

中國醫藥大學

碩士論文

編號：DOSH-0209

部份互溶雙成份水溶液之閃火點預測

**The flash-point prediction for binary partially
miscible aqueous-organic solutions**

所 別：職業安全與衛生學系碩士班

指導教授：廖宏章 博士

學 生：陳建村 Chien-Tsun Chen

學 號：9472009

中 華 民 國 九 十 六 年 七 月

誌謝

光陰似火箭，歲月如太空梭。這兩年我試著揣摩當一位研究生，常自問何謂作研究，更常自問這真是我想要的嗎？廖宏章老師說：研究就是要看到別人看不到得，大家都認為對的事不見得為真。從廖宏章老師身上，我學得的研究態度是一持續而長久的累積，若心有僥倖的研究態度，該負的責任還是逃不掉的，與科學所談的因果關係不謀而合，而不願承擔責任的人將很難有深度地進展。感謝廖宏章老師，給我機會，願意收我為研究生。非常感謝我爸媽堅持讓我不用繳助學貸款也能唸到碩士與資助我多年的生活費。感謝陳強琛老師的啟蒙，深受本人極高評價。感謝文玲姊、毓宥、琇萍在生活雜務的援助。最後感謝任何曾幫助我的老師們，讓我每每逢凶化吉，並引導我走向真理。

摘要

閃火點，決定液體火災爆炸危害最重要的指標。部分互溶混合物出現於化學製程之液-液萃取程序。本研究欲發展部份互溶雙成份水溶液之閃火點數學預測模式，並以模式預測值與儀器實驗值（混合物：水+正丁醇、水+2-丁醇、水+異丁醇、水+正戊醇、水+正辛烷）間的比較以驗證此數學模式的有效性與合理性。整體而言，模式預測的結果與實驗值吻合。研究結果亦顯示，針對部份互溶雙成份水溶液閃火點預測時不可忽略液-液平衡行為。此數學模式在評估部份互溶雙成份水溶液的火災爆炸危害與化學製程安全設計上應具相當地應用潛力。

關鍵字：閃火點、預測、部份互溶混合物、汽-液平衡、液-液平衡。

ABSTRACT

Flash point is the most important variable used to characterize fire and explosion hazard of liquids. Herein, partially miscible mixtures are presented within the context of liquid-liquid extraction processes. This paper describes development of a model for predicting the flash point of binary aqueous-organic solutions with partial miscibility. To confirm the predictive efficacy of the derived flash points, the model was verified by comparing the predicted values with the experimental data for the studied mixtures: water + 1-butanol; water + 2-butanol; water + isobutanol; water + 1-pentanol; and, water + 1-octane. Our results reveal that immiscibility in the two liquid phases should not be ignored in the prediction of flash point. Overall, the predictive results of this proposed model describe the experimental data well. Based on this evidence, therefore, it appears reasonable to suggest potential application for our model in assessment of fire and explosion hazards, and development of inherently safer designs for chemical processes containing binary partially miscible mixtures of water with one flammable solvent.

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

目次

誌謝	I
中文摘要	II
英文摘要	III
目錄	IV
表目錄	V
圖目錄	VI



目錄

第一章 緒論	1~9
第一節 研究背景與重要	1
第二節 研究目的	6
第三節 符號說明	7
第二章 文獻探討	10~39
第一節 混合物閃火點預測模式	10
第二節 易燃指標	23
第三節 部份互溶雙成份系統之相穩定性準則	25
第四節 部份互溶雙成份系統之液-液平衡相圖	33
第三章 研究方法	40~47
第一節 研究設計	40
第二節 研究材料與儀器	41
第一項 研究材料	41
第二項 研究儀器	42
第三項 閃火點測試儀之比較	43

第三節 資料分析	45
第四章 研究結果與討論	48~66
第一節 估算部份互溶水溶液閃火點所用之各項參數.....	48
第二節 部份互溶雙成分水溶液閃火點預測曲線與實驗數據值比較	55
第五章 結論	67
參考文獻	68



表目錄

表 3-1 研究材料	41
表 4-1 文獻數據與實驗數據間的比較	50
表 4-2 溶液中各個組成之安東尼係數	51
表 4-3 估算部份互溶雙成份有機水溶液的活性係數方程式	52
表 4-4 雙成份系統於液-液平衡中所迴歸的活性係數方程式參數 ...	53
表 4-5 雙成份系統於氣-液平衡中所迴歸的活性係數方程式參數 ...	54
表 4-6 UNIQUAC 模式所用純物質的凡德瓦爾體積(r)與表面積(q)	54
表 4-7 本研究所測得之部份互溶雙成份混合物閃火點值	58
表 4-8 雙成份水溶液系統之不同模式預測值與實驗值的偏差(ΔT_{fp})比較	65
表 4-9 於組成平衡時，不同活性係數模式所估算的液-液平衡區間、閃火點（儀器量測所得）時的液-液平衡區間與文獻上的液-液平衡區間比較	66

圖目錄

圖 2-3-1 一系統相分離所對應的吉布士自由能.....	30
圖 2-3-2 能量與雙成份系統相分離關係.....	31
圖 2-4-1 水 (1) + 正丁醇 (2) 溫度對組成的關係.....	34
圖 2-4-2 水 (1) + 2-丁醇 (2) 溫度對組成的關係.....	36
圖 2-4-3 水 (1) + 異丁醇 (2) 溫度對組成的關係.....	37
圖 2-4-4 水 (1) + 正戊醇 (2) 溫度對組成的關係.....	38
圖 2-4-5 水 (1) + 正辛烷 (2) 溫度對組成的關係.....	39
圖 2-4-6 水 (1) + 正辛烷 (2) 溫度對組成的關係.....	39
圖 3-1 部份互溶雙成份水溶液的閃火點估算流程.....	47
圖 4-1 水 (1) + 正丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較.....	60
圖 4-2 水 (1) + 2-丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較.....	61
圖 4-3 水 (1) + 異丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較.....	62
圖 4-4 水 (1) + 正戊醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較.....	63
圖 4-5 水 (1) + 正辛烷 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較.....	64

第一章 緒論

第一節 研究背景與重要性

易燃性混合物及其水溶液混合物無論是在儲存、使用、運輸與化學製程上，其燃燒特性更是攸關安全。而閃火點是決定液體火災爆炸危害最重要的指標，如西元一九五七年，歐洲危險物品國際公路運輸協定 (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road, ADR) 2.2.3.1⁽¹⁾ 定義閃火點在 61°C 以下的液體為易燃性液體，應予包裝防護。西元一九七七年，美國交通部 (U.S. Department of Transportation, DOT) 49CFR173.120⁽²⁾ 定義閃火點在 60.5°C 以下的液體為易燃性液體，應予包裝防護。西元一九九二年，台灣行政院勞工委員會所訂定之危險物及有害物通識規則中，定義閃火點在 65°C 以下的液體為易燃液體，應予標示並註明必要之安全衛生注意事項。

來談儲存問題，位於台北縣三峽甲級廢棄物處理廠商 昇利化工股份有限公司 一擁有十部經過環保署核准清運事業廢棄物的環保車，為了爭奪高利潤的廢棄物處理業務，不顧一切地大肆擴張版圖。民國八十九年七月十三日，昇利化工股份有限公司 於 高屏溪 非法傾倒大量的有毒廢液，造成嚴重地污染。七月十八日承辦檢察官 葉清財 搜證確鑿，同時行政院環境保護署署長 林俊義 隨即宣佈吊銷 昇利化工股份有限公司 甲級清

除處理許可證。昇利化工股份有限公司被撤除甲級清除處理許可證後(行政院環境保護署清查各縣市相關單位後得知，昇利化工股份有限公司非法傾倒廢溶液前，環保署核准其每天可以處理兩百噸的有害事業廢棄物，約佔市場總量的四分之一)，迫使大量的廢溶液暫儲於各工廠內或各工業區內，衍生出各工業區與工廠內的廢溶液儲存問題，為了確保廢溶液儲存的安全，溶液的閃火點 (flash point) 成為了安全措施取決的依據。

民國九十二年八月間發生了多起因薰香精油不當使用所造成的爆炸事件，造成多人受傷。行政院衛生署於九十三年四月二十一日公告「薰香精油產品安全規範草案」，其重點如下：

適用範圍：使用乙醇或異丙醇當溶劑，並以薰香方式使精油揮發之產品。

安全要求：薰香精油閃火點 (flash point) 21°C 以下者，應符合下列規定：

- 1.點火及薰香時所需溫度與能量設計不得造成薰香精油產生火焰(例如:以火柴點燃時產生火焰,係違反本規定)。
- 2.薰香瓶容量限2000ml以下。
- 3.薰香精油包裝瓶及補充瓶容量限2000ml以下,且二者皆須有防止兒童使用之安全瓶蓋及防止分裝時造成溢漏之設計。
- 4.薰香裝置應有合於前述之安全設計。

從昇利事件到薰香精油爆炸事件，都可看出閃火點是決定易燃性液體儲存及火災爆炸危害最重要的指標。

部份互溶混合溶液大量出現於化學製程中的液-液萃取程序，為確保整個萃取流程上的安全，部份互溶混合溶液的閃火點即成為安全設計的重要參數。

一般純物質閃火點可由物質安全資料表 (Material Safety Data Sheet, MSDS) 得知，但物質安全資料表就混合物的閃火點也只列出特定組成並非完整地濃度比例對閃火點的連續函數圖形。從大量文獻的實驗數據知曉混合物濃度比例與閃火點並非線性關係，若用外插法極可能錯估閃火點。台灣工業技術研究院閃火點測定的價格為每一混合溶液兩萬元，若是操作濃度比例浮動大的化學製程混合物將會是一筆巨大地開銷與冗長的時間。閃火點取得方式往往會受限於濃度比例及經濟性等諸多因素，讓使用者無法順利地取得混合物的閃火點資料。為了解各類化學混合物之閃火點特性並強化化學品運作安全以降低災害發生，發展一套精確的混合物閃火點預測模式供業者或使用者參考勢在必行。

Butler、Cooke、Lukk和Jameson (1956)⁽³⁾提出雙成份混合物閃火點預測模式認為其個別組成的莫耳分率、分子量與其飽和蒸汽壓三者乘積的總和為定值，不過其混合物閃火點預測方法只適用於中間蒸餾 (Middle Distillates)。

Wickey 和 Chittenden (1963)⁽⁴⁾針對石油混合物的閃火點提出一個簡便的計算法，利用 Butler 等人⁽³⁾所提出的閃火點指標來計算混合物的

飽和蒸氣壓，再帶入安東尼方程式求得閃火點。Brian Hanley (1998) ⁽⁵⁾指出上述的方法可有效地預測理想溶液的閃火點，但對於非理想溶液的閃火點卻無法合理的描述。

Affens和Mclaren (1972) ⁽⁶⁾利用拉午耳定律與*Dalton*定律來描述混合物的個別組成的蒸氣壓並結合*Le Chatelier*定律來估算閃火點。不過在Affens和Mclaren ⁽⁶⁾所用來驗證的碳氫化合物溶液屬於理想溶液，符合其拉午耳定律而可以有效的預測其閃火點。

Gmehling和Rasmussen (1982) ⁽⁷⁾運用UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficients) 法來預測雙成份混合溶液閃火點，不過其純物質燃燒下限是採用Zebatekis方程式來估算。

Crowl與Louvar (1990) ⁽⁸⁾所建議的互溶雙成份有機水溶液（只包含一種易燃性物質）閃火點預測法，已被廖宏章等人 (2003) ⁽⁹⁾證明不適用於非理想混合物 (non-ideal solution)，即不能準確預測水組成接近1時的水溶液閃火點。

White、Beyler、Fulper和Leonard (1997) ⁽¹⁰⁾假設燃燒下限和溫度無關，將Affens和Mclaren ⁽⁶⁾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。在2002年廖宏章等人 ⁽¹¹⁾的研究指出Affens和Mclaren (1972) ⁽⁶⁾與White等人 (1997) ⁽¹⁰⁾的預測模式皆由拉午耳定律出發，所以只能預測理想溶液的閃火點。

Brian Hanley (1998)⁽⁵⁾運用氣液平衡、燃燒下限與混合燃燒熱的關係式預測混合溶液的閃火點。

Garland與Malcolm (2002)⁽¹²⁾所建立的互溶四成份有機水溶液閃火點數學模式，其基本假設為混合物中各組成的重量百分比濃度與閃火點呈線性關係，但與我們所觀察到的現象並不一致，該預測模式也僅適用於乙酸 (acetic acid)、丙酸 (propionic acid)、丁酸 (butyric acid)、水所成的混合水溶液。

廖宏章等人 (2003)⁽⁹⁾已發表的互溶雙成份有機水溶液閃火點預測模式，當中有關鍵的物理參數—活性係數 (Activity Coefficient)，成功地預測互溶雙成份理想溶液與互溶雙成份非理想溶液。再者，廖宏章等人 (2006)⁽¹³⁾針對部份互溶雙成份易燃性混合溶液之閃火點預測，其估算的準確度也有相當不錯的表現。

在互溶系統閃火點的預測上已存有不少文獻，然而在這些文獻中，有關部份互溶雙成份有機水溶液閃火點的預測模式目前仍未有人發表，倘若借用昔日學者所提出的互溶雙成份有機水溶液閃火點預測模式也無法描述部份互溶雙成份有機水溶液閃火點的行為。從廖宏章等人 (2002)⁽¹¹⁾互溶雙成份易燃性混合溶液閃火點預測模式與廖宏章等人 (2003)⁽⁹⁾互溶雙成份有機水溶液閃火點數學預測模式的比較中可以窺知有機水溶液閃火點的部份只要關注易燃性液體的氣相組成，因為水蒸氣在氣相中

並不是扮演燃燒的角色。有鑑於互溶與不互溶系統、易燃性液體的混合溶液與有機水溶液系統的不同，應詳細闡明以提供對此安全議題的理解。

第二節 研究目的

在本文中我們提出部份互溶雙成份有機水溶液閃火點的預測模式，且以閃火點測試儀所測得的實驗數據、廖宏章等人（2003）⁽⁹⁾所提的互溶系統雙成份有機水溶液閃火點預測模式三者間相互比較其準確性與合理性，並觀察不互溶行為對於預測結果的影響，以及廖宏章等人（2003）⁽⁹⁾所提的互溶系統雙成份有機水溶液閃火點預測模式是否能準確預測部份互溶雙成份水溶液閃火點。其結論也為部份互溶多成份有機水溶液閃火點的預測模式建立基石。

第三節 符號說明

英文字母

A, B, C = 安東尼方程式的係數

A_{ij} = 參數於表 4-4、4-5(J/mol)

a_{ij} = 參數於表 4-4(J/mol)

b_{ij} = 參數於表 4-4(J/mol·K)

