

پیش‌بینی دمای اشتعال مخلوط‌های مایع دوجزئی و سه‌جزئی با استفاده از روش لیا و به‌کارگیری مدل‌های ضریب فعالیت

مریم سیف^۱، آرش کامران پیرزمان^{۱*} و امیرحسین محمدی^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کوازلو- ناتال، آفریقای جنوبی

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸

چکیده

دمای اشتعال یک مایع خالص به‌طور تجربی محاسبه می‌شود اما در ترکیب‌های چندتایی این دما در غلظت‌های خاصی اندازه‌گیری شده است. بنابراین ارائه مدلی با دقت خوب که بتواند این دما را در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری کند، ضروری است. در این تحقیق دمای اشتعال محفظه بسته چند ترکیب دوجزئی (آب+ متانول، آب+ اتانول، اکتان+ هپتان، اکتان+ دودکان، نونان+ دکان، نونان+ دودکان، استیک اسید+ پنتانول، استیک اسید+ نرمال- هگزانول، پنتانول+ سیکلوهگزانول، استیک اسید+ سیکلوهگزانول، نرمال- هگزانول+ سیکلوهگزانول) و سه‌جزئی (اکتان+ دکان+ دودکان، نونان+ دکان+ دودکان، استیک اسید+ نرمال- هگزانول+ سیکلوهگزانول) با استفاده از روش لیا برای حالت‌های مختلف ایده‌آل و غیر ایده‌آل محاسبه شد. در حالت غیر ایده‌آل چند مدل ضریب فعالیت مختلف (Margules، Wilson، NRTL) استفاده شد. در آخر نتایج به‌دست آمده از این مدل با نتایج تجربی برگرفته شده از مقالات مقایسه شدند. به‌جز ترکیب دوجزئی اکتان+ هپتان همراه با مدل ضریب فعالیت Wilson بقیه ترکیب‌های دوجزئی و سه‌جزئی نتایج پیش‌بینی شده خوبی ارائه دادند. با توجه به نتایج مشاهده شده، دو ترکیب آب+ متانول و آب+ اتانول به‌شدت غیر ایده‌آل هستند.

کلمات کلیدی: دمای اشتعال، مدل لیا، مدل ضریب فعالیت، مخلوط‌های دوجزئی، مخلوط‌های سه‌جزئی

مقدمه

بخارهای حاصل از یک ماده توانایی شعله ور شدن را دارند، تعریف می‌شود. به‌عبارت دیگر در این دما بخارهای حاصل از مایع در حد پایین اشتعال خود قرار دارند [۱]. آزمایشگاه‌ها و صنعت به‌طور رایج از مواد اشتعال‌زا استفاده می‌کنند، بنابراین مهم است که ویژگی‌های فیزیکی مواد برای اجتناب از هر نوع خطری را در نظر گرفت.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های فیزیکی یک مایع اشتعال‌پذیر که بیانگر میزان توانایی آن در ایجاد آتش و انفجار است، دمای اشتعال آن است. این پارامتر به‌صورت پایین‌ترین دمایی که در آن

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی a.kamran@mazust.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: pr.2019.3606.2646/10.22078)

و تعادل بین بخار و مایع در فضای بسته به وجود می‌آید. دمای اشتعال به روش محفظه باز به‌طور معمول چند درجه بالاتر از دمای اشتعال محفظه بسته است [۳]. به دلیل اینکه هر دو روش نتایج مختلفی دارند باید به هنگام ارائه دمای اشتعال نوع روش اندازه‌گیری را ذکر کرد [۴].

