

# 中國醫藥大學

碩士論文

編號：DOSH-0102

部份互溶易燃性液體混合溶液之閃火點預測

**The Flash-Point Prediction for 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 博士

學 生：呂文宏 Wen-Hung Lu

學 號：9372002

中 華 民 國 九 十 五 年 六 月

## 誌 謝

回想兩年前考上職安所隨即跟隨廖宏章教授作研究，過程中包含課程、實驗操作、論文寫作等，經過不斷的接觸與學習，特別是在實驗結果上是務必自我要求到精確，在論文方面有了老師的細心指導及學長姊的論文作參考而得以完成，二年後研究所碩士班學業得以順利完成，在此必須感謝中國醫藥大學提供優良的學習環境，指導教授廖宏章博士辛勤與細心的指導，以及所內所有師長的教誨。

感謝廖宏章教授提出此題目讓我進行研究並完成論文，同時感謝陳政任教授、徐啓銘教授在論文上的建議與指導；感謝益裕和聖鈞學長在我大學及碩一時的指導；感謝環醫所及職安所同學：健璋、瑜伶、聖慈、玫雯、儒鳴等人，及學弟妹：建村、政男、依樺、綉懿、琇評等人，有你們在學業及生活上的關心與打氣，方能完成學業。

特別感謝我的父母親，在父母的支持與鼓勵下讓我能順利完成學業，最後，由衷地感謝所有師長、同學、親人與朋友們，在這段期間裡所給予的種種協助與關懷，在此致上個人最誠摯的謝意。

呂 文 宏 謹 誌 於  
中國醫藥大學職業安全與衛生學系碩士班  
中 華 民 國 九 十 五 年 六 月

## 摘要

物質的閃火點是國內外物質安全資料表的重要安全資訊之一，但物質安全資料表所提供的資訊只適用於純物質或特定濃度的溶液，對於一些特殊混合溶液的閃火點資料一般則缺乏，而閃火點亦為描述液體火災爆炸的主要物理性質。部分互溶混合溶液常用於液-液相萃取程序。本研究提出雙成份部分互溶易燃性液體混合溶液之閃火點預測模式。並使用甲醇+辛烷、甲醇+2,2,4-三甲基戊烷、乙醇+十四碳烷類、甲醇+癸烷、丙酮+癸烷及三成份的甲醇+癸烷+丙酮來作驗證。

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) 與勒沙特列定律為基本架構所發展出來的。實驗所用的儀器為德國 Walter Herzog GmbH 公司所製造的 HFP 360 Pensky-Martens 及 HFP 362-Tag 閃火點測試儀，標準測試方法為美國材料與測試協會的 ASTM D93 及 ASTM D56。

研究結果顯示所提模式可以準確的預測雙成份部份互溶混合溶液的閃火點，包含在不互溶區域兩端點的閃火點也能夠準確的預測。研究成果可應用於評估現場火災爆炸危害及製程安全設計。

關鍵字：閃火點、預測、液-液平衡、部份互溶溶液

## Abstract

The flash point is one of the major safety data items specified in the typical material safety data sheet, but even those listed in a variety of MSDS sheet are, typically, only valid for a pure and specific compound composition. Flash point is also one of the major quantities used to characterize the fire and explosion hazard of liquids. The partially miscible mixtures are used in liquid-liquid extraction processes. This study presented a model for predicting the flash point of partially miscible of binary flammable solvent. The model was validated using the mixtures, methanol + octane, methanol + 2,2,4-trimethylpentane, ethanol + tetradecane, methanol + decane, acetone + decane and methanol + decane + acetone, respectively.

In this study, the mathematical model was derived based on the theory of Vapor-Liquid Equilibrium, Liquid-Liquid Equilibrium and the theory of Le Chatelier's rule. The Flash Point Analyzer, HFP 360 Pensky-Martens and HFP 362-Tag, manufactured by Walter Herzog GmbH (Germany) were used to measure the flash point of liquid solutions. The Flash Point Analyzers are operated according to the standard test method, ASTM D93 and ASTM D56.

The results of this study revealed the model that predicts the flash point for binary partially-miscible mixtures of flammable solvent accurately and it including the flash point at the two margins of two liquid phases. These predictions could be applied to assess the fire and explosion hazard in real environment and safety designs for chemical processes.

Keywords : Flash point ; Prediction ; Liquid-Liquid Equilibrium ; Partially miscible

# 目次

目次	頁次
誌謝 .....	i
中文摘要 .....	ii
英文摘要 .....	iii
目錄 .....	v
表目錄 .....	viii
圖目錄 .....	ix



# 目 錄

目次	頁次
<b>第一章 緒論</b>	<b>1-8</b>
第一節 研究背景及動機.....	1
第二節 研究目的.....	6
第三節 名詞界定.....	7
<b>第二章 文獻探討</b>	<b>9-46</b>
第一節 閃火點.....	9
第二節 閃火點的測定方法.....	10
第三節 燃燒界限.....	13
第四節 易燃指標.....	17
第五節 氣液平衡方程式（ Vapor-Liquid Equilibrium， VLE） .....	18
第六節 活性係數.....	20
第七節 閃火點預測模式.....	25
2.7.1 純物質的閃火點預測模式 .....	29
2.7.2 Affens 和 McLaren 預測模式 .....	31
2.7.3 Crowl 和 Louvar 預測模式.....	34
2.7.4 White、Beyler、Fulper 和 Leonard 預測模式 .....	35

2.7.5 Garland 和 Malcolm 預測模式 .....	36
2.7.6 Liaw、Lee、Tang、Hsu 和 Liu 預測模式 .....	38
2.7.7 Liaw 和 Chiu 預測模式 .....	40
2.7.8 Liaw 和 Wang 預測模式 .....	42
2.7.9 Liaw、Tang 和 Lai 預測模式 .....	43
2.7.10 Liaw 和 Chiu 多成份水溶液閃火點預測模式 .....	44
第八節 最低閃火點溶液和最高閃火點溶液 .....	45
<b>第三章 材料與方法</b> .....	<b>47-58</b>
第一節 實驗儀器 .....	47
3.1.1 HFP 362-Tag 閃火點測試儀 .....	48
3.1.2 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀 .....	50
第二節 測試方法 .....	52
3.2.1 HFP 362-Tag 測試方法 .....	52
3.2.2 HFP 360-Pensky Martens 測試方法 .....	53
第三節 錯誤訊息 .....	54
第四節 藥品試劑 .....	56

**第四章 部份互溶混合溶液閃火點預測模式** **59-65**

---

第一節 雙成份部份互溶 (Partial-Miscible) 混合溶液閃火點預測模式  
.....59

第二節 部份互溶混合溶液之閃火點估算流程 .....64

**第五章 結果與討論** **66-86**

---

第一節 部份互溶系統所使用的各項參數.....66

第二節 雙成份部份互溶溶液之閃火點預測值與實驗值比較 .....73

第三節 三成份部份互溶溶液之閃火點實驗值 .....77

第四節 液液平衡的液相組成  $X_{i,LLE}$  及其閃火點  $T_{LLE}$  .....78

**第六章 結論** **87-88**

---

**參考文獻** **89-93**

---



## 表 目 錄

表次	頁次
表 2-1 液體之閃火點測試方法.....	12
表 2-2 估算活性係數方程式.....	22
表 2-3 各項純物質閃火點預測模式之研究.....	25
表 2-4 各項混合溶液閃火點預測模式之研究.....	27
表 3-1 ASTM D56 之操作參數.....	49
表 3-2 ASTM D93 之操作參數.....	51
表 3-3 錯誤訊息表.....	54
表 3-4 藥品試劑名稱與製造商名稱.....	57
表 3-5 藥品試劑閃火點的實驗值與參考文獻值.....	58
表 4-1 雙成份溶液中 NRTL 與 T-K Wilson 活性係數模式.....	63
表 5-1 雙成份實驗系統 NRTL 與 T-K Wilson 之方程式參數.....	69
表 5-2 純物質於計算液相莫耳體積之參數.....	70
表 5-3 各物質之安東尼係數.....	71
表 5-4 藥品試劑閃火點的實驗值與參考文獻值以及由燃燒下限估算值 .....	72
表 5-5 估算液液平衡的液相組成 $x_{1,LLE}$ 及閃火點 $T_{LLE}$ ，預測值數據與實 驗數據之比較.....	86

# 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.....	13
圖 3-1 HFP 362-Tag、HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀、冷凍機 .....	47
圖 3-2 HFP 362-Tag 的測試杯座剖面圖 .....	52
圖 3-3 HFP 360-Pensky Martens 的測試杯座剖面圖 .....	53
圖 4-1 估算閃火點之程式流程圖.....	65
圖 5-1 甲醇 (1) + 辛烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之 比較.....	80
圖 5-2 乙醇 (1) + 十四碳烷類 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗 數值之比較 .....	81
圖 5-3 甲醇 (1) + 2,2,4-三甲基戊烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線 與實驗數值之比較 .....	82
圖 5-4 甲醇 (1) + 癸烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之 比較.....	83
圖 5-5 丙酮 (1) + 癸烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之 比較.....	84
圖 5-6 甲醇 (1) + 癸烷 (2) + 丙酮 (3) 混合溶液的閃火點實驗數值 .....	85

# 第一章 緒論

## 第一節 研究背景及動機

西元 2000 年七月，位在台北縣三峽的甲級廢棄物處理公司昇利化工股份有限公司，將大量的有毒廢溶液傾倒於高屏溪中，造成環境嚴重的污染。而此事件後，行政院環境保護署函請台北縣政府廢除昇利化工股份有限公司的甲級廢棄物清除許可證。行政院環境保護署經過清查發現，昇利化工股份有限公司處理全國約四百一十二家廠商，且在非法傾倒事件發生前，環保署核准其每天可處理兩百噸的有害事業廢棄物。因此，在昇利化工股份有限公司被吊銷甲級廢棄物處理資格後，造成國內大量的有機廢溶液無法有效的處理，此時經濟部工業局要求各廠商將廢溶劑暫時存放在各工廠或工業區內，以致於衍生出各工廠及工業區在廢溶液儲存時的火災爆炸危害，為了確保儲存期間的安全，廢溶液的閃火點（Flash Point）則成了火災爆炸等安全措施上取決的重要依據。

西元 2003 年一至八月間台灣發生多起芳香精油爆炸事件，造成多人遭到灼傷之悲劇。行政院消費者保護委員會召開會議，並指定衛生署為目的事業管機關，衛生署緊急邀集相關單位及地方衛生機關，就薰香精油產品安全性及其相關法規進行討論，立即函請台北市衛生局針對轄區銷售系列精油產品之安全性，進行鑑定調查，同時函請經濟部研訂相關

檢驗規格及標示內容，以確保民眾消費使用安全權益；進而函請各縣市衛生局，就該類產品標示、廣告、安全性予以處理，並請衛生局對於違反消費者保護法規定情節重大的廠商，得命令停止營業或勒令歇業。衛生署並呼籲民眾，使用含異丙醇混合之精油不可以點火方式使用，因為異丙醇於密閉空間之蒸氣濃度達百分之二至百分之十二之間時，遇到火源即會引起爆炸。

昇利事件及芳香精油爆炸事件，分別牽涉到易燃性液體溶液的儲存與使用安全，而精油成份含有異丙醇，廢溶液和精油均為易燃性液體，均有閃火點的問題存在，接觸火源即有火災爆炸的危害，因此易燃性液體溶液的火災爆炸危害則與閃火點息息相關。

本實驗室於過去曾提出雙成份及三成份包括易燃性液體溶液及水溶液的閃火點預測模式，包含理想及非理想溶液皆可以成功的預測。綜合上述所提的閃火點預測模式只適用於互溶溶液的系統，然而，就我們所知至今還沒有任何預測模式能夠預測部分互溶溶液（Partially Miscible Solution）的閃火點。部分互溶溶液常用於液-液相萃取程序，其蒸氣壓的計算不同於互溶溶液，有鑑於此，本研究提出新的模式來描述部分互溶溶液的閃火點預測模式，以解決過去只能預測互溶溶液的閃火點而無法預測部分互溶溶液（Partially Miscible Solution）的閃火點。

本研究所使用的溶液包括有，甲醇+辛烷、甲醇+2,2,4-三甲基戊烷、乙醇+十四碳烷類、甲醇+癸烷、丙酮+癸烷和甲醇+癸烷+丙酮等來作實驗，這些溶液皆是部分互溶溶液（Kurihara et al.,2002；Matsuda et al.,2004）<sup>(1,2)</sup>，因此以這些溶液來驗證本研究所提之閃火點預測模式。

閃火點（Flash Point）為使易燃液體蒸發或揮發性固體昇華所產生的混合空氣一接觸火源（如明火或火花）就產生火花的最低溫度。此時易燃物質表面可閃爍起火，但是火焰不能持續燃燒。其濃度相當於燃燒下限（LFL）<sup>(3,4,5,6)</sup>。閃火點為決定液體火災爆炸潛在危害的重要物理性質之一<sup>(7,8,9,10,11)</sup>，且物質的閃火點已成為國內外物質安全資料表（Material Safety Data Sheet, MSDS）<sup>(12)</sup>中的重要安全資訊。純物質的閃火點一般都可由物質安全資料表查得，但對於混合物而言，因其閃火點會隨著組成的改變而改變，即使是物質安全資料表上提供的資料，也僅為特定組成下的閃火點。雖然這些數據可由閃火點測試儀測量得到，但卻會花費大量的時間及資源於測量的工作上。

對於雙成份易燃性液體溶液，在西元 1972 年 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 利用拉午耳定律由液相組成估計氣相組成而發展出一閃火點預測模式，以用來預測碳氫化合物之閃火點。但在 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 的研究中用來驗證的碳氫化合物溶液屬於理想溶液，所以 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 的

閃火點預測模式對於預測屬於理想溶液的碳氫化合物溶液而言，因其符合拉午耳定律而可有效的預測其閃火點。之後，White 等人<sup>(13)</sup>在假設燃燒下限和溫度無關的前提之下，將 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 的閃火點預測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/JP8 的閃火點。而在 2002 年 Liaw 等人<sup>(7)</sup>的研究中指出 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 的預測模式和 White 等人<sup>(13)</sup>的預測模式只能描述理想溶液的閃火點，但卻無法描述非理想溶液的閃火點，原因是 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 的預測模式與 White 等人<sup>(13)</sup>的預測模式皆是基於拉午耳定律的假設下所發展出來的，所以只能用於預測理想溶液的閃火點。西元 2002 年 Liaw 等人<sup>(7)</sup>考慮到溶液的非理想性而利用活性係數 (Activity Coefficient) 而發展出一閃火點預測模式，其可有效的預測雙成份理想溶液及非理想溶液。進而在西元 2004 年，Liaw<sup>(14)</sup>等人發展出三成份易燃性液體溶液的閃火點預測模式，其可有效的預測多成份易燃性液體溶液的閃火點。

對於只有一個成份為易燃性物質的水溶液，Crowl 和 Louvar 以拉午耳定律來估算水溶液的閃火點<sup>(15)</sup>，其模式僅適用於雙成份水溶液且為理想溶液，因 Crowl 和 Louvar 所提的水溶液閃火點估算是基於拉午耳定律假設下的水溶液，意即液相溶液中的易燃性物質須為理想溶液 (Ideal Solution)，即活性係數為 1。而在西元 2003 年 Liaw 等人<sup>(9)</sup>亦考慮到溶

液的非理想性而利用活性係數 (Activity Coefficient) 而發展出一水溶液的閃火點預測模式，其可有效的預測雙成份理想及非理想性水溶液。而在 2006 年 Liaw 和 Chiu<sup>(16)</sup> 提出三成份水溶液來驗證多成份水溶液的閃火點預測模式，可有效的預測多成份理想及非理想性的水溶液。

