

中國醫藥大學

碩士學位論文

編號：DOSH-0309

三成分部分互溶易燃性液體混合溶液之
閃火點預測

*The flash-point prediction for ternary partially
miscible mixtures of flammable solvents*

所別：職業安全與衛生學系碩士班

指導教授：廖宏章 教授

學生：邱昭陽 Chao-Yang Chiu

學號：9572009

中 華 民 國 玖 拾 柒 年 柒 月

誌謝

隨著時光的流逝，兩年的研究生涯也將在此劃下一個句點了，兩年來無數的風雨，都要感謝一路上支持、陪伴我的師長、學長姐、同學與學弟妹們，感謝有你們的支持與鼓勵才有今天的我。

在此首先感謝我的指導教授 廖宏章 老師，在研究的這條路上，給予許多的教導、支持與關愛，讓我從無到有的把論文生出來；同時感謝 徐啟銘 老師、高振山 老師、陳政任 老師、陳強琛 老師撥冗審閱論文，並給予許多指導與建議，使得論文得以順利完成。

另外，感謝製程安全實驗室所有的學長、學弟妹們，謝謝你們在我兩年的碩士研習生涯中，帶給我許多支持、鼓勵與歡樂，因為你們我才有持續下去的動力，感謝所有職業安全與衛生學系碩士班同學的有志一同，讓我們有了一次難忘的畢業旅行；感謝系辦大姊的情義相挺，在這兩年中幫了我許多，感謝蛋姐等的學長姐們，帶給我們快樂的碩一生活；感謝依樺小妹妹的彩衣娛親，讓我還有快樂的碩二生活；感謝小崔一路上的陪伴；感謝在我陷入低潮時，陪我順利走出的雜七雜八好友們。

很幸運的有這麼多人的協助、支持、鼓勵與愛護，文筆不好的我，寫不出什麼感人肺腑的話，也因為太多人要感謝了，那我就謝天吧！

邱昭陽 謹誌

中華民國九十七年七月二十一日星期一

摘要

閃火點為國內外物質安全資料表(Material Safety Data Sheet, MSDS)的重要資訊之一，而物質安全資料表中僅能提供純物質或特定濃度下的溶液閃火點。部分互溶混合溶液主要使用在液液萃取程序和非勻相蒸餾製程中，本研究目的在建立三成分部分互溶易燃性液體混合溶液之閃火點預測模式，並以實驗數據予以佐證。

本研究預測模式的推導以氣-液平衡(Vapor-Liquid Equilibrium, VLE)、液-液平衡(Liquid-Liquid Equilibrium, LLE)、勒沙特列定律為理論基礎而推導出來。實驗儀器為德國 Walter Herzog GmbH 所製的 Tag HFP 362 閃火點測試儀，標準測試方法為美國材料與測試協會的 ASTM D56。本研究由甲醇 + 甲苯 + 2,2,4-三甲基戊烷以及甲醇 + 丙酮 + 正癸烷之兩種混合易燃性液體，來驗證模式的預測能力。

研究結果顯示使用本研究所提的部分互溶混合溶液閃火點預測模式可以準確的預測整個組成範圍中溶液的閃火點。且於兩液相區使用 VLE 及 LLE 參數估算 TIE LINE 及閃火點，與實驗值相比，顯示有良好的預測能力。因此，本研究可使用於預防液液萃取程序和非勻相蒸餾製程火災爆炸及本質較安全設計。

關鍵字：閃火點、部分互溶溶液、液-液平衡 (LLE)、氣-液平衡 (VLE)。

Abstract

Flash point is the most important variable used to characterize fire and explosion hazard of liquids. Even that has been listed in a variety of MSDS sheet, it is only valid for pure substance or specific compound composition.

The partially miscible mixtures are used in liquid-liquid extraction process and heterogeneous distillation processes. This study intended to present a model for predicting the flash point of ternary partially miscible mixtures of flammable solvents. In this manuscript, the predicting model was derived based on the theory of Vapor-Liquid Equilibrium (VLE), Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) and Le Chateliers' rule. The experimental flash point data were used to validate this proposed model. The flash point analyzer, HFP 362-Tag, manufactured by Walter Herzog GmbH (Germany) was used to measure the flash point of studied mixtures, methanol + toluene + 2, 2, 4-trimethylpentane and acetone + methanol + n- decane.

Our results revealed that immiscibility in the two liquid phase should not be ignored in the prediction of flash point. The predictive results of the proposed model could describe the experimental data well even it was applied to an immiscible solution. Based on this evidence, therefore, it appears reasonable to suggest potential application for our model in the assessment of fire and explosion hazards, and development of inherently safer designs for chemical processes containing ternary partially miscible mixtures of flammable solvents.

Keywords : Flash point ; Liquid-Liquid equilibrium ; Partially miscible mixtures ; Vapor-Liquid equilibrium.

目次

目次	頁次
誌謝	i
摘要	ii
Abstract	iii
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii



目錄

目錄	頁次
第一章 緒論	1
第一節 研究背景及動機.....	1
第二節 研究目的.....	2
第三節 名詞界定.....	3
第二章 文獻探討	5
第一節 閃火點.....	5
第二節 閃火點測定方法.....	5
第三節 燃燒界線.....	8
第四節 氣液平衡方程式與活性係數.....	9
第五節 閃火點預測模式.....	14
第三章 材料與方法	34
第一節 研究儀器設備.....	34
第二節 測試方法.....	37
第三節 藥品試劑.....	40
第四節 三成分部分互溶 (Partially Miscible) 混合溶液閃火點預測 模式.....	42
第四章 結果與討論	46

第一節 部分互溶系統所使用的各項參數.....	46
第二節 雙成分易燃性部分互溶溶液之閃火點預測	50
第三節 三成分易燃性部分互溶溶液兩液相區之閃火點預測	57
第四節 三成分易燃性部分互溶溶液之閃火點預測	61
第五章 結論與建議	63
第一節 結論.....	63
第二節 研究應用與建議.....	64
參考文獻	65



表目錄

表次	頁次
表 2-1 美國材料與測試學會的液體閃火點測試方法.....	7
表 2-2 活性係數估算方程式.....	12
表 2-3 雙成分部分互溶易燃性混合溶液的活性係數估算方程式.....	28
表 2-4 雙成分部分互溶易燃性混合溶液的活性係數估算方程式.....	31
表 3-1 ASTM 液體閃火點測試方法.....	36
表 3-2 HFP-362 Tag Flash Point Tester 使用參數.....	39
表 3-3 藥品試劑名稱與供應商名稱.....	40
表 3-4 藥品試劑閃火點的實驗值與參考文獻值.....	41
表 3-5 多成分活性係數估算方程式.....	44
表 4-1 UNIQUAC 方程式所使用的凡得瓦爾體積(r)與表面積(q).....	47
表 4-2 雙成分氣液平衡活性係數參數 [Methanol (1) + 2,2,4-Trimethylpentane (2) + Toluene (3)].....	47
表 4-3 雙成分液液平衡活性係數參數(Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene).....	48
表 4-4 安東尼係數.....	49
表 4-5 雙成分兩液相區預測值與實驗值比較.....	56

圖目錄

圖次	頁次
圖 2-1 溫度對濃度作圖，閃火點與燃燒界限之關係圖.....	8
圖 3-1 HFP 362-Tag、HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀、冷凍機	34
圖 3-2 樣本攪拌情形.....	37
圖 3-3 攪拌後，成部份互溶之樣本.....	37
圖 3-4 HFP-362 Tag 的測試杯座剖面圖.....	38
圖 3-5 估算閃火點之程式流程圖.....	45
圖 4-1 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 混合溶液閃火點實驗值與預測 曲線比較.....	51
圖 4-2 Methanol + Toluene 混合溶液閃火點實驗值與預測曲線比較.....	53
圖 4-3 Toluene + 2,2,4-Trimethylpentane 混合溶液閃火點實驗值與預測曲 線比較.....	53
圖 4-4 Acetone + Methanol 混合溶液閃火點實驗值.....	54
圖 4-5 Acetone + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值.....	55
圖 4-6 Methanol + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值.....	55
圖 4-7 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 三成分部分互溶混合 溶液兩液相區範圍實驗值與預測值比較.....	59
圖 4-8 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 三成分部分互溶混合	

溶液兩液相區閃火點實驗值與預測值比較.....	59
圖 4-9 Acetone + Methanol + n-Decane 三成分部分互溶混合溶液兩液相 區範圍實驗值.....	60
圖 4-10 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 混合溶液閃火點實驗 值與預測曲線比較.....	61
圖 4-11 Acetone + Methanol + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值.....	62



第一章 緒論

第一節 研究背景及動機

2000 年七月，國內甲級廢棄物處理廠商昇利化工股份有限公司於高屏溪非法傾倒大量的有毒廢溶劑，造成嚴重的高屏溪水污染事件，因此被取消了甲級廢棄物清除許可證。但由於位於台北縣三峽鎮的昇利公司規模龐大，環保署核准其每天可以處理兩百噸事業廢棄物，約佔市場總量的四分之一，而昇利事件發生後，引起國內工業區內大量的廢溶劑短時間內無法合法有效的處理，此時經濟部工業局要求各廠商將來不及依法處理的廢溶劑暫存放於各工廠內或各工業區內，進而衍生出工業區和工廠內的廢溶液儲存問題，為了確保儲存期間的安全，廢溶液的閃火點 (Flash-point) 成為決定採取何種安全措施的重要依據^(1,2,3,4,5,6)。

2003 年一至八月間台灣發生許多起芳香精油爆炸事件，造成多人因此灼傷。因芳香精油為多種易燃性液體的混合物，如遇火源即可能引起爆炸，造成人員的傷亡及財產的損失。

而閃火點亦為國內外運輸易燃性液體用以分類的重要依據，如國內「道路交通安全規則」⁽⁷⁾、美國交通部 (Department of Transportation, DOT)⁽⁸⁾均使用閃火點作為易燃性液體運輸分類。

由此可知，易燃性液體的儲存及使用安全的重要性，而工業上使用的溶劑多為易燃性液體混合物，且易燃性液體的火災爆炸危害與閃火點

息息相關，因此三成分部分互溶混合物的閃火點預測模式之建立則有相當的重要性。

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⁽⁹⁾，而部分互溶混合溶液出現在液液萃取程序及非勻相蒸餾製程中，部分互溶混合溶液在兩液相區時，其在定溫下蒸氣壓為定值，在此則與互溶溶液的蒸氣壓估算方式有很大的不同，因此，部分互溶混合溶液的閃火點預測模式和互溶溶液應不同。若能提出一部分互溶之三成分混合溶液的閃火點預測模式，則可應用於評估液液萃取程序及非勻相蒸餾製程的火災爆炸危害性及本質較安全設計。

第二節 研究目的

目前文獻上的閃火點預測模式，多為估算互溶系統的混合溶液閃火點，而針對部分互溶混合溶液的研究則相對稀少，且僅有針對雙成分部分互溶系統，而相較於雙成分部分互溶系統來說，三成分部分互溶系統則相對複雜，本研究旨在建立一易燃性部分互溶混合溶液的閃火點預測模式，並以實驗數據加以佐證。

第三節 名詞界定

A, B, C = 安東尼係數

a_{ij} = coefficient in Table 1 (J/mol)

b_{ij} = coefficient in Table 1 (J/mol·K)

c_{ij} = coefficient in Table 1 (J/mol·K²)

d_{ij} = coefficient in Table 1 (J/mol·K³)

g = NRTL 方程式的雙成分係數, J/mol

L = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m³·mol⁻¹

LFL = 燃燒下限

M = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m³·mol⁻¹·K⁻¹

N = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m³·mol⁻¹·K⁻²

P = 大氣壓力(kPa)

P^{sat} = 飽和蒸氣壓(kPa)

P_c = 臨界壓力(kPa)

$P_{i,fp}^{sat}$ = 物質 i 於閃火點下的飽和蒸氣壓(kPa)

R = 氣體常數(8.314 J/mol)

T = 溫度(K)

T_C = upper critical solution temperature (UCST) (K)

T_c = 臨界溫度(K)

$T_{i,fp}$ = 純物質 i 的閃火點溫度, (K)

T_r = reduced temperature (K)

x = 液相組成

y = 氣相組成

希臘字母

α_{ij} = NRTL 參數

γ = 活性係數

下標符號

$exp.$ = 實驗數據

fp = 閃火點

i = 物種 i

$pred.$ = 預測值



第二章 文獻探討

第一節 閃火點

閃火點為可燃性液體(或固體)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，而在該溫度下，物質蒸氣遇火源，表面則可閃爍起火，但火焰不能持續燃燒^(1,2,3,4,5,6)。當物質的閃火點較低時，亦代表其火災爆炸的危害性較大。

第二節 閃火點測定方法

液體的閃火點可用閃火點測試儀器測得，而測試方法可分為開杯法(open cup test)及閉杯法(close cup test)兩類，因其測試液體適用性的不同而有所分類，美國材料與測試學會(ASTM)的液體閃火點測試方法如表 2-1⁽⁹⁾所示。

開杯法所測得的閃火點通常較閉杯法為高，因前者測試時杯口直接於大氣接觸，其測試之液體易揮發於大氣中，不易達到氣液平衡(vapor-liquid equilibrium, VLE)，而後者測試時，因空間為密閉的而較易達到氣液平衡因此閉杯測試法的閃火點測試值通常較開杯測試法的閃火點測試值低 5~15°C^(3,4,5,10)。