G = 定義於表 4-3

g = NRTL 方程式的能量差參數, J/mol

L = 被用來計算液體莫耳體積的參數, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

LFL = 燃燒下限

M = 計算液體莫耳體積的參數, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

N = 計算液體莫耳體積的參數, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$

P = 大氣壓力 (kPa)

P^{sat} = 飽和蒸汽壓 (kPa)

P_c = 臨界壓力 (kPa)

$P_{i,fp}^{sat}$ = 純物質 i 於閃火點的飽和蒸汽壓 (kPa)

R = 氣體常數 (8.314 J/mol)

T = 溫度 (K)

T_c = 臨界溫度(K)

$T_{i,fp}$ = 純物質 i 的閃火點(K)

T_r = 對比溫度 (K)

\underline{v}^l = 液體的莫耳體積 (m^3/mol)

x = 液相組成

y = 氣相組成

希臘字母

α_{ij} = NRTL 參數

γ = 活性係數

τ = 定義於表 4-3

下標符號

$2LP$ = 兩液相

$exp.$ = 實驗數據

f_p = 閃火點

i = 種類 i

$pred.$ = 預測值



上標符號

$\alpha = \alpha$ 相

$\beta = \beta$ 相



第二章 文獻探討

第一節 混合物的閃火點預測模式

西元一九五六年 Butler 等人⁽³⁾所建議的雙成份混合物閃火點預測方法只適用於中間蒸餾 (Middle Distillates) 對於非理想溶液的閃火點卻無法合理的描述。Butler 等人⁽³⁾也討論出純物質 i 於閃火點時的飽和蒸氣壓與其閃火點的關係

$$\log_{10} P_{i,F.P.}^0 = -2.134 - \frac{801.464}{t_F} \quad (2-1-1)$$

公元一九六三年 Wickey 和 Chittenden⁽⁴⁾針對石油混合物的閃火點提出一個簡便的計算方法：

$$\log_{10} I_B = -6.1188 + \frac{4345.2}{T_f + 383} \quad (2-1-2)$$

I_B 是混合物指標，閃火點指標算法是引用 Butler 等人⁽³⁾所提出的公式。上述的方法可有效地預測理想溶液的閃火點，但對於非理想溶液的閃火點卻無法合理的描述。

西元一九六七年，美國國家安全會議認為，一易燃性液體在達到其閃火點時，其易燃性蒸氣與空氣均勻混合後所形成地易燃物蒸氣濃度約等於其燃燒下限，一九七三年 Richard W. Prugh⁽¹⁴⁾ 導出純物質的閃火點預測模式如下：

$$\ln(C_{i,st}) = 19.52797704 - \frac{T_{i,b}}{0.0697 \times T_{i,f}} \quad \text{針對醇類} \quad (2-1-3)$$

$$\ln(C_{i,st}) = 16.94078947 - \frac{T_{i,b}}{0.08512 \times T_{i,f}} \quad \text{其他類(不包含醇類)} \quad (2-1-4)$$

$C_{i,st}$ ， $T_{i,b}$ ， $T_{i,f}$ 分別為純物質 i 的濃度計量係數、沸點、閃火點。Richard W. Prugh⁽¹⁴⁾ 所建議的閃火點計算法，對於純物質駢蔥、己二烯、乙酸異丁酯、異丁醛、異丁基聯苯、甲基環戊二烯、甲基乙基醚、甲基苯基乙炔、鄰苯二氯、丙醛等之閃火點預測則會有巨大的誤差。

公元一九七二年 Affens 和 McLaren⁽⁶⁾ 利用拉午耳定律與 Dalton 定律來描述混合物的個別組成的蒸氣壓並結合 Le Chatelier 定律來估算閃火點：

$$\sum x_i 10^a \frac{1642 - (T_{i,fp} + 230)}{1642 - (T + 230)} = 1 \quad (2-1-5)$$

其中

$$a = -\frac{B_i \times (T_{fp} - T)}{(T + 230) \times (T_{fp} + 230)} \quad (2-1-6)$$

滿足方程式 (2-1-5)、方程式 (2-1-6) 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 的模式⁽⁶⁾無法有效的預測非理想溶液的閃火點。

公元一九八二年 Gmehling 和 Rasmussen⁽⁷⁾用 UNIFAC (UNIQUE Functional group Activity Coefficients) 來預測混合溶液的閃火點：

1. 混合物閃火點須滿足 Le Chatelier 方程式
2. 用 Zebatekis 方程式來決定燃燒下限
3. 決定分壓

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^s \quad (2-1-7)$$

x_i 是物質 i 的莫耳分率， γ_i 是活性係數， P_i^s 是物質 i 於溫度 T 下的蒸氣壓。

純物質的蒸氣壓可用安東尼方程式來計算

$$\log P_i^s = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad (2-1-8)$$

4. 用 UNIFAC 決定活性係數

Fredenslund 等人⁽¹⁵⁾所提出的 UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficients) 模式是根據 Abrams 與 Prausnitz⁽¹⁸⁾所提出的 UNIQUAC (Universal Quasi Chemical for Activity Coefficients) 方法，假設包含兩部份，一為「結合」(combination) 部分，用於描述混合物分子大小及形狀的差異，一為「剩餘」(residual) 部分，用於描述分子的交互作用，其活性係數可用下式表示：

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2-1-9)$$

(combination) (residual)

UNIFAC 法視液體混合物為結構單位 (Structural unit)，其活性係數是由各種組成溶液的分子群之貢獻計算而求得。UNIFAC 其相關方程式如下：

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \times q_i \times \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j \quad (2-1-10)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \xi_k^{(i)} \times (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2-1-11)$$

所有基團皆適用： $\ln \Gamma_k = Q_k \times \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \times \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \times \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \times \Psi_{nm}} \right]$ (2-1-12)

$$r_i = \sum_k \xi_k^{(i)} \times R_k \quad (2-1-13)$$

$$q_i = \sum_k \xi_k^{(i)} \times Q_k \quad (2-1-14)$$

$$l_i = \frac{z}{2} \times (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10 \quad (2-1-15)$$

組成 i 的體積分率： $\Phi_i = \frac{x_i \times r_i}{\sum_j x_j \times r_j}$ (2-1-16)

組成 i 的面積分率： $\theta_i = \frac{x_i \times q_i}{\sum_j x_j \times q_j}$ (2-1-17)

基團體積參數： $R_k = \frac{V_{wk}}{15.7}$ (2-1-18)

基團面積參數： $Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9}$ (2-1-19)

基團 m 的面積分率： $\theta_m = \frac{Q_m \times X_m}{\sum_n Q_n \times X_n}$ (2-1-20)

基團作用力參數： $\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right)$ (2-1-21)

基團 i 裡種類 k 之基團的數目： $\xi_k^{(i)}$

凡德瓦爾基團體積： V_{wk}

凡德瓦爾基團表面積： A_{wk}

混合物裡基團 m 的莫耳分率： X_m

基團交互作用力參數： a_{mn}

Gmehling 和 Rasmussen⁽⁷⁾所提的混合溶液閃火點預測模式並不適用於高度非理想溶液，如雙成份水溶液富水區閃火點的預測。

公元一九九零年，對於只一個成份為易燃性物質的液體溶液，Crowl 和 Louvar⁽⁸⁾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⁽⁸⁾並以拉午耳定律來估算水溶液的閃火點。但 Crowl 和 Louvar⁽⁸⁾所提的水溶液閃火點估算方法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須為理想溶液 (ideal solution)，此時，溶液中水的組成不能太高。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，會產生明顯的誤差。大部分的水溶液如乙醇水溶液，濃度接近純乙醇時否則即不適用

於拉午耳定律。

公元一九九七年 White、Beyler、Fulper 和 Leonard⁽¹⁰⁾ 假設燃燒下限和溫度無關，將 Affens 和 McLaren 的模式⁽⁶⁾ 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⁽¹⁰⁾ 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：

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-1-22)$$

其中蒸氣壓 P_i^{sat} 和個別成份 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 (2-1-22) 的溫度即為該溶液的閃火點。White 等人⁽¹⁰⁾ 的方程式並不適用於非理想溶液的描述。

西元一九九八年，Brian Hanley⁽⁵⁾ 運用氣-液平衡、燃燒下限與混合燃燒熱的關係式預測混合溶液的閃火點。Brian Hanley⁽⁵⁾ 認為閃火點是易燃性液體蒸發至氣相達燃燒下限時的溫度。Brian Hanley⁽⁵⁾ 首先假設安東尼方程式對於預測純物質飽和蒸汽壓有良好描述：

$$\log(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-1-8)$$

P_i^{sat} 為純物質 i 的飽和蒸汽壓， A_i ， B_i ， C_i 是針對純物質 i 所回歸的係數， T 是溫度。又由於燃燒下限與溫度有極為弱的相關性幾乎可以忽略⁽⁶⁾，因此 (2-1-8) 也可寫成

$$\log(LFL_i \times P^{atm}) = A_i - \frac{B_i}{T_f + C_i} \quad (2-1-23)$$

由式 (2-1-24) 所預測的閉杯閃火點其誤差為 $\pm 5^\circ\text{C}$

$$\sum_i x_i \times \gamma_i \times P_i^{sat} \times \Delta H_c^i = 11.2 P^{atm} \quad (2-1-24)$$

Brian Hanley⁽⁵⁾ 所發展的閃火點預測模式並不適用於高度非理想溶液，如混合水溶液富水區閃火點的預測。

西元兩千零二年，Liaw、Lee、Tang、Hsu 和 Liu⁽¹¹⁾ 指出 Affens 和 McLaren 的模式⁽⁶⁾ 和 White 等人⁽¹⁰⁾ 的方程式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。廖等人⁽¹¹⁾ 所提出一雙成份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。廖等人⁽¹¹⁾ 所發展的雙成份溶液閃火點預測模式為考慮到溶液的非理想性，利用氣液平衡估算蒸氣相易燃性物質的濃度，經過一連串的數學處理後將勒沙特列定律，如方程式 (2-1-25) 式，修飾為方程式 (2-1-26)：

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-1-25)$$

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-1-26)$$

其中，蒸氣壓可由安東尼方程式來估算：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-1-8)$$

方程式 (2-1-26) 中，個別成份 i 於閃火點下的蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ ，可將該成份的閃火點 $T_{i,fp}$ 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 Wilson⁽¹⁶⁾、NRTL⁽¹⁷⁾ 或 UNIQUAC⁽¹⁸⁾ 求得。

公元兩千零二年 Garland 和 Malcolm⁽¹²⁾ 針對水與乙酸 (acetic acid)、丙酸 (propionic acid)、丁酸 (butyric acid) 等四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：

$$\begin{aligned} \text{Flash point} = & (267.53 - 1.5729 \times \% \text{ Acetic Acid} \\ & - 1.3897 \times \text{wt}\% \text{ Propionic Acid} \\ & - 1.0934 \times \text{wt}\% \text{ Butyric Acid} \\ & - 0.0027 \times \text{wt}\% \text{ Acetic Acid} \times \text{wt}\% \text{ Butyric Acid}) \end{aligned} \quad (2-1-27)$$

只要將分別代入乙酸、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：

$$\text{Wt\%AceticAcid} = \frac{\text{wt. fraction Acetic acid} \times 100}{\text{wt. fraction Acetic Acid} + \text{wt. fraction Propionic Acid} + \text{wt. fraction Butyric Acid} + \text{wt. fraction water}} \quad (2-1-28)$$

即可以快速的得到這三種物質混合水溶液的閃火點。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⁽¹¹⁾，其模式結構缺乏物理意義，且適用對象僅適用於乙酸（acetic acid）、丙酸（propionic acid）、丁酸（butyric acid）等四種物質混合而成的水溶液中小範圍的濃度，此外預測模式與實驗值約有 5~7°C 的差別。

西元兩千零三年，在雙成分水溶液中（一個易燃性溶液加上水），廖宏章和邱益裕⁽⁹⁾假設有充裕的氧氣狀態下，於氣相中添加水蒸氣（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份水溶液：在任何組成濃度下，於雙成份水溶液閃火點，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，當水溶液溫度到達閃火點時，氣相中易燃性物質 i 的氣相組成可以表示成：

$$y_i = LFL_i \quad (2-1-29)$$

方程式(2-1-29)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，則易燃性液體 i 的燃燒下限 (LFL_i) 相當於易燃性液體在閃火點時的飽和蒸氣壓 $P_{i,fp}^{sat}$ 除以外界壓力，即：

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2-1-30)$$

方程式 (2-1-30) 中， P 為週遭的大氣壓力。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 ，可由氣液平衡中表示成（在這個研究中組成 1 為水，2 為易燃性物質）：

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} \quad (2-1-31)$$

將方程式 (2-1-29) 和 (2-1-30) 帶入方程式 (2-1-31) 中可得到：

$$P_2^{sat} = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (2-1-32)$$

其中易燃性液體的飽和蒸氣壓可利用安東尼方程式求得：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-1-8)$$

方程式 (2-1-32) 中的 $P_{i,fp}^{sat}$ 為於易燃性物質 i 的閃火點下的蒸氣壓，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 (2-1-32) 中的活性係數 γ_2 可以藉由 Wilson⁽¹⁶⁾、NRTL⁽¹⁷⁾、UNIQUAC⁽¹⁸⁾ 等估算活性係數的方程式而得。

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：

$$T = \frac{B_2}{\frac{B_2}{T_{i,fp} + C_2} + \log x_2} - C_2 \quad (2-1-33)$$

因此，當水溶液為理想溶液時水溶液的閃火點可用方程式 (2-1-33) 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⁽⁸⁾ 提出的估計方法。

在廖宏章和邱益裕⁽⁹⁾ 研究中針對多成份溶液而言，水溶液閃火點預測模式為：

$$I = \sum_{i \neq \text{inert}} \frac{x_i \times \gamma_i \times P_i^{\text{sat}}}{P_{i,fp}^{\text{sat}}} = \frac{x_2 \times \gamma_2 \times P_2^{\text{sat}}}{P_{2,fp}^{\text{sat}}} + \frac{x_3 \times \gamma_3 \times P_3^{\text{sat}}}{P_{3,fp}^{\text{sat}}} + \dots \quad (2-1-34)$$

其中，多成分水溶液中的水蒸氣或者水標示為成份 1，易燃性物質標示為成份 2 和 3... 等。

西元兩千零六年呂文宏與廖宏章⁽¹³⁾，針對部份互溶雙成份易燃性液體混合物，發展出一閃火點預測模式

$$I = \frac{x_1 \times \gamma_1 \times P_1^{\text{sat}}(T)}{P_{1,fp}^{\text{sat}}} + \frac{x_2 \times \gamma_2 \times P_2^{\text{sat}}(T)}{P_{2,fp}^{\text{sat}}} \quad (2-1-35)$$

$$\log P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-1-36)$$

$$(x_1 \times \gamma_1)^{\alpha \text{ phase}} = (x_1 \times \gamma_1)^{\beta \text{ phase}} \quad (2-1-37)$$