Garland 和 Malcolm 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四成份水溶液作實驗，利用實驗數據回歸分析進而發展出一統計預測模式<sup>(17)</sup>，此一統計預測模式為一簡單的多成份 (四成份) 水溶液閃火點預測模式，只要分別將乙酸、丙酸、丁酸以及水的重量百分比濃度代入 Garland 和 Malcolm 所發展出的模式中，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，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) 等三種物質混合而成的水溶液，於此水溶液在濃度較小範圍內，此外預測模式與實驗值也有很大的差別。

## 第二節 研究目的

根據歷年的閃火點預測模式當中，只適用於預測互溶溶液系統，都無法預測部分互溶溶液 (Partially Miscible Solution) 的閃火點，而文獻中也無任何預測模式來預測部分互溶溶液的閃火點，本研究之主要目的在建立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，以建立雙成份及三成份部分互溶易燃性液體混合溶液的閃火點預測模式。

本研究利用氣液平衡方程式 (Vapor Liquid Equilibrium, VLE)、勒沙特列定律 (Le Chatelier equation)<sup>(6)</sup> 與液液平衡方程式 (Liquid Liquid Equilibrium, LLE) 所發展出來的，另外運用了估算活性係數的方程式與安東尼方程式 (Antoine equation)，模式所需之參數包括活性係數與安東尼係數均可由文獻中取得。



### 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·K<sup>2</sup>)

$D_{ij}$  = coefficient in Table 1 (J/mol·K<sup>3</sup>)

$g$  = NRTL 方程式的雙成分係數, J/mol

$L$  = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>

$LFL$  = 燃燒下限

$M$  = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

$N$  = coefficient used for calculating liquid molar volumes, m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>

$P$  = 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)

$v^l$  = 液體之莫耳體積( $\text{m}^3/\text{mol}$ )

$x$  = 液相組成

$y$  = 氣相組成

$Z_{RA}$  = 修正 Rackett 方程式的係數

希臘字母

$\alpha_{ij}$  = NRTL 參數

$\gamma$  = 活性係數

$\lambda$  = T-K-Wilson 方程式的雙成份係數 ( $\text{J}/\text{mol}$ )

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 (Flash Point) 為易燃性液體釋放出足夠的蒸氣，和空氣形成可燃性混合氣體的最低溫度，一般經由儀器測試得到。於該溫度下，物質的蒸氣與火源接觸，表面可閃爍起火，但火焰不能持續燃燒 (3,4,5,6,7,8,9,10)。於閃火點下，物質的蒸氣壓被視為形成其燃燒下限所需之蒸氣壓。閃火點較低的物質其火災爆炸的危害性通常大於閃火點較高的物質<sup>(18)</sup>。



## 第二節 閃火點的測定方法

液體的閃火點一般可用閃火點測試儀測試得到，而閃火點的測試方法則包括閉杯測試法（Closed cup test）和開杯測試法（Open cup test）兩大類。在這兩大類中，又因其適用溫度範圍之不同而有所分類，其常用的標準測試方法如表 2-1 所示。

開杯法所測得之閃火點通常較閉杯法所測得之閃火點為高<sup>(7,8,9,19)</sup>，這是由於開杯測試法測試時，其杯口與大氣直接接觸，其蒸氣會逸散至大氣中，較不易達到氣液平衡（Vapor-Liquid Equilibrium, VLE），而閉杯測試法於密閉空間下測定閃火點，其蒸氣不容易逸散，所以較容易達到氣液平衡。因此閉杯測試法的閃火點測定值通常較開杯測試法的閃火點測試值來的低約 5~15°C<sup>(7,8,9,11,19)</sup>。

另外，閃火點測試儀還可分為低溫閃火點測試儀和高溫閃火點測試儀，高溫閃火點測試儀僅能測試閃火點較高的物質，而低溫閃火點測試儀則能測試閃火點低於 0°C 的可燃性物質。以德國 Walter Herzog GmbH 公司所製造的閃火點測試儀為例，Tag HFP 362、Abel IP HFP 364 為低溫閃火點測試儀，可測試的閃火點範圍為 -25°C 至 99°C，而 Pensky-Martens HFP 360 即屬於高溫閃火點測試儀，能測試閃火點範圍為 40°C 至 360°C 的物質。低溫閃火點測試儀須將測試樣品降至室溫以下，因此，比高溫

閃火點測試儀多了冷凍系統，系統較為複雜。

不同的儀器其標準測試方法也不盡相同（見表 2-1）<sup>(20)</sup>，在這些閃火點測試方法中，於點火頭的使用方面，除了傳統的點火頭是使用瓦斯點火頭外，現在多以電子點火頭取代。另外，除了 Cleveland Open-Cup Tester 外，閃火點測試儀器的溫度計通常使用 NIST 校準的水銀溫度計，而半自動或全自動的測試儀器通常使用 PT-100 的電阻溫度計。



表 2-1 液體之閃火點測試方法<sup>(20)</sup>

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介於-25°C ~99°C 之間的液體。
	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 40°C ~360°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)在安全設計上是很重要的理論。燃燒界限係指可燃液體之蒸氣與空氣混合後，與點火源接觸會產生燃燒現象的最低濃度和最高濃度範圍，稱為燃燒界限<sup>(21)</sup>。其中，可以產生之最低體積百分比濃度稱為燃燒下限 ( Lower Flammable Limit, LFL )，而可以產生燃燒之最高體積百分比濃度稱為燃燒上限 ( Upper Flammable Limit, UFL )，如圖 2-1 所示。而燃燒下限與飽和蒸氣壓的交點即為閃火點。所以，當易燃性液體之蒸氣、可燃性氣體與空氣混合後未達燃燒下限時，混合氣體中可燃性物質濃度太低，無法形成燃燒連鎖反應；若與空氣混合超過燃燒上限，則因混合氣體中氧氣濃度過低，也無法形成燃燒連鎖反應。

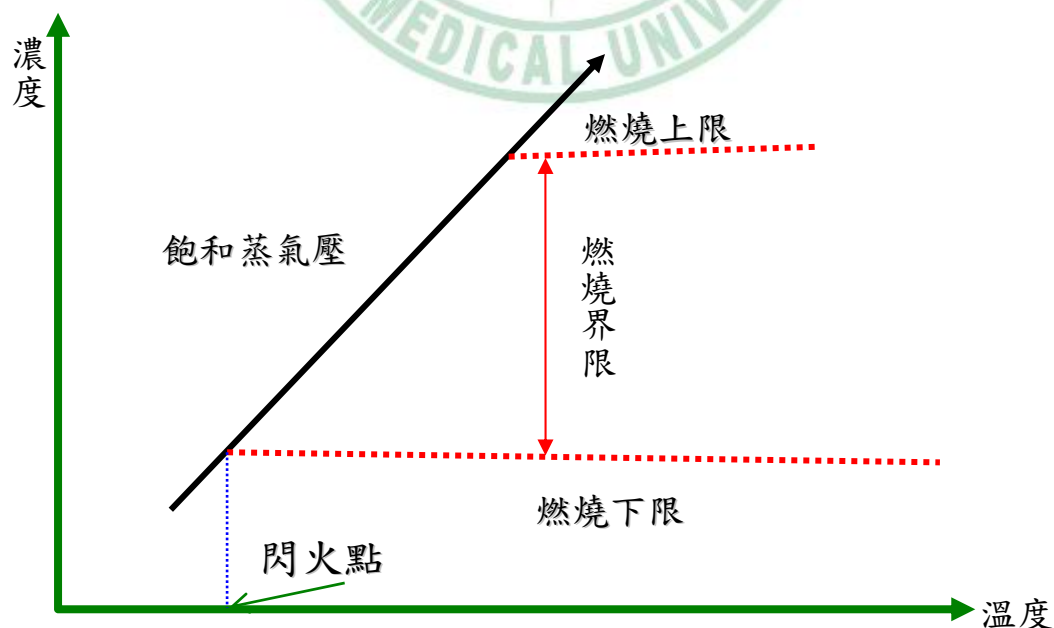


圖 2-1 溫度對濃度作圖，閃火點與燃燒界限之關係圖

燃燒界限會受壓力、溫度、周圍環境重力場、火焰延伸方向等因素的影響，由於其數值是由實驗得來，所以數值的精確性與實驗方法、條件有關。對於燃燒界限的研究最早是在西元 1816 年 Humphrey Davy<sup>(22)</sup>所作的實驗，他利用約 100 cm<sup>3</sup> 容量的長頸瓶，在瓶底放置待測的 methane，瓶頸開口處放置點火源點火測試其燃燒界限。Humphrey Davy<sup>(22)</sup>所作的實驗與閉杯式的閃火點測試方法有點類似，也是使火焰向下傳播到裝有欲測試物質的容器中，但在這個研究中會有誤差產生，引起的原因為實驗時甲烷之蒸氣與空氣的混合於瓶口可能有不均勻的現象，因而不會達到燃燒上、下限，使得點火源無法測得真值，所以測得的燃燒界限會有誤差存在。

另外，在西元 1939 年，Coward 與 Jones<sup>(5,23)</sup>利用直徑約 5 cm、長度約 1 m，其火焰傳播的方向是由下往上傳播的垂直玻璃管儀器來測試燃燒界限。在西元 1952 年，Coward 與 Jones<sup>(5,23)</sup>又對儀器作了一些修正，他們將管子長度增加到 1.5 m，從此奠定了之後燃燒界限測試方法的基礎。目前美國礦業局（U. S. Bureau of Mines）的 1.5 m 直立管模式便是以 Coward 與 Jones<sup>(5,23)</sup>之研究為基礎所發展。1.5 m 直立管模式一般的測試是在常壓、常溫的條件下進行，火焰則由下向上延伸，但是也可在其他壓力、溫度、火焰方向及惰性氣體的混合條件下進行。



燃燒上限與燃燒下限視氣體燃料與空氣混合的比例之數值而定，如果缺乏實驗數據，碳氫化合物的燃燒上限與燃燒下限一般可由經驗式求得，如下列所示：

$$\begin{aligned} \text{LFL} &= 0.55C_{\text{st}} \\ \text{UFL} &= 3.5C_{\text{st}} \end{aligned} \quad (2-1)$$

$C_{\text{st}}$  是氣體燃料燃燒時，在其與空氣混合物中的體積百分比，假設碳氫化合物的分子式為  $C_m H_x O_y$ ，其與氧氣的反應式為：



所需氧的克分子數 ( $z$ ) 為：

$$z = m + \frac{x}{4} - \frac{y}{2} \quad (2-3)$$

氣體燃料在混合物中的體積分比為 ( $C_{\text{st}}$ ) 為：

$$C_{\text{st}} = \frac{\text{氣體燃料克分子數}}{\text{混合物克分子數}} \times 100 = \frac{100}{\left[ 1 + \frac{z}{0.21} \right]} \quad (2-4)$$

方程式 2-4 中，0.21 為氧氣在空氣中的濃度分率。將  $C_{\text{st}}$  帶入 2-1 得

到燃燒上限與燃燒下限為：

$$\begin{aligned} \text{LFL} &= \frac{55}{4.76m + 1.19x - 2.38y + 1} \\ \text{UFL} &= \frac{350}{4.76m + 1.19x - 2.38y + 1} \end{aligned} \quad (2-5)$$

除經由經驗式外，要計算純物質的燃燒下限，如果已知純物質的閃火點，可利用安東尼方程式 (Antoine Equation) 與其係數求得

純物質的飽和蒸氣壓。方程式 2-6 為安東尼方程式：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2-6)$$

其中  $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C_i$  為安東尼係數， $T$  為純物質的閃火點溫度。並利用閃火點的定義，於閃火點下，物質的蒸氣壓為該物質於燃燒下限所需的蒸氣壓，因此可燃性物質的燃燒下限可由該物質的飽和蒸氣壓計算得到：

$$LFL_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (2-7)$$

其中  $P$  為大氣壓力， $P_i^{sat}$  為純物質  $i$  的飽和蒸氣壓。

然而，對於易燃性物質混合物的燃燒界限則可由勒沙特列定律 (LeChatelier's rule)<sup>(6)</sup> 計算。其對於燃燒下限：

$$LFL = \frac{1}{\sum \frac{z_i}{LFL_i}} \quad (2-8)$$

其中  $z_i$  為不包括空氣時易燃性物質  $i$  的莫耳分率， $LFL_i$  為易燃性物質  $i$  的燃燒下限。針對燃燒下限，勒沙特列定律<sup>(6)</sup> 的另一個表示方式為：

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-9)$$

其中  $y_i$  為包括空氣時易燃性物質  $i$  的莫耳分率。對於燃燒上限：

$$UFL = \frac{1}{\sum \frac{z_i}{UFL_i}} \quad (2-10)$$

其中  $UFL_i$  為易燃性物質  $i$  的燃燒上限， $UFL$  為混合物的燃燒上限。

#### 第四節 易燃指標

針對燃料蒸氣與空氣的混合物，另一個實用的燃燒性質為易燃指標 (Flammability Index)<sup>(4)</sup>，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：

$$E_M = \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-11)$$

給其一定的燃料蒸氣與空氣混合物，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和為 1：

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

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。多成分混合物的易燃指標為個別成分的易燃指標總和，如下式所示：

$$E_M = \frac{y_M}{LFL_M} = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-13)$$

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和。

## 第五節 氣液平衡方程式 (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE)

對於易燃性液體混合溶液，組成  $i$  在氣液平衡下氣相與液相的關係可如下式所示：

$$f_i^V = f_i^L \quad (2-14)$$

達氣液平衡時，於混合物中氣相的逸壓值與液相的逸壓值相等。其中  $\hat{f}_i$  為溶液的逸壓 (Fugacity)， $^V$ 、 $^L$  分別為氣相與液相狀態的表示。氣相中，物種  $i$  的逸壓表示為：

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2-15)$$

在液相中，物種  $i$  的逸壓表示為：

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (2-16)$$

取系統溫度、壓力，以及液相下的純物種為標準狀態  $f_i^\circ = f_i$ ，所以方程式

(2-16) 化為：

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (2-17)$$

氣液平衡關係式變成：

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (2-18)$$

由液相純物種  $i$  的逸壓定義得知：

$$d \ln f_i = \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (T = \text{const.}) \quad (2-19)$$

上式中  $V_i^L$  為液相的莫耳體積，再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，則方程式 (2-19) 為：

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P \underline{V}_i^L dP \quad (2-20)$$

由於在飽和蒸氣壓下氣相與液相會達平衡，因此液相的逸壓會等於氣相的逸壓  $f_i^{sat} = (f_i^{sat})^V = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$ ，又因為  $\underline{V}_i^L$  為飽和液體的莫耳體積（常溫常壓下，液體體積約為氣體的千分之一），所以方程式（2-20）可化為：

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (2-21)$$

將方程式（2-21）帶入方程式（2-18）中，則氣液平衡方程式化為：

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (2-22)$$

由於本研究的系統壓力為低壓狀態（於大氣壓力下），所以氣體可視為理想氣體，此時  $\hat{\phi}_i \cong 1$ ， $\phi_i^{sat} = 1$  亦將其忽略不計，因此方程式（2-22）簡化為方程式（2-23），即為本研究所使用的氣液平衡方程式。

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2-23)$$

## 第六節 活性係數

現實生活中，大多數的真實溶液並非理想溶液。因拉午耳定律只能描述理想溶液的性質，所以拉午耳定律無法描述現實生活中所有的真實溶液。為了可以描述這些真實溶液，本章節將介紹活性係數（activity coefficient,  $\gamma_i$ ）<sup>(24)</sup>，以及現在常使用的活性係數方程式<sup>(25,26,27)</sup>。