閃火點測試儀還可分為高溫及低溫閃火點測試儀，以德國 Walter

Herzog GmbH 公司所製造的閃火點測試儀為例，Tag HFP-362 為低溫閃火點，可測試溫度為-25~93°C，而 Pensky-Martens HFP-360 則為高溫閃火點測試儀，可測試溫度為 10~370°C，因低溫閃火點測試儀需將樣品溫度降至室溫以下，故比高溫閃火點測試儀多了冷凍系統。



表 2-1 美國材料與測試學會的液體閃火點測試方法⁽¹¹⁾

分類	測試儀器名稱 【標準測試方法】	適用範圍
閉杯測試法 (Closed cup test)	Tagliabue (TAG) Close Tester 【ASTM D56】	其測試範圍為閃火點 在 40°C 時動黏度小於 $5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或 25°C 時動黏度小於 $9.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 且 閃火點在 93°C 以下的液體。 測試溫度範圍：-25~93°C。
	Pensky-Martens Closed Tester 【ASTM D93】	可廣泛用於黏性液體，其測試範圍 為閃火點介於 10°C~370°C 之間的液 體。
	Setaflash Closed Tester 【ASTM D3243】	適用於測試飛機渦輪燃料、多種燃 料，以及油漆與亮光漆的閃火點。 其測試範圍為閃火點大於 150°C 的 液體。
開杯測試法 (Open cup test)	Cleveland Open-Cup Tester 【ASTM D92】	使用於石油類液體閃火點的測試， 但此測試方法不適用於閃火點低於 79°C (174°F) 之液體。

	Tagliabue (TAG) Open-Cup 【ASTM D1310】	適用於低閃火點溶液，其目的是為了模擬在開放式儲槽下的閃火點。
--	--	--------------------------------

第三節 燃燒界限

燃燒界限(Flammable Limits)指可燃液體之蒸氣與空氣混合後與火源接觸後，會產生燃燒現象的濃度範圍，稱為燃燒界限⁽¹²⁾。其中，可產生燃燒的最低體積百分比濃度稱為燃燒下限(Lower Flammable Limit, LFL)，而可產生燃燒的最高體積百分比濃度稱為燃燒上限(Upper Flammable Limit, UFL)，而燃燒下限與飽和蒸氣壓的交點即為閃火點，如圖 2-1 所示。

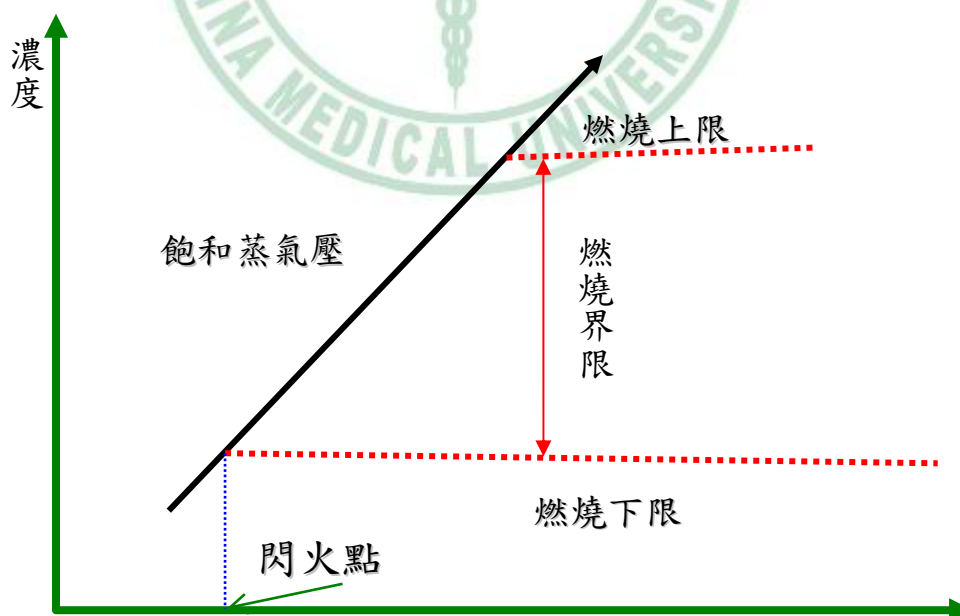


圖 2-1 溫度對濃度作圖，閃火點與燃燒界限之關係圖

第四節 氣液平衡方程式與活性係數⁽¹³⁾

對於易燃性混合溶液，其氣液平衡下組成 i 的氣相與液相的關係如下式所述：

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L$$

即達氣液平衡時的氣相逸壓值 \hat{f}_i^v 會相等於液相時的逸壓值 \hat{f}_i^L ，其中 \hat{f}_i 表示混合溶液的逸壓 (fugacity)。而物種 i 在蒸氣混合物中的逸壓值：

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

其中 y_i 為物種 i 在氣相之組成， $\hat{\phi}_i$ 為物種 i 的逸壓係數 (fugacity coefficient)，而物種 i 在液相溶液中的逸壓值：

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^0$$

取系統溫度、壓力、液相下的純物種為標準狀態，即：

$$f_i^0 = f_i$$

所以氣液平衡關係式變成：

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i$$

由液相中物種 i 的逸壓得定溫下為：

$$d \ln f_i = \frac{V_i^L}{RT} dP$$

其中 V_i^L 為液相的莫耳體積，由飽和蒸氣壓下的液體狀態積分至系統壓力下的液體狀態：

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L \cdot dP$$

由於飽和蒸氣壓下，氣液會達平衡，因此氣相逸壓值 $(f_i^{sat})^v$ 會相等於液相時的逸壓值 f_i^{sat} ，即：

$$f_i^{sat} = (f_i^{sat})^v = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

其中因為 V_i^L 為飽和液體的莫爾體積，在常溫常壓下液體體積約為氣體的千分之一，因此可簡化為：

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

則氣液平衡關係式則可簡化為：

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

而本研究針對的是系統壓力為常壓時（即為 1 大氣壓下），因此氣體可視為理想氣體，即：

$$\hat{\phi}_i \cong 1 ; \phi_i^{sat} = 1$$

則可忽略不計，因此可再簡化為：

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

上式即為本研究所使用之氣液平衡方程式。

而一般描述溶液氣液平衡的性質時，常使用拉午耳定律(Raoult's Law)來描述，而拉午耳定律適用於理想溶液，但在現實生活中，極大多數的真實溶液絕非理想溶液，而為了描述這些真實溶液，本章節將介紹熱力學變數：活性係數(activity coefficient γ_i)⁽¹³⁾。

成分 i 的活性係數定義為：

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

其中 f_i° 為成分 i 在標準狀態下的逸壓(fugacity)，通常活性係數為正值，而其值和所取的標準狀態有關。

一般常用之活性係數方程式如 Margules、van Laar、Wilson、NRTL、UNIQUAC...等方程式，如表 2-2 所示^(14,15,16,17)，而在本研究中以 NRTL、UNIQUAC 等方程式來估算活性係數，如表 3-5 所示^(15,18)。

在高度非理想溶液中，Margules 與 van Laar 方程式不能夠準確的估算其活性係數，尤其是溶液非理想性越高時，而對於 Wilson、NRTL、UNIQUAC 來說，卻依然可以適用。但 Wilson 不適用於部分互溶系統⁽¹⁷⁾，因此本研究使用 NRTL 及 UNIQUAC 方程式來估算氣液平衡及液液平衡時的活性係數。

表 2-2 活性係數估算方程式^(14,15,16,17)

方程式	於某成分下之活性係數
Two-suffix Margules	$RT \ln \gamma_i = Ax_j^2$ <p>where</p> $g^E = Ax_i x_j$
Three-suffix Margules	$RT \ln \gamma_i = (A + 3B)x_j^2 - 4Bx_j^3$ $RT \ln \gamma_j = (A - 3B)x_j^2 + 4Bx_j^3$ <p>where</p> $g^E = x_i x_j [A + B(x_i - x_j)]$
Four-suffix Margules	$RT \ln \gamma_i = (A + 3B + 5C)x_j^2 - 4(B + 4C)x_j^3 + 12Cx_j^4$ $RT \ln \gamma_j = (A - 3B + 5C)x_j^2 + 4(B - 4C)x_j^3 + 12Cx_j^4$ <p>where</p> $g^E = x_i x_j [A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2]$
Van Laar	$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji}x_i + x_j} \right)$ $\ln \gamma_j = -\ln(x_j + \Lambda_{ji}x_i) - x_i \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji}x_i + x_j} \right)$ <p>where</p> $g^E / RT = x_i \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) - x_j \ln(x_j + \Lambda_{ji}x_i)$
Wilson	$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$ <p>where</p>

	$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$
NRTL	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$ <p>where</p> $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j$ $- q_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}}$ <p>where</p> $\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}$ $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k^N x_k r_k}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k^N x_k q_k}$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $z = 10$

第五節 閃火點預測模式

2.5.1. 互溶系統閃火點預測

2.5.1.1. 易燃性混合溶液閃火點預測

2.5.1.1.1 Affens 和 McLaren 預測模式⁽¹⁹⁾

對於雙成分易燃性物質的液體溶液，Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾利用拉午耳定律來描述混合物的閃火點：

$$1 = \sum_i \frac{100x_i P_i^{sat}}{LFL_{t,i}} \quad (2-1)$$

其中： P_i^{sat} 為個別成分*i*的蒸氣壓

$LFL_{t,i}$ 為個別成分*i*於溫度*t*°C下的燃燒下限。

在 Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾的研究中提到碳氫化合物的燃燒下限隨著溫度的變化並不顯著，但是在溫度大範圍的變動下必須校正溫度對燃燒下限的影響，Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾假設燃燒下限的變化與溫度的影響成線性關係：

$$\frac{LFL_{t,i}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{i,fp}$$
$$LFL_{t,i} = (1.02 - 0.000721T_{i,fp}) \cdot LFL_{25} \quad (2-2)$$

其中： LFL_{25} 和 $LFL_{t,i}$ 分別為碳氫化合物於 25°C 和 *t*°C 下的燃燒下限

$T_{i,fp}$ 為物質*i*的閃火點溫度。

將方程式(2-2)帶入方程式(2-1)中的 $LFL_{t,i}$ ，重新整理後得到：

$$\sum_i \frac{100x_i P_i^{sat}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{i,fp} \quad (2-3)$$

當溶液為純碳氫化合物液體時，方程式(2-3)可以化為：

$$\frac{100P_{pure}^{sat}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{pure,fp} \quad (2-4)$$

其中， $T_{pure,fp}$ 為純物質的閃火點溫度。

將方程式(2-3)與方程式(2-4)相除得到一比值，如下式所示：

$$\sum_i \left[x_i \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{pure}^{sat}} \right) \left(\frac{1.02 - 0.000721T_{pure,fp}}{1.02 - 0.000721T_{i,fp}} \right) \right] = 1 \quad (2-5)$$

再利用 Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾所採用的安東尼方程式：

$$\ln P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T + 230}$$

其中 A_i 、 B_i 為安東尼係數， T 為物質的閃火點溫度，求得方程式(2-3)與

方程式(2-4)中的飽和蒸氣壓 P_i^{sat} 與 P_{pure}^{sat} ：

$$\log P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T_{i,fp} + 230} \quad (2-6)$$

$$\log P_{pure}^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T_{pure,fp} + 230} \quad (2-7)$$

將方程式(2-6)與方程式(2-7)中的飽和蒸氣壓 P_i^{sat} 與 P_{pure}^{sat} 相減得：

$$\log \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{pure}^{sat}} \right) = \frac{B_i (T_{pure,fp} - T_{i,fp})}{(T_{i,fp} + 230)(T_{pure,fp} + 230)} \quad (2-8)$$

將方程式(2-8)代入方程式(2-5)，即可得到一個閃火點預測模式：

$$\sum x_i 10^a \frac{1642 - (T_{pure,fp} + 230)}{1642 - (T_{i,fp} + 230)} = 1 \quad (2-9)$$

其中

$$a = -\frac{B_i(T_{pure,fp} - T_{i,fp})}{(T_{i,fp} + 230)(T_{pure,fp} + 230)} \quad (2-10)$$

滿足方程式(2-9)與方程式(2-10)的溫度即為該溶液閃火點。對於屬於理想溶液的碳氫化合物溶液，Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾的模式可有效的預測溶液的閃火點。在 2002 年 Liaw 等人⁽³⁾研究中，證明 Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾的模式可有效的預測屬於理想溶液的碳氫化合物溶液的閃火點值。但因其模式以拉午耳定律來描述，所以對於非理想性的混合溶液無法正確的預測其閃火點⁽³⁾。

2.5.1.1.2 White、Beyler、Fulper 和 Leonard 預測模式⁽²⁰⁾

White 等人⁽¹⁸⁾假設燃燒下限和溫度無關，將 Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾的模式簡化為一簡單的方程式以預測航空燃料油混合物 JP-4/JP-8 與 JP-5/JP-8 的閃火點，並試圖找出火焰傳播速率和閃火點間的關係式。

White 等人⁽²⁰⁾的閃火點預測模式，對於雙成分溶液系統可簡化如下列方程式所示：

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-11)$$

其中蒸氣壓 P_i^{sat} 和個別成分 i 於閃火點下的蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ 可由安東尼方程式估算。滿足方程式(2-11)的溫度即為該溶液的閃火點。針對航空燃料

