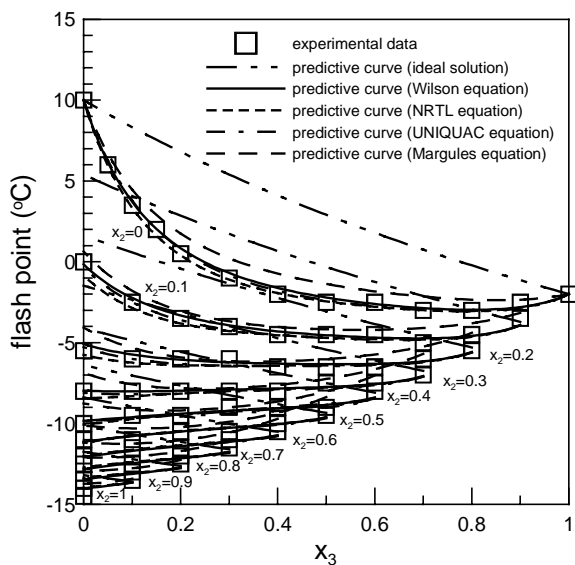


圖 1 甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

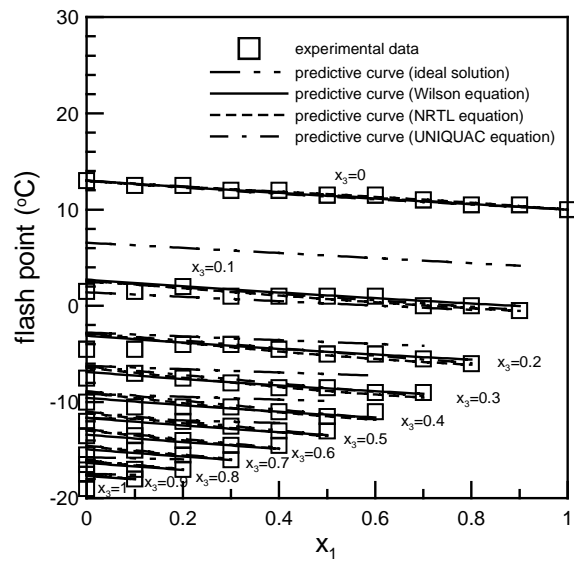


圖 2 甲醇+乙醇+丙酮溶液之閃火點預測曲線和實驗數據比較

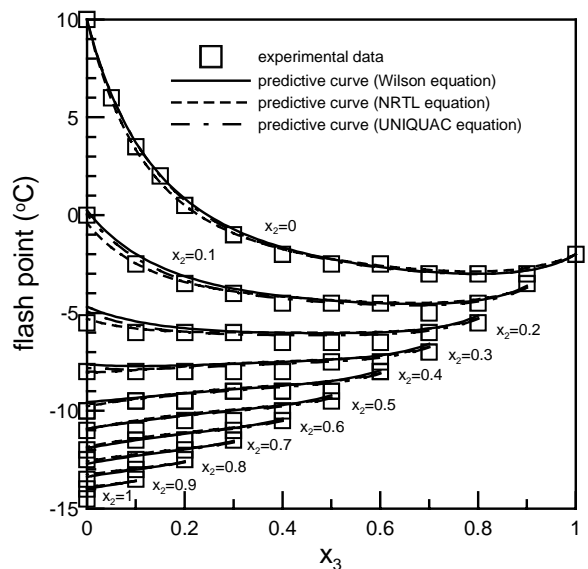


圖 3 甲醇+乙酸甲酯+丙醯酸甲酯溶液之閃火點預測曲線(雙成份溶液的參數)和實驗數據比較

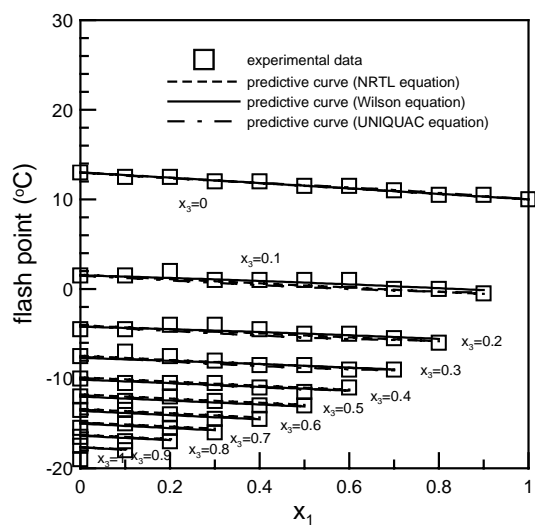


圖 4 甲醇+乙醇+丙酮溶液之閃火點預測曲線(雙成份溶液的參數)和實驗數據比較