活性係數定義如下式所示：

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad (2-24)$$

活性係數通常是正值，而它的值和所取得的標準狀態有關。

對於雙成分（或多成分）的液體溶液，已有許多學者提出可描述其活性係數的方程式，如表 2-2 所示，表中所提的的幾個方程式皆可以準確的估算雙成分的中度非理想溶液的活性係數。而在高度非理想溶液中，Margules 與 van Laar 方程式則不能夠準確的描述其活性係數<sup>(28)</sup>，尤其是當溶液的非理想性越來越高時，描述溶液的活性係數越不準確，但 NRTL、Wilson、UNIQUAC 活性係數方程式依然能適用<sup>(28)</sup>。不過 Wilson 卻不適用於估算部份互溶混合溶液的活性係數，因此在使用 Wilson 時必須確認溶液相是否為單一液相的狀態<sup>(28)</sup>。因此，從文獻中找到 T-K Wilson<sup>(29)</sup>可以用來估算部份互溶混合溶液的活性係數。NRTL 與 UNIQUAC 則沒有這方面的問題，可用來估算達氣液平衡或液液平衡時的

活性係數<sup>(28)</sup>。

雖然 UNIQUAC 方程式的數學式子較複雜，但其優點為只需兩個參數<sup>(28)</sup>，另外，其與溫度的相關性較小，不像 NRTL 方程式與溫度的相關性大，而其採用的濃度參數為表面積，可用來估算大分子、小分子與高分子聚合物的活性係數<sup>(28)</sup>。



表 2-2 估算活性係數方程式<sup>(25,26,27,28,29)</sup>

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> $\ln \tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}$ $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k^N x_k r_k}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k^N x_k q_k}$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $z = 10$

T-K Wilson

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{x_i + \underline{v}_j^l x_j / \underline{v}_i^l}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} + (\beta - \beta_v) x_j$$

where

$$\beta = \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i}$$

$$\beta_v = \frac{\underline{v}_j^l / \underline{v}_i^l}{x_i + \underline{v}_j^l x_j / \underline{v}_i^l} - \frac{\underline{v}_i^l / \underline{v}_j^l}{x_j + \underline{v}_i^l x_i / \underline{v}_j^l}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{\underline{v}_j^l}{\underline{v}_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$$

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = A_{12} + B_{12}(T_c - T) + C_{12}(T_c - T)^2 + D_{12}(T_c - T)^3$$

$$\lambda_{21} - \lambda_{22} = A_{21} + B_{21}(T_c - T) + C_{21}(T_c - T)^2 + D_{21}(T_c - T)^3$$

$$\underline{v}_i^l = L_i + M_i T + N_i T^2$$

or

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

## 第七節 閃火點預測模式

此節介紹我們所找到的相關研究，表 2-3 為文獻中所找到純物質閃火點預測模式的相關研究，而表 2-4 則為混合溶液閃火點預測模式的相關研究，在下列各小節將分別作討論。

表 2-3 各項純物質閃火點預測模式之研究

時間 (西元)	作者	內容
1980	Bodhurtha <sup>(30)</sup>	<p>利用純物質沸點與閃火點的線性關係而求出一線性關係式，以沸點來估算閃火點，其主要針對碳氫化合物。</p> <p>其關係式為：</p> $T_f = 0.683T_b - 71.7$
1987	Riazi 和 Daubert <sup>(31)</sup>	<p>同樣利用沸點與閃火點的線性關係，但其針對碳氫化合物與石油裂解物，且其溫度單位不同。</p> <p>其關係式為：</p> $1/T_f = -0.014568 + 2.84947/T_b + (1.903 \times 10^{-3}) \ln(T_b)$

1988	Patil <sup>(32)</sup>	<p>同樣利用沸點與閃火點的線性關係，但其針對有機化合物，而非單純的碳氫化合物（只含 C、H），溫度單位也不同。</p> <p>其關係式為：</p> $T_f = 4.656 + 0.844T_b - 0.234 \times 10^{-3} T_b^2$
1991	Stayanarayana 和 Kakati <sup>(33)</sup>	<p>在沸點與閃火點的線性關係式中，再加入比重的相關性，而成為一新的線性關係式。</p> <p>其關係式為：</p> $T_f = -83.3362 + 0.5811T_b + 0.1118 \times 10^{-3} / T_b + 38.734SG$



表 2-4 各項混合溶液閃火點預測模式之研究

時間 (西元)	作者	內容
1972	Affens 和 McLaren <sup>(4)</sup>	利用拉午耳定律來描述雙成分易燃性溶液的閃火點。
1990	Crowl 和 Louvar <sup>(15)</sup>	以拉午耳定律來估算水溶液的閃火點。
1997	White、Beyler、Fulper 和 Leonard <sup>(13)</sup>	將 Affens 和 McLaren 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。
2002	Garland 和 Malcolm <sup>(17)</sup>	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研發出一統計預測模式。
2002	Liaw、Lee、Tang、Hsu 和 Liu <sup>(7)</sup>	提出雙成份易燃性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。

2003	Liaw 和 Chiu <sup>(9)</sup>	提出水溶液的閃火點預測模式，並以實驗數據驗證其適用於理想與非理想水溶液。
2004	Liaw 和 Wang <sup>(34)</sup>	提出加鹽類溶液的閃火點預測模式，並以實驗數據驗證之。
2004	Liaw、Tang、 Lai <sup>(14)</sup>	Liaw 等人將勒沙特列公式加以修改，而推導出多成分閃火點預測模式，並利用三成份易燃性溶液來驗證多成分閃火點的預測模式。
2006	Liaw 和 Chiu <sup>(16)</sup>	利用三成份水溶液來驗證多成份水溶液的閃火點預測模式。

### 2.7.1 純物質的閃火點預測模式

在西元 1980 年，Bodhurtha<sup>(30)</sup> 利用純物質沸點與閃火點的線性關係，針對碳氫化合物而推導出一線性關係式來估算純的碳氫化合物閃火點，其公式如下：

$$T_f = 0.683T_b - 71.7 \quad (2-25)$$

其中  $T_f$  為純的碳氫化合物閃火點， $T_b$  為純的碳氫化合物沸點，單位為  $^{\circ}\text{C}$ 。

而在西元 1987 年，Riazi 和 Daubert<sup>(31)</sup> 同樣利用沸點與閃火點的線性關係，但其針對碳氫化合物與石油裂解物，且其溫度單位不同，其關係式如下：

$$1/T_f = -0.014568 + 2.84947/T_b + (1.903 \times 10^{-3}) \ln(T_b) \quad (2-26)$$

其中  $T_f$  為閃火點， $T_b$  為沸點，但其單位為  $^{\circ}\text{R}$ 。

而在西元 1988 年，Patil<sup>(32)</sup> 同樣利用沸點與閃火點的線性關係，但其針對有機化合物，而非單純的碳氫化合物（只含 C、H），其關係式如下：

$$T_f = 4.656 + 0.844T_b - 0.234 \times 10^{-3} T_b^2 \quad (2-27)$$

其溫度單位為  $^{\circ}\text{K}$ 。

西元 1991 年，Stayanarayana 和 Kakati<sup>(33)</sup> 在沸點與閃火點的線性

關係式中，再加入比重的相關性，而成為一新的線性關係式，式子如下：

$$T_f = -83.3362 + 0.5811T_b + 0.1118 \times 10^{-3} / T_b + 38.734SG \quad (2-28)$$

其中  $SG$  為純物質的比重。





## 2.7.2 Affens 和 McLaren 預測模式

對於雙成分易燃性物質的液體溶液，Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 利用拉午耳定律來描述混合物的閃火點：

$$1 = \sum_i \frac{100x_i P_i^{sat}}{LFL_{t,i}} \quad (2-29)$$

$P_i^{sat}$  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<sup>(4)</sup> 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<sup>(4)</sup> 假設燃燒下限的變化與溫度的影響成線性關係：

$$\frac{LFL_{t,i}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{i,fp}$$

$$LFL_{t,i} = (1.02 - 0.000721T_{i,fp}) \cdot LFL_{25} \quad (2-30)$$

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 (2-30) 帶入方程式 (2-29) 中的  $LFL_{t,i}$ ，

重新整理後得到：

$$\sum_i \frac{100x_i P_i^{sat}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{i,fp} \quad (2-31)$$

當溶液為純碳氫化合物液體時，方程式 (2-31) 可以化為：

$$\frac{100P_{pure}^{sat}}{LFL_{25}} = 1.02 - 0.000721T_{pure,fp} \quad (2-32)$$

其中， $T_{pure,fp}$  為純物質的閃火點溫度。

將方程式 (2-31) 與方程式 (2-32) 相除得到一比值，如下式所示：

$$\sum_i \left[ x_i \left( \frac{P_i^{sat}}{P_{pure}^{sat}} \right) \left( \frac{1.02 - 0.000721T_{pure,fp}}{1.02 - 0.000721T_{i,fp}} \right) \right] = 1 \quad (2-33)$$

再利用 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup> 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 (2-31)

與方程式 (2-32) 中的飽和蒸氣壓  $P_i^{sat}$  與  $P_{pure}^{sat}$ ：

$$\log P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T_{i,fp} + 230} \quad (2-34)$$

$$\log P_{pure}^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T_{pure,fp} + 230} \quad (2-35)$$

將方程式 (2-34) 與方程式 (2-35) 中的飽和蒸氣壓  $P_i^{sat}$  與  $P_{pure}^{sat}$  相減得到方程式 (2-36)：

$$\log \left( \frac{P_i^{sat}}{P_{pure}^{sat}} \right) = \frac{B_i (T_{pure,fp} - T_{i,fp})}{(T_{i,fp} + 230)(T_{pure,fp} + 230)} \quad (2-36)$$

將方程式 (2-36) 代入方程式 (2-33)，即可得到一個閃火點預測模式：

$$\sum x_i 10^a \frac{1642 - (T_{pure,fp} + 230)}{1642 - (T_{i,fp} + 230)} = 1 \quad (2-37)$$

其中

$$a = - \frac{B_i (T_{pure,fp} - T_{i,fp})}{(T_{i,fp} + 230)(T_{pure,fp} + 230)} \quad (2-38)$$

滿足方程式 (2-37) 與方程式 (2-38) 的溫度即為該溶液閃火點。對

於理想溶液的碳氫化合物溶液，Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup>的模式可有效的預測溶液的閃火點。在西元 2002 年 Liaw 等人<sup>(7)</sup>研究中，證明 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup>的模式可有效的預測屬於理想溶液的碳氫化合物溶液。但因其模式以拉午耳定律來描述，所以對於非理想性的碳氫化合物溶液無法正確的預測其閃火點<sup>(7)</sup>。



### 2.7.3 Crowl 和 Louvar 預測模式

對於只一個成份為易燃性物質的液體溶液，Crowl 和 Louvar<sup>(15)</sup>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<sup>(15)</sup>並以拉午耳定律來估算水溶液的閃火點，但在 Liaw 與 Chiu<sup>(9)</sup>的研究中提出 Crowl 和 Louvar<sup>(15)</sup>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，會有明顯的誤差<sup>(9)</sup>。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<sup>(15)</sup>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 et al.<sup>(16)</sup>在 2006 年所推導出的多成份水溶液閃火點預測模式，能夠解決 Crowl 和 Louvar 所提的誤差，成功的預測非理想性水溶液的閃火點。

## 2.7.4 White、Beyler、Fulper 和 Leonard 預測模式

White 等人<sup>(13)</sup>假設燃燒下限和溫度無關，將 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup>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：

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-39)$$

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 (2-39) 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<sup>(13)</sup>的方程式可粗略的描述該混合物的閃火點變化。

## 2.7.5 Garland 和 Malcolm 預測模式

Garland 和 Malcolm<sup>(17)</sup>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：

$$\begin{aligned} \text{Flash point} = & (267.53 - 1.5729 \times \text{wt\% Acetic Acid} \\ & - 1.3897 \times \text{wt\% Propionic Acid} \\ & - 1.0934 \times \text{wt\% Butyric Acid} \\ & - 0.0027 \times \text{wt\% Acetic Acid} \times \text{wt\% Butyric Acid}) \quad (2-40) \end{aligned}$$

Garland 和 Malcolm 所發展出來的為一多成分 (四成份) 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：

$$\begin{aligned} \text{Wt\% Acetic Acid} = & (\text{wt. fraction Acetic Acid} \times 100) / \\ & (\text{wt. fraction Acetic Acid} \\ & + \text{wt. fraction Propionic Acid} \\ & + \text{wt. fraction Butyric Acid} \\ & + \text{wt. fraction water}) \quad (2-41) \end{aligned}$$

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。



## 2.7.6 Liaw、Lee、Tang、Hsu 和 Liu 預測模式

Liaw 等人<sup>(7)</sup>指出 Affens 和 McLaren<sup>(4)</sup>的模式和 White 等人<sup>(13)</sup>的方程式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。對於不只一個成份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<sup>(3,15)</sup>建議利用閃火點測試儀來測試求得溶液的閃火點。在西元 2002 年，Liaw 等人<sup>(7)</sup>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。Liaw 等人<sup>(7)</sup>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，經過一連串的數學處理後將方程式 (2-42) 式的勒沙特列定律<sup>(6)</sup>，推導出方程式 (2-43)：

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (2-42)$$

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (2-43)$$

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 (2-43) 中，個別成分  $i$  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 three-suffix Margules、Wilson、NRTL、UNIQUAC 求得，可參考本章第六節的表 2-2。



### 2.7.7 Liaw 和 Chiu 預測模式

在雙成份水溶液中（一個易燃性液體加上水），在 Liaw 和 Chiu<sup>(9)</sup> 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：

$$y_i = LFL_i \quad (2-44)$$

方程式 (2-44) 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<sup>(3,4,5,6,7,8,9,10)</sup>，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：

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2-45)$$

方程式 (2-45) 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）：

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} \quad (2-46)$$

將方程式 (2-45) 和方程式 (2-46) 代入方程式 (2-44) 中可得到：

$$P_2^{sat} = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{x_2 \gamma_2} \quad (2-47)$$

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 (2-47) 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 (2-47) 中的活性係數  $\gamma_2$  可以藉由 Wilson、NRTL、UNIQUAC 等估算活性係數的方程式而得，可參考本章第六節的表 2-2。

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：

$$T = \frac{B_2}{\frac{B_2}{T_{i,fp} + C_2} + \log x_2} - C_2 \quad (2-48)$$

因此，當水溶液為理想溶液時水溶液的閃火點可用方程式 (2-48) 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<sup>(15)</sup> 提出的估算方法。

## 2.7.8 Liaw 和 Wang 預測模式

Liaw 和 Wang<sup>(35)</sup> 在西元 2006 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，所以系統中所運用的電解質溶液之活性係數方程式與易燃性溶液、水溶液所運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<sup>(36)</sup>，方程式 (2-49) 為 Tan's modified Wilson 的活性係數方程式：

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

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

$$A_{sm} = \frac{V_{sn}}{V_n} \exp \left( -\frac{\lambda_{sn} - \lambda_{nm}}{T} \right) \quad (2-49)$$

而其閃火點預測模式為：

$$1 = \sum_{i \neq k_1} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-50)$$

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。

## 2.7.9 Liaw、Tang 和 Lai 預測模式

Liaw 等人<sup>(14)</sup>在西元 2004 年，提出多成份易燃性溶液的閃火點預測模式。因現實狀態的溶液，大部分都為多成份組成的溶液，但卻沒有人成功的推導過多成份易燃性溶液的閃火點預測模式，所以 Liaw 等人<sup>(14)</sup>將勒沙特列定律作修正推導出多成份易燃性溶液的閃火點預測模式，並用三成份易燃性溶液來對多成份的數學模式進行驗證。將修正後的勒沙特列方程式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} \quad (2-51)$$

而利用三成份易燃性溶液作驗證時，其模式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-52)$$

所以多成份易燃性溶液的閃火點預測模式可表示為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} + \dots \quad (2-53)$$

其中在活性係數方面，因利用三成份溶液所求得的三成份混合物的活性係數參數資料太少，因而利用兩兩的雙成份活性係數來驗證。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（2-52）來預測三成份易燃性溶液的閃火點，推論亦能利用方程式（2-53）來預測多成份易燃性溶液的閃火點。