油混合物 JP-4/JP-8 與 JP-5/JP-8，White 等人的方程式⁽²⁰⁾可粗略的描述該混合物的閃火點變化。

2.5.1.1.3 Liaw、Lee、Tang、Hsu 和 Liu 預測模式⁽³⁾

Liaw 等人⁽³⁾指出 Affens 和 McLaren⁽¹⁹⁾的模式和 White 等人的方程式⁽²⁰⁾因為是基於拉午耳定律所發展出來的，其可描述理想溶液的閃火點，但無法描述非理想溶液的閃火點。對於不只一個成分為易燃性物質的液體溶液，由於之前並無合適的模式可有效的描述此種溶液的閃火點，因此，文獻上^(2,21)建議利用閃火點測試儀來測試求得溶液的閃火點。在 2002 年，Liaw 等人⁽³⁾提出一雙成分溶液的閃火點預測模式，並經由實驗數據驗證可有效的描述理想溶液和非理想溶液的閃火點。Liaw 等人⁽³⁾所發展的雙成分溶液閃火點預測模式為考慮到溶液的非理想性，利用氣液平衡由液相組成估算蒸氣相易燃性物質的濃度，修正方程式(2-12)式的勒沙特列定律⁽²²⁾，推導出方程式(2-13)：

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-12)$$

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-13)$$

其中，蒸氣壓可由安東尼方程式 (Antoine equation) 來估算：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

方程式(2-13)中，個別成分*i*於閃火點下的蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ ，可將該成分的閃火點 $T_{i,fp}$ 代入安東尼方程式估算得到。而液相的活性係數則可由現有的活性係數估算方程式，如 three-suffix Margules、Wilson、NRTL、UNIQUAC 求得，估算活性係數方程式如表 2-2 所示^(14,15,16,17)。

2.5.1.1.4 Liaw、Tang 和 Lai 預測模式⁽²³⁾

Liaw 等人⁽²³⁾在 2004 年，提出多成分易燃性溶液的閃火點預測模式。因現實狀態的溶液，大部分都為多成分組成的溶液，但卻沒有人成功的推導過多成分易燃性溶液的閃火點預測模式，所以 Liaw 等人⁽²³⁾將勒沙特列定律作修正推導出多成分易燃性溶液的閃火點預測模式，並用三成分易燃性溶液來對多成分的數學模式進行驗證。修正後的勒沙特列方程式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (2-14)$$

而利用三成分易燃性溶液作驗證時，其模式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-15)$$

所以多成分易燃性溶液的閃火點預測模式可表示為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} + \dots \quad (2-16)$$

其中在活性係數方面，因三成分混合物的活性係數參數資料不足，但以三成分混合物中兩兩配對而成的雙成分混合物參數來估算活性係數，其結果與利用三成分混合物的活性係數接近，因而利用兩兩的雙成分活性係數來驗證。在實驗數據與預測模式之結果相比較後，結果十分吻合，能利用方程式(2-15)來預測三成分易燃性溶液的閃火點，推論亦能利用方程式(2-16)來預測多成分易燃性溶液的閃火點。



2.5.1.2. 易燃性水溶液閃火點預測

2.5.1.2.1. Crowl 和 Louvar 預測模式⁽²⁾

對於只有一個成分為易燃性物質的液體溶液，Crowl 和 Louvar⁽²⁾認為當溶液的蒸氣相中，該可燃性物質的蒸氣壓等於該可燃性物質於純態閃火點下的蒸氣壓時的溫度即為該溶液的閃火點。Crowl 和 Louvar⁽²⁾並以拉午耳定律來估算水溶液的閃火點，但在 Liaw 與 Chiu⁽⁵⁾的研究中提出 Crowl 和 Louvar⁽²⁾所提的水溶液閃火點估算方法僅適用於符合拉午耳定律假設的水溶液，即液相溶液中易燃性物質需為理想溶液 (ideal solution)，即溶液中水的組成比例趨近於零。對於易燃性液體的莫耳分率較低的水溶液，理想溶液的假設即不再成立，此時利用拉午耳定律來估計閃火點，會有明顯的誤差⁽⁵⁾。而大部分的可燃性水溶液如乙醇水溶液，除了濃度接近乙醇時否則即不適用於拉午耳定律，所以 Crowl 和 Louvar⁽²⁾所提的水溶液閃火點估算方法在預測非理想性水溶液時，會有很明顯的誤差。

Liaw 等人⁽⁵⁾在 2003 年所推導出的雙成分水溶液閃火點預測模式，能夠解決 Crowl 和 Louvar⁽²⁾所提的誤差，成功的預測非理想性水溶液的閃火點。

2.5.1.2.2. Liaw 和 Chiu 預測模式⁽⁵⁾

在雙成分水溶液中（一個易燃性液體加上水），在 Liaw 和 Chiu⁽⁵⁾研究中假設在充裕的氧氣狀態下於氣相溶液中添加水蒸氣（惰性物質），不會改變其燃燒下限。於易燃性物質燃燒下限為常數的假設下，將純物質的閃火點定義擴展至雙成分水溶液，在任何組成濃度下，於雙成分水溶液閃火點，其易燃性物質的氣相組成相當於該易燃性物質的燃燒下限。因此，當水溶液溫度達到閃火點時，氣相中易燃性物質 i 的氣相組成可以表示成：

$$y_i = LFL_i \quad (2-17)$$

方程式(2-17)中的 LFL_i 表示為純物質 i 的燃燒下限。

依閃火點的定義，液體（或固體）釋放出足夠的蒸氣，和空氣形成可燃性混合物時，於該溫度下，物質的蒸氣和點火源接觸，表面可閃爍起火，但火焰不能持續燃燒^(3,4,5,6,17,21,22,24)，而飽和蒸氣壓與燃燒下限的交點即為閃火點，則易燃性液體 i 的燃燒下限（ LFL_i ）相當於閃火點下的飽和蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ ，即：

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2-18)$$

方程式(2-18)中， P 為周遭的大氣壓力。

閃火點的測試方法一般在常壓下進行，該壓力可視為低壓狀態，此時氣相中，易燃性物質 i 的組成 y_2 ，可由氣液平衡方程式求得（其中組成 1

為水，2 為易燃性物質)：

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} \quad (2-19)$$

將方程式(2-18)和方程式(2-19)代入方程式(2-17)中可得到：

$$P_2^{sat} = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (2-20)$$

其中易燃性液體的飽和蒸氣壓可利用安東尼方程式求得：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

方程式(2-20)中的 $P_{i,fp}^{sat}$ 為易燃性物質 i 於閃火點下的蒸氣壓，可以藉著將純物質的閃火點 $T_{i,fp}$ ，代入安東尼方程式而估算蒸氣壓。方程式(2-20)中的活性係數 γ_2 可以藉由 Wilson、NRTL、UNIQUAC 等估算活性係數的方程式而得，估算活性係數方程式如表 2-2 所示。

另外，當水溶液為理想溶液時，液相中任何組成的活性係數等於 1，水溶液閃火點的預測模式可以簡化成比較簡單的形式。在此種條件之下，水溶液的閃火點預測模式為：

$$T = \frac{B_2}{\frac{B_2}{T_{i,fp} + C_2} + \log x_2} - C_2 \quad (2-21)$$

因此，當水溶液為理想溶液時水溶液的閃火點可用方程式(2-21)估算。事實上，化簡後的水溶液閃火點預測模式相當於 Crowl 和 Louvar⁽²⁾ 提出的估算方法。

2.5.1.2.3. Liaw 和 Chiu 多成分水溶液閃火點預測模式⁽¹⁸⁾

Liaw 等人⁽¹⁸⁾在 2006 年，提出多成分水溶液的閃火點預測模式。因現實狀態中，水溶液不一定為只有一個易燃性物質與水的混合溶液，可能為兩個以上或更多的易燃性物質與水的混合溶液，所以 Liaw 等人⁽¹⁸⁾將勒沙特列定律作修正推導出多成分水溶液的閃火點預測模式，並用三成分水溶液來驗證多成分水溶液的閃火點預測模式。

當系統為三成分水溶液時，其模式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-22)$$

所以多成分水溶液的閃火點預測模式可表示為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} + \dots \quad (2-23)$$

其中三成分水溶液中的水標示為成份 1，易燃性物質標示為成份 2 和 3。

在活性係數方面，利用三成份水溶液所求得的三成分混合物的活性係數參數太少，但以三成分混合物中兩兩配對而成的雙成分混合物參數來估算活性係數，其結果與利用三成分混合物的活性係數接近，因此利用兩兩雙成分水溶液的活性係數來驗證。在實驗數據與預測模式之結果相比較後，結果十分吻合，能利用方程式(2-22)來預測三成分水溶液的閃火點，推論亦能利用方程式(2-23)來預測多成分水溶液的閃火點。

2.5.1.2.4. Liaw 和 Wang 預測模式⁽²⁵⁾

Liaw 和 Wang⁽²⁵⁾ 在 2007 年，提出加鹽類溶液與加鹽類水溶液的閃火點預測模式。因為電解質的存在對於活性係數的影響與一般非電解質溶液（包括易燃性溶液和水溶液等）不同，所以系統中所使用的電解質溶液之活性係數方程式與易燃性溶液、水溶液所使用之活性係數方程式不同。其活性係數非第六節表 2-2 之活性係數方程式，其所使用的活性係數方程式為 Tan's modified Wilson、Tan's modified NRTL 與 extended UNIQUAC⁽²⁶⁾，方程式(2-24)為 Tan's modified Wilson 的活性係數方程式：

$$\ln \gamma_n = -\ln \left[(A_{sn} - 1)X'_n + \sum_m A_{nm} X'_m \right] + \left[\frac{\sum_m A_{nm} X'_m}{(A_{sn} - 1)X'_n + \sum_m A_{nm} X'_m} \right] - \left[\frac{\sum_m A_{mn} X'_m}{(A_{sm} - 1)X'_m + \sum_m A_{mm} X'_m} \right]$$

$$A_{nm} = \frac{V_m}{V_n} \exp \left(-\frac{\lambda_{nm} - \lambda_{mm}}{T} \right)$$

$$A_{sm} = \frac{V_{sn}}{V_n} \exp \left(-\frac{\lambda_{sn} - \lambda_{nn}}{T} \right) \quad (2-24)$$

而其閃火點預測模式為：

$$1 = \sum_{i \neq k_1} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-25)$$

其中易燃物標示為成分 1、水標示為成分 2、鹽類標示為成分 3，非易燃標示為 k_1 。

2.5.1.2.5. Garland 和 Malcolm 預測模式⁽²⁷⁾

Garland 和 Malcolm⁽²⁷⁾ 針對水與乙酸 (acetic acid)、丙酸 (propionic acid)、丁酸 (butyric acid) 等三種物質混合而成的水溶液作實驗，利用實驗數據回歸分析進而發展出一統計預測模式：

$$\text{Flash point} = \left(\begin{array}{l} 267.53 - 1.5729 \times \text{wt}\% \text{ Acetic Acid} \\ - 1.3897 \times \text{wt}\% \text{ Propionic Acid} \\ - 1.0934 \times \text{wt}\% \text{ Butyric Acid} \\ - 0.0027 \times \text{wt}\% \text{ Acetic Acid} \times \text{wt}\% \text{ Butyric Acid} \end{array} \right) \quad (2-26)$$

Garland 和 Malcolm⁽²⁷⁾ 所發展出來的為一多成分 (四成分) 水溶液閃火點預測模式，只要分別代入乙酸、丙酸、丁酸的重量百分率濃度。例如乙酸的重量百分率濃度計算如下式：

$$\text{wt. fraction Acetic Acid} = \frac{\text{wt. fraction Acetic Acid} \times 100}{\left(\begin{array}{l} \text{wt. fraction Acetic Acid} \\ + \text{wt. fraction Propionic Acid} \\ + \text{wt. fraction Butyric Acid} \\ + \text{wt. fraction water} \end{array} \right)} \quad (2-27)$$

即可快速的得到這三種物質混合水溶液的閃火點。但該模式所預測之閃火點曲線為線性，與實際所觀察到的現象不一致，其模式結構缺乏物理意義，且適用對象僅限於乙酸、丙酸、丁酸等三種物質混合而成的水溶液中有限範圍內的濃度，且其預測模式所得之結果與其實驗數據約有 5~7°C 的差距。

2.5.2. 部分互溶系統閃火點預測

2.5.2.1. Liaw 和 Lu 部分互溶雙成分易燃性液體之閃火點預測⁽²⁸⁾

Liaw 等人⁽²⁸⁾在 2008 年，提出部分互溶雙成分易燃性液體之閃火點預測模式。因液液萃取程序及非勻相蒸餾程序中，會使用到部分互溶溶液，且因互溶的蒸氣壓與不互溶混合溶液的計算方式不同，所以 Liaw 等人⁽²⁸⁾將勒沙特列定律作修正推導出雙成分易燃性部分互溶混合溶液的閃火點預測模式。

當系統為雙成分部分互溶溶液時，其模式為：

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad i = 1, 2$$
$$1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-28)$$

其中易燃性物質標示為成份 1 和 2。易燃性液體的飽和蒸氣壓可利用安東尼方程式求得：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

方程式(2-28)中的 $P_{i,fp}^{sat}$ 為易燃性物質 i 於閃火點下的蒸氣壓，可以藉著將純物質的閃火點 $T_{i,fp}$ ，代入安東尼方程式而估算蒸氣壓。方程式(2-28)中的活性係數 γ_i 可以藉由 T-K Wilson、NRTL 等估算活性係數的方程式而得，而因液體的溶解度會因溫度的改變而改變，與溫度的相關性極大，因此使用的活性係數方程式在能量項方面則不同於互溶系統的方程式，