求以上三個非線性方程式的聯立解即可求得混合物的閃火點。

第二節 易燃指標 (Flammability index) ⁽⁶⁾

針對燃料蒸氣－空氣混合物，另一個實用的燃燒性質為易燃指標 (Flammability index)，此性質為描述燃料蒸氣濃度對最低燃燒下限的比值。若燃料蒸氣在空氣中的體積濃度為 y_i ，燃料的燃燒下限為 LFL_i ，則易燃指標為：

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

給與其一定的燃料蒸氣－空氣混合物，當燃料蒸氣濃度等於該燃料的燃燒下限時，易燃指標為 1，若 E_M 值大於或等於 1 且其濃度未超過燃燒上限，則該混合物為可燃，若 E_M 值小於 1，則該混合物為不可燃。勒沙特列定律即為易燃指標的總合為 1：

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

液體燃料的易燃指標為溫度的函數，為氣相蒸氣－空氣混合物和液體達平衡的燃料蒸氣濃度與其燃燒下限的比值。多成份混合物的易燃指標為個別成份的易燃指標總和，如下列所示：

$$E_M = \frac{y_M}{LFL_M} = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-2-3)$$

其中 y_M 為所有易燃物於空氣中的總濃度，即為個別可燃物成份的濃度總合。



第三節 部份互溶雙成份系統之相穩定性準則

在熱力學的平衡上，當在一定溫與一定壓時，且混合自由能（ $\Delta G_{mixture}$ ）為零或負值時不同種類的分子才可以互溶。吉布士自由能對溫度與組成的經驗式如下

$$\frac{\Delta G^{EX}}{RT} = x_1 \times x_2 \times [2 + 0.2 \times (x_1 - x_2) - 0.8(x_1 - x_2)^2] \quad (2-3-1)$$

一次微分可以得到 binodal 曲線與 tie line、二次微分可以得到 spinodal 曲線、三次微分可以得到臨界點（critical point）（見圖 2-3-1 與 2-3-2）。Binodal curve 是熱力學上穩態與亞穩態的邊界，除可用熱力學的計算得到外，還可用霧點曲線（cloud-point curve）實驗來決定。在雙成份混合溶液在液-液平衡時的平衡態可用 binodal curve 來描述各成份的化勢（chemical potential）在兩相中要相等。化勢定義為

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial \Delta G_{mixture}}{\partial n_i} \quad (2-3-2)$$

系統在平衡狀態時可由下列式子表示

$$\Delta\mu_1^{\text{water phase}} = \Delta\mu_1^{\text{organic phase}}$$

$$\Delta\mu_2^{\text{water phase}} = \Delta\mu_2^{\text{organic phase}} \quad (2-3-3)$$

Spinodal curve 是熱力學上亞穩態與非穩態區的邊界。系統若在此邊界上時必須滿足

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial \phi_j} \right)_{T,P} = 0 \quad (2-3-4)$$

ϕ_j 為成分 j 體積分率。

Critical point 為 binodal curve 與 spinodal curve 的交會點，此點為化勢對組成的一次微分與二次微分皆為零。

現在在定溫定壓下，給定一雙成份混合溶液 $L_A + L_B$ 的過量混合吉布士自由能的經驗式如下

$$\frac{\Delta G^{EX}}{RT} = x_A \times x_B \times [2 + 0.2 \times (x_A - x_B) - 0.8(x_A - x_B)^2] \quad (2-3-1)$$

依過量性質的定義 (excess properties)

$$\underline{M}^{Excess} = \underline{M} - \underline{M}^{Ideal} \quad (2-3-5)$$

\underline{M} 表示量熱力性質 (extensive thermodynamic properties) 之莫耳值，則過量性質 \underline{M}^E 定義為實際溶液性質的值與在同溫、同壓、同組成下理想溶液的性質的値之差值。將 (2-3-5) 式乘以 n ，並在定 T, P 與 n_B 下，對 n_i 微分得

$$\overline{M}^{Excess} = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{Ideal} \quad (2-3-6)$$

(2-3-6) 定義了部分過量性質 (partial excess properties) 對於過量混合後性質變化 (the excess property change of mixing)

$$\begin{aligned} \Delta \underline{M}^{Excess} &= \Delta \underline{M} - \Delta \underline{M}^{Ideal} \\ &= \left(\underline{M} - \sum x_i \times \underline{M}_i^\circ \right) - \left(\underline{M}^{Ideal} - \sum x_i \times \underline{M}_i^\circ \right) \\ &= \underline{M} - \underline{M}^{Ideal} \\ &= \underline{M}^{Excess} \end{aligned} \quad (2-3-7)$$

即過量混合後的性質變化等於過量性質。由 (2-3-7) 過量吉布士自由能可寫成

$$\begin{aligned}
 \frac{G^{Excess}}{RT} &= \frac{\Delta G^{Excess}}{RT} \\
 &= \frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta G^{Ideal}}{RT} \\
 &= \sum_{i=1}^2 x_i \times \ln \hat{a}_i - \sum_{i=1}^2 x_i \times \ln x_i \\
 &= \sum_{i=1}^2 x_i \times \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \\
 &= \sum_{i=1}^2 x_i \times \ln \gamma_i
 \end{aligned} \tag{2-3-8}$$

現在我們以 ΔG 為縱軸對 x_A 為橫軸作圖，在

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} = 0 \tag{2-3-9}$$

的兩點解之間為不穩定狀態。

定義 G_A ， G_B 為在此定溫、定壓系統下純物質 A 與純物質 B 的吉布士自由能。 ΔG 可寫成

$$\begin{aligned} \Delta G &= x_A \times (\mu_A - G_A) + x_B \times (\mu_B - G_B) \equiv x_A \times \overline{\Delta G_A} + x_B \times \overline{\Delta G_B} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_A} \right)_{T,P} &= (\mu_A - G_A) - (\mu_B - G_B) + x_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right) + x_B \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} \right) \end{aligned} \quad (2-3-10)$$

根據 Gibbs-Duhem 方程式得知最後兩相為零。故

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} = \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} - \frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} = \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \left(1 + \frac{x_A}{x_B} \right) \quad (2-3-11)$$

在穩定極限 (the limit of stability) 時

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right) \left(\frac{\partial x_A}{\partial n_A} \right) = \frac{x_B}{n} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right) = 0 \quad (2-3-12)$$

因此液-液平衡之兩端點為 $x_A = 0.351$ 與 0.69 (參考圖 2-3-1 與 2-3-2)。

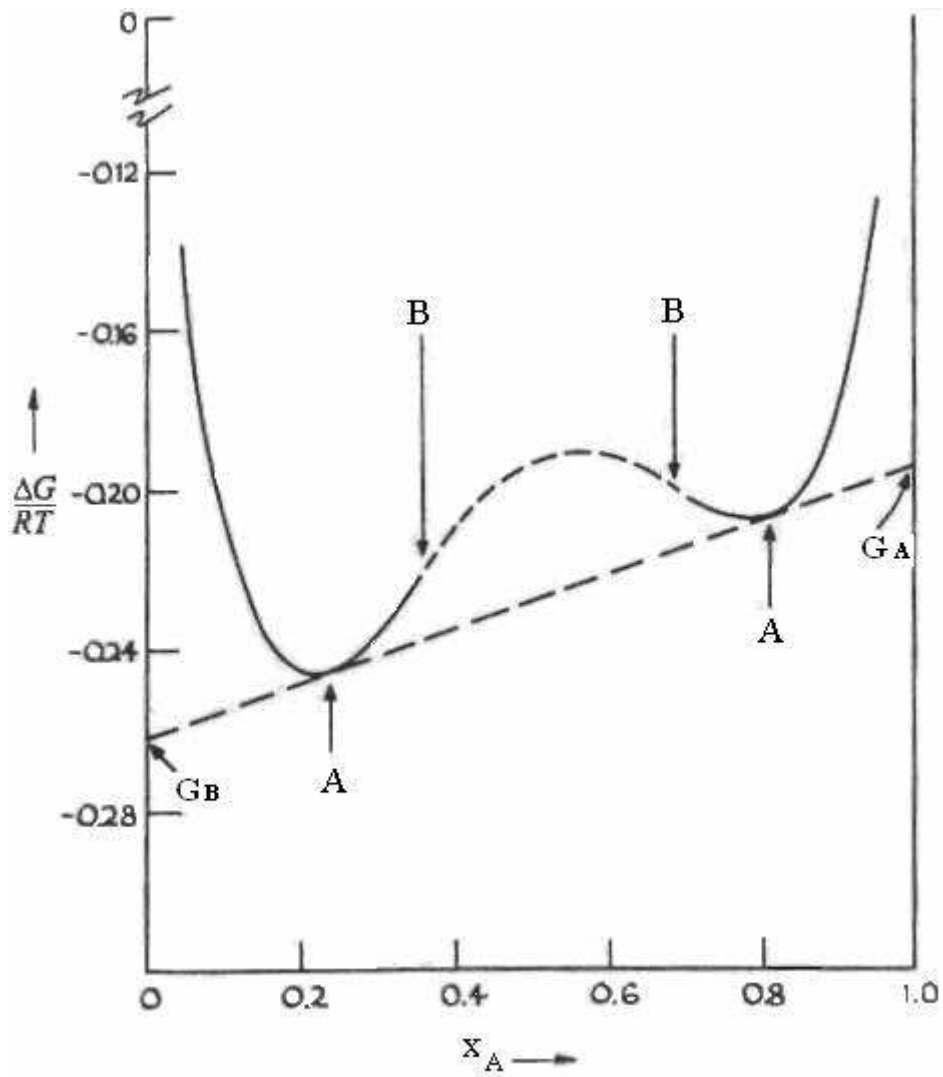


圖2-3-1 一系統相分離所對應的吉布士自由能

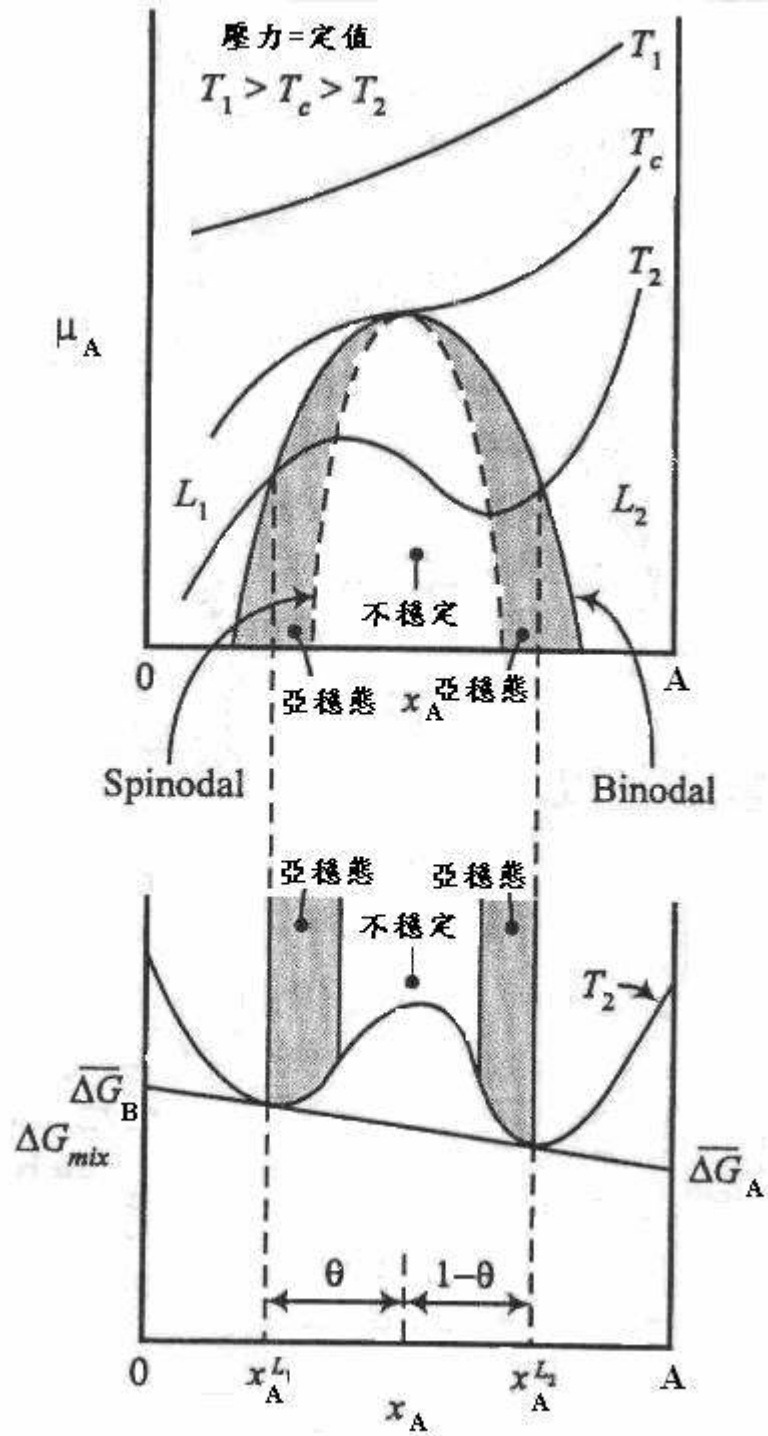


圖2-3-2 能量與雙成份系統相分離關係

NRTL for excess Gibbs energy :

$$\frac{\Delta G^{Excess}}{RT} = x_A \times x_B \times \left(\frac{\tau_{BA} \times G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} + \frac{\tau_{AB} \times G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right) \quad (2-3-13)$$

UNIQUAC for excess Gibbs energy

$$\Delta G^{Excess} = \Delta G^{Excess}(\text{combinational}) + \Delta G(\text{residual}) \quad (2-3-14)$$

由於 NRTL 方程⁽¹⁷⁾和 UNIQUAC⁽¹⁸⁾方程能滿足

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (2-3-15)$$

這一條件，故可用於液-液平衡計算。



第四節 部份互溶雙成份系統之液-液平衡相圖

部分互溶雙成份溶液系統的特點為，在不同溫時會對應一濃度區間並形成二個飽和的液層，即在相圖中有雙液相區的存在。從實驗上看，當某一組分的量很少時，可溶於另一大量的組分而形成一個不飽和的均相溶液。然而當溶解量達到飽和並超過極限時，就會產生兩個飽和溶液層，通常稱為共軛溶液（conjugate solution）。根據溶解度隨溫度變化規律，部分互溶雙液體系的溫度對組成的關係討論如下。

最高臨界溶解溫度系統：

此系統的特點是彼此的溶解度隨溫度升高而增加，以致達某一溫度時，二飽和液層組成相同，形成了單一的液層。再升溫時，無論組成如何，僅有單相區的存在。以圖 2-4-1 丁醇系統⁽¹⁹⁾處於， T_1 （ $^{\circ}\text{C}$ ）時，向水中加正丁醇，物系點 T_1 將沿著水平線左移（即 $1 \rightarrow l_1$ ）。最初少量正丁醇可全部溶於水，成為均勻的正丁醇在水中的不飽和溶液，繼續加入正丁醇，當達飽和後（如圖中的 l_1 點），則加入的正丁醇不再溶解，在系統中將形成另一新相 L_1 （水在正丁醇中的飽和溶液）其組成即為該溫度下水在正丁醇中的溶解度。此時，隨著正丁醇的加入，物系點由 l_1 向 l_2 移