### 2.7.10 Liaw 和 Chiu 多成份水溶液閃火點預測模式

Liaw 等人<sup>(16)</sup>在西元 2006 年，提出多成份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<sup>(16)</sup>將勒沙特列定律作修正推導出多成份水溶液的閃火點預測模式，並用三成份水溶液來驗證多成份水溶液的閃火點預測模式。

當系統為三成份水溶液時，其模式為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} \quad (2-54)$$

所以多成份水溶液的閃火點預測模式可表示為：

$$1 = \sum \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} + \dots \quad (2-55)$$

其中三成份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份混合物的活性係數參數太少，因此利用兩兩雙成份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 (2-54) 來預測三成份水溶液的閃火點，推論亦能利用方程式 (2-55) 來預測多成份水溶液的閃火點。

## 第八節 最低閃火點溶液和最高閃火點溶液

Liaw 等人<sup>(8)</sup>在西元 2003 年，發現相對於理想溶液之下，有高度正偏差性質之雙成份液體溶液具有最低閃火點行為，並將有此現象之溶液稱為最低閃火點溶液。同樣地，Liaw 等人<sup>(37)</sup>在 2006 年發現具有高度負偏差之雙成份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。當雙成份液體溶液在某組成比例時，其閃火點較兩成份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；而反之稱為最高閃火點溶液。

因為並非所有的雙成份液體溶液都有最低閃火點或最高閃火點行為，所以 Liaw 等人<sup>(8,37)</sup>推導出判斷雙成份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：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} > 1 \quad (2-56)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \geq 1 \quad (2-57)$$

當溶液為最高閃火點溶液時：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat} \Big|_{T_{2,fp}}}{P_{1,fp}^{sat}} \leq 1 \quad (2-58)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat} |_{T_{1,fp}}}{P_{2,fp}^{sat}} < 1 \quad (2-59)$$

方程式 (2-56) 與方程式 (2-57) 即為雙成份液體溶液會形成最低閃火點溶液之充分條件；方程式 (2-58) 與方程式 (2-59) 即為雙成份液體溶液會形成最高閃火點溶液之充分條件。其中組成  $x_1$  為雙成份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， $\gamma_1^\infty$  與  $\gamma_2^\infty$  可以藉由 Wilson、NRTL、UNIQUAC 等估算活性係數的方程式而得。

另外，Liaw 等人<sup>(8,37)</sup>對於雙成份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：

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat} |_{T_{2,fp}}}{P_{1,fp}^{sat}} > 1 \quad (2-60)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^{sat} |_{T_{1,fp}}}{P_{2,fp}^{sat}} < 1 \quad (2-61)$$

利用方程式 (2-60) 與方程式 (2-61) 即為雙成份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 實驗儀器

本研究的實驗儀器有兩種包括德國 Walter Herzog GmbH 公司所製造的 HFP 362-Tag 及 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀(如圖 3-1)，本研究皆使用閉杯方式測量。HFP 362-Tag 測試之溫度範圍介於 $-25^{\circ}\text{C}$ ~ $99^{\circ}\text{C}$ 之間，無攪拌裝置，適用於閃火點較低的溶液，因此必須外接冷凍機來達到降溫的目的；而 HFP 360-Pensky Martens 測試之溫度範圍介於 $40^{\circ}\text{C}$ ~ $360^{\circ}\text{C}$ ，有攪拌裝置，適用於閃火點較高的溶液，無外接冷凍機，只靠內部風扇來降溫，以下將分別介紹兩種測試模組。



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

### 3.1.1 HFP 362-Tag 閃火點測試儀

此儀器所採用的標準測試方法為美國材料與測試學會的 ASTM D56<sup>(38)</sup>，操作參數如表 3-1 所示。測試區間會因測試標準中所設的轉換溫度（change temperature）而區分成測試區間 1 與測試區間 2，及加熱速率 1 與加熱速率 2。

當預設閃火點給一定值時，閃火點測試儀會於此預設閃火點值的前 5 °C 開始第一次點火測試，而後隨著閃火點測試儀利用電阻加熱並控制加熱速率，在加熱速率 1 及測試區間 1 中，溫度每上升 0.5 °C 點火測試一次，直到測到閃火點時即會停止測試，但若一直沒有測到閃火點，則點火測試到給定的預設閃火點後 20 °C 結束測試工作，當溫度超過轉換溫度，點火頭則會以加熱速率 2 及測試區間 2，每 1.0 °C 點火一次來測試閃火點。

表 3-1 ASTM D56 之操作參數<sup>(38)</sup>

參數名稱	參數值
標準名稱 (Std_Name)	MP ASTM D56
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

### 3.1.2 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀

HFP 360 模組所採用的標準測試方法為美國材料與測試學會的 ASTM D93<sup>(39)</sup>，它有 D93A 和 D93B 兩種模式，兩者之不同在於加熱速率及攪拌速率，本研究採用 D93B 來測試，因為 D93B 的加熱速率與 ASTM D56 相近，操作參數如表 3-2 所示。測試區間會因測試標準中所設的轉換溫度（change temperature）而區分成測試區間 1 與測試區間 2，及加熱速率 1 及加熱速率 2。

當預設閃火點低於或等於轉換溫度，儀器會採取測試區間 1 與加熱速率 1 來進行；反之，當預設閃火點溫度高於轉換溫度，則儀器會採取測試區間 2 與加熱速率 2 來進行。對於 D93 與 D56 在相同測試溫度範圍內所實驗測得的結果，比較發現差別約在 2~3 度以內，為可以接受的範圍。

表 3-2 ASTM D93 之操作參數<sup>(39)</sup>

參數名稱	參數值	
標準名稱 (Std_Name)	MP ASTM D93A	MP ASTM D93B
測試開始 (Start test)	23±5°C	23±5°C
測試結束 (End of test)	20°C	20°C
測試區間 1 (Test interval 1)	1°C	1°C
測試區間 2 (Test interval 2)	2°C	2°C
加熱速率 1 (Heating rate 1)	5~6°C/min	1~1.6°C/min
加熱速率 2 (Heating rate 2)	5~6°C/min	1~1.6°C/min
攪拌速率 (Stirring rate)	90~120 rpm	250±10 rpm
轉換溫度 (Change temperature)	110°C	110°C
點火頭種類 (Ignition type)	Electric igniter	Electric igniter
安全開關 (Safety switch)	Open	Open
大氣壓力校正 (Air pressure correction)	Open	Open

## 第二節 測試方式

### 3.2.1 HFP 362-Tag 測試方法

操作方法為將配好組成後的待測物放入如圖 3-2 的閃火點測試杯座 (block) 內，輸入適當的預測閃火點溫度後，開始降溫，待杯座溫度 (block temperature) 與待測物溫度 (sample temperature) 比預測閃火點溫度低  $10^{\circ}\text{C}$  時即可開始測試，按開始測試鍵後，點火頭會根據測試區間自動測試並調適到適當的點火位置，而開始測試鍵也可中途停止測試閃火點。量測過程可於螢幕中觀察，當加熱時，測試狀態 (test status) 會指示加熱及加熱燈也會閃爍。當測試中有錯誤發生，會連續聽到警告聲，可於主視窗中之訊息查詢錯誤，測試完成也會聽到蜂鳴聲，按停止鍵跳出後會停止蜂鳴聲並顯示測試結果。

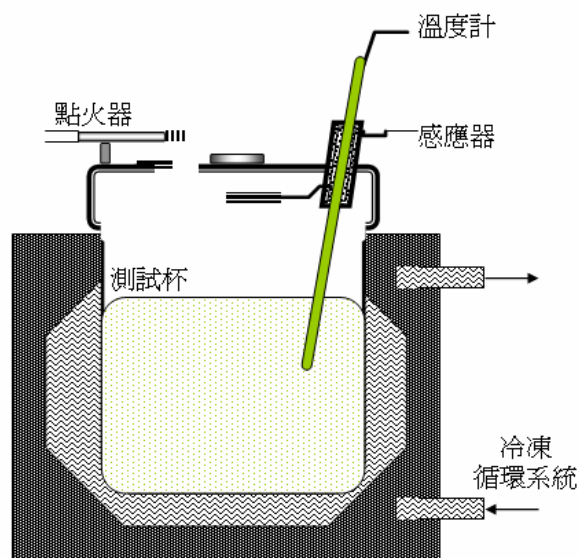


圖 3-2 HFP 362-Tag 的測試杯座剖面圖

### 3.2.2 HFP 360-Pensky Martens 測試方法

操作方法不同於 D56 的地方在於，操作之前要設定使用 D93A 或 D93B 確定之後並設定攪拌速率，同時設定冷卻溫度（Cooling temperature），此模組適用於測試閃火點較高之溶液，杯蓋之冷卻溫度應設定 40°C 以上。若預設太低，當測試結束後至下一次開始測試前，因無外接冷凍機，只靠風扇來降溫將花太長時間等待，才可作下次測試。這些前置動作設定完畢後，後續操作方式則與 D56 相同，圖 3-3 是 HFP 360 的測試杯座剖面圖。

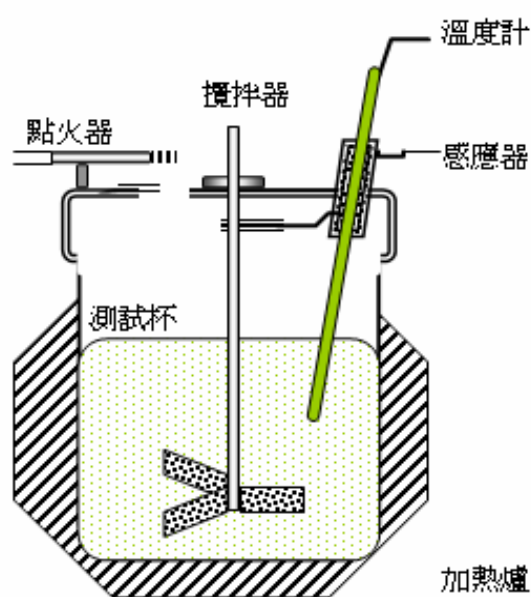


圖 3-3 HFP 360-Pensky Martens 的測試杯座剖面圖

### 第三節 錯誤訊息

不論是 HFP 360 或 HFP 362 在儀器實驗過程中，都有可能會出現錯誤訊息，表 3-3 列出幾種較常見的錯誤訊息，根據錯誤訊息得知其錯誤原因以及解決辦法，依我的實驗經驗最常遇到的錯誤訊息是第 2 號及第 4 號錯誤，通常只要降低預測溫度再測試一次即可解決。

表 3-3 錯誤訊息表

號碼	錯誤顯示	錯誤狀態
1	Flash point ?	此訊息只發生於 ASTM D93A 和 ASTM D93B 當第一次點火動作時，測定閃火點之值未在第一點火溫度後 18°C~28°C 之間。 排除方法：根據 ASTM 方法，當找出預測閃火點時，並重複測試工作。
2	Flash point 1.Dip in	第一次點火動作及偵測到閃火點。 排除方法：重新輸入較低之預測溫度，並重新進行測試。
3	No Flash point !	當測試結束仍未測得閃火點，重新設定預測溫度再測試。 排除方法：可檢查所有連接是否正常，如果



		提高預設閃火點仍然測不到，則檢查儀器之連接及參數設定是否正常。
4	Determination !	有讀出閃火點但並未確認，例如：在兩個點火動作之間不斷循環。 排除方法：更換 607-211 之電路板。
5	Ignition !	點火裝置功率不正確。 排除方法：確認電子點火頭之正確連接，並檢查點火頭是否損壞。



#### 第四節 藥品試劑

表 3-4 為本研究所用到的藥品試劑列表。在雙成份部份互溶溶液閃火點預測模式中，本研究利用了甲醇 (methanol) + 辛烷 (octane)、甲醇 (methanol) + 2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane)、乙醇 (ethanol) + 十四碳烷類 (tetradecane)、甲醇 (methanol) + 癸烷 (decane) 和丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane) 等混合溶液系統作實驗，將實驗所得到的數據與預測模式所預測的閃火點值作比較，以驗證本研究所提之部份互溶溶液閃火點預測模式的準確性。另外，在三成份部份互溶溶液閃火點預測模式中，本研究利用了甲醇 (methanol) + 丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane) 的混合溶液作實驗，並將實驗所得到的數據作圖表示。

本研究在進行驗證模式之實驗前，先利用 HFP 362-Tag 及 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀測試純的藥品試劑找出純物質之閃火點，並與參考文獻之閃火點數值作比較，如表 3-5 所示。本研究之參考文獻值主要為物質安全資料表及各試劑製造公司所提供之數據。其中實驗數據與參考文獻值差異較大的地方，原因極可能是本研究中所使用之標準測試方法與參考文獻中所使用的不同所造成，亦有可能是藥品純度不同或者是本實驗中所使用之測定儀器與參考文獻中所使用之儀器不同所造成。本研究採以 HFP 362-Tag 及 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試

儀測試出來的純溶液閃火點作為基準。

表 3-4 藥品試劑名稱與製造商名稱

藥品試劑名稱	藥品純度與製造商名稱
甲醇 (Methanol)	99.9% , TEDIA ,USA
乙醇 (Ethanol)	99.5% , NASA ,USA
丙酮 (Acetone)	99.9% , TEDIA ,USA
辛烷 (Octane)	99.5% , TEDIA ,USA
2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)	99.5% , TEDIA ,USA
癸烷 (Decane)	99% , Alfa Aesar , Lancaster ,England
十四碳烷類 (Tetradecane)	99% , Tokyo Kasei Kogyo ,Japan

表 3-5 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) <sup>a</sup>	參考文獻值 (°C)
甲醇 (Methanol)	10.0 ± 0.4	12 <sup>(a,19,40)</sup> 10 <sup>(41)</sup>
乙醇 (Ethanol)	13.0 ± 0.3	13 <sup>(a,19,40)</sup>
丙酮 (Acetone)	-18.5 ± 0.5	-18 <sup>(40)</sup>
辛烷 (Octane)	15.0 ± 0.5	13 <sup>(19)</sup> 15 <sup>(42)</sup>
2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)	-8.1 ± 0.7	-7 <sup>(b,43,44)</sup> -12 <sup>(19,40)</sup> -8 <sup>(45)</sup>
癸烷 (Decane)	51.8 ± 0.5	44 <sup>(19)</sup> 52.8 ± 2.3 <sup>(39)</sup> 50.9 ± 2.3 <sup>(38)</sup>
十四碳烷類 (Tetradecane)	110.4 ± 1.0	99 <sup>(46)</sup> 107 <sup>(47)</sup> 121 <sup>(48)</sup> 109.3 ± 4.8 <sup>(39)</sup>

<sup>a</sup> closed-cup test

<sup>b</sup> provided by Tedia

## 第四章 部份互溶混合溶液閃火點預測模式

### 第一節 雙成份部份互溶 (Partial-Miscible) 混合溶液閃火點預測模式

本研究內容包含了部份互溶的閃火點預測模式建立以及實驗數據的驗證，本章將敘述如何建立部份互溶混合溶液的閃火點預測模式。

根據閃火點的定義，當液體釋放出足夠的蒸氣，與空氣形成可燃性混合物並達到燃燒下限時，與點火源接觸，表面可閃爍起火，但火焰無法持續燃燒的最低溫度即稱為閃火點。於閃火點的溫度下，氣相之組成即為燃燒下限（見圖 2-1）。將純物質的閃火點定義擴展到混合溶液，即混合溶液之閃火點為易燃物質的氣相組成達到混合溶液的燃燒下限，在閃火點溫度下混合溶液的易燃指標總和為 1，其混合溶液的氣相組成與燃燒下限的關係如下：