其估算活性係數方程式如表 2-3 所示。



表 2-3 雙成分部分互溶可燃性混合溶液的活性係數估算方程式^(28,29)

方程式	於某成分下之活性係數
NRTL	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$ <p>where</p> $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}$ $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ $g_{12} - g_{22} = A_{12} + B_{12}(T_C - T) + C_{12}(T_C - T)^2 + D_{12}(T_C - T)^3$ $g_{21} - g_{11} = A_{21} + B_{21}(T_C - T) + C_{21}(T_C - T)^2 + D_{21}(T_C - T)^3$ <p>or $\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}$</p>
T-K Wilson	$\ln \gamma_i = \ln \frac{x_i + \underline{v}_j^l x_j / \underline{v}_i^l}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} + (\beta - \beta_v) x_j$ <p>where</p> $\beta = \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i}$ $\beta_v = \frac{\underline{v}_j^l / \underline{v}_i^l}{x_i + \underline{v}_j^l x_j / \underline{v}_i^l} - \frac{\underline{v}_i^l / \underline{v}_j^l}{x_j + \underline{v}_i^l x_i / \underline{v}_j^l}$ $\Lambda_{ij} = \frac{\underline{v}_j^l}{\underline{v}_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$ $\lambda_{12} - \lambda_{11} = A_{12} + B_{12}(T_C - T) + C_{12}(T_C - T)^2 + D_{12}(T_C - T)^3$ $\lambda_{21} - \lambda_{22} = A_{21} + B_{21}(T_C - T) + C_{21}(T_C - T)^2 + D_{21}(T_C - T)^3$

	$\underline{v}_i^l = L_i + M_i T + N_i T^2$ or $\underline{v}_i^l = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} Z_{RA,i}^{1+(1-T_r,i)^{2/7}}$
--	---

2.5.2.2. Liaw 和 Chen 部分互溶雙成分易燃性水溶液之閃火點預測⁽³⁰⁾

Liaw 等人⁽³⁰⁾在 2008 年，提出雙成分部分互溶易燃性水溶液之閃火點預測，因液液萃取程序及非勻相蒸餾程序中，會使用到部分互溶溶液，且因互溶的蒸汽壓與不互溶混合溶液的計算方式不同，所以 Liaw 等人⁽³⁰⁾將勒沙特列定律作修正推導出雙成分易燃性部分互溶混合溶液的閃火點預測模式。

當系統為雙成分部分互溶水溶液時，其模式為：

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad i=1,2$$

$$P_2^{sat} = \frac{P_{2,fp}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (2-29)$$

其中易燃性物質標示為成份 2。易燃性液體的飽和蒸氣壓可利用安東尼方程式求得：

$$\log P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2} \quad (2-30)$$

方程式(2-29)中的 $P_{2,fp}^{sat}$ 為易燃性物質 i 於閃火點下的蒸氣壓，可以藉

著將純物質的閃火點 $T_{2,fp}$ ，代入安東尼方程式而估算蒸氣壓。方程式(2-29)中的活性係數 γ_2 可以藉由 Wilson、NRTL、UNIQUAC 等估算活性係數的方程式而得，估算活性係數方程式如表 2-4 所示。



表 2-4 雙成分部分互溶可燃性混合溶液的活性係數估算方程式⁽³⁰⁾

方程式	於某成分下之活性係數
NRTL	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$ <p>where</p> $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ <p>and</p> $A_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{R} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}}$ <p>where</p> $\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}$ $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k^N x_k r_k}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k^N x_k q_k}$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $z=10$ <p>and</p> $A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$

第六節 混合溶液特殊閃火點行為預測模式之研究

Liaw 等人⁽³⁾在 2002 年，發現相對於理想溶液之下，具有高度正偏差性質之雙成分液體溶液具有最低閃火點行為(Minimum Flash Point Behaviour, MFPB)，即混合溶液的閃火點值比成分中任一純物質閃火點還低，並於 2003 年⁽⁴⁾將有此現象之溶液稱為最低閃火點溶液。同樣地，Liaw 等人⁽³¹⁾在 2007 年發現會出現高度負偏差之雙成分液體溶液具有最高閃火點行為，並將有此現象之溶液稱為最高閃火點溶液。當雙成分液體溶液在某組成比例時，其閃火點較兩成分單獨存在時之閃火點為低，此現象稱為最低閃火點行為，而具有此行為之溶液則稱為最低閃火點溶液；反之稱為最高閃火點溶液。

因為並非所有的雙成分液體溶液都有最低閃火點或最高閃火點行為，所以 Liaw 等人^(4,31)推導出判斷雙成分液體溶液形成最低閃火點溶液及最高閃火點溶液之充分條件：

當溶液為最低閃火點溶液時：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} > 1 \quad (2-31)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \geq 1 \quad (2-32)$$

當溶液為最高閃火點溶液時：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat} \Big|_{T_{2,fp}}}{P_{1,fp}^{sat}} \leq 1 \quad (2-33)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat} \Big|_{T_{1,fp}}}{P_{2,fp}^{sat}} < 1 \quad (2-34)$$

方程式(2-31)與方程式(2-32)即為雙成分液體溶液會形成最低閃火點溶液之充分條件；方程式(2-33)與方程式(2-34)即為雙成分液體溶液會形成最高閃火點溶液之充分條件。其中組成 x_1 為雙成分液體溶液中閃火點較低的易燃性物質組成，而 P_1^{sat} 與 P_2^{sat} 可由安東尼方程式求得， γ_1^∞ 與 γ_2^∞ 可以藉由 Wilson、NRTL、UNIQUAC 等估算活性係數的方程式而得，估算活性係數方程式如表 2-1 所示。

另外，Liaw 等人^(4,29)對於雙成分液體溶液不具有最低閃火點及最高閃火點行為之必要條件進行推導，所得之結果為：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat} \Big|_{T_{2,fp}}}{P_{1,fp}^{sat}} > 1 \quad (2-35)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat} \Big|_{T_{1,fp}}}{P_{2,fp}^{sat}} < 1 \quad (2-36)$$

利用方程式(2-35)與方程式(2-36)即為雙成分液體溶液不會形成最低閃火點溶液也不會形成最高閃火點溶液的必要條件。

第三章 材料與方法

第一節 研究儀器設備

本研究的實驗儀器為德國 Walter Herzog GmbH 公司所製造的 Tag HFP-362 如圖 3-1，本研究採用閉杯方法測量。Flash Point Tester 使用參數如表 3-1 所示。

而在點火頭的使用方面則以電子點火頭取代傳統的瓦斯點火頭，閃火點測試儀所使用的溫度計為 PT-100 電阻溫度計。在樣本配置方面，使用 Setra digital balance (EL-410D：sensitivity 0.001g, maximum load 100g) 進行液體稱重。配置完成後，再利用 Harmony Hotplate Stirrer (HTS-1003；speed control：60~1500rpm) 以及磁石進行樣本攪拌。



圖 3-1 HFP 362-Tag、HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀、冷凍機

3.2.1 HFP 362-Tag 閃火點測試儀

HFP 362-Tag 閃火點測試儀採用美國材料與測試學會的標準測試方法 ASTM D56⁽³⁰⁾，測試樣本適用範圍如表 3-1 所示，操作參數如表 3-2 所示，測試區間因轉換溫度 (change temperature) 而分為測試區間 1 及測試區間 2，加熱速率也因此分為加熱速率 1 及加熱速率 2。

當測試樣本閃火點時，會先給予一預期的閃火點值，閃火點測試儀會於此預期閃火點值前 5°C 開始第一次點火測試，而隨著閃火點測試儀利用電阻加熱樣本並控制加熱速率在加熱速率 1 及測試區間 1，每當溫度上升 0.5 °C 即點火測試一次，直到測到閃火點時即會停止測試，倘若一直沒有測到閃火點，則會在預期的閃火點值後 20°C 停止測試；當樣本溫度超過轉換溫度時，測試區間及加熱速率則會轉換成測試區間 2 及加熱速率 2，則點火頭會以溫度上升 1°C 點火測試一次。

表 3-1 ASTM 液體閃火點測試方法⁽³²⁾

分類	測試儀器名稱 【標準測試方法】	適用範圍
閉杯測試法 (Closed cup test)	Tagliabue (TAG) Close Tester 【ASTM D56】	其測試範圍為閃火點 在 40°C 時動黏度小於 $5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或 25°C 時動黏度小於 $9.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 且 閃火點在 93°C 以下的液體。 測試溫度範圍：-25~93°C。



第二節 測試方法

3.2.1 Harmony Hotplate Stirrer 加熱攪拌器操作方法

將配置好的樣本倒入樣本瓶後，使用 Harmony Hotplate Stirrer(HTS-1003；speed control：60~1500rpm)及磁石將樣本作均勻攪拌，待以約 960rpm 的轉速攪拌 15 分鐘後，觀察其互溶狀態。如圖 3-2 所示，及圖 3-3 所示。



圖 3-2 樣本攪拌情形



圖 3-3 攪拌後，成部份互溶之樣本

3.2.2 HFP362-Tag 測試方法⁽³²⁾

操作方法為將配好之樣本放入如圖 3-4 之測試杯座，設定預測之閃火點溫度後 (Except FP)，開始降溫，待樣本溫度低於預測溫度 5°C，及杯座溫度低於預測溫度 10°C 時即可開始測試。於測試前需校正點火器點火位置，並確認溫度計及感應器皆已固定至定點。

而當測試開始後，點火頭會根據其測試區間作點火的動作，如感應器感應到閃火，則儀器會發出短音之蜂鳴聲，按停止鍵跳出後，則可由螢幕上得知其測試結果。倘若測試中有錯誤發生，則會聽到連續之蜂鳴聲，此時亦可由螢幕上得知錯誤訊息，並根據錯誤訊息作儀器或設定上的更換或修正。

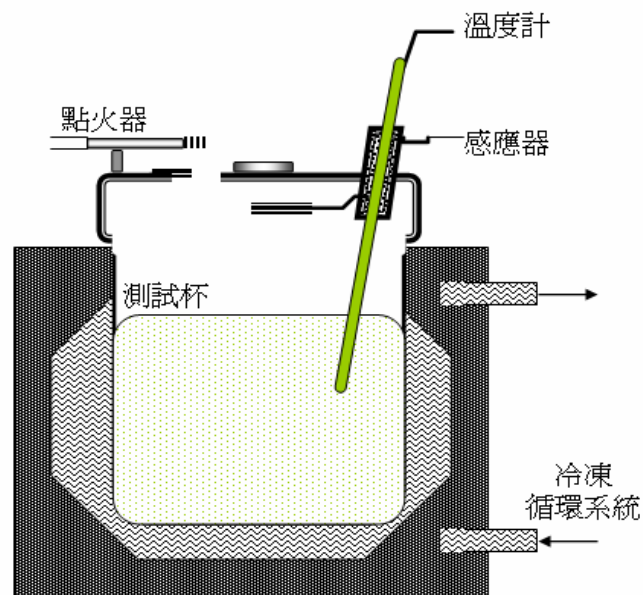


圖 3-4 HFP-362 Tag 的測試杯座剖面圖

表 3-2 HFP-362 Tag Flash Point Tester 使用參數⁽³²⁾

儀器名稱	Tagliabue (TAG) HFP 362 Flash Point Tester
參數名稱	
標準名稱(Std_Name)	ASTM D56 ⁽²⁶⁾
測試開始(Start test)	5°C
測試結束(End of test)	20°C
測試區間 1(Test interval 1)	0.5°C
測試區間 2(Test interval 2)	1.0°C
加熱速率 1(Heating rate 1)	1°C/min
加熱速率 2(Heating rate 2)	3°C/min
轉換溫度(Change temperature)	60°C
點火頭種類(Ignition type)	Electric igniter
安全開關(Safety switch)	Open
大氣壓力校正 (Air pressure correction)	Open

第三節 藥品試劑

本研究所使用的藥品試劑如表 3-3 所示。本研究利用甲醇(Methanol) + 2,2,4-三甲基戊烷(2,2,4-Trimethylpentane) + 甲苯(Toluene)⁽³³⁾及甲醇(Methanol) + 丙酮(Acetone) + 正癸烷(n-Decane)⁽³⁴⁾的三成分混合溶液系統作實驗，將實驗所得到的數據與預測模式作比較，以驗證本研究所提之三成分部分互溶溶液閃火點預測模式的準確性，並將實驗所得到的數據作圖表示。

而本研究在實驗前需先使用 HFP-362 Tag 閃火點測試儀作純物質之閃火點測試，並與文獻上的閃火點值作比較如表 3-4 所示。主要參考文獻值為各試劑供應商及國內外相關研究機構之物質安全資料表^(32,35-53)。

表 3-3 藥品試劑名稱與供應商名稱

藥品試劑名稱	藥品純度	供應商名稱
甲醇(Methanol)	99.9% HPLC/SPECTRO	TEDIA, U.S.A.
丙酮(Acetone)	99.9% Absolv.	TEDIA, U.S.A.
正癸烷(n-Decane)	99%	Alfa Aeser, Lancaster, England
甲苯(Toluene)	99.9%	J.T. Backer, U.S.A.
2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)	99.92% Absolv.	TEDIA, U.S.A.

