

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

兩成分有機可燃物燃燒上限之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 98-2221-E-034-003-
執行期間：98年08月01日至99年07月31日
執行單位：中國文化大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：王子奇

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：張晏昌

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 99 年 10 月 31 日

前言

工業界在生產與製造過程中均會牽涉到可燃化學藥品，如果儲存或處理的設備中有可燃化學藥品存在或外洩，就有可能會發生火災或爆炸意外。當可燃物質中的氣體混合物的濃度在一定範圍內可以被點燃則稱為燃燒界限。因此，燃燒界限為處理可燃蒸氣或氣體的安全作法的重要指標之一。基於此原因，燃燒界限被當作安全處理和儲存可燃化學藥品研究中一個重要的議題。很多從事關於混合物工作者，例如在反應器或在蒸餾塔工作的。勒沙特列方程式被廣泛運用於估算可燃氣體混合物的燃燒界限。

Vidal 等人認為根據絕熱升溫和燃燒下限的關聯性，利用絕熱升溫去預測可燃物質的燃燒下限是可行的，而且經由他們對照文獻後，發現在 1400K 溫度下為最理想的結果。Shebeko 等人認為在包含 $H_2/CO/O_2/N_2$ 的系統，在燃燒反應動力學領域上，存在兩個對立的反應機制：（1）產生 OH 自由基或 O 自由基，而維持燃燒反應；（2）生成氧氣，而終止連鎖反應。所以，在溫度超過特定值(T_{cr})下燃燒反應不能維持。可燃物的燃燒界限所產生反應熱可以使溫度提高提高到一定值，通常表示燃燒系統中的絕熱升溫。因此，通過計算絕熱升溫，可以得到混合物的燃燒界線。以絕熱升溫所建立的預測理論模型獲得了令人滿意的結果。

此研究是建立兩成分可燃碳氫混合物燃燒上限預測理論模型。這些混合物包括甲烷+丙烷，甲烷+丁烷，異丁烷+丙烷，甲烷+丙烯，丙烷+丙烯，乙烯+二甲醚，乙烯+甲酸甲酯，甲酸甲酯+二甲醚。這些混合物的實驗數據取自於文獻報中，用來檢查提出的理論模型的可行性。

理論推導

文獻中可燃物的燃燒上限數據通常以體積百分比(vol %)來表示；然而碳氫氣體通常被視為一大氣壓下的理想氣體，在本研究中解釋為莫耳分率。

以下確立了幾個假設：

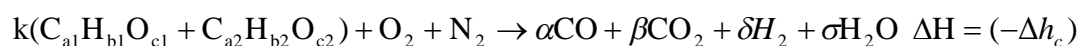
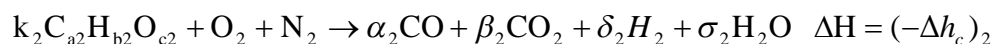
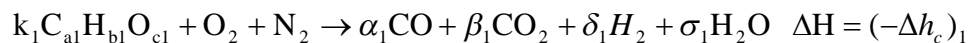
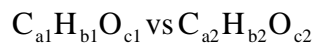
- (1) 燃燒上限的燃燒反應中，氧氣完全反應。
- (2) 燃燒上限的燃燒反應中，化學計量係數不改變混合物的組成。
- (3) 燃燒上限的燃燒反應中，混合物中所有物質絕熱升溫相同。

眾所皆知，燃燒上限的燃燒反應中，氧氣為限量試劑。假設 1 是指在燃燒過程中，氧氣被完全燃燒。假設 2 是指燃燒上限的燃燒反應中，化學計量係數不改變混合物的組成。根據這個假設，可以從純碳氫化合物反應熱去計算混合物所釋放的熱。此假設在文獻中很常被用來計算絕熱升溫去預估燃燒上限。

表 1.八種物質在燃燒上線的絕熱火焰溫度

物質	化學式	UFL (vol%)	UFL(Adta.Temp) (K)
甲烷	CH ₄	15.8	1886.5
丙烷	C ₃ H ₈	10	1732.7
乙烯	C ₂ H ₄	31.5	1433.9
丙烯	C ₃ H ₆	11	1835.9
二甲醚	C ₂ H ₆ O	26.2	1366.6
甲酸甲酯	C ₂ H ₄ O ₂	22.6	1433.7
異丁烷	iC ₄ H ₁₀	7.8	1724.8
正丁烷	n-C ₄ H ₁₀	8.46	1691.8