動，但兩飽和液層濃度保持不變，只是富水層 (L_2) 量逐漸減少，富正丁醇層 (L_1) 量逐漸增加。當物系點達 l_2 時，富水層消失，此後隨著正丁醇的增加而物系點左移 (即 $l_2 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$)， l_2 左側的物系點又是單一液相，即水在正丁醇中的不飽和溶液相。

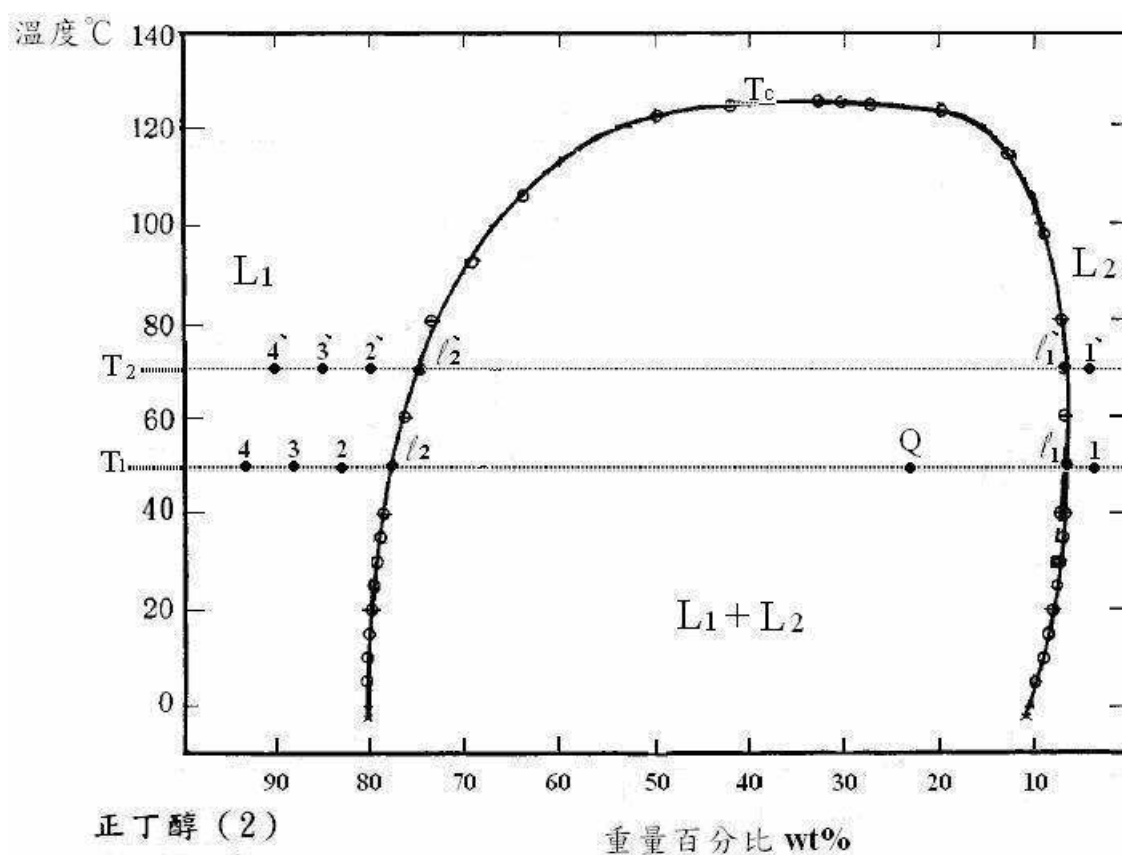


圖2-4-1 水 (1) + 正丁醇 (2) 溫度對組成的關係

由此可見相點 l_1 和 l_2 是一對共軛溶液 (conjugate solution)，它們所對應的濃度分別代表 T_1 溫度下正丁醇在水中的溶解度和水在正丁醇中的溶解度。若升溫至 T_2 ，同理，必出現 l'_1 相點代表正丁醇在水中的不飽和

溶液相，以及4'3'2' l_2 相點代表水在正丁醇中的不飽和溶液相。其中 l_1' 和 l_2' 又是另一對共軛溶液，其對於的濃度分別代表 T_2 溫度下正丁醇在水中溶解度以及水在正丁醇中的溶解度。顯然 l_1' 的含量大於 l_1 ，而 l_2' 的含水量大於 l_2 ，意味著溫度升高，溶解度增加。若將不同溫度下的正丁醇在水中飽和溶解度的點 $l_1, l_1', l_1'' \dots$ 以及相對應的水在正丁醇中飽和溶解度的點 $l_2, l_2', l_2'' \dots$ 聯結起來可構成如圖 2-4-1 所示溶解度曲線。右邊為正丁醇在水中的溶解度曲線而左邊為水在正丁醇中的溶解度曲線。線以外是單一液相區，以內是兩相區（記為 $L_1 + L_2$ ），兩相區內共軛相點連線如 $l_1 l_2$ 稱為結線（tie line）。儘管物系點可以在結線（tie line）上移動，但兩層的組成不變，只是富水層與富正丁醇層這兩層質量比 $W_1:W_2$ 在滿足槓桿原理的條件下變化，如圖中兩相區內的 Q 點應服從如下等式：

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\overline{Ql_2}}{\overline{Ql_1}} \quad (2-4-1)$$

從圖中還可看出，溫度愈高，兩共軛層組成愈靠近。當溫度升至 T_c 時，共軛層組成相同會聚於曲線上的最高點 T_c （125.15°C）稱作最高臨界溶解溫度。在臨界溫度以上不存在分層現象，全濃度範圍內都能互溶形成一液相。臨界溶解溫度越低，二液體間互溶性越好，故可應用臨界溶解溫度來量度液對間的互溶性。還有水+2-丁醇⁽¹⁹⁾、水+異丁醇⁽¹⁹⁾、水+正戊醇⁽²⁰⁾與水+正辛烷⁽²¹⁾（參考圖 2-4-2、2-4-3、2-4-4、2-4-5、2-4-6）