表 3-4 藥品試劑閃火點的實驗值與參考文獻值

試劑名稱	實驗數據(°C) ^a	參考文獻值(°C)
甲醇(Methanol)	9.5	11 ⁽³⁶⁾ 12 ^(37,38)
丙酮(Acetone)	-18.5	-18 ^(38,39,40,41) -20 ^(42,43,44)
正癸烷(n-Decane)	51.5	46 ^(45,46) 52.8±2.3 ⁽³⁵⁾ 50.9±2.3 ⁽³²⁾ 44 ⁽¹⁰⁾
甲苯(Toluene)	7.0	4 ^(47,48,49) 7 ⁽⁵⁰⁾ 7.2 ⁽⁵¹⁾
2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)	-8.0	-7 ⁽⁵²⁾ -12 ⁽³⁸⁾ -8 ⁽⁵³⁾

^a closed-cup test

第四節 三成分部分互溶 (Partially Miscible) 混合溶液閃火點預測模式

本研究內容包含了部分互溶的閃火點預測模式建立及實驗數據的驗證，本節將敘述如何建立三成分部分互溶閃火點預測模式。

在部分互溶溶液中，可分為互溶區(Mutual-solubility region)及兩液相區(Two liquid phase region)。而因為兩區其蒸氣壓行為表現有相當的差異，故在估算閃火點時，需加以分開論述。

在三成分易燃性部分互溶溶液互溶區(mutual-solubility region)方面，只有一個液相存在且在蒸氣壓估算方面與三成分易燃性互溶系統溶液相同，故可使用多成分易燃性互溶溶液之閃火點預測模式⁽²³⁾：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \dots\dots\dots \text{Equation (1)}$$

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \dots\dots\dots \text{Equation (2)}$$

其中 $P_{i,fp}^{sat}$ 為物種 i 純物質時的飽和蒸氣壓，可用純物質的閃火點 $T_{i,fp}$ 代入安東尼方程式(Eq. (2))而得。

而在易燃性部分互溶溶液兩液相區方面，兩液相平衡下組成需使用(Eq.(3))計算：

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad i = 1, \dots, N \dots\dots\dots \text{Equation (3)}$$

其中 α 、 β 代表兩共存液相，而 Eq.(1)及 Eq.(3)之活性係數 γ_i 可利用適用於部分互溶溶液的活性係數方程式估算，如表 3-5。

針對三成分易燃性部分互溶溶液的閃火點估算，則可將 Eq. (1)及 Eq.

(3)修正成：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \dots \dots \dots \text{Equation (4)}$$

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad i = 1, 2, 3 \dots \dots \dots \text{Equation (5)}$$

而 Eq. (2)、Eq. (4)及 Eq. (5)則為三成分易燃性部份互溶溶液之閃火點預測模式。

而在估算部分互容易燃性混合溶液閃火點時，需使用液液平衡參數估算出兩液相區的範圍，再利用氣液平衡參數求得閃火點值。而在估算混合溶液兩液相範圍時，首先使用純物質 i 的閃火點為兩液相區的閃火點，假設混合物組成達平衡 $x_{i,LLE}$ ，計算活性係數 γ_i 確認是否符合 Eq. (5)，假使符合在利用計算得到的 $x_{i,LLE}$ 去計算 γ_i 及 P_i^{sat} ，並確認是否符合 Eq. (4)，如符合，則可得到兩液相平衡下的組成與閃火點值；而在互溶區時，則需先假設純物質 i 的閃火點為混合物的閃火點，再計算 γ_i 及 P_i^{sat} 並確認是否符合 Eq. (4)，如為符合則可得混合物的閃火點值。部分互溶溶液閃火點估算流程如圖 3-5 所示。

表 3-5 多成分活性係數估算方程式^(15,18)

方程式	於多成分下之活性係數
NRTL	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$ <p>where</p> $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ <p>and</p> $A_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / R$ $= a_{ij} + b_{ij} (T_C - T) + c_{ij} (T_C - T)^2 + d_{ij} (T_C - T)^3$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j$ $- q_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}}$ <p>where</p> $\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}$ $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k^N x_k r_k}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k^N x_k q_k}$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10$ <p>and</p> $A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}$

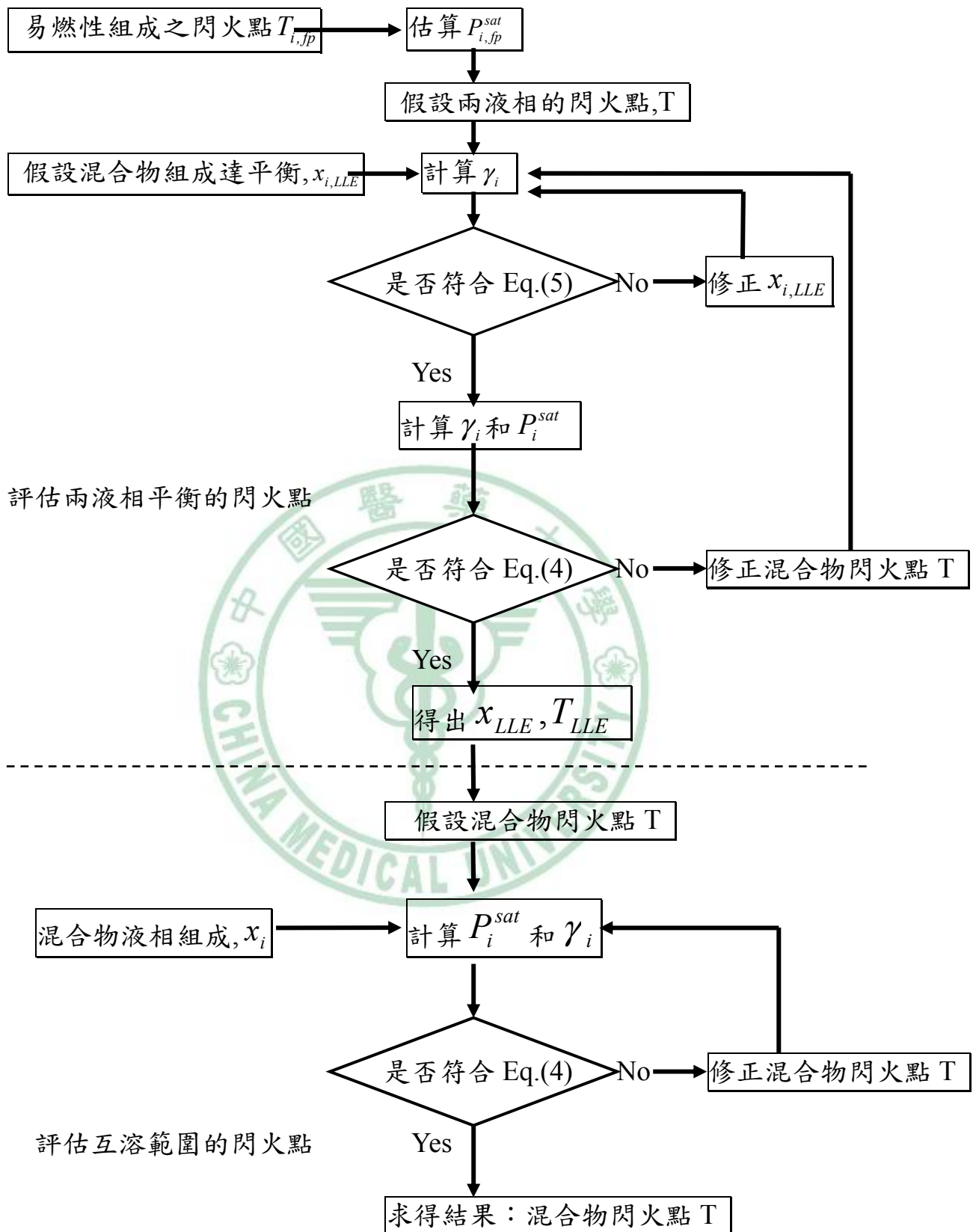


圖 3-5 估算閃火點之程式流程圖

第四章 結果與討論

第一節 部分互溶系統所使用的各項參數

本研究利用三成分易燃性部分互溶混合溶液之閃火點預測模式，預測在各組成下的閃火點溫度，而模擬過程中的必要參數包含：純物質的閃火點、活性係數方程式 (NRTL 及 UNIQUAC) 之參數以及安東尼方程式係數，在本研究中，純物質閃火點由實驗數據求得，而活性係數方程式 (NRTL 及 UNIQUAC) 之參數以及安東尼方程式係數則由文獻中得到。

本研究所使用的系統是部分互溶混合溶液，因此除了考慮氣液平衡外，仍須考慮液液平衡，而在估算活性係數方面，本篇研究使用的是 NRTL 與 UNIQUAC 兩種活性係數估算方程式 (如表 3-5)，相關參數則由文獻中所獲得 (如表 4-1~4-3)。在安東尼方程式方面，安東尼係數亦由文獻中獲得 (如表 4-4)。

另外在使用純物質閃火點值時，是採用純物質閃火點的實驗值，其中甲醇 (Methanol)、丙酮 (Acetone) 與 2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane) 之實驗值與文獻值接近，而甲苯 (Toluene) 與正癸烷 (n-Decane) 之實驗值雖與文獻值有些微差距，但仍在可接受範圍內。純物質的實驗值與文獻值比較如表 3-4 所示。

表 4-1 UNIQUAC 方程式所使用的凡得瓦爾體積(r)與表面積(q)

Material	Relative van der Waals volume (r) and surface areas (q)		Reference
	r	q	
Methanol	1.4311	1.432	(54)
Acetone	2.5735	2.336	
Decane	7.1974	6.016	
Toluene	3.9228	2.968	
2,2,4-Trimethylpentane	5.8463	5.008	

表 4-2 雙成分氣液平衡活性係數參數 [Methanol (1) +
2,2,4-Trimethylpentane (2) + Toluene (3)]

Mixtures	NRTL			UNIQUAC		Reference
	A_{12}	A_{21}	α_{12}	A_{12}	A_{21}	
Methanol (1) + 2,2,4-Trimethylpentane (2)	728.279	697.771	0.4313	-30.042	793.817	(56)
Methanol (1) + Toluene (3)	456.88	515.891	0.4315	-29.836	589.791	
2,2,4-Trimethylpentane (2) + Toluene (3)	-144.163	312.993	0.3029	78.078	-47.263	

$$^a \text{NRTL} : A_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{R} ; \text{UNIQUAC} : A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}$$

表 4-3 雙成分液液平衡活性係數參數(Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene)

System	T _C (K)	α ₁₂	Parameters	ij		Reference
				12	21	
NRTL equation ^a						
Methanol(1)+ 2,2,4-Trimethyl pentane(2)	316.84	0.2	<i>a_{ij}</i>	594.073	147.674	(55)
			<i>b_{ij}</i>	6.255	6.282	
			<i>c_{ij}</i>	-0.588	0.178	
			<i>d_{ij}</i>	1.070×10 ⁻²	-5.702×10 ⁻³	
UNIQUAC equation ^b						
Methanol(1)+ 2,2,4-Trimethyl pentane(2)	-	-	<i>A_{ij}</i>	-30.557	738.15	(33)
Methanol(1)+ Toluene(2)	-	-	<i>A_{ij}</i>	81.168	-25.323	
Toluene(1)+ 2,2,4-Trimethyl pentane(2)	-	-	<i>A_{ij}</i>	-31.513	-102.71	

$$^a (g_{ij} - g_{jj})/R = a_{ij} + b_{ij}(T_C - T) + c_{ij}(T_C - T)^2 + d_{ij}(T_C - T)^3$$

$$^b A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{ji}}{R}$$

表 4-4 安東尼係數

Material	A	B	C	Reference
Methanol ^a	18.5875	3626.55	-34.29	(17)
Acetone ^a	16.6513	2940.46	-35.93	
Decane ^a	16.0114	3456.80	-78.67	
Toluene ^a	16.0137	3096.52	-53.67	
2,2,4-Trimethylpentane ^a	15.6850	2896.28	-52.41	

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



第二節 雙成分易燃性部分互溶溶液之閃火點預測

4.2.1 Methanol、2,2,4-Trimethylpentane、Toluene

在 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分溶液中，Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 為部分互溶混合物，Methanol + Toluene 及 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 為互溶混合物，在實驗部分也已作了絕大部分的濃度實驗點，利用 NRTL、UNIQUAC 活性係數方程式以及表 4-1-4-3 的活性係數參數和表 4-4 的安東尼參數，估算雙成分混合物預測曲線，比較 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 雙成分混合物兩液相區範圍實驗值與預測值之差距，另外利用氣液平衡參數求得 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane、Methanol + Toluene 及 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 雙成分混合物的預測閃火點值，再與實驗值作比較。在預測曲線方面，本研究使用 Kurihara 等人⁽⁵⁵⁾及 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的液液平衡參數，先求得兩液相區範圍，且因兩液相區中的閃火點會呈現定值，故可利用兩液相區範圍的端點帶入 $x_{1,2LP}$ ，再使用 Gmehling 等人⁽⁵⁶⁾的氣液平衡參數估算其兩液相區中的閃火點值，而在互溶區方面，亦是使用 Gmehling 等人⁽⁵⁶⁾的氣液平衡參數估算互溶區的閃火點值。

Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 實驗值與預測結果比較如圖 4-1 所示，在兩液相區及互溶區預測結果發現，閃火點值及兩液相區範圍皆與實驗值接近。實驗值與預測值兩液相區範圍如表 4-5 所述。