可燃混合物與空氣進行燃燒化學反應類型：



兩成分可燃混合物假設分別為可燃物 1 和可燃物 2，燃燒反應前的初始量和燃燒反應後的剩餘量，如下表所示：

表 2. 可燃混合物燃燒反應前後莫耳數

Mixture	燃燒反應前	燃燒反應後
Fuel	x_1U	$x_1U - 0.21x_1k_1(1-U)$
	x_2U	$x_2U - 0.21x_2k_2(1-U)$
N₂	$0.79(1-U)$	$0.79(1-U)$
O₂	$0.21(1-U)$	0
CO	0	$0.21x_1\alpha_1(1-U)$
		$0.21x_2\alpha_2(1-U)$
CO₂	0	$0.21x_1\beta_1(1-U)$
		$0.21x_2\beta_2(1-U)$
H ₂	0	$0.21x_1\delta_1(1-U)$
		$0.21x_2\delta_2(1-U)$
H₂O	0	$0.21x_1\sigma_1(1-U)$
		$0.21x_2\sigma_2(1-U)$

U 是可燃混合物的在空氣的燃燒上限； x_1 是可燃物 1 的莫耳百分比； x_2 是可燃物 2 的莫耳百分比； α_1 是可燃物 1 單獨進行燃燒化學反應時，一氧化碳在化學反應式中的係數； α_2 是可燃物 2 單獨進行燃燒化學反應時，一氧化碳在化學反應式中的係數； β_1 是可燃物 1 單獨進行燃燒化學反應時，二氧化碳在化學反應式中的係數； β_2 是可燃物 2 單獨進行燃燒化學反應時，二氧化碳在化學反應式中的係數； δ_1 是可燃物 1 單獨進行燃燒化學反應時，氫氣在化學反應式中的係數； δ_2 是可燃物 2 單獨進行燃燒化學反應時，氫氣在化學反應式中的係數； σ_1 是可燃物 1 單獨進行燃燒化學反應時，水蒸氣在化學反應式中的係數； σ_2 是可燃物 2 單獨進行燃燒化學反應時，水蒸氣在化學反應式中的係數。

假設混合物絕熱升溫與各成分物質絕熱升溫相同

$$\Delta T = \Delta T_1 = \Delta T_2$$

ΔT 代表可燃混合物與空氣進行燃燒化學反應時，產生的絕熱升溫溫度； ΔT_1 代表可燃物 1 與空氣進行燃燒化學反應時，產生的絕熱升溫溫度； ΔT_2 代表可燃物 2 與空氣進行燃燒化學反應時，產生的絕熱升溫溫度。

將可燃混合物的產物生成熱和可燃物 1 及可燃物 2 的產物生成熱分別整理表示成下式：

$$\Delta h = Cp\Delta T = 0.21(1-U)[x_1k_1(\Delta hc)_1 + x_2k_2(\Delta hc)_2]$$

$$\Delta h_1 = Cp_1\Delta T_1 = 0.21k_1(1-U_1)(\Delta hc)_1$$

$$\Delta h_2 = Cp_2\Delta T_2 = 0.21k_2(1-U_2)(\Delta hc)_2$$

整理可得

$$\Delta h = \frac{(1-U)}{(1-U_1)}x_1\Delta h_1 + \frac{(1-U)}{(1-U_2)}x_2\Delta h_2$$

$$\frac{Cp}{1-U} = \frac{x_1Cp_1}{1-U_1} + \frac{x_2Cp_2}{1-U_2}$$

上式中的比熱容積 Cp 、 Cp_1 、 Cp_2 均為未知，因此必須計算出可燃物 1、可燃物 2 及可燃混合物的熱容積。其中可燃物 1 的熱容積 Cp_1 是可燃物 1 與空氣進行燃燒化學反應時，完成燃燒化學反應之後，所有未被氧氣所消耗的剩餘量與該可燃反應物質的熱容積之乘積總合：

$$Cp_1 = U_1[Cp_{f1} + P_1] - P_1$$

其中 P_1 可表示成：

$$P_1 = 0.21k_1Cp_{f1} - 0.79Cp_{N_2} - 0.21\alpha_1Cp_{CO} - 0.21\beta_1Cp_{CO_2} - 0.21\delta_1Cp_{H_2} - 0.21\sigma_1Cp_{H_2O}$$

同理可知：

$$Cp_2 = U_2[Cp_{f2} + P_2] - P_2$$

其中 P_2 可表示成：

$$P_2 = 0.21k_2Cp_{f2} - 0.79Cp_{N_2} - 0.21\alpha_2Cp_{CO} - 0.21\beta_2Cp_{CO_2} - 0.21\delta_2Cp_{H_2} - 0.21\sigma_2Cp_{H_2O}$$

結合以上式子，混合物可表示為

$$Cp = U[x_1Cp_{f1} + x_2Cp_{f2} + x_1P_1 + x_2P_2] - [x_1P_1 + x_2P_2]$$

將上述關係式整理可得

$$\frac{U(x_1 C_{p_{f1}} + x_2 C_{p_{f2}})}{1-U} = \left(\frac{U_1 x_1 C_{p_{f1}}}{1-U_1} + \frac{U_2 x_2 C_{p_{f2}}}{1-U_2} \right)$$