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} \quad (4-1)$$

其中  $y_i$  為包括空氣時易燃性物質  $i$  的莫耳分率， $LFL_i$  為易燃性物質  $i$  的燃燒下限。

而物質的燃燒界限可由閃火點的定義來看，易燃性物質  $i$  在閃火點時的飽和蒸氣壓  $P_{i,fp}^{sat}$  與燃燒下限的關係為下列方程式：

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (4-2)$$

其中  $P$  為大氣壓力。於低壓的系統中，氣相  $y_i$  可由氣液平衡方程式

( Vapor-Liquid Equilibrium, VLE ) 求得：

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (4-3)$$

將方程式 (4-2) 和方程式 (4-3) 代入方程式 (4-1) 可得到：

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

上式(4-4)中，易燃性液體  $i$  的飽和蒸氣壓可利用安東尼方程式 ( Antoine Equation ) 求得：

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (4-5)$$

其中  $A_i$ 、 $B_i$  和  $C_i$  為物質  $i$  的安東尼係數。

由於本篇探討部份互溶溶液，除了考慮氣液平衡外，部份互溶溶液會形成兩液相狀態，在兩液相達平衡時其組成是不變的，因此尚須考慮液-液平衡 ( Liquid-Liquid Equilibrium, LLE )。

對於易燃性液體混合溶液的組成  $i$ ，在熱力學中液-液平衡下的關係可如下式所示：

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (4-6)$$

達液-液平衡時，於混合物中兩液相的逸壓值相等。其中  $\hat{f}_i$  為溶液的逸壓 ( Fugacity )， $\alpha$ 、 $\beta$  分別表示為兩不同液相。液相中，物種  $i$  的逸壓表示為：

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (4-7)$$

液液平衡關係式變成：

$$(x_i \gamma_i f_i)^\alpha = (x_i \gamma_i f_i)^\beta \quad (4-8)$$

在液液平衡當中，其蒸氣相的組成是固定不變的，原因是在多成份溶液中每一液相中的組成是恆定的，雙成份溶液的閃火點在液液平衡過程中是保持不變的，由於在液液相之間，溫度（T）和壓力（P）是不變的，所以兩純物種的液壓值相等，可表示為：

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (4-9)$$

由方程式（4-8）及（4-9）可得到方程式（4-10）：

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad (4-10)$$

針對部份互溶混合溶液系統，方程式（4-10）中的活性係數 $\gamma_i$ 可以藉由 NRTL<sup>(26)</sup>或 T-K Wilson equations<sup>(29)</sup>等估算活性係數的方程式得到（參考表 4-1）。在本文第二章第六節曾提到 Wilson 不適用於估算不互溶溶液之活性係數，因此在使用 Wilson 時必須確認溶液相是否為單一相的狀態<sup>(28)</sup>，而本系統溶液即是兩相不互溶溶液，因此 Tsuboka and Katayama 等人將 Wilson equation 修正成 T-K Wilson equations，NRTL 則沒有這方面的問題，可用來估算達氣液平衡或液液平衡時的活性係數<sup>(28)</sup>。

方程式 (4-4)、方程式 (4-5) 與方程式 (4-10) 即是描述易燃性液體部份互溶混合溶液之閃火點預測模式，同時也說明了適合估算活性係數的方程式。

對於雙成份部份互溶混合溶液，根據方程式 (4-4) 可簡化成：

$$1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (4-11)$$

因此，藉由方程式 (4-5)、方程式 (4-10) 與方程式 (4-11) 即為描述雙成份部份互溶混合溶液之閃火點預測模式。其中估算活性係數的部份參考表 4-1。





表 4-1 雙成份溶液中 NRTL 與 T-K Wilson 活性係數模式<sup>(26,29)</sup>

Name	Activity coefficient for component <i>i</i>
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> $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}$ $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ $g_{12} - g_{11} = A_{12} + B_{12}(T_C - T) + C_{12}(T_C - T)^2 + D_{12}(T_C - T)^3$ $g_{21} - g_{22} = A_{21} + B_{21}(T_C - T) + C_{21}(T_C - T)^2 + D_{21}(T_C - T)^3$
T-K-Wilson	$\ln \gamma_i = \ln \frac{x_i + \frac{v_j^l x_j}{v_i^l}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} + (\beta - \beta_v) x_j$ <p>where</p> $\beta = \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i}$ $\beta_v = \frac{\frac{v_j^l}{v_i^l}}{x_i + \frac{v_j^l x_j}{v_i^l}} - \frac{\frac{v_i^l}{v_j^l}}{x_j + \frac{v_i^l x_i}{v_j^l}}$ $\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$ $\lambda_{12} - \lambda_{11} = A_{12} + B_{12}(T_C - T) + C_{12}(T_C - T)^2 + D_{12}(T_C - T)^3$ $\lambda_{21} - \lambda_{22} = A_{21} + B_{21}(T_C - T) + C_{21}(T_C - T)^2 + D_{21}(T_C - T)^3$ $v_i^l = L_i + M_i T + N_i T^2$ <p>or</p> $v_i^l = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} Z_{RA,i}^{1+(1-T_r,i)^{2/7}}$

## 第二節 部份互溶混合溶液之閃火點估算流程

本論文之研究內容主要是建立部份互溶混合溶液之閃火點預測模式，以及實驗數據驗證，其推導過程可參考前面兩節。因此，要模擬溶液中的閃火點必須給定模式所需要的參數，在部份互溶混合溶液預測模式中主要的未知參數包含純溶液的閃火點溫度、混合溶液所採用的活性係數方程式之參數（Activity Coefficient）與安東尼係數（Antoine Coefficient），在本研究中純溶液之閃火點溫度採用由實驗測得之值，而活性係數方程式之參數與安東尼方程式之參數可由參考文獻中獲得。

在閃火點數學預測模式的建立上，由於閃火點預測模式為非線性聯立方程式，較難以求得解析解，所以我們必須使用電腦來輔助計算隨著組成變化的閃火點溫度，而程式之流程如圖 4-1 所示，最後將程式所計算出來的預測閃火點值與實驗數據值作圖比較，以驗證本研究所提之部份互溶混合溶液之閃火點預測模式的準確性。

本研究系統之預測模式於上兩節討論過，其預測模式如下：

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

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

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \dots\dots\dots \text{Equation (3)}$$

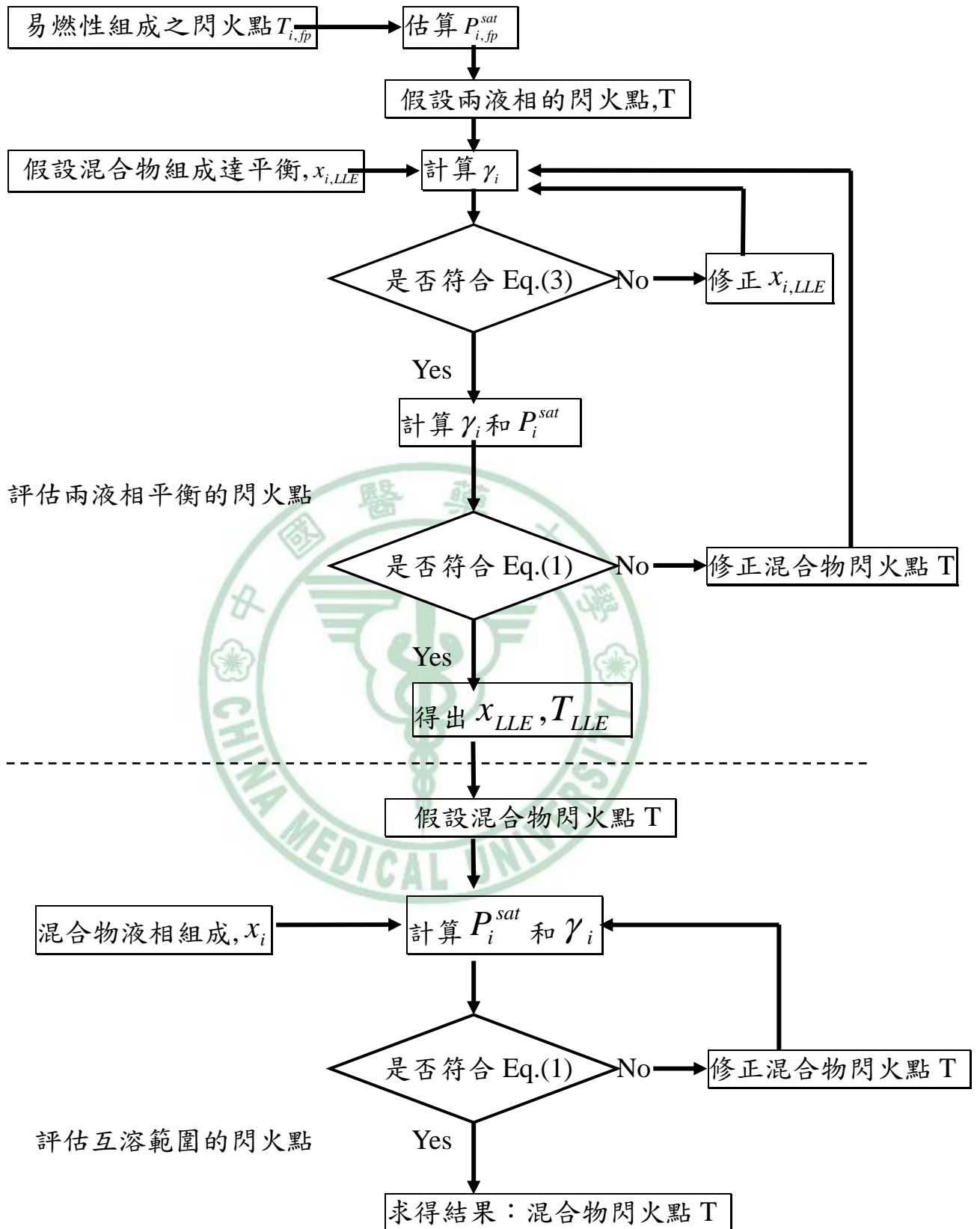


圖 4-1 估算閃火點之程式流程圖

## 第五章 結果與討論

### 第一節 部份互溶系統所使用的各項參數

本研究用來驗證易燃性部份互溶混合溶液之閃火點預測模式，所選用的實驗系統包括雙成份的甲醇 (methanol) + 辛烷 (octane)、甲醇 (methanol) + 2, 2, 4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane)、乙醇 (ethanol) + 十四碳烷類 (tetradecane)、甲醇 (methanol) + 癸烷 (decane)、丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane) 等五種混合溶液，以及三成份的甲醇 (methanol) + 丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane) 的混合溶液來作實驗。本研究針對所提的部份互溶混合溶液的閃火點預測模式，以預測在各組成的閃火點溫度，並將預測的數據與閃火點測試儀所測得實驗數據作驗證。研究中所使用的參數包括了估算活性係數方程式如 NRTL、T-K Wilson 方程式的參數、安東尼係數，以及易燃性純物質的閃火點。

本研究所使用的實驗溶液系統都屬於非理想溶液，且各易燃性物質的活性係數都大於 1，因為系統是部份互溶混合溶液，除了考慮氣液平衡之外，還考慮了液液平衡。對於雙成份部份互溶易燃性液體溶液的液相活性係數，本論文中主要是利用 NRTL (Renon and Prausnitz, 1968)<sup>(26)</sup> 和 T-K Wilson (Tsuboka and Katayama, 1975)<sup>(29)</sup> 二種估算活性係數的方程式來進行估算 (參考表 4-1)，再將估算得的活性係數代入閃火點預測

模式以估算雙成份部份互溶易燃性液體溶液的閃火點。

而對於估算活性係數時，方程式所需的參數值取自於相關文獻中<sup>(1,2)</sup> (Kurihara et al.,2002;Matsuda and Ochi,2004) (參考表 5-1)，而各純物質利用 T-K Wilson 來估算活性係數時所需要的液相莫耳體積(liquid molar volumes) 之參數<sup>(1,2)</sup> (Kurihara et al.,2002;Matsuda and Ochi,2004) 列於表 5-2。另外，本研究所使用各物質的安東尼係數取自於文獻<sup>(49,50,51,52)</sup> 中，而安東尼方程式所需要的參數則列於表 5-3。

本研究所使用的易燃性物質閃火點為利用 HFP 362-Tag 及 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀測試純的易燃性物質閃火點，表 5-4 為文獻中易燃性物質閃火點與本論文所測之實驗值比較，另外也將利用各易燃性物質之燃燒下限 (LFL) 所估算的閃火點也列在表 5-4 中。本研究之閃火點文獻值主要為 Merck (1996)<sup>(40)</sup>、SFPE handbook (1995)<sup>(19)</sup>、物質安全資料表及各試劑製造公司所提供之數據<sup>(41,42,43,44,45,46,47,48)</sup>。

結果發現乙醇 (ethanol) 的閃火點實驗數據與參考文獻值相同，甲醇 (methanol) 的實驗數據分別同於參考文獻值或接近 Merck、SFPE 所提供的數據，丙酮 (acetone) 則接近 Merck 所提供的數據，辛烷 (octane) 的實驗數據分別同於參考文獻值或接近 SFPE 所提供的數據，而 2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane) 的實驗數據也接近參考文獻值，而癸

烷 (decane)、十四碳烷類 (tetradecane) 的實驗數據雖然與參考文獻上有所差距，但差距很小而可以接受。

然而實驗數據與參考文獻值差異較大的地方在於 Merck 和 SFPE 所提供的是較舊的數據，誤差會較大，而其他參考文獻的差異原因極可能是本研究中所使用之標準測試方法與參考文獻中所使用的不同所造成，亦有可能是藥品純度不同或者是本實驗中所使用之測定儀器與參考文獻中所使用之儀器不同所造成。本研究採以 HFP 362-Tag 及 HFP 360-Pensky Martens 閃火點測試儀測試出來的純溶液閃火點作為基準。



表 5-1 雙成份實驗系統 NRTL<sup>(26)</sup>與 T-K Wilson<sup>(29)</sup>之方程式參數

system	$T_C$ (K)	parameters	$ij$	
			12	21
NRTL equation				
Methanol (1) + octane (2)	339.69	$A_{ij}$	$6.24395 \times 10^3$	$5.25942 \times 10^2$
		$B_{ij}$	$1.52260 \times 10$	$6.96300 \times 10$
		$C_{ij}$	-1.7556	$7.89985 \times 10^{-2}$
		$D_{ij}$	$2.11364 \times 10^{-2}$	$-5.53227 \times 10^{-3}$
Methanol (1) + 2,2,4-trimethyl pentane (2)	316.84	$A_{ij}$	$4.93912 \times 10^3$	$1.22776 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$5.20020 \times 10$	$5.22268 \times 10$
		$C_{ij}$	-4.88841	1.47937
		$D_{ij}$	$8.89400 \times 10^{-2}$	$-4.74041 \times 10^{-2}$
Methanol (1) + decane (2)	363.92	$A_{ij}$	$7.055479 \times 10^3$	$1.815871 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$2.640328 \times 10$	$1.452246 \times 10^2$
		$C_{ij}$	$-2.781241 \times 10^{-1}$	-1.878796
		$D_{ij}$	$1.957136 \times 10^{-3}$	$1.122525 \times 10^{-2}$
Ethanol (1) + tetradecane (2)	307.81	$A_{ij}$	$5.789005 \times 10^3$	$1.769883 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$1.711979 \times 10$	$1.707391 \times 10^2$
		$C_{ij}$	$-3.233318 \times 10^{-1}$	-6.227185
		$D_{ij}$	$8.925731 \times 10^{-3}$	$1.003282 \times 10^{-1}$
Acetone (1) + decane (2)	298.15	$A_{ij}$	7914.504	2941.470
		$B_{ij}$	-25.143	7.858
T-K-Wilson equation				
Methanol (1) + octane (2)	339.69	$A_{ij}$	$6.98028 \times 10^3$	$-2.41862 \times 10^3$
		$B_{ij}$	-6.58055	$6.00017 \times 10$
		$C_{ij}$	1.77902	-1.28347
		$D_{ij}$	$-2.16660 \times 10^{-2}$	$1.34946 \times 10^{-2}$
Methanol (1) + 2,2,4-trimethyl pentane (2)	316.84	$A_{ij}$	$7.89465 \times 10^3$	$-2.66211 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$-7.65730 \times 10$	$6.26064 \times 10$
		$C_{ij}$	6.2988	-2.08306
		$D_{ij}$	$-1.17529 \times 10^{-1}$	$3.21490 \times 10^{-2}$
Methanol (1) + decane (2)	363.92	$A_{ij}$	$6.724470 \times 10^3$	$-3.685977 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$1.815153 \times 10$	$5.283316 \times 10$
		$C_{ij}$	$3.564183 \times 10^{-1}$	$-7.313433 \times 10^{-1}$
		$D_{ij}$	$-2.017083 \times 10^{-3}$	$5.335632 \times 10^{-3}$
Ethanol (1) + tetradecane (2)	307.81	$A_{ij}$	$5.759423 \times 10^3$	$-2.758062 \times 10^3$
		$B_{ij}$	$-9.587510 \times 10$	$1.080870 \times 10^2$