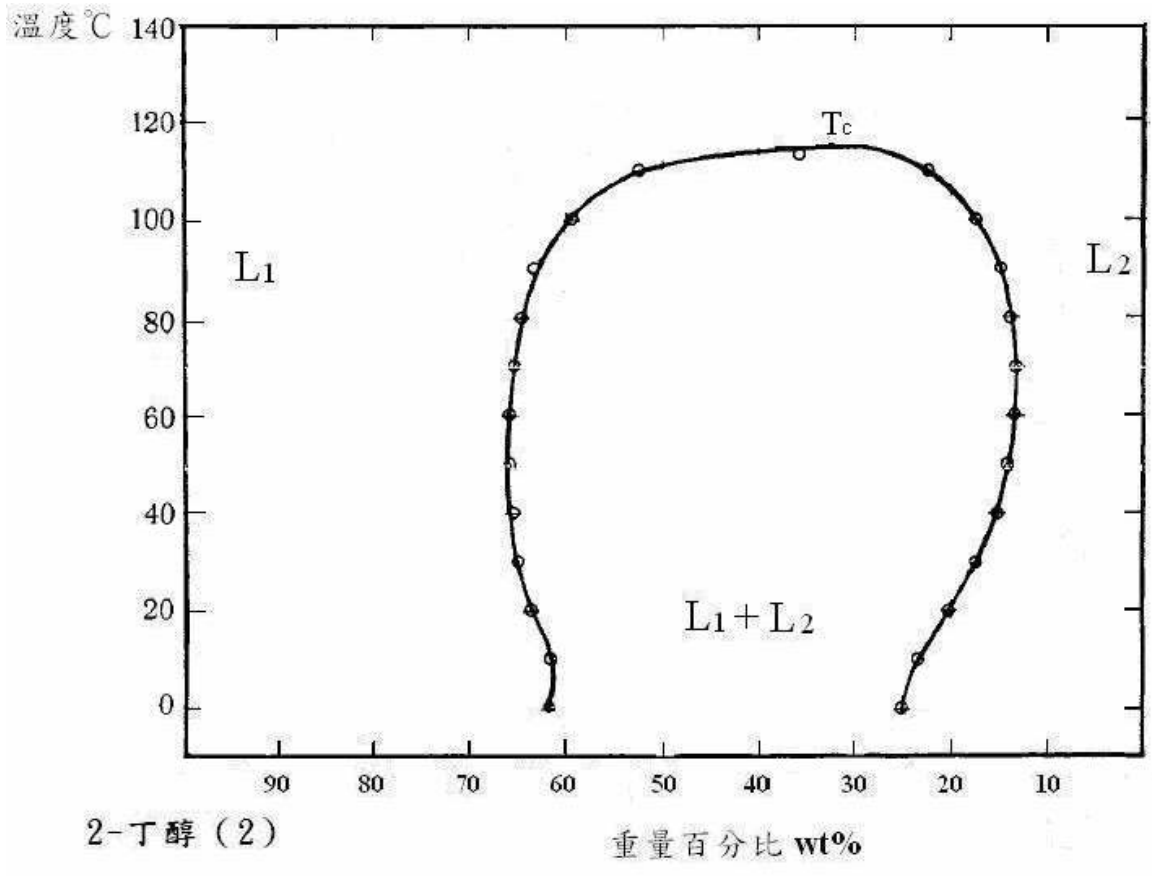


圖2-4-2 水 (1) + 2-丁醇 (2) 溫度對組成的關係

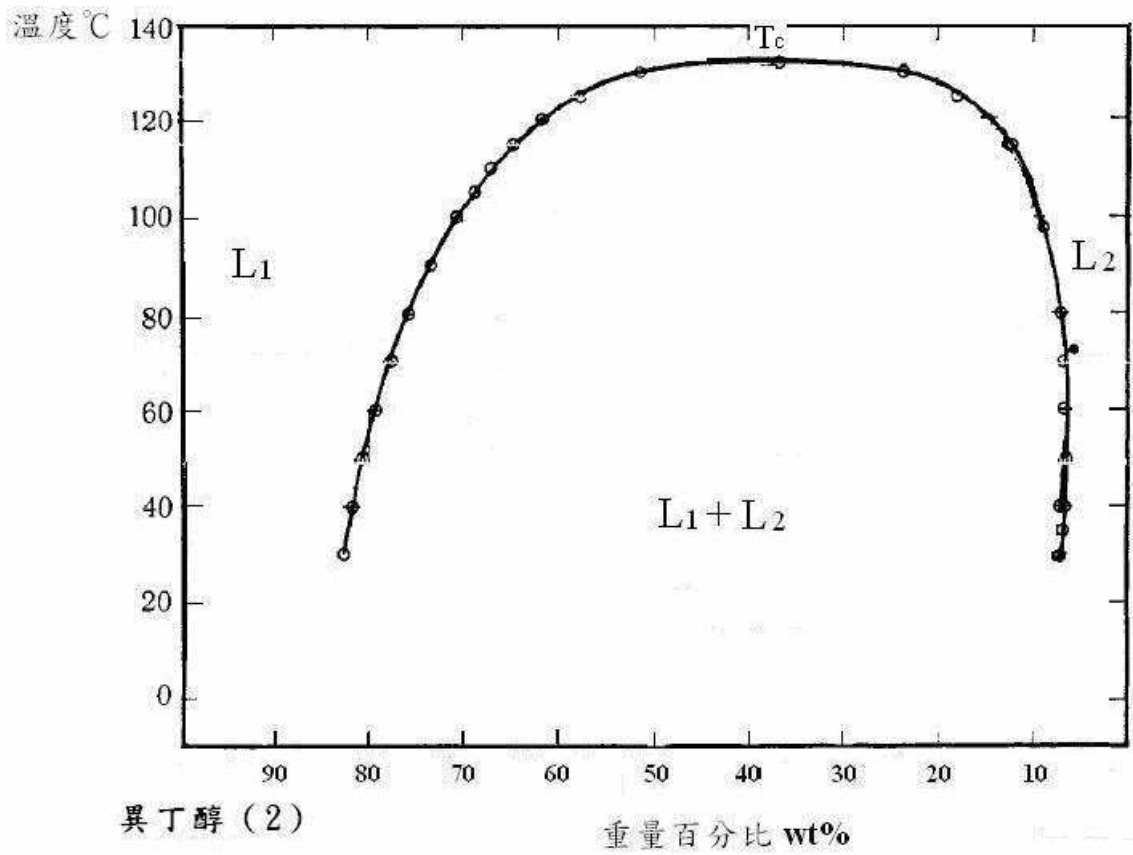


圖2-4-3 水 (1) + 異丁醇 (2) 溫度對組成的關係

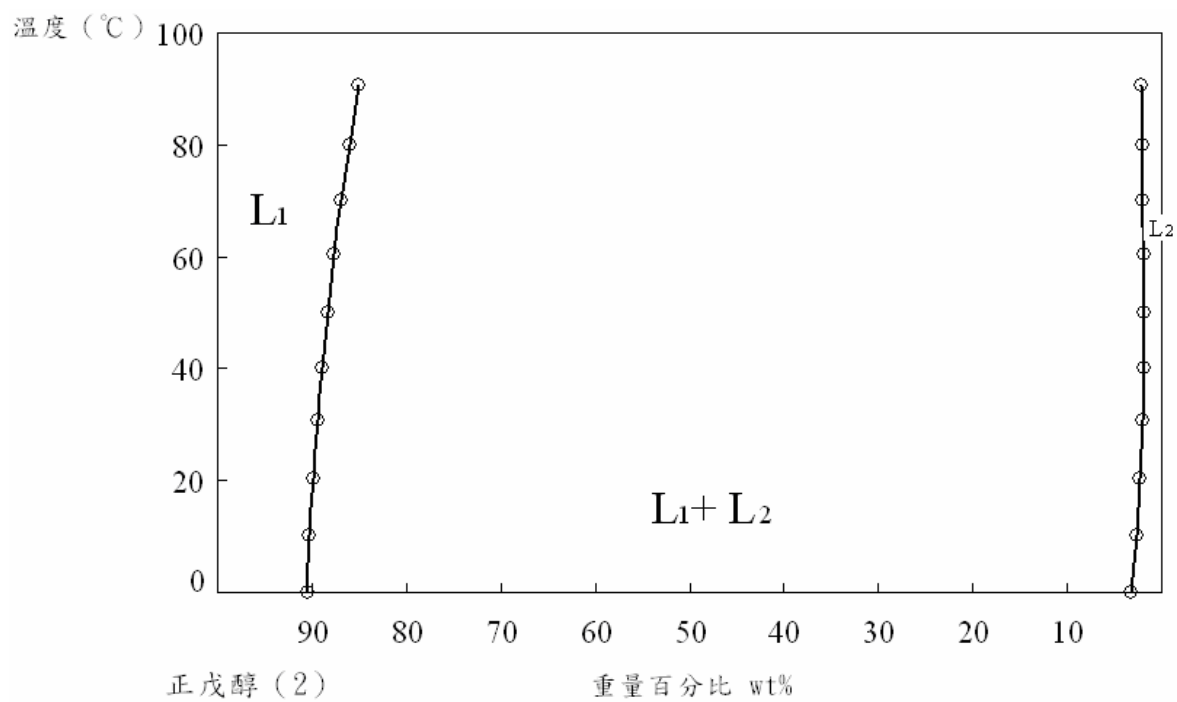


圖2-4-4 水 (1) + 正戊醇 (2) 溫度對組成的關係

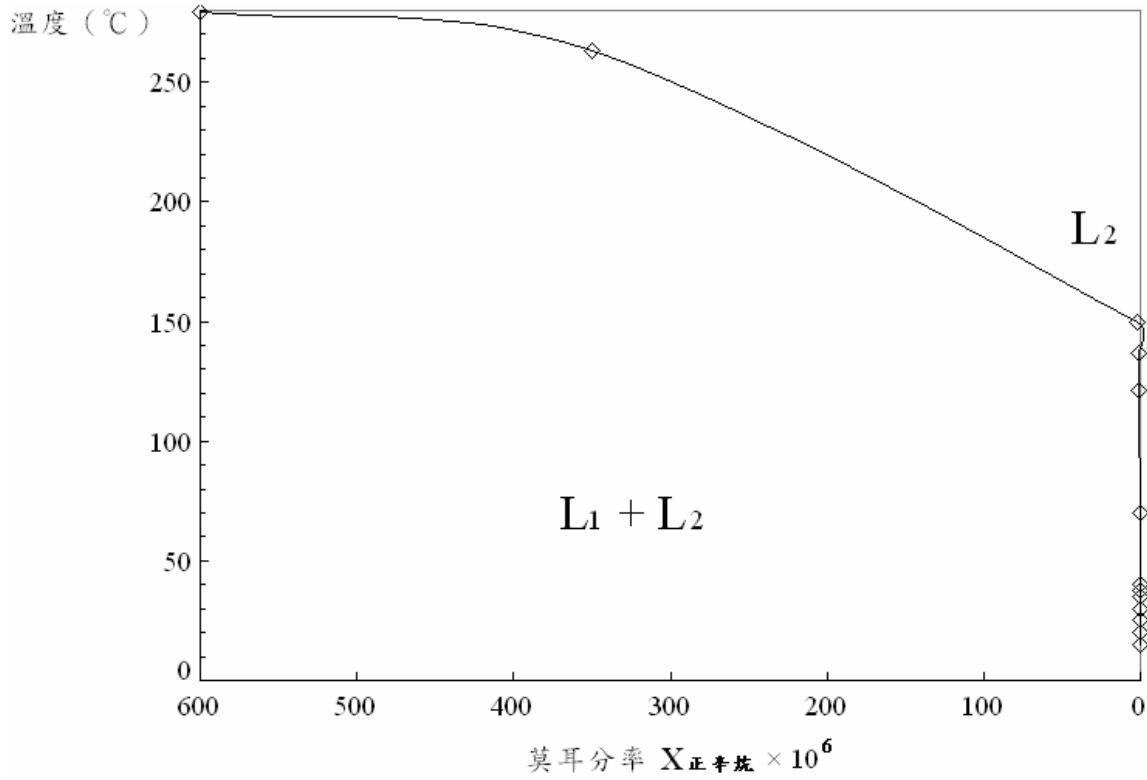


圖2-4-5 水 (1) + 正辛烷 (2) 溫度對組成關係

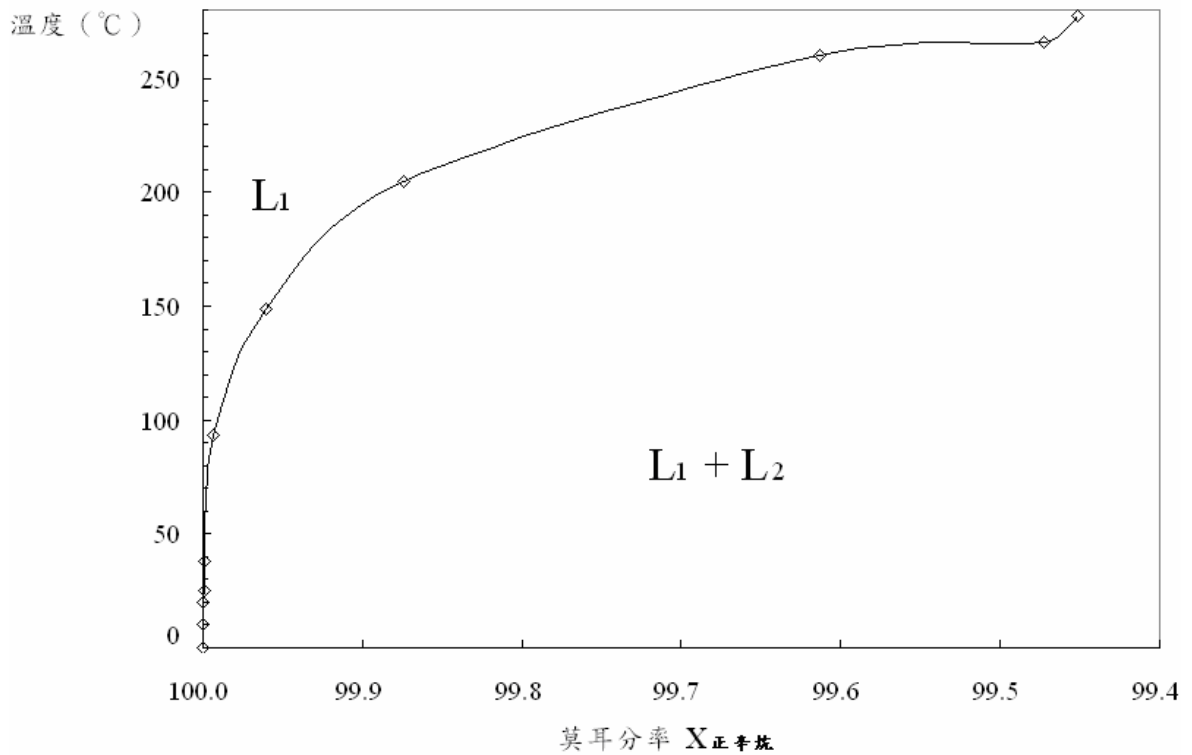


圖2-4-6 水 (1) + 正辛烷 (2) 溫度對組成關係

第三章 研究方法

第一節 研究設計

本研究內容主要包括閃火點預測模式的建立與實驗數據驗證模式兩部分。其中模式的堆導以氣液平衡理論、勒沙特列定律與液-液平衡行為為基礎，要模擬部份互溶水溶液中的閃火點必須給定模式所需要的參數，部份互溶水溶液閃火點預測模式中主要的未知參數包含混合溶液所採用活性係數模式的參數與安東尼方程式的參數，在研究中這兩個主要模式參數可由一些書籍或由文獻中得到。利用上述部份互溶水溶液閃火點預測模式和上述之參數，可預測於不同組成下不同部份互溶水溶液的閃火點，預測所得的部份互溶水溶液閃火點隨著組成的變化曲線將與該溶液的實驗數據相比較。

第二節 研究材料與儀器

第一項 研究材料

表 3-1 說明本研究所用的純物質、濃度與來源。

表 3-1 研究材料

物質名稱	物質濃度	製造商(機器)
純水	18.2MΩ.cm	Milli -Q plus system
正丁醇	99.97%	J.T.Baker , U.S.A.
2-丁醇	99.8%	Fisher Chemical , U.S.A
異丁醇	99.9%	TEDIA , U.S.A.
正戊醇	99.5%	TEDIA , U.S.A
正辛烷	98%	TEDIA , U.S.A

第二項 研究儀器：

液體的閃火點一般用閃火點測試儀得到，美國材料試驗協會(ASTM)所使用的塔氏閉杯式閃火點試驗法(Tag Closed Tester)⁽²²⁾和潘-馬氏閉杯式閃火點試驗法(Pensky-Martens Closed Cup Tester)⁽²³⁾皆在他們試驗方法的文獻中提及：

1. 當被測液體上方的揮發蒸汽與被測液體兩者之間的溫度達到相同時，即達到平衡時，才將試驗火焰導入進行閃火點量測。
2. 兩種方法所測出的閃火點值是由儀器的設計、儀器使用的狀態以及執行的操作程序所造成的總括結果。因此，閃火點只能由各標準測試的方法來量測，在不同的測試方法或測試儀器中並不能擁有相互的修正式來修正各方法量得的閃火點實驗值。
3. 此兩種方法可用來量測或描述材質、產品或組合物品於控制的實驗條件下，對熱和試驗火焰所產生之反應的性質，但不可用來描述或評估其對真實燃燒情況之燃燒危害性或燃燒危險性。然而，對於需將所有因素皆考慮進去之評估燃燒危害性的特殊用途，測試結果可當做是評估燃燒危險性的一個評估因子。

第三項 閃火點測試儀之比較

(1) 塔式閉杯閃火測試儀⁽²²⁾

測試範圍：

該方法適用之測試液為40°C (104°F) 之動黏度在5.5mm²/s (cSt) 以下者，或25°C (77°F) 之動黏度為9.5 mm²/s (cSt) 以下且閃火點在93°C (200°F) 以下者。測試溫度範圍為：-20°C ~ 93°C

測試方法概述：

將測試樣品置於測試杯中，蓋好蓋子，以緩慢且固定速度加熱，於規定之間隔溫度，以一特定大小之火焰直接導入測試杯中，使小火焰造成樣品上方蒸氣閃火之最低溫度，即為閃火點。

(2) 潘-馬氏閉杯閃火點測試儀⁽²³⁾

測試範圍：

此測試方法分為兩種程序：程序A適用於測定蒸餾燃油（柴油、煤油、加熱油、汽缸燃油）、新製造潤滑油及程序B範圍內不包括的其他均質液體石油產品。程序B適用於測定蒸餾燃油、濃縮的殘餘物、使用過的潤滑油、混合固體的石油液體混，在測試條件下會形成表面薄膜傾向的石油液體，或具有一動黏度使其在程序A之攪拌和加熱下條件下，無法達到均勻加熱的石油液。測試溫度範圍為：40°C~360°C

測試方法概述：

於固定的尺寸的銅製油杯及配合的杯蓋中，將油樣在連續攪拌下，以固定且緩慢的速度加熱，於固定的升溫間隔中，將試驗火焰導入油杯，並於試驗火焰導入的瞬間停止攪拌，當試驗火焰點燃油樣上之油氣的最低溫度稱之為閃火點。程序B較程序A是以慢速加熱及快速攪拌方式增加熱平衡速率。

第三節 資料分析

部份互溶雙成份水溶液在互溶區時只有單一液相，而蒸氣壓的變化也與互溶混合物的液相組成一致。因此，互溶區閃火點的估算可沿用廖宏章與邱益裕所提的閃火點預測模式⁽⁹⁾

$$P_2^{sat} = \frac{P_{2,fp}^{sat}}{x_2 \times \gamma_2} \quad (3-3-1)$$

$$\log(P_2^{sat}) = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2} \quad (3-3-2)$$

在此篇文獻⁽⁹⁾，雙成份有機水溶液的易燃性組成標示為組成 2 而水則被標示為組成 1。 $P_{2,fp}^{sat}$ ，為純易燃性組成 2 在閃火點時的飽和蒸汽壓，帶入 (3-3-2) 式，即可估算此一易燃性組成的閃火點 $T_{2,fp}$ 。 γ_i ，活性係數是用來處理液相的非理想性之行為，氣相則假設為理想氣體，即在低壓至中壓狀況時，氣相可視為理想氣體。

部份互溶雙成份混合物在不互溶區且兩液-液相於組成平衡時，即所謂的 tie line。當此混合物的組成落在 tie line 且兩液-液相組成於平衡時，所對應的氣相組成則落在 vapor line。任何一混合物的組成落在 tie line 且於兩液-液平衡時，其閃火點應為定值。

當組成於液-液平衡時，每相中的每一種成分的化學勢能（chemical potential）均會相等

$$(x_1 \times \gamma_1)^\alpha = (x_1 \times \gamma_1)^\beta$$

$$(x_2 \times \gamma_2)^\alpha = (x_2 \times \gamma_2)^\beta \quad (3-3-3)$$

α 及 β 分別表示不同的兩液相。(3-3-1) 與 (3-3-3) 式中的活性係數， γ_i ，應選用適合估算部份互溶混合物的活性係數方程式來估算，例如：NRTL 方程式⁽¹⁷⁾ 或者是 UNIQUAC 方程式⁽¹⁸⁾。若解出同時符合(3-3-1)、(3-3-2) 與 (3-3-3) 三式的溫度解，此解即為組成於液-液平衡時的閃火點。本研究所發展的部份互溶雙成份水溶液閃火點的預測模式，包含(3-3-1)、(3-3-2)、(3-3-3) 與任一種能描述液-液平衡時的活性係數方程式。計算部份互溶雙成份水溶液閃火點的流程圖則繪於圖 3-1。組成於液-液平衡時的兩液-液相區間之兩端點和閃火點可藉(3-3-1)、(3-3-2)、(3-3-3) 求得。在互溶區的閃火點則利用(3-3-1) 與(3-3-2) 可求得。圖 3-1 所提的計算流程則類似於混合物的沸點與露點的計算。