از آنجایی که در فرآیندهای مختلف شیمیایی به جای مواد خالص اغلب با ترکیب مواد سروکار داریم، محاسبه پارامترهای اشتعال‌پذیری ترکیب در برآورد میزان خطرزایی آن اهمیت بالایی دارد، از سویی داده‌های مربوط به دمای اشتعال ترکیب‌ها در مراجع، محدود به غلظت‌های خاص‌اند و همچنین اندازه‌گیری این پارامترها به روش آزمایشگاهی مستلزم صرف هزینه و وقت کافیست، بنابراین استفاده از مدل‌های علمی که بتوانند این پارامترها را با دقت بالایی محاسبه کنند همواره مورد توجه بوده است [۱]. تاکنون مدل‌های مختلفی برای محاسبه دمای اشتعال ترکیب‌های اشتعال‌پذیر ارائه شده است. ویکی و همکارانش روشی برای محاسبه دمای اشتعال محلول‌های ایده‌آل ترکیب‌های نفتی ارائه کردند. مک‌گاون روشی برای تخمین دمای اشتعال مخلوط حلال‌های همراه با اکسیژن و هیدروکربن و مواد مقطر نفتی ارائه کرد [۴]. کراول و همکاران دمای اشتعال یک محلول مایع با تنها یک جز اشتعال‌زا را با استفاده از قانون راثولت پیشنهاد دادند. این مدل تنها برای یک محدوده از ترکیب‌هایی که جز مواد اشتعال‌زا نزدیک به ۱ می‌باشد قابل استفاده است [۲]. افن و مک‌لارن با استفاده از روابط مربوط به حد پایین اشتعال‌پذیری^۵ و همچنین فرض حالت ایده‌آل برای مخلوط، مدلی را برای محاسبه دمای اشتعال مخلوط‌ها استخراج کردند [۵].

مایعاتی که دمای اشتعال 93°C و کمتر دارند جز دسته مایع‌های خطرناک اشتعال‌زا می‌باشند [۲]. علاوه بر این، دانستن دمای اشتعال به مأموران آتش‌نشانی برای خاموش کردن آتش کمک می‌کند، اگر یک مایع با دمای اشتعال بالا موجب آتش‌سوزی شده به وسیله آب می‌توان آن را خاموش کرد درحالی‌که مایع با دمای اشتعال پایین را می‌توان به وسیله مواد شیمیایی خشک^۱ یا کف‌ها خاموش کرد. آب به دلیل داشتن ظرفیت گرمایی بالا، می‌تواند مقادیر زیادی از گرما را جذب کند و دمای آتش را کاهش دهد و از این‌رو برای خاموش کردن آتش حاصل از مایع با دمای اشتعال بالا انتخاب مناسبی است. کف، برعکس، همانند یک روکش به‌عنوان جاذب حرارت عمل می‌کند [۳]. به‌طور کلی دو روش برای اندازه‌گیری دمای اشتعال وجود دارد که هرکدام از این دو روش بر اساس استاندارد خاص خود انجام می‌شوند. این روش‌ها و استانداردهای مربوطه عبارتند از:

الف) روش محفظه بسته تگ^۲ (ASTM D56): برای مواد با ویسکوزیته کمتر از $5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ و دمای اشتعال کمتر از 93°C

ب) روش محفظه بسته پنسکی-مارتنس^۳ (ASTM D93): برای مواد با دمای اشتعال بین 40°C تا 360°C مثل سوخت‌های مقطر، روغن‌های گریس، مخلوط‌های نفتی مایع و جامد و سوخت‌های بیودیزل

ج) روش محفظه باز کلنلند^۴ (ASTM D92): برای مایع با ویسکوزیته بالا و دمای اشتعال بین 79°C تا 400°C مثل محصول‌های نفتی، به‌جز بنزین [۳].

انتخاب این روش‌ها به نوع ماده و دستگاه بستگی دارد. یک مشکل اندازه‌گیری دمای اشتعال به روش محفظه باز این است که ترکیب‌ها با نقطه جوشش کم قبل از اشتعال، به اتمسفر وارد می‌شوند و در نتیجه دمای اشتعال زیادی را اندازه‌گیری می‌کند درحالی‌که در روش محفظه بسته یک مانع فیزیکی روی دستگاه، از خروج ذرات فرار جلوگیری می‌کند