結果與討論

眾所皆知，燃燒界限值經由實驗裝置和條件下所測量而來。表 3 為用來檢查理論模型的實驗數據包含甲烷+丙烷、甲烷+丁烷、丙烷+異丁烷、甲烷+丙烯、丙烷+丙烯、乙烯+甲醚、乙烯+甲酸甲酯和甲醚+甲酸甲酯。

表 3. 從文獻中所得到的碳氫混合物燃燒上限值

可燃物 1	可燃物 2	X ₁	X ₂	UFL
CH ₄	C ₃ H ₈	0.125	0.875	10.44
CH ₄	C ₃ H ₈	0.25	0.75	10.85
CH ₄	C ₃ H ₈	0.375	0.625	11.47
CH ₄	C ₃ H ₈	0.5	0.5	12.03
CH ₄	C ₃ H ₈	0.625	0.375	12.77
CH ₄	C ₃ H ₈	0.75	0.25	13.46
CH ₄	C ₃ H ₈	0.875	0.125	14.59
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.125	0.875	8.91
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.25	0.75	9.48
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.375	0.625	10.11
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.5	0.5	10.83
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.625	0.375	11.82
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.75	0.25	12.71
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.875	0.125	14.12
C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	0.2	0.8	8.2
C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	0.4	0.6	8.6
C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	0.6	0.4	9
C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	0.8	0.2	9.4
CH ₄	C ₃ H ₆	0.5	0.5	12.6
CH ₄	C ₃ H ₆	0.75	0.25	13.8
C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	0.5	0.5	10.5
C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	0.25	0.75	10.5

C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ O	0.5	0.5	26
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ O	0.25	0.75	23
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O ₂	0.5	0.5	25.6
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O ₂	0.75	0.25	27.8
C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₄ O ₂	0.5	0.5	20.5
C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₄ O ₂	0.75	0.25	21.2

表 4 為實驗數據經由勒沙特列方程式和預測理論模型的計算值平均誤差之比較，其中”高絕熱火燄溫度”代表使用兩物質中絕熱火焰溫度較高者；”低絕熱火燄溫度”代表使用兩物質中絕熱火焰溫度較低者；”平均熱火燄溫度”代表使用兩物質的火焰溫度平均值。比較結果，除了乙烯+甲酸甲酯外，預測理論模型的結果都優於勒沙特列方程式。

表 4.各組成的勒沙特列方程式計算值與預測理論模型計算值之比較結果

組成	勒沙特列 方程式	預測理論模型		
		高絕熱火 焰溫度	低絕熱火 焰溫度	平均絕熱 火焰溫度
	平均誤差 (%)	平均誤差 (%)	平均誤差 (%)	平均誤差 (%)
甲烷+丙烷	1.414	1.35	1.396	1.371
甲烷+丁烷	1.259	3.302	3.391	3.341
丙烷+異丁烷	0.477	0.463	0.463	0.463
甲烷+丙烯	3.084	1.013	0.994	1.006
丙烷+丙烯	1.217	1.236	1.236	1.236
乙烯+甲醚	14.47	13.835	13.837	13.836
乙烯+甲酸甲酯	9.8	9.342	9.342	9.507
甲醚+甲酸甲酯	18.614	19.512	19.526	19.518

參考文獻

1. Tzu-Chi Wang, Yan Chang Zhang, "Upper Flammability Limit Prediction Model for Binary Hydrocarbon Mixture", 13th. Asia Pacific Confederation of. Chemical Engineering Congress, Taiwan, 2010.
2. Tzu Chi Wang, Chan Cheng Chen, Hui Chu Chen, "Nitrogen and carbon dioxide dilution effect on upper flammability limits for organic compound containing carbon, hydrogen and oxygen atoms", Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 41, Issue 4, pp. 453-464, 2010.

無衍生研發成果推廣資料

98 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：王子奇		計畫編號：98-2221-E-034-003-					
計畫名稱：兩成分有機可燃物燃燒上限之研究							
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	1	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	1	1	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	無
---	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

研究成果發表在 SCI 期刊一篇以及一篇國際研討會

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計畫主要針對雙成分可燃物在空氣中的燃燒上限進行預測模式的研究，在過去的研究中主要都是引用勒沙特列方程式進行估算，雖然估算的結果大致可接受，但是總是無法深究其原因以至無法精進模式理論與預測結果，本研究首先考慮下列的假設：(1) 燃燒上限的燃燒反應中，氧氣完全反應(2)燃燒上限的燃燒反應中，化學計量係數不改變混合物的組成。(3)燃燒上限的燃燒反應中，混合物中所有物質絕熱升溫相同。進而得到一個理論的雙成分可燃物在空氣中的燃燒上限理論預測模式，有了這理論基礎的開展，相信對於後續混合可燃物溫度、壓力、惰化等對於燃燒上限的影響，可以有更進一步的討論。