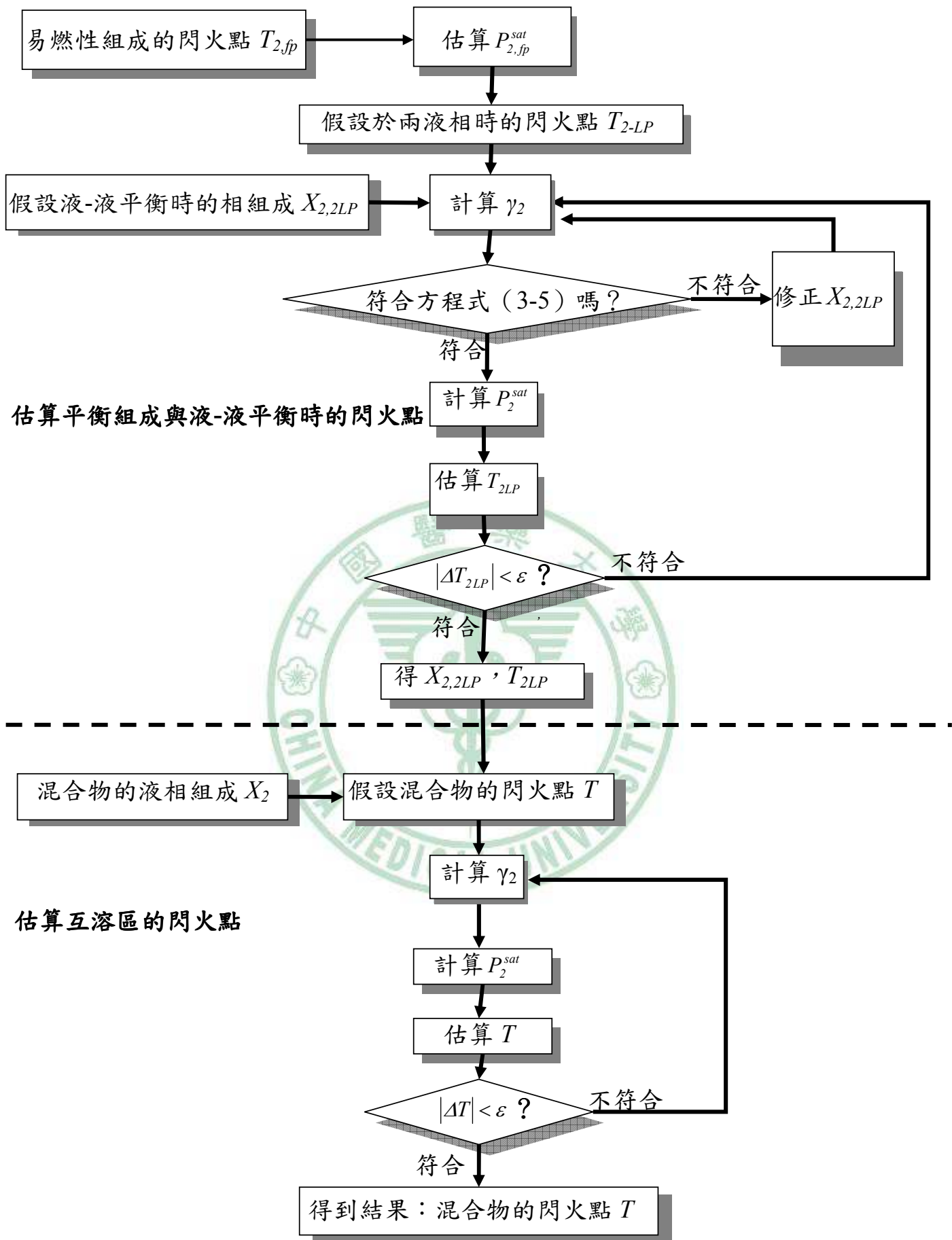


圖 3-1 部份互溶雙成份水溶液的閃火點估算流程

第四章 研究結果與討論

第一節 估算部份互溶水溶液閃火點所用之各項參數

用來驗證本研究所提出的閃火點預測模式之混合物有：水+正丁醇、水+2-丁醇、水+異丁醇、水+正戊醇、水+正辛烷，五種混合物。研究結果顯示預測結果符合實驗數據。至於估算這五種部份互溶雙成份混合物液相活性係數則是選用 NRTL 方程式⁽¹⁷⁾與 UNIQUAC 方程式⁽¹⁸⁾，方程式所需的參數採用已有的文獻。液-液相平衡的資料被用來計算混合物於兩液-液相平衡時的區間之兩端點和閃火點，而汽-液相平衡的資料被用以預測混合物在互溶區的閃火點。安東尼方程式所需的參數也是取自己有的文獻。本研究所使用的純易燃性物質閃火點為使用閃火點測試儀測試得到。表 4-1 為文獻中純物質的閃火點與本論文之實驗值比較。由表 4-1 知本研究室所量測正丁醇的閃火點 $36.9 \pm 1.4^\circ\text{C}$ 與供應商 J.T. Baker 的閃火點數據 37°C 、供應商 Tedia 的閃火點數據 35°C 、供應商 Fisher 的閃火點數據 35°C 、Merck 網站的閃火點數據 34°C 、美國 Univar 大學的閃火點數據 36°C 、英國牛津大學的閃火點數據 35°C ，於誤差範圍內閃火點數具有一致性。比較特別的是 NIOSH 所提供的正丁醇閃火點為 28.8°C ，與本研究的實驗數據有巨大差異，可能的原因為使用物質

純度不同所致。表 4-1 的第二項實驗數據 2-丁醇閃火點為 $23.7\pm 0.7^{\circ}\text{C}$ 與 Merck 網站的 24°C 、NIOSH 的 23.8°C 、試劑供應商 Fisher 的 24°C 於誤差範圍內有一致性。而供應商 Tedia 的 28.8°C 與牛津大學的 26°C 與本研究數據相較之下高了一些，作者推測為測試的過程中所使用的標準測試方法不同所致。表 4-1 的第三項實驗數據，異丁醇的閃火點 $28.4\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 於誤差範圍內與 Merck 網站的 28°C 、NIOSH 的 27.7°C 、供應商 Tedia 的 29°C 、供應商 Fisher 的 28°C 、牛津大學的 28°C 等的數據皆有良好的 consistency。表 4-1 的第四項正戊醇之閃火點 $49.5\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 在誤差範圍內與網站 freepatentsonline 的 48°C 、化學公司 Merck 的 49°C 、化學公司 Tedia 的 48.3°C 、牛津大學的 49°C 、*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 的 50°C 等皆具一致性，而化學公司 Fisher 所提供的閃火點為 38°C ，依作者推敲應是正戊醇的混合物並非純的正戊醇。最後來談正辛烷的閃火點 $13.3\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ，與網站 Merck 的 13°C 、NIOSH 的 13.33°C 、化學公司 Tedia 的 13.3°C 、化學公司 Fisher 的 13°C 於誤差範圍內皆一致，牛津大學所提供的正辛烷閃火點 15°C 有些許偏高，可能是在未達汽-液平衡時所量測而得的實驗數據。

表 4-1 文獻數據與實驗數據間的比較

研究物質	實驗數據(°C)	文獻數據(°C)
正丁醇	36.9 ± 1.4	36(Univar,USA) ⁽²⁴⁾ 37(J.T.Baker) ⁽²⁵⁾ 34(Merck,web) ⁽²⁶⁾ 28.8(NIOSH) ⁽²⁷⁾ 35(Tedia) ⁽²⁸⁾ 35(Fisher) ⁽²⁹⁾ 35(Oxford) ⁽³⁰⁾
2-丁醇	23.7 ± 0.7	24(Merck,web) ⁽²⁶⁾ 23.8(NIOSH) ⁽²⁷⁾ 28.8(Tedia) ⁽²⁸⁾ 24(Fisher) ⁽²⁹⁾ 26(Oxford) ⁽³⁰⁾
異丁醇	28.4 ± 0.5	28 (Merck,web) ⁽²⁶⁾ 27.7(NIOSH) ⁽²⁷⁾ 29(Tedia) ⁽²⁸⁾ 28(Fisher) ⁽²⁹⁾ 28(Oxford) ⁽³⁰⁾
正戊醇	49.5 ± 0.6	49 (Merck) ⁽³¹⁾ 48.3(Tedia) ⁽²⁸⁾ 38(Fisher) ⁽²⁹⁾ 49(Oxford) ⁽³⁰⁾ 48(freepatentsonline) ⁽³²⁾ 50(Ullmann's) ⁽³³⁾
正辛烷	13.3 ± 0.3	13(Merck,web) ⁽²⁶⁾ 13.3(NIOSH) ⁽²⁷⁾ 13.3(Tedia) ⁽²⁸⁾ 13(Fisher) ⁽²⁹⁾ 15(Oxford) ⁽³⁰⁾

表 4-2 溶液中各個組成之安東尼係數

物質	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
正丁醇	7.83800	1558.190	-76.119
2-丁醇	7.47429	1314.188	-86.500
異丁醇	8.53516	1950.940	-35.853
正戊醇	7.39824	1435.570	-93.202
正辛烷	6.93142	1358.800	-63.145

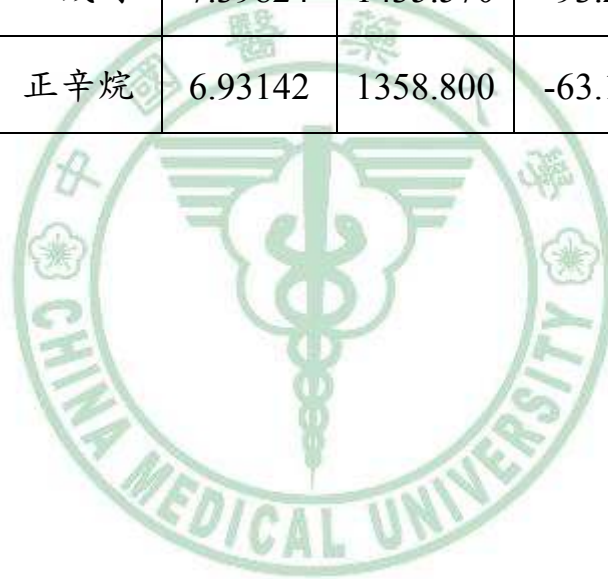


表 4-3 估算部份互溶雙成份有機水溶液的活性係數方程式

名稱	組成 i 的活性係數
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> $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}$ <p>and</p> $A_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{R} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$
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> $\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT}$ $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k^N x_k r_k}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k^N x_k q_k}$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $z=10$ <p>and</p> $A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{ji}}{R} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$

表 4-4 雙成份系統於液-液平衡中所迴歸的活性係數方程式參數

水 (1) + 正丁醇 (2)							
方程式	$A_{12} = a_{12} + b_{12}T + c_{12}T^2$ ^a			$A_{21} = a_{21} + b_{21}T + c_{21}T^2$ ^a			參考文獻
NRTL ($\alpha_{12}=0.45$)	a_{12}	b_{12}	c_{12}	a_{21}	b_{21}	c_{21}	
	-2610.15	19.4473	-0.0237040	-3884.30	30.3191	-0.0527519	(34)
UNIQUAC	-1237.85	7.12425	-0.0066927	-4.72337	1.36693	-0.0047593	(34)
水 (1) + 2-丁醇 (2)							
方程式	$A_{12} = a_{12} + b_{12}T + c_{12}T^2$			$A_{21} = a_{21} + b_{21}T + c_{21}T^2$			參考文獻
NRTL ($\alpha_{12}=0.45$)	a_{12}	b_{12}	c_{12}	a_{21}	b_{21}	c_{21}	
	-2744.73	19.1484	-0.0228962	-3871.43	25.0760	-0.0393948	(34)
UNIQUAC	-1276.11	7.59662	-0.0083095	-145.764	1.46978	-0.0038732	(34)
水 (1) + 異丁醇 (2)							
NRTL ($\alpha_{12}=0.3$)	τ_{12}			τ_{21}			參考文獻
	3.770			0.025			
	(35)						
水 (1) + 正戊醇 (2)							
UNIQUAC ^a	b_{12}			b_{21}			參考文獻
	242.413			90.395			
	(36)						
水 (1) + 正辛烷 (2)							
NRTL ($\alpha_{12}=0.2$)*	C_{12}^c/K	C_{21}^c/K	C_{12}^T	C_{21}^T	參考文獻		
	3260.80	2141.80	12.5591	-7.5243	(37), (38)		
UNIQUAC ^b	C_{12}^c/K	C_{21}^c/K	C_{12}^T	C_{21}^T	參考文獻		
	381.79	1558.09	1.8703	-5.8408	(37), (38)		

UNIQUAC^a 為 $\tau_{ij} = \exp\left(\frac{b_{ij}}{T}\right)$

UNIQUAC^b 為 $C_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$ 、NRTL 為 $C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$ 、 $C_{ij}/R = C_{ij}^c + C_{ij}^T \times (T - 273.15K)$

表 4-5 雙成份系統於氣-液平衡中所迴歸的活性係數方程式參數

混合物	NRTL			UNIQUAC		參考文獻
	A_{12}	A_{21}	α_{12}	A_{12}	A_{21}	
水(1)+正丁醇(2)	1344.509	264.002	0.45	245.3347	95.078	(39)
水(1)+2-丁醇(2)	1209.987	241.729	0.45	242.918	50.9657	(39)
水(1)+異丁醇(2)	10169.262	2868.184	0.4599	X		(40)
水(1)+正戊醇(2)	1643.518	60.776	0.3309	252.687	77.061	(40)

表 4-6 UNIQUAC 模式所用純物質的凡德瓦爾體積(r)與表面積(q)

組成	$r^{(41)}$	$q^{(41)}$
正丁醇	3.4543	3.052
2-丁醇	3.4535	3.048
正戊醇	4.1287	3.592
正辛烷	5.850	4.940
水	0.9200	1.400

第二節 部份互溶雙成分水溶液閃火點預測曲線與實驗數據值比較

由表 4-7 可見作者所測得的混合物：水+正丁醇閃火點實驗值，測量的值涵蓋整個燃燒範圍。在富正丁醇區裡，混合物的閃火點隨著水莫耳分率慢慢地增加而緩緩地上升。而富水區裡混合物的閃火點，卻是隨著水濃度的上升而快速地增加。本研究在富醇區與富水區所觀察到的閃火點變化與廖宏章與邱益裕（2003）⁽⁹⁾、廖宏章與邱益裕（2006）⁽⁴²⁾裡所探討的那些互溶有機水溶液閃火點對組成的變化有一致性。然而混合物在兩液-液相區，水莫耳分率 0.54 至 0.985 之區間裡，所測的閃火點值幾乎為一固定值（參見表 4-7 和圖 4-1）。混合物在兩液-液相區的閃火點為一固定值之行為也同樣地被廖宏章與呂文宏（2006）⁽¹³⁾所觀察到。本篇論文所提出的預測模式之預測值皆與實驗值相符（參見圖 4-1）並且本模式能完美的預測富水區的閃火點。預測閃火點時不考慮液-液平衡行為也能畫出圖 4-1。如一擬均相（pseudo-homogeneous）液體閃火點曲線相當不同於兩液-液相區的實驗數據，曲線的形狀一開始為平滑的凹向下然後是凹向上。表 4-8 所統計的結果也展現了預測的有效性，預測模式若有考慮不互溶行為，其預測的有效性明顯優於忽略不互溶行為。因此可以推斷混合物在兩液-液相區的閃火點預測不能不考慮不互溶的性質。在兩液-液相共存區閃火點為一定值的現象，觀察本研究的其它