1. Dry Chemical

2. Tag Close-cup Method

3. Pensky- martnes Close-cup Method

4. Cleneland Open-cup Method

5. LFL

اشتعال انواع ترکیب‌های دوجزیی می‌تواند علاوه بر سادگی مدل، با نتایج خوبی همراه باشد. کاتوری و همکاران مدل را برای مخلوط‌ها توسعه دادند [۱۳] و [۱۴]. یانگ پن و همکاران روشی را ارائه دادند که با استفاده از دو معادله خطی^۲ و غیر خطی^۴ بر مبنای تئوری تعادل بخار-مایع، نقطه جوشش نرمال، آنتالپی استاندارد تبخیر، تعداد متوسط اتم‌های کربن و غلظت استوکیومتری فاز گاز، دمای اشتعال را پیش‌بینی می‌کند [۱۵]. یکی دیگر از کاربردهای مدل لیبا، علاوه بر تعیین دمای اشتعال مواد، تعیین پارامترهای برهم‌کنش دوجزئی در مدل‌های ضرایب فعالیت است. حق طلب و همکاران به کمک مدل لیبا ضرایب فعالیت چند ماده دو جزیی را محاسبه کردند و از این ضرایب دوجزئی محاسبه شده برای تعیین دمای اشتعال محلول‌های سه‌جزیی استفاده کردند [۱۶].

در این تحقیق تعدادی از مایع‌های اشتعال‌زای دوجزئی و سه‌جزئی انتخاب شدند. الکل‌های انتخابی از جمله حلال‌های رایج در صنعت هستند و بقیه مواد نیز مایع‌های اشتعال‌زا هستند. از آنجایی که این مایع‌ها در آزمایشگاه‌ها و در صنعت استفاده می‌شوند، دانستن اطلاعات ایمنی آن‌ها ضروری است. شرایط نگهداری در آزمایشگاه‌ها و نیز حمل و نقل صحیح آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. آگاهی نداشتن از اطلاعات ایمنی، خسارات جبران‌ناپذیری را به همراه دارد. برای اکثر سیستم‌ها به دلیل نبودن ضرایب دوجزئی معادله‌های فعالیت این پارامترها با استفاده از روش لیبا و دمای اشتعال تجربی محفظه بسته این سیستم‌ها با اقتباس از دیگر مقالات محاسبه شدند. سپس دمای اشتعال سیستم‌های ذکر شده در غلظت‌های مختلف تخمین زده شد. در نهایت نتایج تجربی و مدل‌سازی شده با هم مقایسه شدند.

وایت و همکاران با ناچیز در نظر گرفتن تاثیر دما بر روی حد پایین اشتعال‌پذیری اجزای تشکیل دهنده مخلوط، مدل ساده‌تری ارائه کردند و از آن برای تخمین دمای اشتعال مخلوط‌های دو تایی متشکل از سوخت‌های هواپیمایی نظیر JP4/JP8 و JP5/JP8 استفاده کردند [۶]. مدل افن و وایت و همکاران قادر بود دمای اشتعال محلول‌های ایده‌آل را پیش‌بینی کند درحالی‌که از پیش‌بینی دمای اشتعال محلول‌های غیر ایده‌آل ناتوان بود [۷]. لیبا و همکاران با به‌کار بردن ضرایب فعالیت در مدل وایت و همکاران، این مدل را به مدلی دقیق‌تر در پیش‌بینی دمای اشتعال ترکیب‌های مخلوط از جمله ترکیب‌های ایده‌آل و غیر ایده‌آل تبدیل کردند [۷-۱۱]. ضرایب فعالیت، پارامترهای بدون بعدی هستند که انحراف از حالت ایده‌آل را اندازه‌گیری می‌کنند. فرض اولیه در این تحقیق بر این است که سیستم فاز مایع در تعادل با فاز بخار است.

به‌طور کلی مدل‌های تئوری مانند مدل افن و وایت و همکاران یا مدل لیبا بر مبنای فرم‌های مختلفی از محاسبات حد اشتعال^۱ لی چاتریر نوشته شده‌اند. لی چاتریر یک قانون کلی به‌عنوان یک روش تجربی برای مطالعه گاز قابل احتراق معدن^۲ ارائه داد. در این مدل‌ها باید پارامترهای مشخصه اصلی هر جز یا مخلوط، از قبیل آنتالپی‌های واکنش، ضرایب فعالیت و غیره مشخص باشد و محاسبه این پارامترها بعضی مواقع ممکن است کاملاً پیچیده و سخت باشد [۱۱]. مدل‌های تجربی نیز برای پیش‌بینی دمای اشتعال مخلوط‌ها توسعه یافته‌اند. کاتوری و نیودت، با استفاده از نتایج آزمایشگاهی حاصل از دمای اشتعال ۶۰۰ ترکیب دوجزیی به معادله‌ای تجربی برای محاسبه دمای اشتعال ترکیب‌های دوجزیی دست یافتند این مدل بر مبنای نقطه جوشش نرمال آن‌ها، آنتالپی تبخیر استاندارد و تعداد اتم‌های کربن ارائه شده است [۱۲]. بررسی‌ها نشان داده است که استفاده از این روش نیز در محاسبات دمای