		$C_{ij}$	9.962493	-6.356456
		$D_{ij}$	$-2.302148 \times 10^{-1}$	$1.370958 \times 10^{-1}$

表 5-2 純物質於計算液相莫耳體積之參數<sup>(1,2)</sup>

component	$L \times 10^5$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$M \times 10^8$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$N \times 10^{10}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	$T_c$ K	$P_c$ MPa	$Z_{RA}$
methanol	3.68717	-2.19582	1.17085	512.64	8.097	0.23230
ethanol	-	-	-	513.92	6.148	0.25041
octane	12.7105	5.64444	2.20316	-	-	-
2,2,4-trimethyl pentane	13.7850	-1.02976	3.52000	-	-	-
decane	-	-	-	617.70	2.110	0.25074
tetradecane	-	-	-	693.00	1.570	0.24322

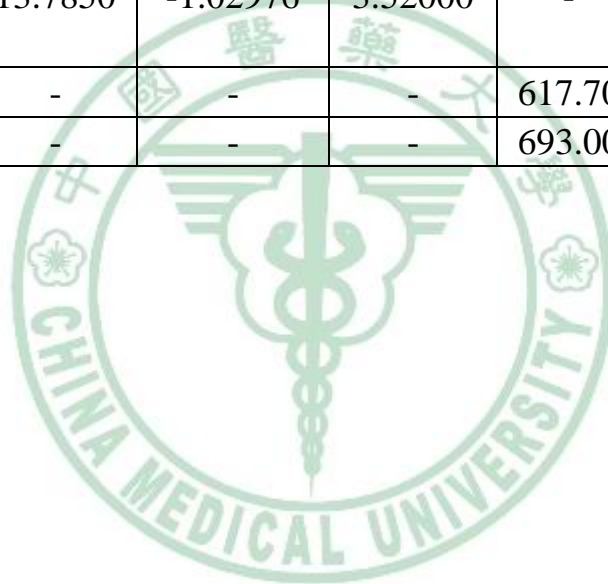




表 5-3 各物質之安東尼係數

Material	A	B	C	Reference
Methanol <sup>a</sup>	7.20519	1581.993	-33.289	(49)
Ethanol <sup>a</sup>	7.24222	1595.811	-46.702	(50)
Octane <sup>a</sup>	6.04394	1351.938	-64.030	(51)
Acetone <sup>c</sup>	16.6513	2940.46	-35.93	(52)
2,2,4-trimethylpentane <sup>b</sup>	15.6850	2896.28	-52.41	(52)
Decane <sup>b</sup>	16.0114	3456.80	-78.67	(52)
Tetradecane <sup>b</sup>	16.1480	4008.52	-105.4	(52)

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

<sup>b</sup>  $\log(P/\text{mmHg})=A-B/[(T/\text{K})+C]$

<sup>c</sup>  $\ln(P/\text{mmHg})=A-B/[(T/\text{K})+C]$



表 5-4 藥品試劑閃火點的實驗值與參考文獻值以及由燃燒下限估算值

Component	Experimental data (°C) <sup>a</sup>	Literature (°C)	Estimated by LFL (°C)
Methanol	10.0 ± 0.4	12 <sup>(a,19,40)</sup> 10 <sup>(41)</sup>	7
Ethanol	13.0 ± 0.3	13 <sup>(a,19,40)</sup>	11
Acetone	-18.5 ± 0.5	-18 <sup>(40)</sup>	-22.5
octane	15.0 ± 0.5	13 <sup>(19)</sup> 15 <sup>(42)</sup>	15
2,2,4-trimethylpentane	-8.1 ± 0.7	-7 <sup>(b,43,44)</sup> -12 <sup>(19,40)</sup> -8 <sup>(45)</sup>	-24
decane	51.8 ± 0.5	44 <sup>(19)</sup> 52.8 ± 2.3 <sup>(39)</sup> 50.9 ± 2.3 <sup>(38)</sup>	33
tetradecane	110.4 ± 1.0	99 <sup>(46)</sup> 107 <sup>(47)</sup> 121 <sup>(48)</sup> 109.3 ± 4.8 <sup>(39)</sup>	90

<sup>a</sup> closed-cup test

<sup>b</sup> provided by Tedia

## 第二節 雙成份部份互溶溶液之閃火點預測值與實驗值比較

本研究實驗系統由程式所模擬出來的閃火點曲線與由閃火點測試儀所測得之數據結果相比較，預測值方面是利用第四章第三節的 Equation (1) ~ (3) 所模擬出來的；在實驗數據方面是藉由閃火點測試儀經過數次反覆測試所得的，以下將分別呈現各雙成份系統之結果與討論。

### (1) 甲醇 (methanol) + 辛烷 (octane)

以甲醇 + 辛烷的雙成份溶液系統，將系統的閃火點與組成變化作圖，利用 NRTL 及 T-K Wilson 來估算活性係數並與沒有考慮不互溶現象的預測曲線，及考慮不互溶現象所得的閃火點預測曲線作比較 (參考圖 5-1)。結果發現對甲醇 + 辛烷的系統，實驗數據與 NRTL 及 T-K Wilson 所預測的曲線均十分吻合，在整條組成曲線圖上閃火點預測的結果與實驗數據具有非常良好的一致性。圖 5-1 中也表示出在兩液相範圍間沒有考慮不互溶的閃火點預測曲線會很明顯地低於實驗數據。造成這個偏差現象的原因是因為在定溫下兩液相範圍間的蒸氣壓及蒸氣組成是固定不變的，這樣的行為會使閃火點結果固定不變。

### (2) 乙醇 (ethanol) + 十四碳烷類 (tetradecane)

在乙醇 + 十四碳烷類的雙成份混合溶液中，將系統的閃火點與組成變化作圖 (參考圖 5-2)，及沒有考慮不互溶的預測曲線。結果顯示不論

使用 NRTL 或 T-K Wilson 方程式來估算活性係數都呈現出良好的一致性，而此圖在不互溶範圍內的預測曲線與沒有考慮液液平衡的預測曲線結果變化不大，較看不出差異性。

### (3) 甲醇 (methanol) + 2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane)

在甲醇+2,2,4-三甲基戊烷的雙成份溶液系統中，將系統的閃火點與組成變化作圖，利用 NRTL 及 T-K Wilson 來估算活性係數並與沒有考慮不互溶的預測曲線作比較 (參考圖 5-3)。結果顯示當使用 NRTL 方程式來估算活性係數時，在全部的組成範圍其預測結果曲線與實驗數據結果相吻合；然而，當使用 T-K Wilson 方程式來估算活性係數時，在兩液相共存範圍之間有一些誤差存在，而在不互溶範圍內沒有考慮液液平衡的預測曲線與實驗數據也有誤差，此現象的可能原因是估算活性係數中所用參數所造成的誤差。

### (4) 甲醇 (methanol) + 癸烷 (decane)

在甲醇+癸烷的雙成份溶液系統中，將系統的閃火點與組成變化作圖，利用 NRTL 及 T-K Wilson 來估算活性係數並與沒有考慮不互溶的預測曲線作比較 (參考圖 5-4)。結果發現實驗數據與使用 NRTL 或 T-K Wilson 來估算活性係數所預測的結果相符合，同樣在不互溶範圍內沒有考慮不互溶現象的預測曲線與實驗數據有很大的誤差。

### (5) 丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane)

在丙酮+癸烷的雙成份溶液系統中，將系統的閃火點與組成變化作圖，利用 NRTL 來估算活性係數並與沒有考慮不互溶的預測曲線作比較（參考圖 5-5）。結果發現使用 NRTL 來估算活性係數所預測的結果與實驗數據相符合，同樣在不互溶範圍內沒有考慮液液平衡的預測曲線與實驗數據有很大的誤差。

以上五種部份互溶混合溶液系統都顯示出有最低閃火點行為，意即混合溶液的閃火點低於各純物質的閃火點，並且其最低閃火點都位於兩液相共存範圍區。而這五種混合溶液系統，一較高閃火點物質當加入一較低閃火點物質時，在互溶區域其混合溶液的閃火點會明顯地降低。這種現象最明顯的例子是乙醇 (ethanol) + 十四碳烷類 (tetradecane)，當乙醇組成比例從 0 到 0.1 時，其閃火點從 110.5°C 降低至 20°C（參考圖 5-2）。

由上述各雙成份溶液系統討論結果，可以發現在互溶區域使用 NRTL 或 T-K Wilson 來估算活係數的預測曲線與實驗數據相一致，而在不互溶區域內，結果發現若沒有考慮不互溶所預測的結果會明顯偏離實驗數據結果，原因是當不互溶時會形成兩液相，在兩液相範圍內其組成是不變的，因此飽和蒸氣壓不變，所以在這段範圍內不論組成為何其閃火點仍

然固定不變。因此，本實驗研究得出一個重要的結論，即在兩液相範圍間不能忽略不互溶的現象，同時也證實了本研究在預測雙成份部份互溶溶液的閃火點曲線是相當準確的。



### 第三節 三成份部份互溶溶液之閃火點實驗值

在三成份部份互溶混合溶液方面，本研究以甲醇 (methanol) + 癸烷 (decane) + 丙酮 (acetone) 的混合溶液來作實驗，並將閃火點的實驗數據作圖 (參考圖 5-6)，從圖中可以略為看出不互溶的區域。在雙成份系統中，有不互溶現象時，在不互溶的範圍內其閃火點是不變的，但以此三成份系統來看，在不互溶範圍內的閃火點實驗值並不固定，原因是當一組成比例固定時，其他二成份的 tie-line 並非水平線，使得閃火點不固定，因此必須先求出不互溶液體的濃度才能作預測，此部份將在後續的研究中完成。所以分別以兩兩混合來作實驗，甲醇 + 癸烷及丙酮 + 癸烷來作驗證，即為上述雙成份混合溶液的討論部份 (可參考圖 5-4 及圖 5-5)，而本篇所提的雙成份部份互溶溶液的閃火點預測模式於上一節已證實其閃火點的預測值與實驗值相符合，亦即能夠準確地預測雙成份部份互溶系統的閃火點。

#### 第四節 液液平衡的液相組成 $x_{1,LLE}$ 及其閃火點 $T_{LLE}$

對於部份互溶混合溶液，本研究所推導出的預測模式在不互溶的兩液相端點的閃火點預測也與實驗數據結果相符合。若能預測出兩端點的閃火點，則在這中間的組成變化其閃火點是不變的，而為了能找出不互溶的交界點，在鄰近兩端點的實驗數據上也作重複性的測量工作，以確認兩液相不互溶的範圍。

對於甲醇 (methanol) + 辛烷 (octane) 雙成份混合溶液系統而言，實驗結果為當甲醇的組成介於 0.06 到 0.97 之間，系統是呈現兩液相共存的状态，其共存邊緣兩端閃火點分別為 2.33°C 和 2.25°C，此溫度為平均值，閃火點幾乎是不變的 (參考圖 5-1)。然而，根據使用不同的活性係數方程式來估算活性係數，在預測的兩液相共存範圍與共存邊緣兩端之閃火點與實驗結果相近，雖然在估算時有些微誤差存在但誤差都很小且可接受 (參考表 5-5)。同時其他雙成份部份互溶混合溶液系統，甲醇 (methanol) + 2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-trimethylpentane)、乙醇 (ethanol) + 十四碳烷類 (tetradecane)、甲醇 (methanol) + 癸烷 (decane) 和丙酮 (acetone) + 癸烷 (decane) 之預測值與實驗數據相比較也一致 (參考表 5-5)。



因此，從表 5-5、圖 5-1、圖 5-2、圖 5-3、圖 5-4 和圖 5-5 所顯示的數據得知，這五種雙成份混合溶液系統都屬於部份互溶混合溶液，對於這些混合溶液在估算兩液相共存範圍及兩端邊緣的閃火點，均與實驗數據結果有很好的一致性。而部份互溶混合溶液的預測模式可由本論文第四章第三節 equation (1)、equation (2) 與 equation (3) 等三式求得。由表 5-5 中，可看出分別用 NRTL 與 T-K Wilson 活性係數方程式所得到的活性係數值，代入四個系統中，所求得部份互溶溶液的組成 ( $X_{LE}$ ) 及兩液相不互溶區端點的閃火點 ( $T_{LE}$ )，都接近實驗數據值，雖然有一些微的差距，但此偏差的值都很小可忽略不計。