混合物（水+2-丁醇、水+異丁醇、水+正戊醇、水+正辛烷）也有如此的現象（參考圖 4-2、圖 4-3、圖 4-4、圖 4-5）。理由是因為任一混合物組成落在 tie line 於氣-液-液平衡時並有一固定氣相組成，閃火點為定值成為在氣相中的一特徵。當閃火點為定值時表氣相的組成與溫度也為一定值。混合物：水+正戊醇的閃火點，其預測值及比較用的實驗值分別列於圖 4-4 與表 4-7。預測閃火點時用的 UNIQUAC 方程式所取的文獻於液-液平衡時的參數和於氣-液平衡時的參數兩者相當接近。模式的預測值皆符合整個燃燒範圍的閃火點實驗值。由圖 4-4 可看出在富水區，混合物隨著水比例慢慢上升對應的閃火點卻非常快速地增加。配製水+正戊醇混合水溶液時特別要注意「攪拌」。由於正戊醇極難溶於水，若沒有花時間攪拌均勻所量測的閃火點將會與預測值有極大的差異。

有個比較特殊的現象，水+正辛烷的部份互溶雙成份水溶液系統，以液相組成對系統閃火點作圖，參見圖 4-5。實驗數據並非一般直覺的連續曲線並有斷點的出現，也就是在水莫耳分率大於 0.9998 時有閃火點消失的現象發生。

NRTL 與 UNIQUAC 熱力學模式比較，表 4-8 展現出混合物於液-液兩相區的閃火點預測優於整體預測，如：水+正丁醇、水+2-丁醇、

水+異丁醇與水+正戊醇。然而混合物：水+正辛烷於液-液兩相區閃火點預測與整體而言卻無太大不同。

兩液-液相區兩端點的估算值，就混合物：水+正戊烷不互溶區在總組成水莫耳分率從 0.37 至 0.995 而區間裡所測得的閃火點平均值為 55.8 °C，詳見圖 4-4、表 4-9。由電腦所估算的兩液-液相區間及區間裡所對應的閃火點皆與實驗數據、文獻溶解度有一致性，參見表 4-9。至於其他的部份互溶混合溶液：水+正丁醇、水+2-丁醇、水+異丁醇與水+正辛烷的兩液-液區間兩端點與區間內閃火點之估算值與實驗數據一致，也與文獻上的溶解度數據一致，請見表 4-9。

推導部份互溶雙成份水溶液於兩液-液相區的閃火點，是假設液相區為平衡的狀態。本篇論文所提的預測模式之預測值只適用於有「充分攪拌」後的部份互溶雙成份有機水溶液，如此才能符合液-液平衡的假設。更近一步的說，閃火點的預測模式並不適合應用於尚未充分混合的部份互溶雙成份水溶液，即脫離操作條件液-液平衡的假設。

表 4-7 本研究所測得之部份互溶雙成份混合物閃火點值

X ₁	水+正丁醇 (°C)	水+2-丁醇 (°C)	水+異丁醇 (°C)	水+正戊醇 (°C)	水+正辛烷 (°C)
0	36.9	23.7	28.4	49.5	13.3
0.005	-	-	-	-	14.8
0.01	-	23.5	-	-	14.6
0.02	-	22.0	-	-	-
0.03	-	23.0	-	-	-
0.04	-	22.5	-	-	-
0.05	-	23.0	-	-	14.3
0.1	38.2	23.5	30.0	51.0	13.0
0.2	40.2	23.3	31.6	52.6	13.1
0.3	41.5	23.3	32.8	54.4	13.0
0.35	-	-	-	56.0	-
0.37	-	-	-	56.1	-
0.38	-	-	-	55.6	-
0.4	42.1	23.8	33.8	55.6	12.9
0.45	-	-	34.4	-	-
0.46	-	-	34.4	-	-
0.47	-	-	34.9	-	-
0.5	43.1	23.9	34.8	55.7	12.9
0.53	43.9	-	-	-	-
0.54	43.5	-	-	-	-
0.55	43.9	-	-	-	-
0.6	43.2	24.2	33.9	55.7	13.3
0.7	43.2	23.5	34.5	55.8	12.9
0.8	43.7	24.2	34.0	55.5	12.6
0.9	43.0	23.7	33.9	55.7	12.8
0.95	43.0	24.2	33.8	55.9	12.7
0.97	-	24.4	33.8	55.9	12.1
0.98	43.2	26.6	35.4	55.6	-
0.982	43.7	-	-	-	-
0.983	43.8	-	-	-	-
0.985	44.8	-	-	-	-

表 4-7 本研究所測得之部份互溶雙成份混合物閃火點值 (續)

X ₁	水+正丁醇 (°C)	水+2-丁醇 (°C)	水+異丁醇 (°C)	水+正戊醇 (°C)	水+正辛烷 (°C)
0.99	40.9	42.8	45.0	56.0	12.3
0.992	43.0	-	-	-	-
0.993	43.1	51.6	-	-	-
0.994	47.0	-	-	-	-
0.995	58.2	58.0	56.7	56.0	-
0.996	59.5	63.6	61.7	-	-
0.997	-	-	66.5	60.2	-
0.998	-	-	-	70.0	-
0.999	-	-	-	-	13.1
0.9995	-	-	-	-	13.6
0.99975	-	-	-	-	12.8



閃火點 (°C)

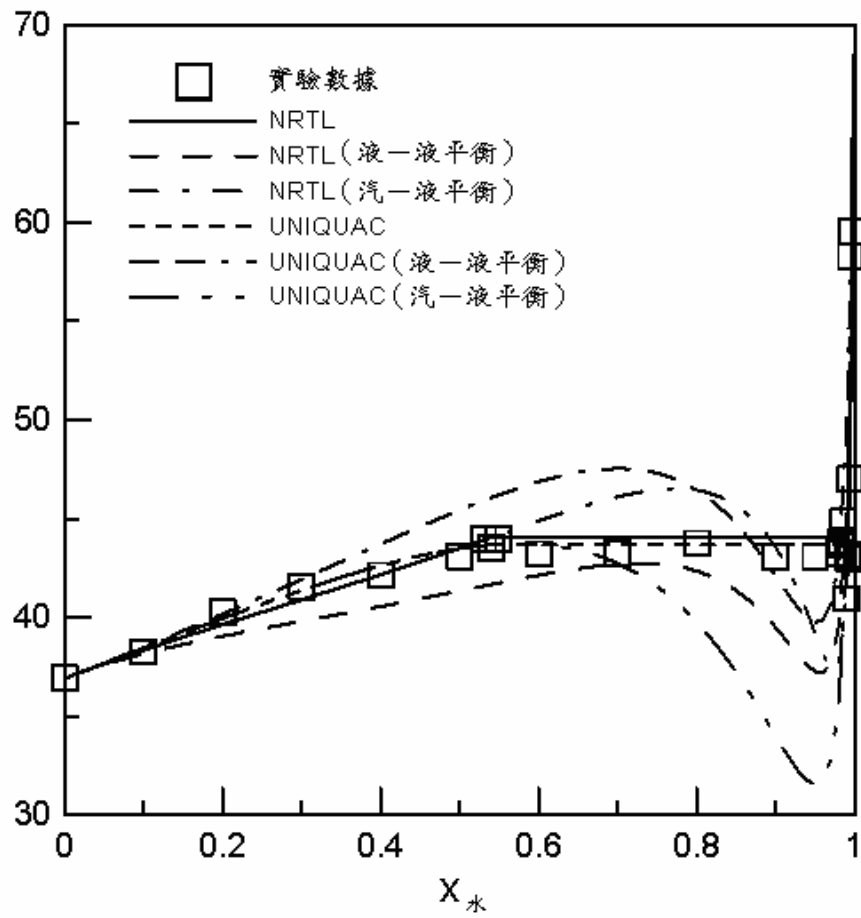


圖 4-1 水 (1) + 正丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較

閃火點 (°C)

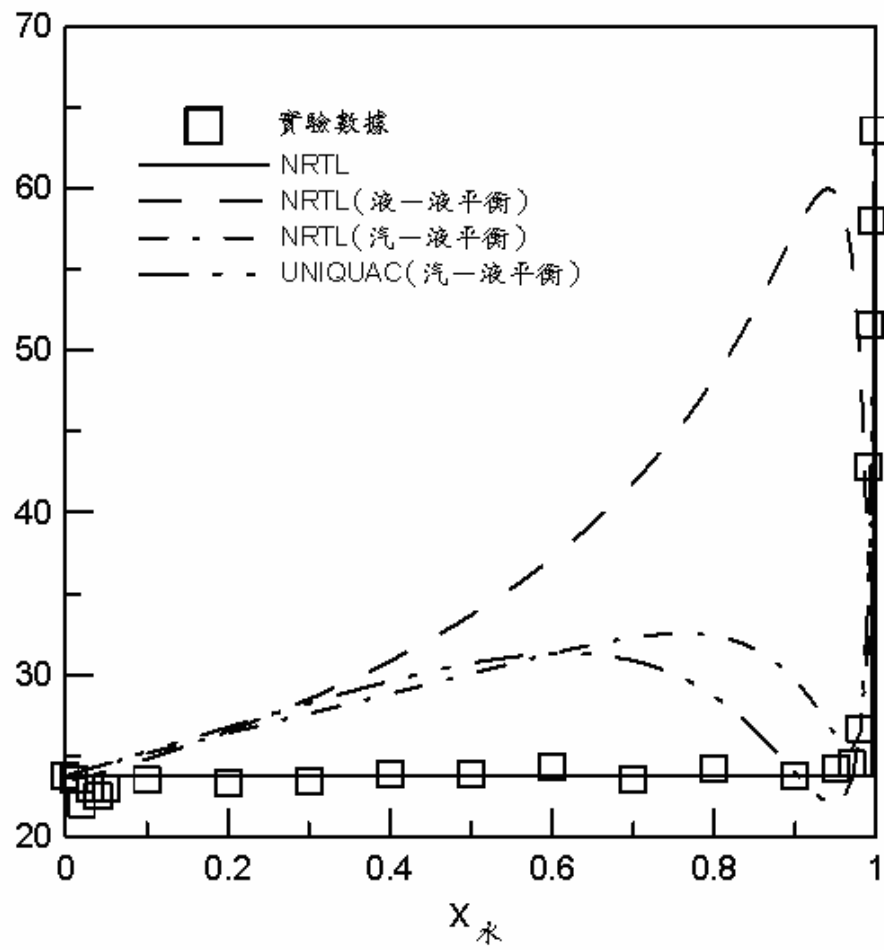


圖4-2 水 (1) + 2-丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較

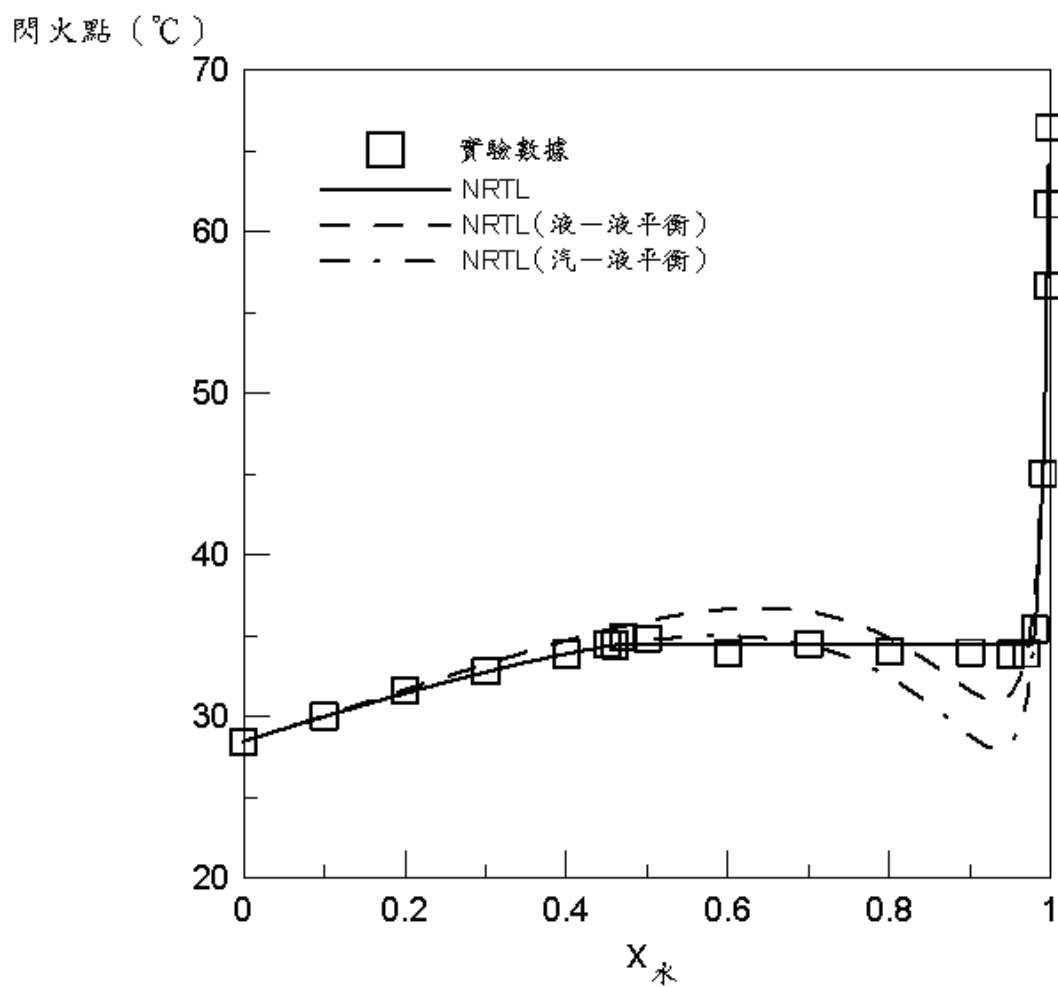


圖 4-3 水 (1) + 異丁醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較

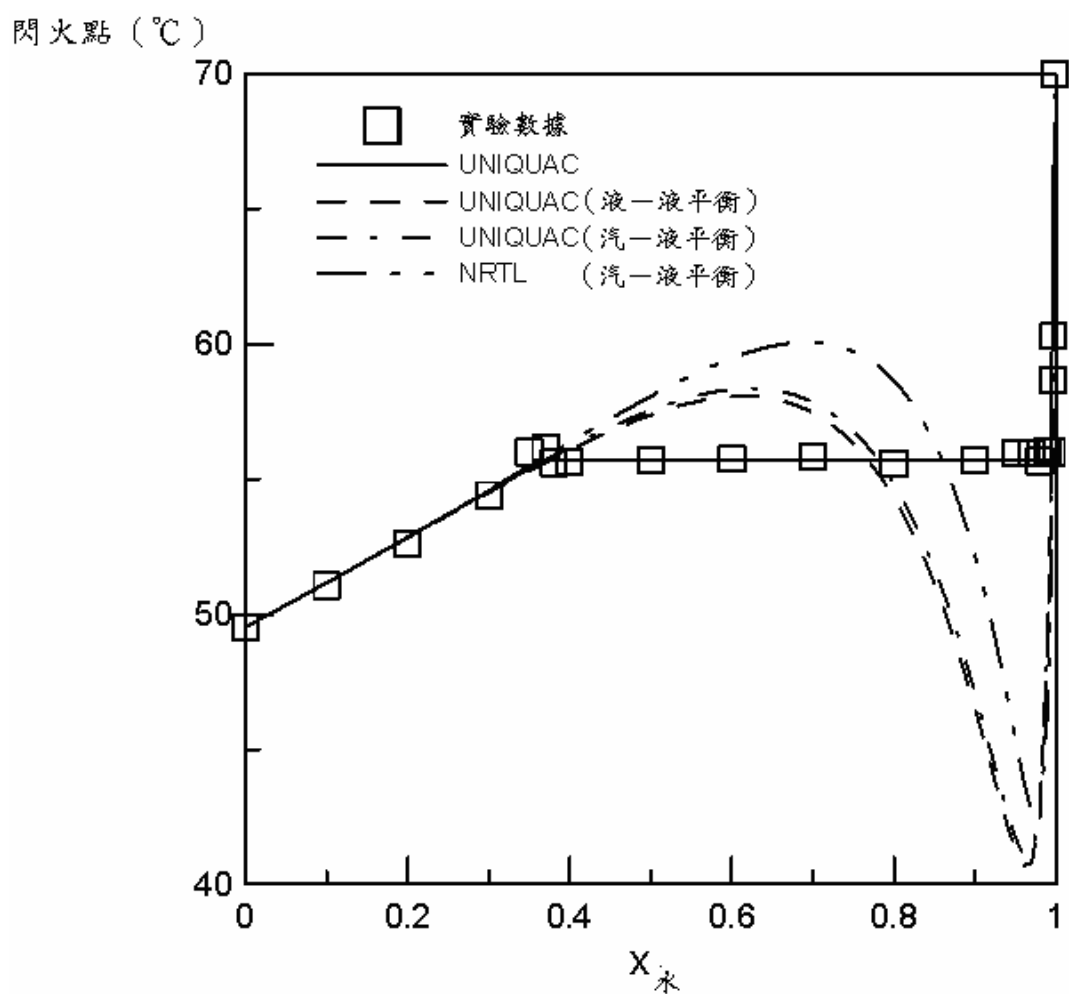


圖 4-4 水 (1) + 正戊醇 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較

閃火點 (°C)