1. Flammability Limit

2. Firedamp Flammability

3. MRL

4. MNR

از آنجایی که فشار بخار اشباع با دما تغییر می‌کند و می‌توان آن را از رابطه آنتوان به‌دست آورد:

$$\ln P_i^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (9)$$

A, B, C, D و E ثابت معادله ۹ هستند [۱۷].

برای یک محلول ایده‌آل، ضریب فعالیت یک فاز مایع، برای هر جز برابر با ۱ است، و معادله ۷ به شکل رابطه قانون راولت ساده می‌شود:

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (10)$$

بنابراین برای به‌دست آوردن دمای اشتعال محلول ایده‌آل داریم:

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

وایت از این رابطه برای تخمین دمای اشتعال مخلوط سوخت هواپیما، JP4-JP8 و JP5-JP8 استفاده کرد [۶]. در محلول‌های الکلی، آب یک ماده غیر قابل اشتعال است بنابراین دمای اشتعال ندارد. اگر فرض شود آب جز ۱ و الکل جز ۲ است، معادله ۱۱ به‌صورت زیر ساده می‌شود:

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (12)$$

در ادامه AAD^2 یا درصد میانگین انحراف مطلق از طریق رابطه زیر به‌دست آمد:

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^n |(T_i^{exp} - T_i^{cal}) / T_i^{exp}|}{n} \times 100 \quad (13)$$

که T_i^{exp} و T_i^{cal} به ترتیب تعداد داده‌های تجربی، دمای اشتعال تجربی و محاسبه شده هستند. به‌دلیل اینکه سیستم گیرایده‌آل است در مدل باید ضریب فعالیت در نظر گرفته شود. ضریب فعالیت می‌تواند از معادله‌های مختلفی همچون Margules، UNIFAC و UNIQUAC، NRTL، Wilson، van Laar به‌دست آید. این ضرایب، انحراف از حالت ایده‌آل در یک مخلوط را محاسبه می‌کنند [۸].

مدل پیش‌بینی دمای اشتعال به‌روش لیا

قانون لی چاترییر برای مخلوط بخار- هوای دو جزئی به‌صورت زیر است:

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} = \frac{y_1}{LFL_1} + \frac{y_2}{LFL_2} \quad (1)$$

که y_i جز مولی ماده اشتعال‌زای i در فاز بخار است و LFL_i حد پایین اشتعال ماده خالص i می‌باشد. مطابق با تعریف نقطه اشتعال، LFL_i ، نسبت فشار بخار اشباع در نقطه اشتعال به فشار محیط است:

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

در رابطه بالا P و $P_{i,fp}^{sat}$ به ترتیب فشار بخار اشباع در دمای اشتعال جز خالص i و فشار سیستم هستند. جز مولی ماده اشتعال‌پذیر i در فاز بخار y_i را می‌توان از تعادل بخار- مایع^۱ محاسبه کرد. برای هر جز i در مخلوط شرط تعادل یک فاز مایع و یک فاز بخار در دما و فشار یکسان به‌صورت زیر است:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

در رابطه بالا Φ_i ، x_i ، γ_i و f_i به ترتیب ضریب فوگاسیته، کسر مولی ماده اشتعال‌پذیر در فاز مایع، ضریب فعالیت و فوگاسیته جز i می‌باشد. در فشار کم فاز بخار را می‌توان گاز ایده‌آل در نظر گرفت پس می‌توان ضریب فوگاسیته جز i را برابر ۱ دانست:

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

فوگاسیته جز خالص i در فشار و دمای سیستم می‌تواند به‌صورت زیر ساده شود:

$$f_i = P_i^{sat} \quad (5)$$

P_i^{sat} فشار بخار جز خالص i در دمای سیستم است، بنابراین رابطه تعادلی به‌صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

یا

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

با جای‌گذاری رابطه‌های ۲ و ۷ در رابطه ۱ داریم:

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat} \gamma_i}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat} \gamma_2}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (8)$$

1. VLE

2. Absolute Average Deviation

اکتان+ دکان+ دودکان، نونان+ دکان+ دودکان، و استیک اسید+ نرمال- هگزانول+ سیکلوهگزانون در مقاله‌ها آورده شده است [۱۰ و ۲۰-۲۲]. برای پیش‌بینی دمای اشتعال یک مخلوط غیرایده‌آل، دانستن پارامترهای ضرایب فعالیت ضروری است و برای تخمین بهترین دمای اشتعال، چندین مدل ضرایب فعالیت در مدل لیبا به کار گرفته شد و دمای اشتعال به دست آمد و در نهایت دمای اشتعال تخمین زده شده بادمای تجربی اقتباس شده از دیگر منابع مقایسه شدند. با استفاده از دمای اشتعال تجربی برای سیستم‌های دوجزئی از طریق مدل لیبا، پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های ضرایب فعالیت Wilson، NRTL و Margules به کمک روش رگرسیون‌گیری محاسبه شدند. بدین منظور نقاط تجربی در معادله زیر باید صدق کنند:

$$\sum \frac{x_i P_i^{sat} \gamma_i}{P_{i,fp}^{sat}} - 1 = 0 \quad (14)$$

در جدول ۲ پارامترهای محاسبه شده آمده است. در تمام سیستم‌ها α_{ij} در مدل NRTL برابر با ۰/۳ در نظر گرفته شد.

در این مقاله از مدل‌های ضریب فعالیت Wilson، NRTL و Margules استفاده شد و روابط آن‌ها در بخش ضمیمه ارائه شده است [۱۸].

خصوصیات فیزیکی ترکیب‌ها

برای تخمین زدن دمای اشتعال یک مخلوط به کمک روش لیبا، بعضی اطلاعات مانند ثوابت معادله آنتوان، حجم مولی و دمای اشتعال اجزا خالص ترکیب‌ها نیاز است. در جدول ۱ این اطلاعات گردآوری شده است.

نتایج و بحث

دمای اشتعال محلول‌های دوجزئی

دمای اشتعال اجزا خالص در منابع آمده است [۱۰ و ۲۰]. دمای اشتعال تجربی ترکیب‌های دوجزئی و سه‌جزئی آب+ متانول، آب+ اتانول، اکتان+ هپتان، اکتان+ دودکان، نونان+ دکان، نونان+ دودکان، استیک اسید+ پنتانول، استیک اسید+ نرمال- هگزانول، پنتانول+ سیکلوهگزانون، استیک اسید+ سیکلوهگزانون، نرمال- هگزانول+ سیکلوهگزانون،

جدول ۱ ضرایب آنتوان، حجم‌های مولی، و دماهای اشتعال اجزا خالص مورد مطالعه

جزء	A	B	C	D	E	V_i (cm ³ /mol) [۱۹]	دمای اشتعال (C) [۲۰ و ۱۰]
متانول*	۷/۲۰۵۱۹	۱۵۸۱/۹۹۳	-۳۳/۲۸۹	-	-	۴۰/۷۳	۱۰/۰±۰/۸
اتانول*	۷/۲۴۲۲۲	۱۵۹۵/۸۱۱	-۴۶/۷۰۲	-	-	۵۸/۶۸	۱۳/۰±۰/۶
اکتان*	۶/۰۴۳۹۴	۱۳۵۱/۹۳۸	-۶۴/۰۳۰	-	-	۸۲/۴	۱۴/۵±۱/۴
هپتان*	۶/۰۲۰۲۳	۱۲۶۳/۹۰۹	-۵۶/۷۱۸	-	-	۱۴۶/۶	-۵/۲±۰/۵
نونان**	۱۰۹/۳۵	-۹۰۳۰/۴	-۱۲/۸۸۲	$10^{-6} \times 7/8544$	۲	۱۷۷/۱	۳۵/۵
دکان**	۱۱۲/۷۳	-۹۷۴۹/۶	-۱۳/۲۴۵	$10^{-6} \times 7/1266$	۲	۱۹۴/۹	۵۳
دودکان**	۱۳۷/۴۷	-۱۱۹۷۶	-۱۶/۶۹۸	$10^{-6} \times 8/906$	۲	۲۲۷/۴	۸۱
استیک اسید**	۵۳/۲۷	-۶۳۰۴/۵۰	-۴/۳۰	$10^{-18} \times 8/89$	۶	۵۷/۲۵	۴۰/۵
پنتانول**	۱۱۴/۷۵	-۱۰۶۴۱/۰۰	-۱۲/۸۶	$10^{-17} \times 1/25$	۶	۱۰۸/۷۰	۵۱
نرمال- هگزانول**	۱۳۵/۴۲	-۱۲۲۸۸/۰۰	-۱۵/۷۳	$10^{-17} \times 1/27$	۶	۱۲۴/۶۰	۶۴
سیکلوهگزانون**	۸۵/۴۲	-۷۹۴۴/۴۰	-۹/۲۹	$10^{-6} \times 5/00$	۲	۱۰۳/۵۵	۴۵