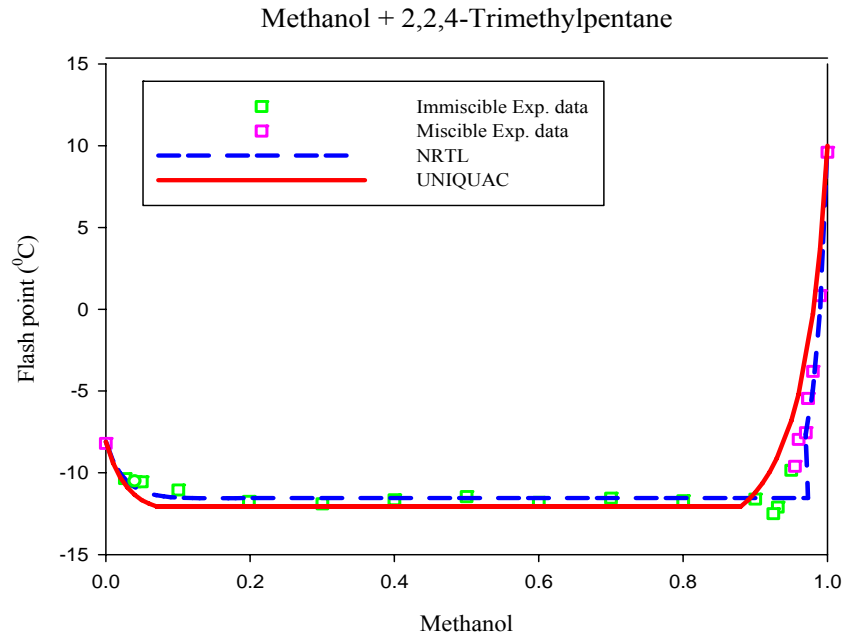


圖 4-1 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 混合溶液閃火點實驗值與預測
曲線比較

另外 Methanol + Toluene 及 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 為互溶混合物，故需使用氣液平衡參數來作活性係數的估算，預測結果與實驗數據的比較如圖 4-2 及圖 4-3 得知，圖中利用 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的參數所求得的預測曲線(圖中黑色實線)偏差極大，在 Methanol + Toluene 混合溶液中，其真實溶液行為為最低閃火點行為(Minimum Flash Point Behaviour, MFPB)，代表其活性係數具有高度正偏差的傾向，但是使用利用 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的參數做出的預測曲線並無法顯示其高度正偏差的現象以及溶液的最低閃火點行為，但在 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾求三成分部分互溶參數時，使用的數據為三成分部分互溶的數據，而部分互溶溶液本身就具有極高度的正偏差行為，因此所求得的預測曲線偏差應

不該有如此大的差異，故可推論出其造成偏差的可能原因為 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾使用參數為在 303.15K 及 1atm 下的參數，可能因 Methanol + Toluene 的參數對溫度的敏感性極大，而致使使用 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾參數所求之預測曲線與實驗值有極大的偏差。在 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 混合溶液中，其真實溶液為低度的正偏差溶液，而利用 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的參數做出的預測曲線卻顯示其溶液行為具有最高閃火點行為(Maximum Flash Point Behaviour)，代表其溶液活性係數具有高度負偏差傾向，但卻與真實溶液完全的不符合，但如使用 Gmehling 等人⁽⁵⁶⁾的參數推估的預測曲線（圖中藍色、紅色線）卻與實驗值相近，其溶液活性係數行為亦可預測的相當準確，故推論出 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾在利用最佳化搜尋方法求 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 三成分部分互溶混合物之兩兩配對參數時，僅求出區域最小值(Local Minimum)而非所需的整體最小值(Global Minimum)，而另一可能原因為 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾求得的 Methanol + Toluene 和 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 參數為三成分液液平衡下的參數值，但液液平衡的參數本就不適用於像 Methanol + Toluene 和 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的互溶混合物，故本研究後續在推估三成分部分互溶兩液相區時，使用 Gmehling 等人⁽⁵⁶⁾的 Methanol + Toluene、2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 和 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 活性係數參數及 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的

Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane 活性係數參數來估算其三成分部分互溶
 混合物閃火點及兩液相區的預測曲線。

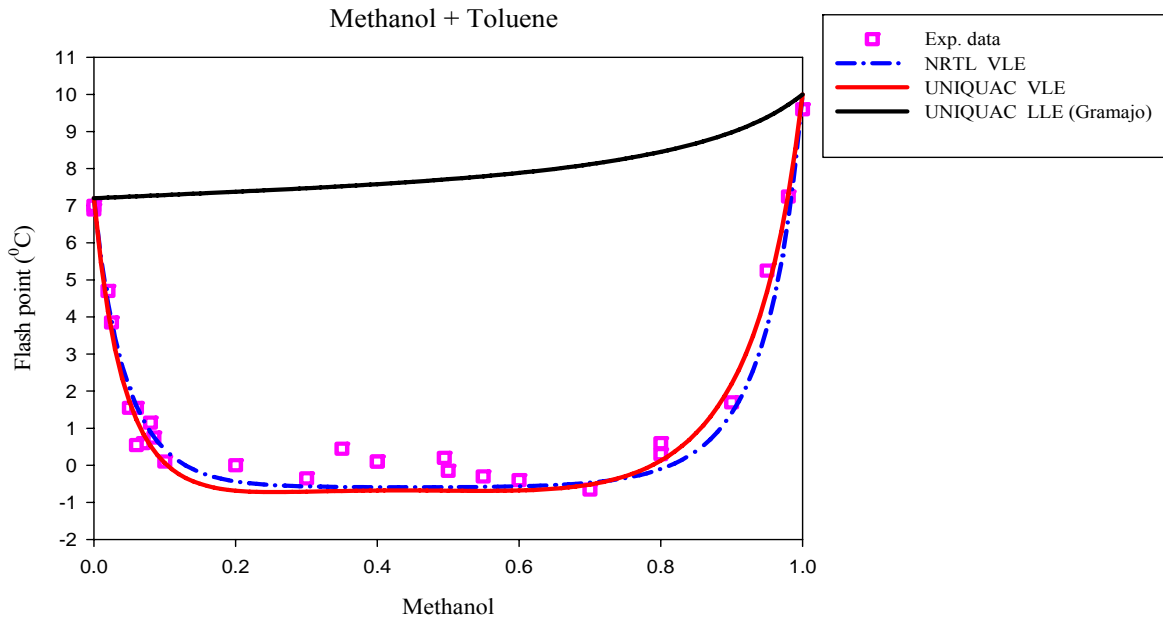


圖 4-2 Methanol + Toluene 混合溶液閃火點實驗值與預測曲線比較

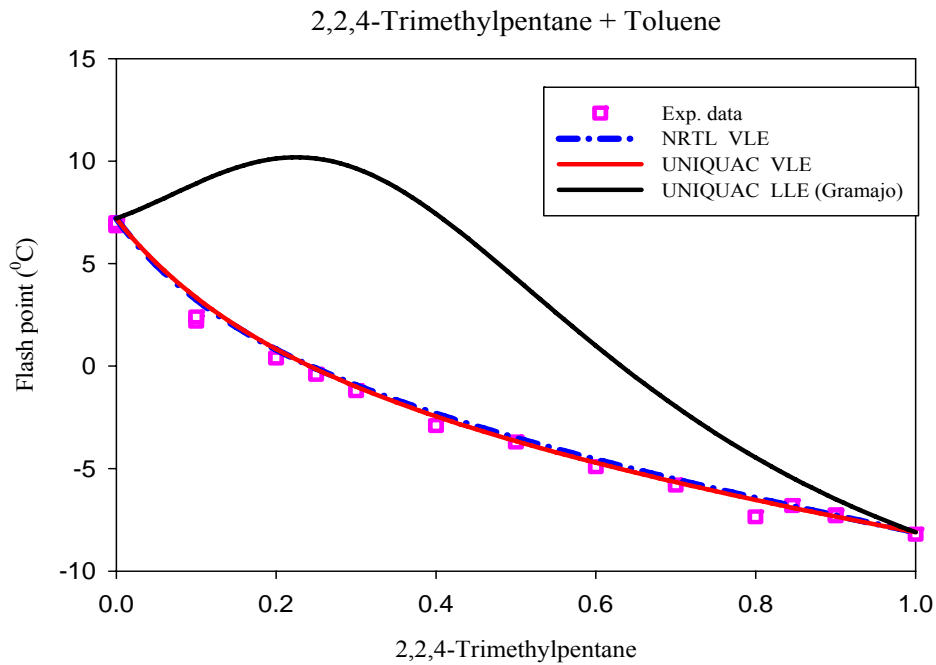


圖 4-3 Toluene + 2,2,4-Trimethylpentane 混合溶液閃火點實驗值與預測曲
 線比較

4.2.2 Acetone、Methanol、n-Decane

在 Acetone + Methanol + n-Decane 的三成分溶液中，Acetone + Methanol 為互溶混合物，Acetone + n-Decane 及 Methanol + n-Decane 為部分互溶混合物，其實驗部分如圖 4-4、圖 4-5、圖 4-6 所示。

Acetone + Methanol

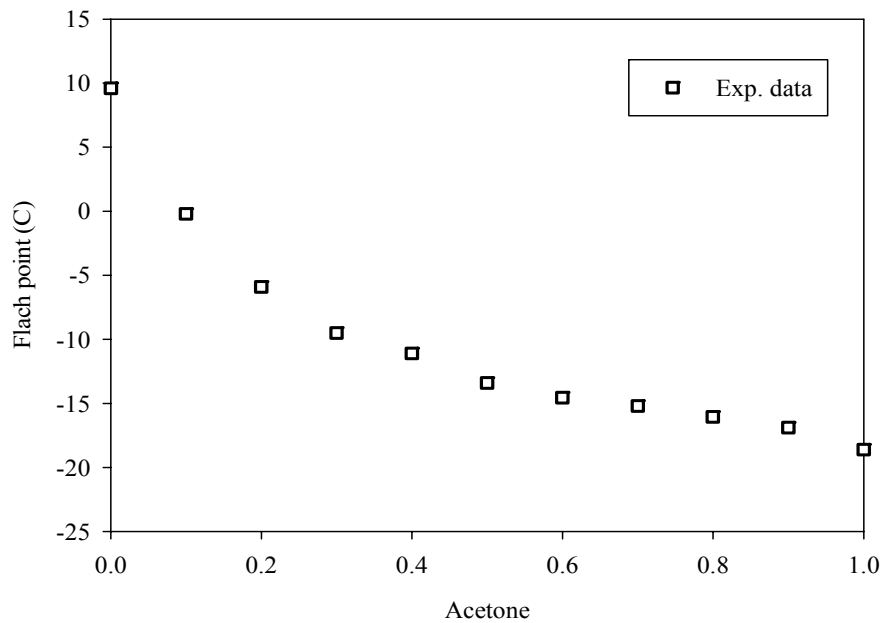


圖 4-4 Acetone + Methanol 混合溶液閃火點實驗值

Acetone + Decane

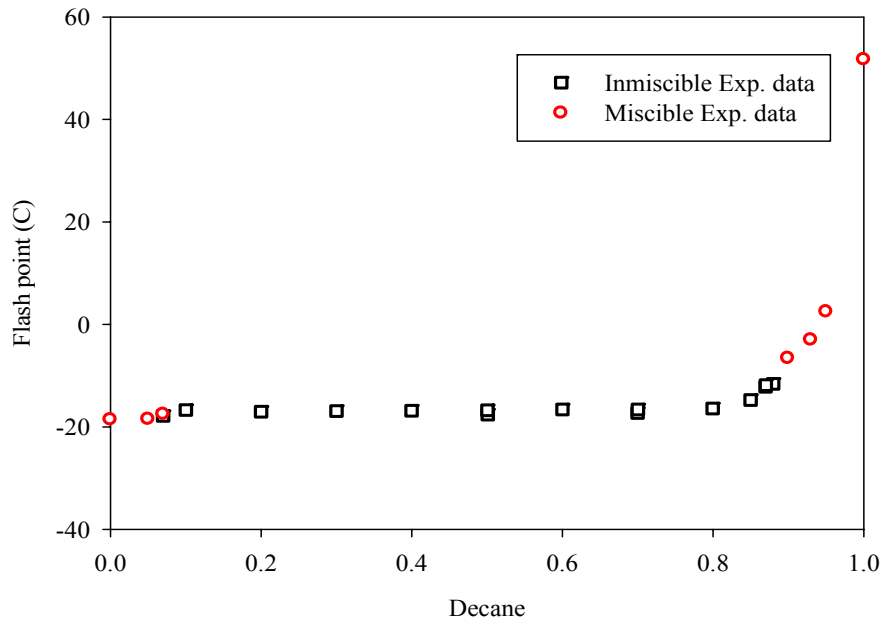


圖 4-5 Acetone + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值

Methanol + Decane

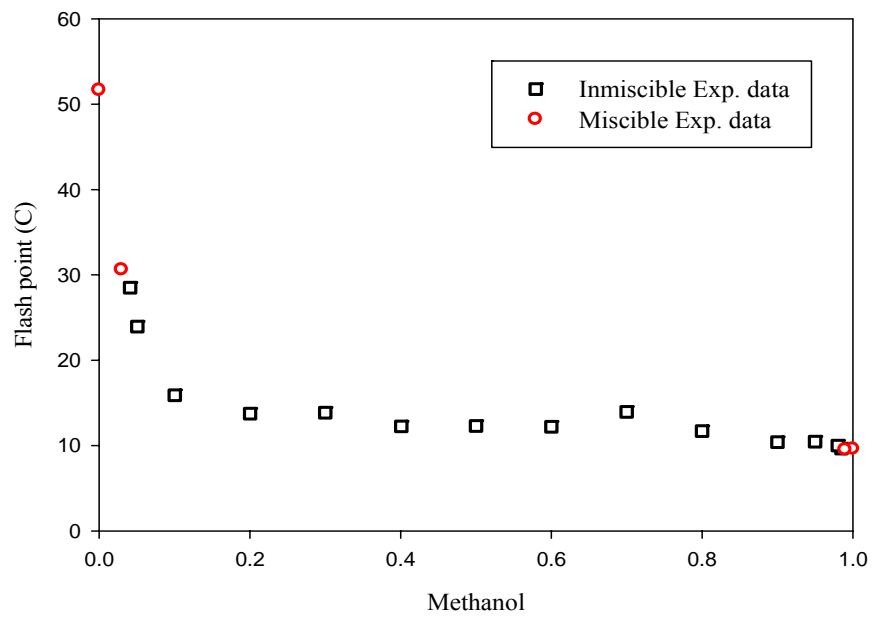


圖 4-6 Methanol + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值

表 4-5 雙成分兩液相區預測值與實驗值比較

System	Estimated value				Experimental data	
	NRTL		UNIQUAC		$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)
	$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)	$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)		
Methanol (1) + 2,2,4-Trimethylpentane (2)	0.9731 0.1912	-11.5	0.8794 0.0696	-12.0	0.9313 0.05	-11.5
Acetone (1) + n-Decane (2)	-	-	-	-	0.93 0.13	-17.5
Methanol (1) + n-Decane (2)	-	-	-	-	0.985 0.05	12.5