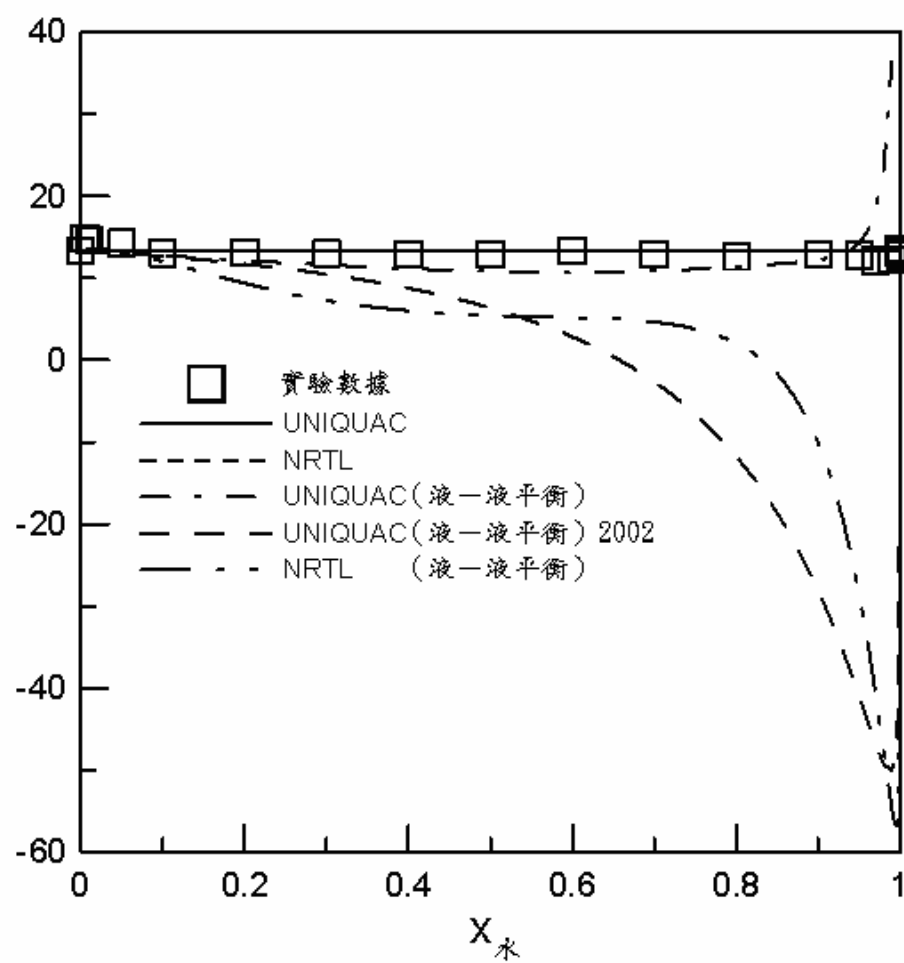


圖 4-5 水 (1) + 正辛烷 (2) 水溶液的實驗數據與預測曲線比較

表 4-8 雙成份水溶液系統之不同模式預測值與實驗值的偏差(ΔT_{fp})比較

混合物	考慮不互溶行為		忽略不互溶行為	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL ^b	UNIQUAC ^b
水 (1) + 正丁醇 (2)	0.74 ^b 0.46 ^c	0.82 ^b 0.40 ^c	1.45	4.83
水 (1) + 2-丁醇 (2)	3.63 ^b 2.43 ^c	-	4.45	3.70
水 (1) + 異丁醇 (2)	0.69 ^b 0.19 ^c	-	1.36	-
水 (1) + 正戊醇 (2)	-	0.56 ^b 0.07 ^c	3.72	4.03
水 (1) + 正辛烷 (2)	0.18 ^b 0.19 ^c	0.18 ^b 0.19 ^c	-	-

^a 閃火點偏差: $\Delta T_{\text{閃火點}} = \sum_N |T_{\text{閃火點, 實驗值}} - T_{\text{閃火點, 預測值}}| / N$

^b ΔT_{fp} 整體而言

^c ΔT_{fp} 針對液-液平衡區

表 4-9 於組成平衡時，不同活性係數模式所估算的液-液平衡區間、閃火點（儀器量測所得）時的液-液平衡區間與文獻上的溶解度之液-液平衡區間，三者的比較

系統	估算值				實驗數據		文獻的溶解度		
	NRTL		UNIQUAC						
	$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)	$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)	$x_{1,2LP}$	T_{2LP} (°C)	T (°C)	$x_{1,2LP}$	Lit.
水(1) + 正丁醇(2)	0.541 0.985	44.08	0.540 0.986	43.68	0.54 0.983	43.5	40	0.528 0.9830	(43)
水(1) + 2-丁醇(2)	0.67 0.994	23.74	-	-	0.6975 0.95	27.7	29.9	0.6923 0.9475	(44)
水(1) + 異丁醇(2)	0.463 0.975	34.43	-	-	0.46 0.98	34.1	35	0.469 0.9807	(45)
水(1) + 正戊醇(2)	-	-	0.374 0.994	55.78	0.37 0.995	55.8	50	0.384 0.9962	(46)
水(1) + 正辛烷(2)	3.8×10^{-6} 0.9999961	13.375	3.2×10^{-6} 0.9999578	13.379	3.8×10^{-4} 0.99995	14.2	20	4.3×10^{-4} 0.9999999	(47)

第五章 結論

本章結論可歸納為下列幾點：

- 一、所提預測模式可以準確的預測部份互溶雙成份水溶液閃火點
- 二、系統若為部份互溶雙成份水溶液時，於兩液相時需考慮不互溶行為
- 三、本研究所建立的預測模式亦可準確地預測兩液相範圍的閃火點
- 四、本研究所提之預測模式可用於火災爆炸危害與化學製程安全設上



參考文獻

- (1) UNECE. http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr_e.html
- (2) DOT. Shippers – General Requirements for Shipments and Packagings, Class3 –Assignment of Packing Group, 49CFR173.121, NationalArchives and Records Administration 2004 ; 488.
- (3) Butler RM, Cooke GM, Lukk GG, Jameson BG.. Prediction of Flash points of middle distillates. *Industrial and engineering chemistry* 1956 ; 48 : 808-812.
- (4) Wickey RO, Chittenden DH. Flash points of blends correlated. *Hydrocarbon processing* 1963 ; 42 : 157-158.
- (5) Hanley B. A model for the calculation and the verification of closed cup flash points for multicomponent mixtures. *Process safety progress* 1998 ; 17 : 86-97.
- (6) Affens WA, McLaren GW. Flammability properties of hydrocarbon solutions in air. *Journal of chemical and engineering data* 1972 ; 17 : 482-488.
- (7) Gmehling J, Rasmussen P. Flash points of flammable liquid mixtures using UNIFAC. *Industrial engineering chemistry fundamentals* 1982 ; 21 : 186-188.
- (8) Crowl DA, Louvar JF. Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications. Prentice Hall PTR, New Jersey, 2002.

- (9) Liaw HJ, Chiu YY. The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions. *Journal of hazardous materials* 2003 ; 101 : 83-106.
- (10) White D, Beyler CL, Fulper C, Leonard J. Flame spread on aviation fuels. *Fire safety journal* 1997 ; 28 : 1-31.
- (11) Liaw HJ, Lee YH, Tang CL, Hsu HH, Liu JH. A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions. *Journal of loss prevention in the process industries* 2002 ; 15 : 429-438.
- (12) Garland RW, Malcolm MO. Evaluating vent manifold inerting requirements: flash point modeling for organic acid-water mixtures. *Process safety progress* 2002 ; 21 : 254-260.
- (13) Liaw HJ, Lu WH, Gerbaud V, Chen CC. Flash-point prediction For binary partially miscible mixtures of flammable solvents. *Journal of hazardous materials* 2006.
- (14) Richard W. Prugh. Estimation of flash point temperature. *Journal of chemical education*. 1973 ; 50 : 85-89.
- (15) Fredenslund A, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier, New York. 1977.
- (16) Wilson GM. Vapor Liquid Equilibrium : A new Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American chemical society* 1964 ; 86 : 127.
- (17) Renon H, Prausnitz JM. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *American institute of chemical*

engineers journal 1968 ; 14 : 135.

- (18)** Abrams DS, Prausnitz JM. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible System. *American institute of chemical engineers journal* 1975 ; 21 : 116.
- (19)** Hill E, Malisoff WM. The mutual solubility of liquids III, The mutual solubility of phenol and water IV, The mutual solubility of normalbutyl alcohol and water. *Solubility of calcium sulfate*. 1926 ; 48 : 918.
- (20)** Stephenson R, Stuart J, Tabak M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Alcohols. *Journal of chemical and engineering data* 1984 ; 29 : 287.
- (21)** Maćzyński A, Wiśniewska-Gocłowska B, Góral M. Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data Part 1 Binary Alkane–Water Systems. *Journal Physical and Chemical Reference Data* 2004 ; 33 : 561.
- (22)** ASTM D 56. Standard test method for flash point by Tag closed tester. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA. 1999.
- (23)** 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.
- (24)** Univar USA. <http://www.univarusa.com/assistmsds.htm>

- (25) Mallinckrodt Baker.
<http://www.mallbaker.com/Americas/catalog/default.asp?searchfor=msds>
- (26) Merck. http://www.chemdat.info/mda/int_en/index.html
- (27) IOSH Pocket Guide to Chemical Hazards.
<http://www.cdc.gov/noish/npg/npgname-o.html>
- (28) Tedia. <http://www.tedia.com/products.php3>
- (29) Fisher Scientific.
<https://www1.fishersci.com/chemical/index.jsp;jsessionid=E1Mx4Wfc2y7dcT4M349c6cac2mBkLiYubdIanjan9XKePaRZmEJR!15355308>
- (30) Oxford. <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/#MSDS>
- (31) The Merck Index 13th CD-ROM Edition.
- (32) Freepatentsonline. <http://www.freepatentsonline.com/6663723.html>.
- (33) Bohnet M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th edition. Wiley InterScience (John Wiley & Sons) 2006.
- (34) Kosuge H, Iwakabe K. Estimation of isobaric vapor-liquid-liquid equilibria for partially miscible mixture of ternary system. *Fluid Phase Equilibria* 2005 ; 233 : 47-55.
- (35) Tang YP, Li ZC, Li YG. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 2. An extended Setschenow equation and its application. *Fluid Phase Equilibria* 1995 ; 105 : 241-258.
- (36) Resa JM, Goenaga JM, Iglesias M, Gonzalez-Olmos R, Pozuelo D. Liquid-liquid equilibrium diagrams of ethanol + water + (ethyl acetate or 1-pentanol) at several temperatures. *Journal of chemical and engineering data* 2006 ; 51 : 1300-1305.

- (37) Klauck M, Grenner A, Schmelzer J. Liquid-liquid(-liquid) equilibria In ternary systems of water + cyclohexylamine + aromatic hydrocarbon (toluene or propylbenzene) or aliphatic hydrocarbon (heptane or octane). *Journal of chemical and engineering data* 2006 ; 51 : 1043-1050.
- (38) Lu YL, Chiou DR, Chen LJ. Liquid-liquid equilibria for ternary system water + octane + diethylene glycol monobutyl ether. *Journal of chemical and engineering data* 2002 ; 47 : 310-312.
- (39) Kosuge H, Iwakabe K. Estimation of isobaric vapor-liquid-liquid equilibria for partially miscible mixture of ternary system. *Fluid Phase Equilib.* 2005 ; 233 : 47-55.
- (40) Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Part 1a. DECHEMA. Frankfurt, Germany 1981.
- (41) Abrams DS, Prausnitz JM. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *American institute of chemical engineers journal* 1975 ; 21 : 116-128.
- (42) Liaw HJ, Chiu YY. A general model for predicting the flash point of miscible mixture. *Journal of hazardous materials* 2006 ; 137 : 38-46.
- (43) Góral M, Wiśniewska-Gocłowska B, Mączyńska A. Recommended Liquid-Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol-Water Systems. *Journal Physical and Chemical Reference Data* 2006 ; 35 : 1398.

- (44)** Stephenson R, Stuart J. Mutual Binary SolWtities: Water-Alcohols and Water-Esters. *Journal of chemical and engineering data* 1986 ; 31 : 56-70.
- (45)** Góral M, Wiśniewska-Gocłowska B, Mączyńska A. Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4.1-Alkanol–Water Systems. *Journal Physical and Chemical Reference Data* 2006 ; 35 : 1400.
- (46)** Góral M, Wiśniewska-Gocłowska B, Mączyńska A. Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4.1-Alkanol–Water Systems. *Journal Physical and Chemical Reference Data* 2006 ; 35 : 1403.
- (47)** Mączyński A, Wiśniewska-Gocłowska B, Góral M, Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 1. Binary Alkane–Water Systems. *Journal Physical and Chemical Reference Data* 2004 ; 33 : 561.