*: $\log(P/kPa) = A - B / [(T/K) + C]$

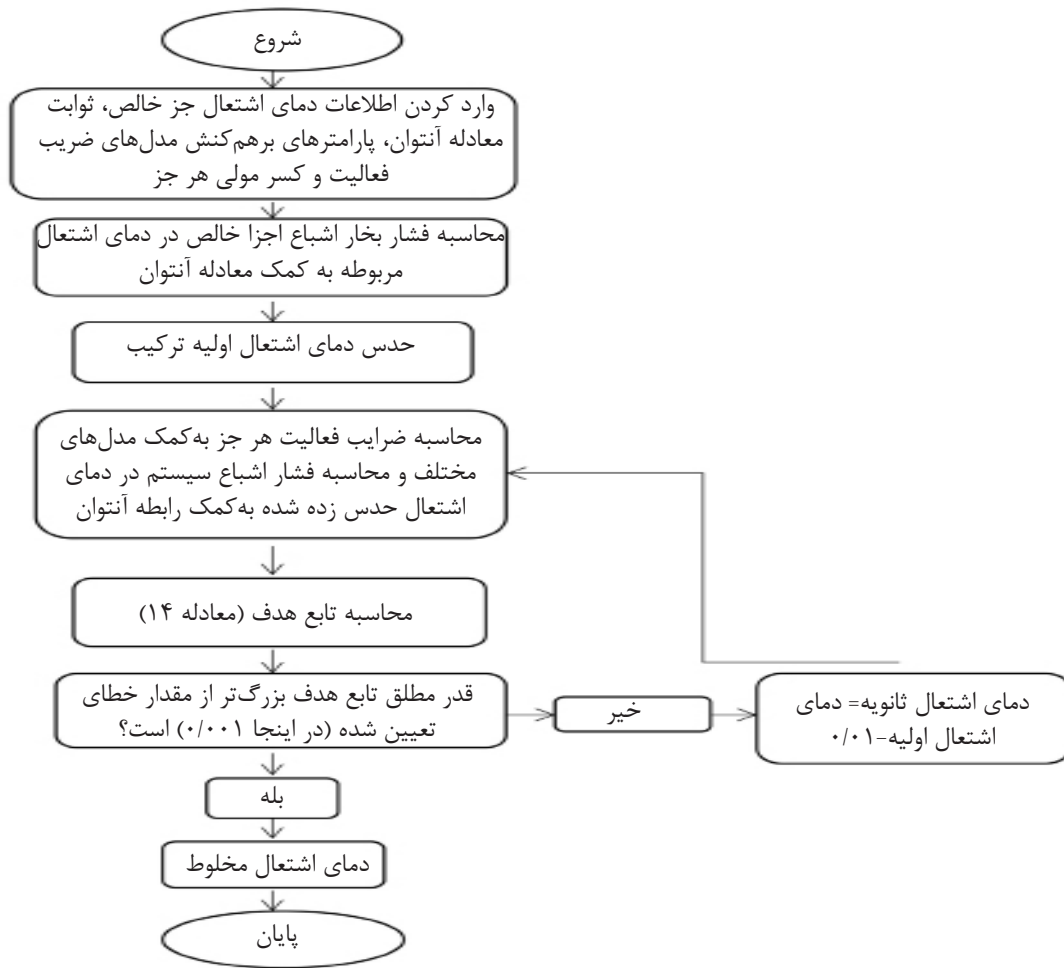
** : $\ln P_i^{sat} = A + B / T + C \ln T + DT^E$