第三節 三成分易燃性部分互溶溶液兩液相區之閃火點預測

4.3.1 Methanol、2,2,4-Trimethylpentane、Toluene

在 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分溶液中，在實驗部分已得絕大部分的濃度實驗點，利用 NRTL、UNIQUAC 活性係數方程式以及表 4-1-4-3 的活性係數參數和表 4-4 的安東尼參數比較兩液相區範圍實驗值與預測值之差距，另外再利用氣液平衡參數求得預測閃火點值，與實驗值作比較，如圖 4-7 及圖 4-8 所示，在預測曲線方面，本研究使用雙成分溶液的雙成分參數來求得預測曲線，而在互溶區與兩液相區預測結果發現，閃火點值及兩液相區範圍皆與實驗值接近。

圖 4-7 中，利用 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的活性係數參數求得的兩液相區預測曲線（圖中紅色曲線）與真實溶液的曲線（圖中綠色曲線）相差極大，其可能原因為 Gramajo de Doz 等人⁽³³⁾的三成分活性係數參數是假設於 303.15K 及 1atm 情況下，但是溶解度與溫度的相關性極大，且在兩液相區時其閃火點值約為 -10°C 與 Gramajo de Doz 等人⁽³⁰⁾的假設溫度相差 40°C ，故造成如此的差距亦是合理的。

在估算三成分部分互溶溶液的兩液相區範圍時，建議使用液液平衡（LLE）參數來估算兩液相區的端點及使用氣液平衡參數（VLE）來估算閃火點，但在 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分系統中，Methanol + Toluene 及 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的雙成分系統

為互溶混合溶液，因其本身為互溶混合溶液，本就不可能有液液平衡的參數存在，而在此本研究使用氣液平衡參數來取代不存在的液液平衡參數以求得三成分部分互溶的兩液相區範圍，雖然結果有些許誤差存在，但其結果亦比完全無法求得來的好。

另外在圖 4-8 中，可看出在兩液相區 Tie Line 上的閃火點皆呈現為定值，圖中綠色點為實驗點，雖與 Tie Line 有所偏差，但其偏差都在閃火點實驗誤差 ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) 之內，亦再次確認了於同一 Tie Line 上其閃火點為定值的假設。

而在活性係數參數方面，一般在預測三成分部分互溶溶液閃火點時，需使用三成分溶液的氣液平衡及液液平衡參數，但在本研究使用三成分中兩兩雙成分溶液的雙成分參數，而其顯示出的預測結果亦相當不錯，所以，假使沒有三成分溶液的氣液平衡及液液平衡參數時，可使用三成分中兩兩雙成分溶液的雙成分參數來取代不足了三成分參數，應用上較不受限於文獻參數缺乏。

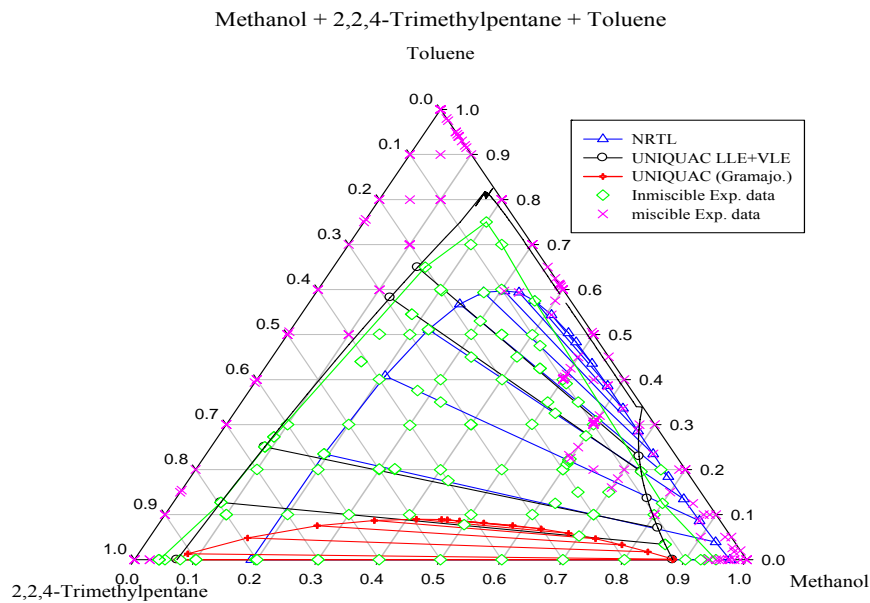


圖 4-7 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 三成分部分互溶混合
 溶液兩液相區範圍實驗值與預測值比較

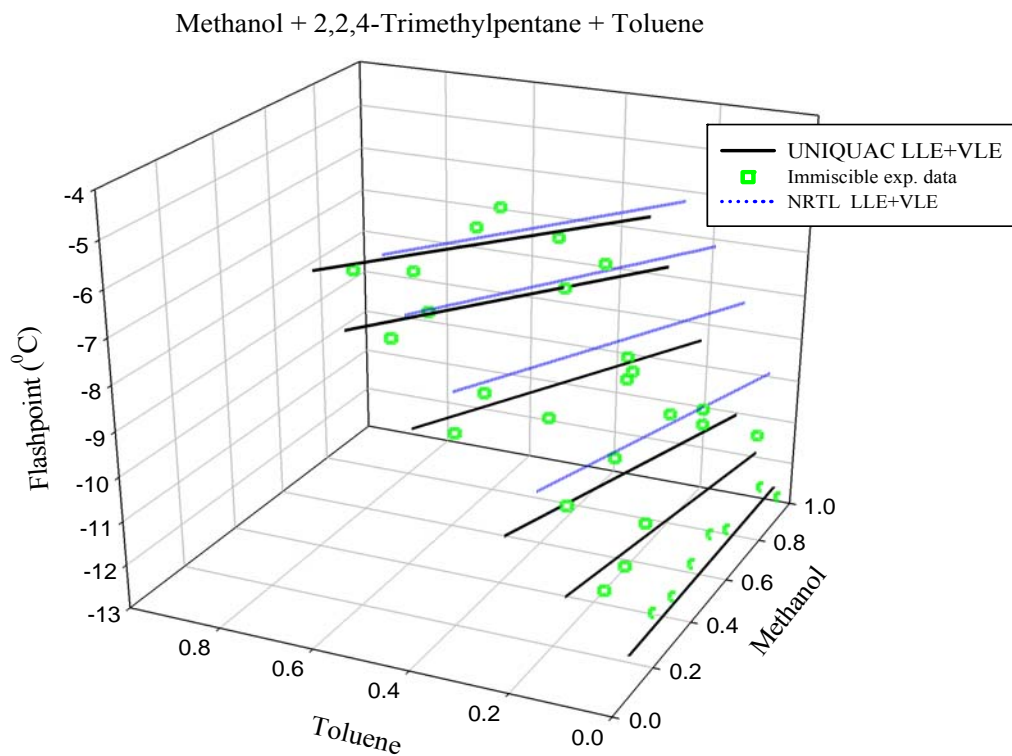


圖 4-8 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 三成分部分互溶混合
 溶液兩液相區閃火點實驗值與預測值比較

4.3.2 Acetone、Methanol、n-Decane

在 Acetone + Methanol + n-Decane 三成分部分互溶混合溶液中，在實驗部分已得實驗點如圖 4-9 所示，其中，黑色點代表兩液相區實驗點，紅色點代表互溶區實驗點。

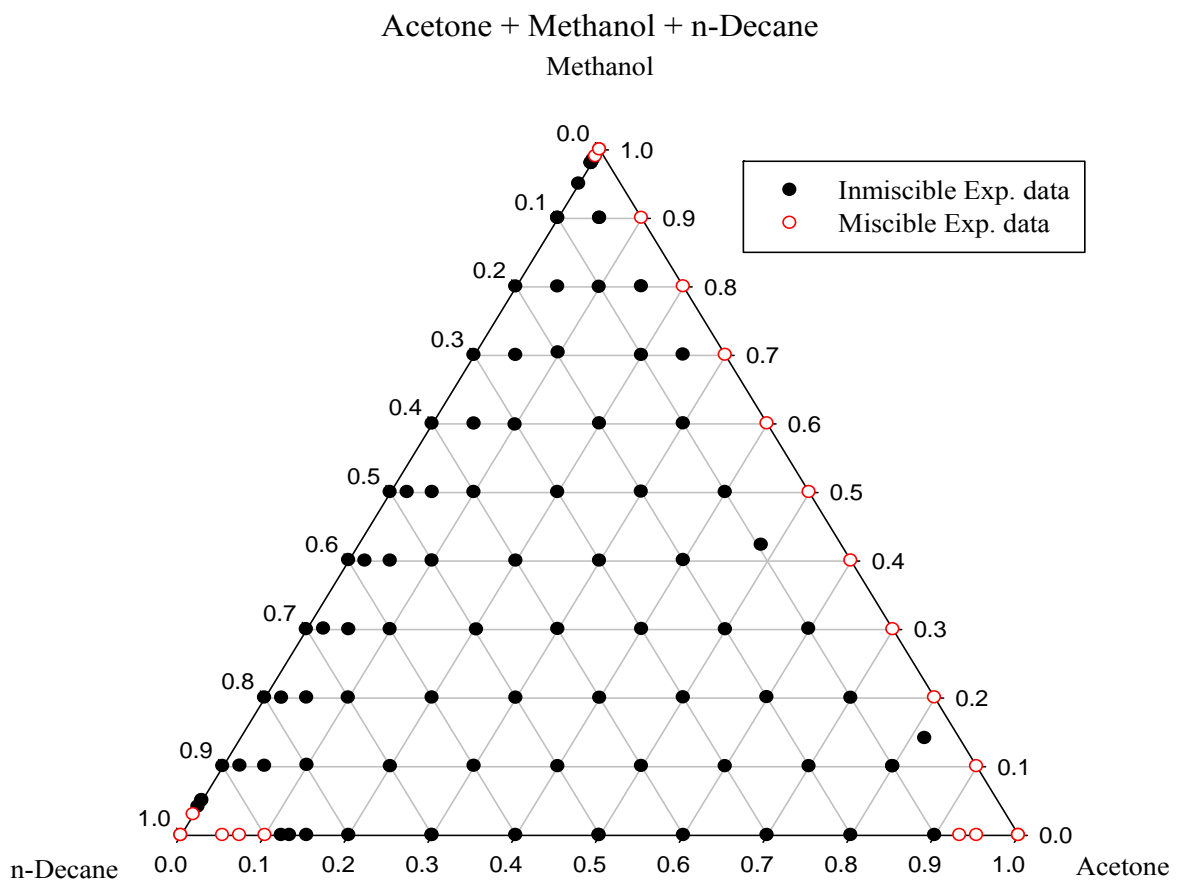


圖 4-9 Acetone + Methanol + n-Decane 三成分部分互溶混合溶液兩液相區範圍實驗值

第四節 三成分易燃性部分互溶溶液之閃火點預測

4.4.1 Methanol、2,2,4-Trimethylpentane、Toluene

在 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分溶液中，在實驗部分已得絕大部分的濃度實驗點，利用 NRTL、UNIQUAC 活性係數方程式以及表 4-1-4-3 的活性係數參數和表 4-4 的安東尼參數比較兩液相區範圍實驗值與預測值之差距，另外再利用氣液平衡參數求得預測閃火點值，與實驗值作比較，如圖 4-10 所示，圖中可看到預測曲線可準確預測由 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 組成的三成份互溶混合物閃火點及兩液相區範圍，其閃火點誤差值皆在可接受的實驗誤差內($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$)。