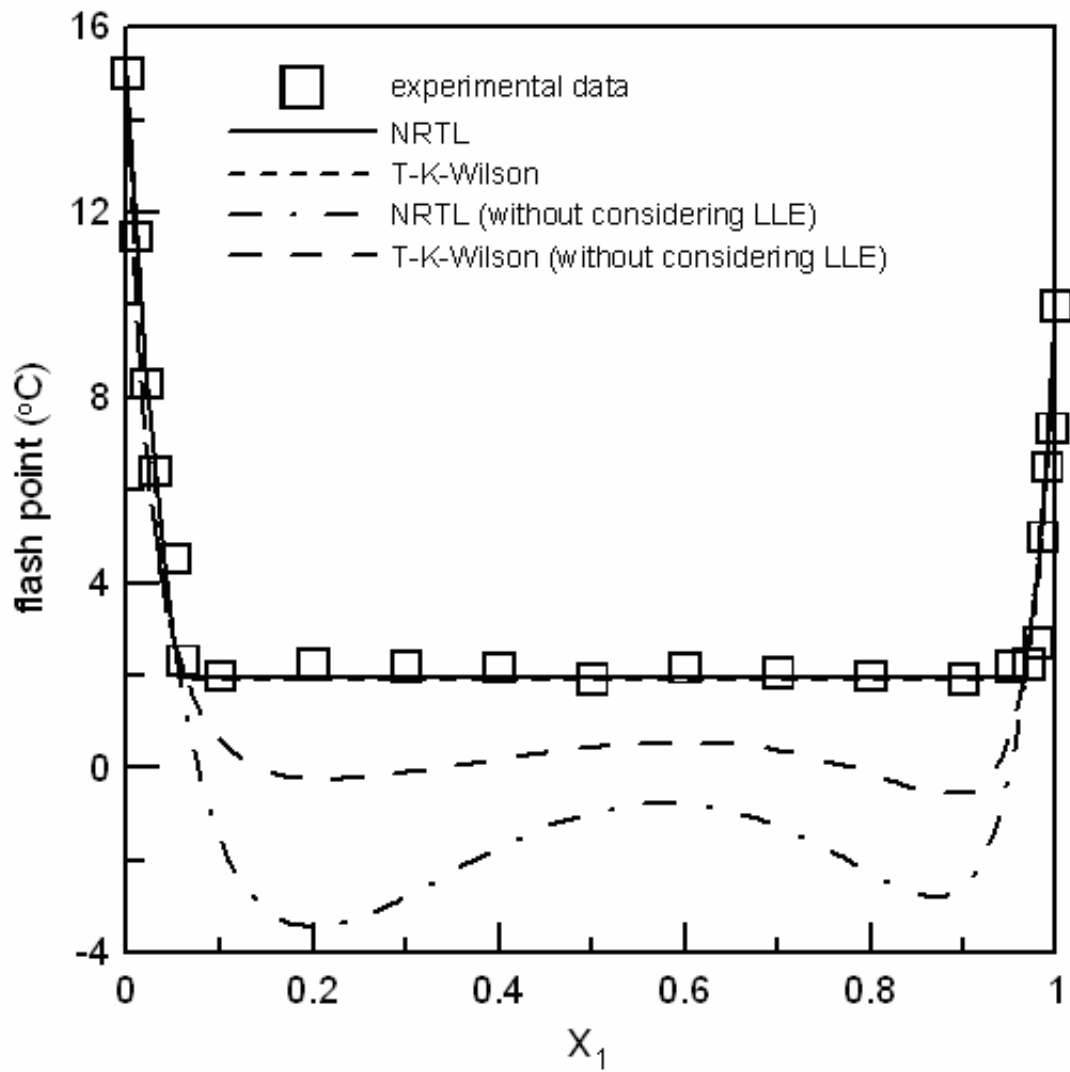


圖 5-1 甲醇 (1) + 辛烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之比較

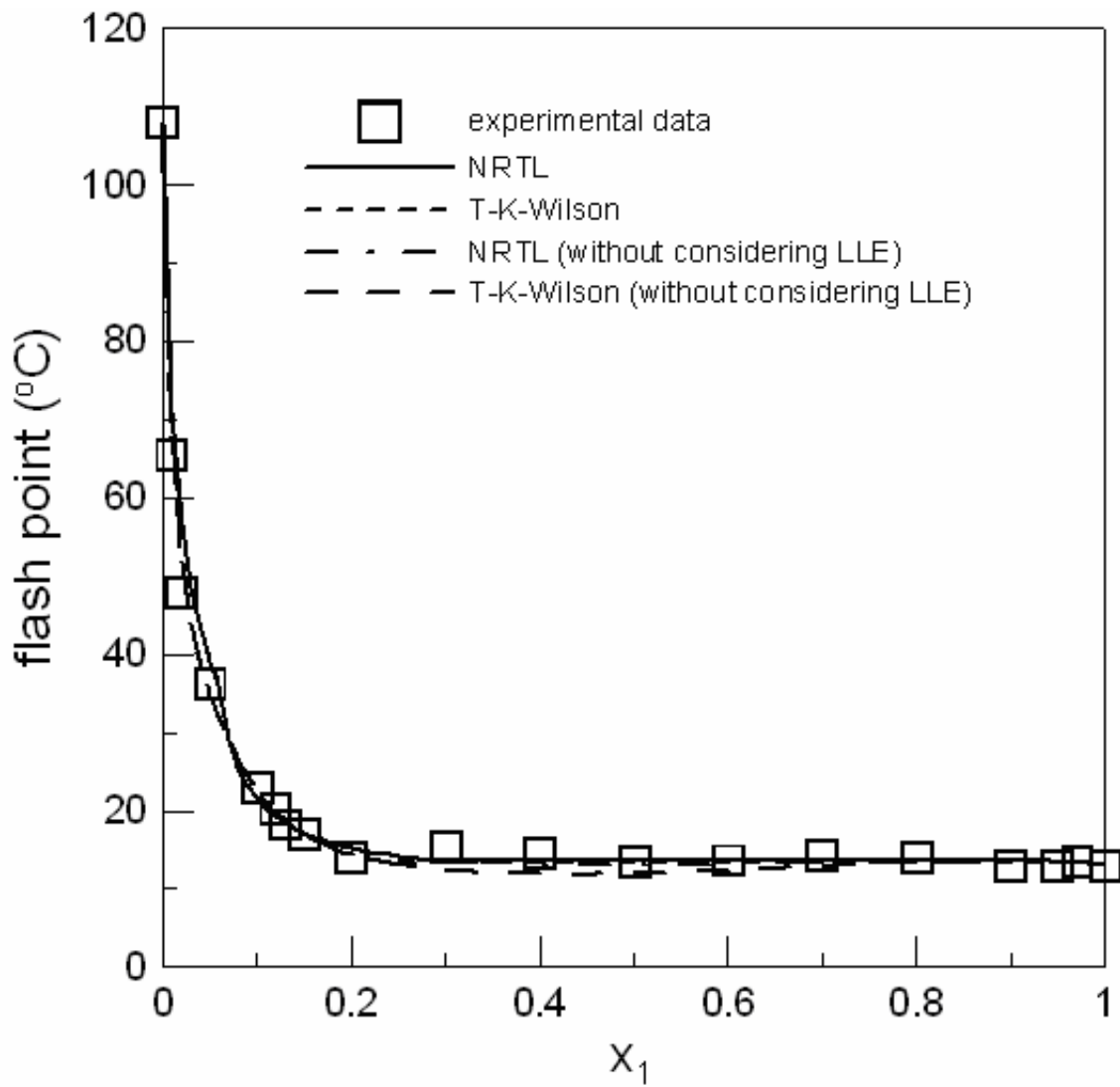


圖 5-2 乙醇 (1) + 十四碳烷類 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之比較

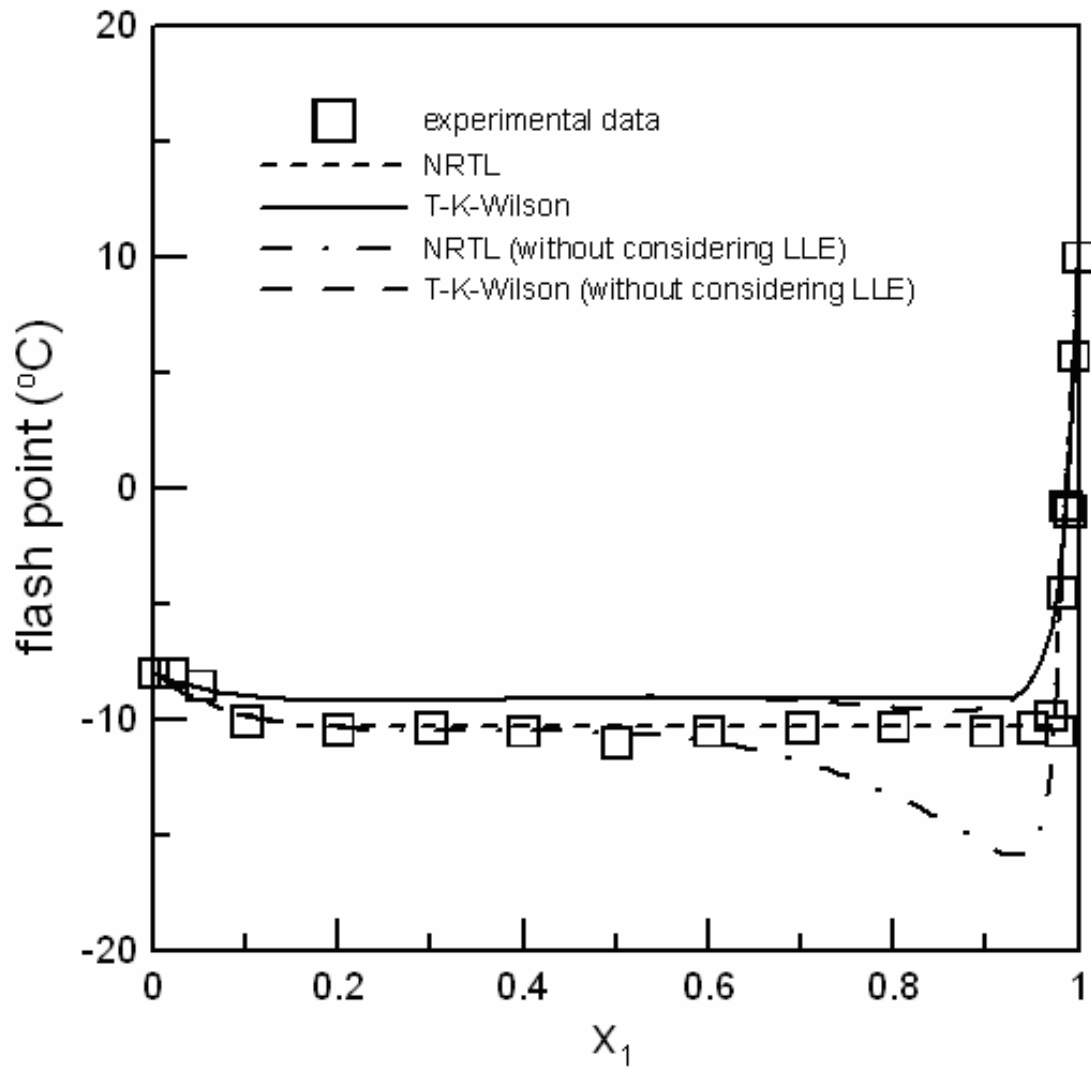


圖 5-3 甲醇 (1) + 2,2,4-三甲基戊烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線  
與實驗數值之比較

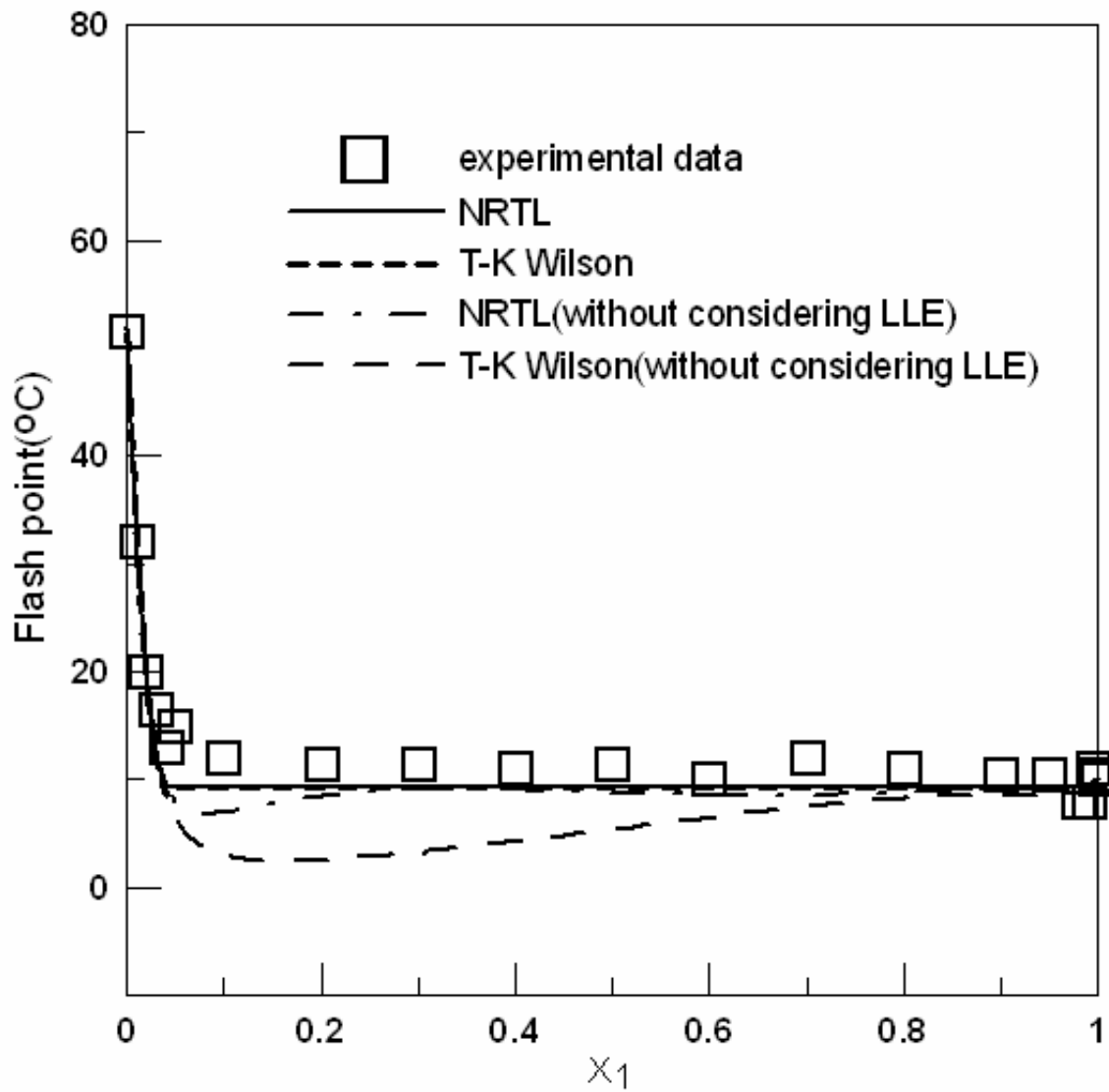


圖 5-4 甲醇 (1) + 癸烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之比較

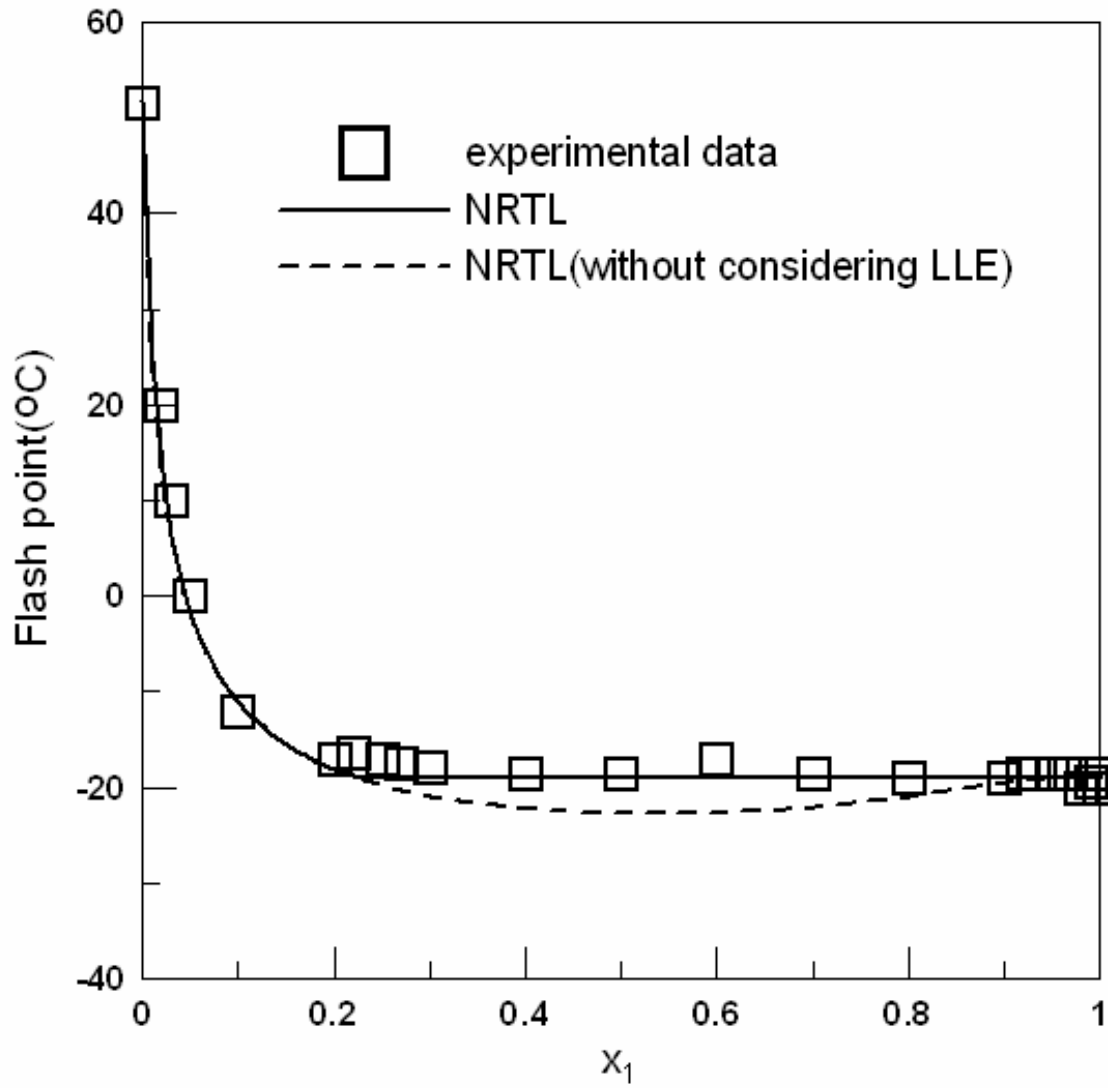


圖 5-5 丙酮 (1) + 癸烷 (2) 混合溶液的閃火點預測曲線與實驗數值之比較

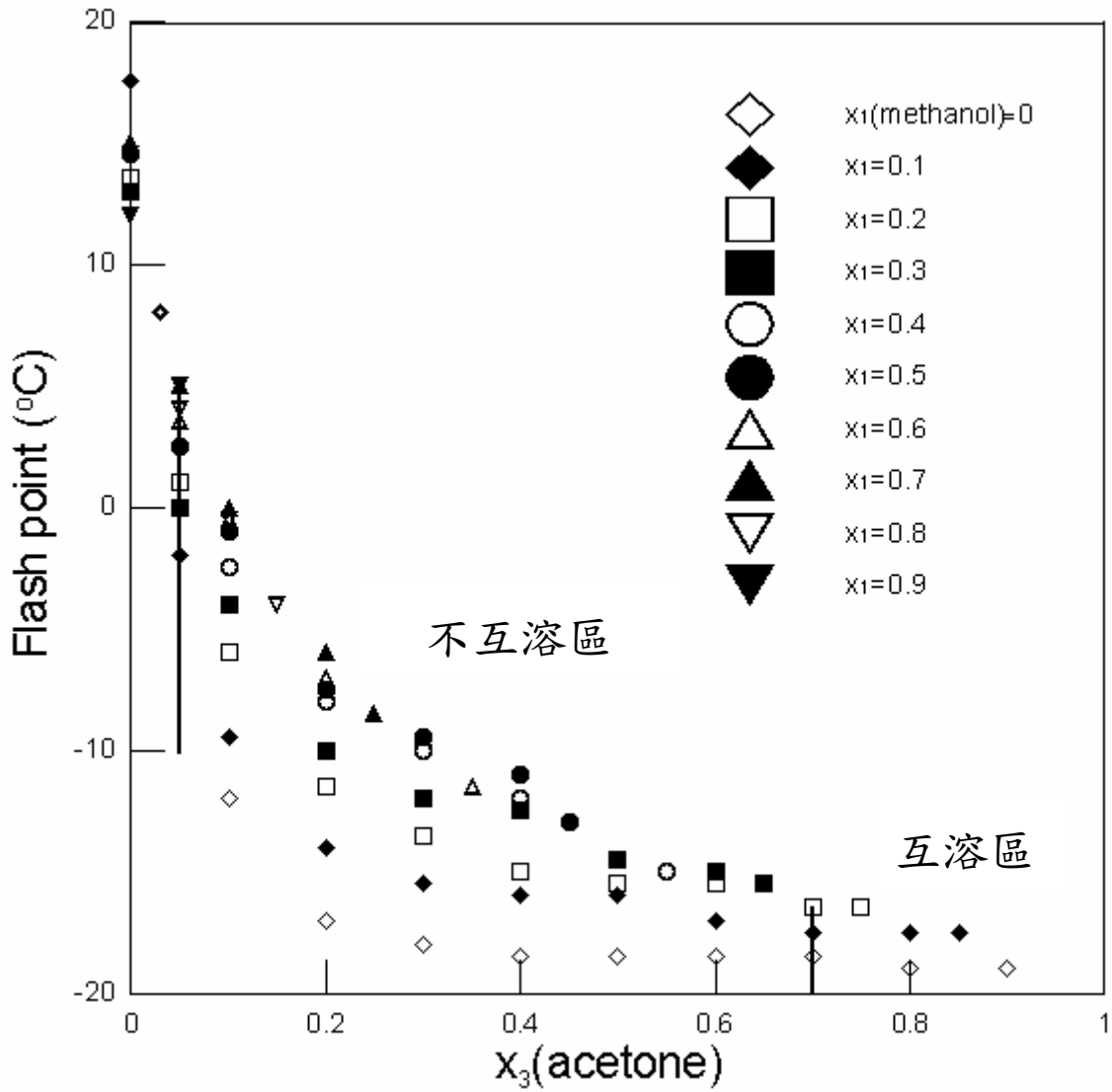


圖 5-6 甲醇 (1) + 癸烷 (2) + 丙酮 (3) 混合溶液的閃火點實驗數值

表 5-5 估算液液平衡的液相組成  $x_{1,LLE}$  及閃火點  $T_{LLE}$ ，預測值數據與實驗數據之比較

system	Estimated value				Experimental data	
	NRTL		T-K-Wilson		$x_{1,LLE}$	$T_{LLE}$ (°C)
	$x_{1,LLE}$	$T_{LLE}$ (°C)	$x_{1,LLE}$	$T_{LLE}$ (°C)		
Methanol (1) + octane (2)	0.057 0.966	1.94	0.064 0.965	1.88	0.06 0.97	2.33 2.25
Methanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)	0.191 0.973	-10.37	0.384 0.928	-9.12	0.20 0.98	-10.43 -10.5
Ethanol (1) + tetradecane (2)	0.297 0.930	13.66	0.237 0.962	13.42	0.30 0.95	14.50 12.95
Methanol (1) + decane (2)	0.0404 0.98169	9.3272	0.04 0.9817	9.327	0.04 0.98	13 8
Acetone(1) + decane(2)	0.224 0.997	-19.002			0.25 0.99	-17 -19



## 第六章 結論

本章結論可歸納出以下幾點分別作說明：

- 一. 所提預測模式可以準確地預測雙成份部份互溶混合溶液的閃火點
- 二. 若系統為部份互溶混合溶液，在兩液相間必須考慮不互溶的現象
- 三. 所提預測模式亦可準確地預測在兩液相範圍端點的閃火點
- 四. 所提預測模式可應用於評估工廠火災爆炸等危害之預防

本篇論文是探討部份互溶 (Partially Miscible) 易燃性液體混合溶液之閃火點預測，然而，過去的研究只能用來預測互溶溶液的閃火點，而本研究提出的預測模式可用來預測部份互溶 (Partially Miscible) 混合溶液的閃火點。因為部份互溶混合溶液會形成兩液相狀態，因此除了考慮氣液平衡 (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE) 之外，尚需考慮液液平衡 (Liquid-Liquid Equilibrium, LLE)，因而藉此發展一閃火點預測模式來預測雙成份部份互溶混合溶液的閃火點，並且利用雙成份及三成份實驗系統來進行驗證，實驗數據之研究結果也證實所提的預測模式可正確判斷出液液相之間的組成及範圍，並準確的有效的估算雙成份部份互溶 (Partially Miscible) 易燃性液體混合溶液的閃火點。

若系統為部份互溶混合溶液，當在液液平衡的兩液相範圍內必須考慮不互溶的現象，若沒有考慮不互溶行為所預測出的閃火點曲線與實驗

值將有所偏差，以往的預測模式只適用於互溶系統，不適用於不互溶系統，而本研究之預測模式即可適用於不互溶系統，實驗結果於第五章已予驗證。同時，在兩液相範圍端點的閃火點，**NRTL** 與 **T-K Wilson** 所估算活性係數的閃火點預測值也與實驗值相一致（表 5-5）。

部份互溶（Partially Miscible）易燃性液體混合溶液的預測模式，可應用於評估工廠現實環境火災爆炸等危害之預防，及化工製程上安全設計之考量，以利降低工廠在儲存、運輸和管理易燃性液體時因防護設備上所花費的成本，降低易燃性液體之危害且提高其安全性。

部份互溶（Partially Miscible）液燃性液體混合溶液的預測模式，可直接預測雙成份部份互溶混合溶液，如此可減少在儀器測試上所耗費的時間與材料成本。

本研究是針對雙成份部份互溶（Partially Miscible）易燃性液體混合溶液而言，在未來研究方面，將朝向雙成份及三成份部份互溶水溶液，例如藉由加多少水，溶液是否成兩液相狀態或提高其閃火點，如此對部份互溶（Partially Miscible）混合溶液之預測模式將更加完善，而在液體的火災爆炸危害預防上更將有所助益。

## 參考文獻

1. K. Kurihara, T. Midorikawa, T. Hashimoto, K. Kojima and K. Ochi, Liquid-Liquid Solubilities for the Binary System of Methanol with Octane and 2,2,4-Trimethylpentane, *J. Chem. Eng. Japan*, 2002, 35, 360-364
2. H. Matsuda, K. Ochi, Liquid-liquid equilibrium data for binary alcohol + n-alkane (C10-C16) systems: methanol + decane, ethanol + tetradecane, and ethanol + hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 2004, 224, 31-37.
3. AIChE/CCPS. Guidelines for Engineering Design for process Safety. New York: American Institute of Chemical Engineers. 1993.
4. Affens WA, McLaren GW. Flammability properties of hydrocarbon solutions in air. *Journal of Chemical Engineering Data*. 1972, 17,482-488.
5. Jones GW. Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operations. 1938, 22, 1-26.
6. Le Chatelier H. Estimation of firedamp by flammability limits. *Ann. Mines*. 1891, 19, 388-395.
7. Liaw,H.J., Lee,Y.H., Tang,C.L., Hsu,H.H., Liu,J.H. A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2002, 15, 429-438.
8. Liaw,H.J., Lee,T.P., Tasi,J.S., Hsiao,W.H., Chen,M.H., Hsu,T.T. Binary liquid solutions exhibiting minimum flash point behavior. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2003, 15, 429-438.
9. Liaw,H.J., Chiu,Y.Y. The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions. *Journal of Hazardous Materials* 2003, 101, 83-106.

10. 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.
11. 林聖鈞：最高閃火點溶液。台中：中國醫藥大學環境醫學研究所碩士論文 2005.
12. 工業技術研究院 ( Industrial Technology Research Institute )：物質安全資料表 ( MSDS ), 2002.
13. White, D., Beyler,C.L., Fulper, C., Leonard J. Flame spread on aviation fuels. Fire Safety Journal, 1997, 28, 1-31
14. Liaw,H.J., Tang,C.L., Lai,J.S., A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid, Combustion and Flame, 2004, 138, 308-319.
15. Crowl,Danel A., Louvar,J.F. Chemical Process Safety: Fundamentals with applications. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall. 2002
16. Liaw,H.J. and Chiu,Yi-Yu. A general model for predicting the flash point of miscible mixtures. Journal of Hazardous Materials. In Press, Corrected Proof, Available online 18 April 2006.
17. Garland,R.W., Malcolm,M.O. Evaluating Vent Manifold Inerting Requirements: Flash Point Modeling for Qrganic Acid-water Mixtures. Process Safety Progress. 2002, 21, 254-262.
18. Lees F.P. Butterworth-Heinemann, Oxford. Journal of Loss prevention in the process industries. 1996.
19. SFPE. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2<sup>nd</sup>ed.). Boston: Society of Fire Protection Engineers. 1995.
20. Shane S. Que Hee. Hazardous Waste Analysis. Rockville, MD: Government Institutes. 1999.

21. 中華民國工業安全衛生學會。勞工安全管理師 2001.
22. Davy,H. On the Fire Damp of Coal Mines, and on Methods of Lighting the Mines so as to Prevent its Explosion. London, UK : Trans. Roy. Soc 1816.
23. Britton,G.L. Two Hundred Years of Flammable Limits. Process Safety Progress , 2002, 21, 1-11.
24. 呂德寶：化工熱力學。1997.
25. Wilson,G.M. Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 127-130.
26. Renon,H., Prausnitz,JM. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE J. 1968, 14, 135-144.
27. Abrams,D.S., Prausnitz,J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixture: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE J. 1975, 21, 116-128.
28. Reid,R.C., Prausnitz,J.M., Sherwood,T.K. The Properties of Gases and Liquids. (3<sup>rd</sup>ed.). New York: McGraw-Hill. 1977.
29. Tsuboka,T. Katayama,T. Modified Wilson equation for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, J. Chem. Eng. Japan 8 , 1975, 181-187.
30. Bodhurtha,F.P. Industrial Explosion Prevention and Protection. New York: Mc-Graw-Hill. 1980.
31. Riazi,M.R., Daubert,T.E. Predicting flash and pour points. Journal of Hydrocarbon Processing. 1987, 56, 81-83.
32. Patil,G.S. Estimation of flash point. Journal of Fire and Materials. 1988, 12, 127-131.
33. Satyanarayana,K., Kakati,M.C. Correlation of flash points. Journal of

- Fire and Materials. 1991, 15, 97-100.
34. 王慈媛：加鹽類溶液的閃火點預測模式。台中：中國醫藥大學環境醫學研究所碩士論文 2004.
35. Liaw and Wang, A non-ideal model for predicting the effect of dissolved salt on the flash point of solvent mixtures, *Journal of Hazardous Materials*, (accepted), 2006.
36. Maria,C.I., Fernand,C.T. Vapor-liquid equilibrium for the acetone-methanol-inorganic salt system. *Fluid Phase Equilibria* 1995, 103,257-284.
37. Liaw and Lin, Binary mixtures exhibiting maximum flash-point behavior, *Journal of Hazardous Materials*, (accepted), 2006.
38. ASTM D56. Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 1999.
39. 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.
40. Merck, The Merck Index, twelfth ed., Merck & CO., NJ, 1996.
41. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, [http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/ME/methyl\\_alcohol.html](http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/ME/methyl_alcohol.html)
42. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/~hmc/hsci/chemicals/octane.html>
43. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University, <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/TR/2,2,4-trimethylpentane.html>
44. <http://www.alfa.com/CGI-BIN/LANSAWEB?WEBEVENT+L0A7A9059>

7B6186008B5406C+ALF+ENG

45. [http://www.cpchem.com/msds\\_unsecured/Import\\_26040\\_MSDS\\_0\\_ENGLISH\\_A\\_ENGLISH\\_A\\_N.pdf](http://www.cpchem.com/msds_unsecured/Import_26040_MSDS_0_ENGLISH_A_ENGLISH_A_N.pdf)
46. <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TE/tetradecane.html>
47. [http://www.cpchem.com/enu/specialty\\_chemicals\\_P\\_hydrocarbons.asp](http://www.cpchem.com/enu/specialty_chemicals_P_hydrocarbons.asp)
48. <http://zenstoves.net/MSDS/ultra-pureLampoil.pdf>
49. Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K. Organic Solvents, fourth ed., Wiley, New York, 1986.
50. Boublik, T., Fried, V., Hala, E. The Vapor Pressures of Pure Substances, second ed., Elsevier, Amsterdam, 1984
51. Hiaki, T., Tatsuhana, K., Tsuji, T., & Hongo, M. Isobaric vapor-liquid equilibria for 2-methoxy-2-methylpropane + ethanol + octane and constituent binary systems at 101.3 kPa. J. Chem. Eng. Data, 1999, 44, 323-327.
52. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K. The Properties of Gases and Liquids, third ed., McGraw-Hill, New York, 1977.