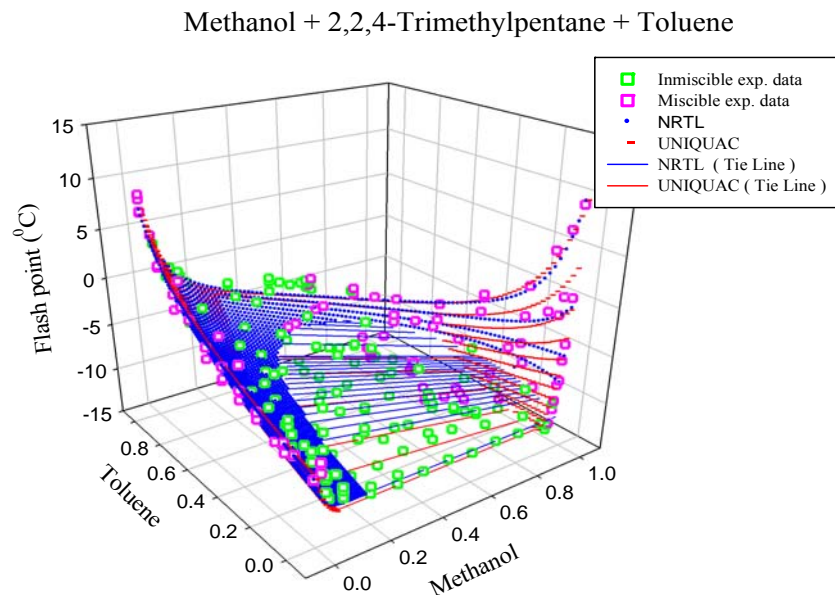


圖 4-10 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 混合溶液閃火點實驗值與預測曲線比較

4.4.2 Acetone、Methanol、n-Decane

在 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分溶液中，在實驗部分已得絕大部分的濃度實驗點，如圖 4-11 所示，其中，圖中黑色點代表兩液相區之實驗點，紅色點代表互溶區之實驗點。

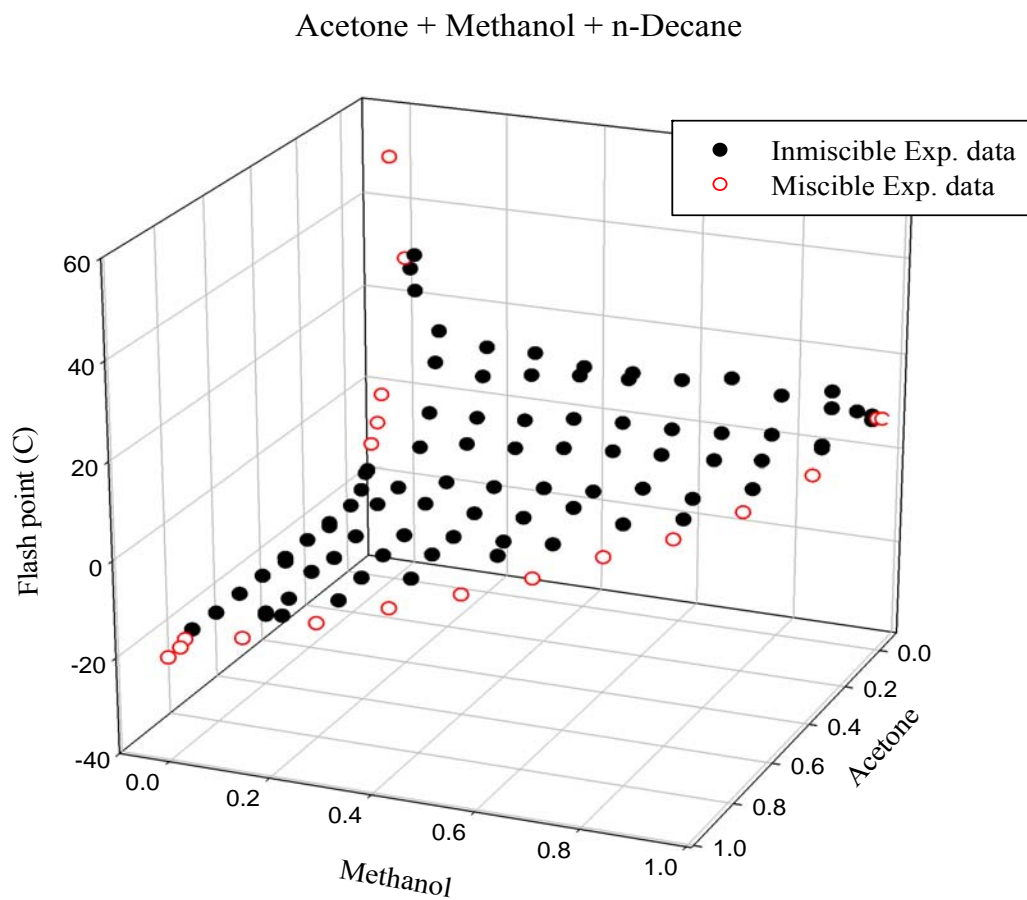


圖 4-11 Acetone + Methanol + n-Decane 混合溶液閃火點實驗值

第五章 結論與建議

第一節 結論

在預測閃火點時，因互溶與否會造成蒸氣壓改變，亦會造成閃火點值的變化，因此溶液在兩液相區的部分互溶行為是不能被忽視的。

而在活性係數參數方面，一般在預測三成分部分互溶溶液閃火點時，需使用三成分溶液的氣液平衡及液液平衡參數，但在本研究使用三成分中兩兩雙成分溶液的雙成分參數，而其顯示出的預測結果亦相當不錯，所以，假使沒有三成分溶液的氣液平衡及液液平衡參數時，可使用三成分中兩兩雙成分溶液的雙成分參數來取代不足的三成分參數，應用上較不受限於文獻參數缺乏。

另外在估算三成分部分互溶溶液的兩液相區範圍時，建議使用液液平衡 (LLE) 參數來估算兩液相區的端點及使用氣液平衡參數 (VLE) 來估算閃火點。假使其三成分系統中有互溶的雙成分系統，如同本研究 Methanol + 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的三成分系統，其中 Methanol + Toluene 及 2,2,4-Trimethylpentane + Toluene 的雙成分系統為互溶混合溶液，因其本身為互溶混合溶液，本就不可能有液液平衡的參數存在，而在本研究使用氣液平衡參數來取代不存在的液液平衡參數以求得三成分部分互溶的兩液相區範圍，雖然結果有些許誤差存在，但其結果亦比完全無法求得來的好，因此，如在預測三成分部分互溶溶液兩液相區時，

缺乏其三成分中雙成分互溶系統的液液平衡參數時，可使用雙成分的氣液平衡參數取代缺乏的液液平衡參數，應用上也較為簡便。

而易燃性部分互溶溶液的閃火點預測模式可準確估算全部組成濃度下的閃火點，因此，可以藉此認為此模式可用於現實世界化學製程上預防火災爆炸危害的設計。

第二節 研究應用與建議

本研究適用於非水溶液之易燃性混合液體，而因本研究假設為混合液體於液液平衡後，且閃火點溫度為氣液平衡時的溫度，故如應用到實務上則限制了必須使用在液液平衡的溶液中。

另在測試前雖已充分均勻攪拌，但樣本在降溫冷卻後無法確認仍為液液平衡之均勻混合狀態，因所使用之 HFP-362 Tag 閃火點測試儀無附設攪拌器，故僅能假設其測到閃火點時亦為液液平衡時的閃火點值。

參 考 文 獻

1. 工業技術研究院 (Industrial Technology Research Institute) : 物質安全資料表 (MSDS), 2002.
2. D.A. Crowl, J.F. Louvar, Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, Prentice Hall PTR, New Jersey, 2002.
3. H.-J. Liaw, Y.-H. Lee, C.-L. Tang, H.-H. Hsu, J.-H. Liu, A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions. J. Loss Prevent. Proc. 15(2002) 429-438.
4. H.-J. Liaw, T.-P. Lee, J.-S. Tasi, W.-H. Hsiao, M.-H. Chen, T.-T. Hsu, Binary liquid solutions exhibiting minimum flash-point behavior, J. Loss Prevent. Proc. 16(2003) 173-186.
5. H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions. J. Hazard. Mater. 101(2003) 83-106.
6. 廖宏章：可燃性液體火災爆炸性質之分析。環保月刊 2002;10:77-85.
7. 道路交通安全規則，中華民國九十五年六月十六日交通部交路字第0九五00八五0二二號、內政部臺內警字第0九五0八七0七四八號令。
8. 49 CFR 172.101, Purpose and use of hazardous materials table.
9. F.P. Lees, Loss Prevention in the Process Industries, Vol.1, second ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 1996.
10. SFPE. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2nded.). Boston: Society of Fire Protection Engineers. 1995.
11. S. Shane, Q. Hee, Hazardous waste analysis. Rockville, MD: Government

Institutes. 1999.

12. 中華民國工業安全衛生學會。勞工安全管理師 2001.
13. 呂德寶：化工熱力學。台北：鼎茂圖書出版有限公司。1997.
14. G.M. Wilson, Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* 86(1964) 127-130.
15. H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14(1968) 135-144.
16. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21(1975) 116-128.
17. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids.* (3rd ed.). New York: McGraw-Hill. 1977.
18. H.-J. Liaw, Y.-Y. Chiu, A general model for predicting the flash point of miscible mixture, *J. Hazard. Mater.* 137(2006) 38-46
19. W.A. Affens, G.W. McLaren, Flammability properties of hydrocarbon solutions in air, *J Chem. Eng. Data.* 17(1972) 482-488.
20. D. White, C.L. Beyler, C. Fulper, J. Leonard, Flame spread on aviation fuels, *Fire Safety J.* 28(1997) 1-31.
21. CCPS / AIChE, *Guidelines for Engineering Design for Process Safety*, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1993.
22. Le Chatelier H. Estimation of firedamp by flammability limits. *Ann. Mines.* 19(1891) 388-395.
23. H.-J. Liaw, C.-L. Tang, J.-S. Lai, A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid, *Combust. Flame* 138(2004) 308-319.

24. G.W. Jones, Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operations., 22(1938) 1-26.
25. H.-J. Liaw, T.-A. Wang, A non-ideal model for predicting the effect of dissolved salt on the flash point of solvent mixtures, J. Hazard. Mater. 141(2007) 193-201
26. C.I. Maria, C.T. Fernand, Vapor-liquid equilibrium for the acetone-methanol-inorganic salt system. Fluid Phase Equilib. 103(1995) 257-284.
27. R.W. Garland, M.O. Malcolm, Evaluating vent manifold inerting requirements: flash point modeling for organic acid-water mixtures, Process Saf. Prog. 21(2002) 254-260.
28. H.-J. Liaw, W.-H. Lu, V. Gerbaud, C.-C. Chen, Flash-point prediction for binary partially miscible mixtures of flammable solvents, J. Hazard. Mater. 153(2008) 1165-1175.
29. T. Katayama, T. Tsuboka, Modified Wilson equation for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, J. Chem. Eng. Japan 8 , 1975, 181-187.
30. H.-J. Liaw, C.-T. Chen, V. Gerbaud, C.-C. Chen, Flash-Point Prediction for Binary Partially Miscible Mixtures of Aqueous-Organic System, (accept) 2008.
31. H.-J. Liaw, S.-C. Lin, Binary mixtures exhibiting maximum flash-point behavior, J. Hazard. Mater. 140(2007) 155-164.
32. ASTM D 56. Standard test method for flash point by Tag closed cup tester, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (1999).
33. M.B. Gramajo de Doz, C.M. Bonatti, H.N. Sólamo, Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an

- alcohol, and water at 303.15K Systems containing 2,2,4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water, Fluid Phase Equilib. 205(2003) 53-67.
34. A. Touriño, L.M. Casás, G. Marino, M. Iglesias, B. Orge, J. Tojo, Liquid phase behaviour and thermodynamics of acetone + methanol + n-alkane (C₉-C₁₂) mixtures, Fluid Phase Equilib. 206(2003) 61-85.
 35. ASTM D 93, Standard test methods for flash-point by Pensky-Martens closed cup tester, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (2000).
 36. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/ME/methyl_alcohol.html.
 37. Boston University, <http://www.bu.edu/es/labsafety/ESMSDSs/MSMethanol.html>.
 38. Merck, The Merck Index, twelfth ed., Merck & CO., NJ, 1996.
 39. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/PR/propanone.html>.
 40. From Wikipedia, the free encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone>.
 41. INCHEM, <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0087.htm>.
 42. The Dow Chemical Company (1995-2008), Product Safety Assessment (PSA), <http://www.dow.com/productsafety/finder/acetone.htm>.
 43. Boston University, <http://www.bu.edu/es/labsafety/ESMSDSs/MSAcetone.html>.
 44. J.T Baker, <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/A0446.htm>.
 45. Science Lab.com, Chemicals and Laboratory Equipment, U.S.A., http://www.sciencelab.com/xMSDS-n_Decane-9923666

46. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University,
<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/DE/decane.html>.
47. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University,
<http://www.pcl.ox.ac.uk/MSDS/TO/toluene.html>.
48. INCHEM, <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0078.htm>.
49. OSHA,
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/toluene/recognition.html>.
50. J.T Baker, <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/T3913.htm>.
51. Temarry, http://www.temarry.com/MSDS/Toluene_msds.htm.
52. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University,
<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/TR/2,2,4-trimethylpentane.html>.
53. Chevron Phillips Chemical Company LLC, U.S.A.,
http://www.cpchem.com/msds_unsecured/Import_26040_MSDS_0_ENGLISH_A_ENGLISH_A_N.pdf
54. J.M. Sørensen and W. Arlt, Liquid-liquid equilibrium data collection, DECHEMA, Federal Republic of Germany, 1979-.
55. K. Kurihara, T. Midorikawa, T. Hashimoto, K. Kojima, K. Ochi,
Liquid-liquid solubilities for the binary system of methanol with octane and 2,2,4-trimethylpentane, J. Chem. Eng. Japan, 35 (2002) 360-364.
56. J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid equilibrium data collection, Vol 1, Part 2c. DECHEMA, Frankfurt, Federal Republic of Germany, 1982, p.229, 250.