جدول ۲ پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های ضریب فعالیت NRTL و Wilson و Margules

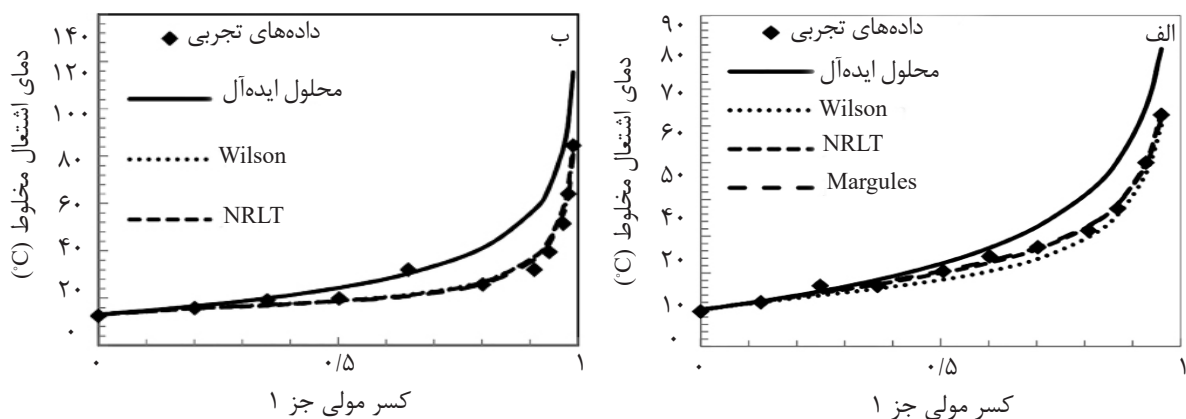
Margules		Wilson		NRTL		مخلوط‌های دوجزئی
A_{21}	A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{21}	A_{12}	
۰/۷۹۹	۰/۴۳۰	-۹۶/۶۰	۴۰۸/۳۳	-۶۰/۴۵	۳۰۷/۱۰	آب (۱) + متانول (۲)
۱/۲۳۷	۱/۳۶۷	-۱۵۶/۹۳	۶۰۴/۶۵	۲۴۶/۰۳	۱۷۰/۳۱	آب (۱) + اتانول (۲)
-۰/۰۳۴	-۰/۰۲۲	-۱۸۱/۴۸	۱۳۶/۵۳	-۸۱/۵۶	۷۹/۴۰	اکتان (۱) + هپتان (۲)
-۰/۰۸۸	-۰/۰۶۸	-۴۵۵/۷۸	۱۸۴/۰۴	۲۲۳/۹۹	-۲۵۵/۷۱	اکتان (۱) + دودکان (۲)
-۰/۱۵۶	-۰/۰۵۸	-۴۹/۶۶	۱۰/۶۹	-۹۴/۱۱	۷۵/۱۸	نونان (۱) + دکان (۲)
-۰/۲۹۶	-۰/۲۸۳	-۱۲۴/۷۲	۳۵/۹۹	-۶۵/۲۵	-۲۵/۷۴	نونان (۱) + دودکان (۲)
۰/۰۷	-۰/۵۹	-۳۸۸/۶۸	۲۱/۶۶	-۱۰۷/۰۳	۰/۷۶	استیک اسید (۱) + پنتانول (۲)
-۰/۳۷	-۰/۰۰۴	-۴۵۸/۰۲	۴۸/۶۳	-۲۱۰/۵۹	۱۹۱/۵۷	استیک اسید (۱) + نرمال-هگزانول (۲)
۰/۰۰۷۳	-۰/۲۱	-۲۵۰/۱۵	۱۳۶/۵۷	۱۶۰/۶۴	-۱۷۳/۰۶	استیک اسید (۱) + سیکلوهگزانول (۲)
-۰/۰۸۳	۰/۲۹	۲/۸۶	-۲۸/۳۲	-۳۲۸/۷۶	۶۹۳/۱۴	پنتانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲)
۰/۰۳۶	-۰/۶۳	۵۴/۳۷	-۶۶/۸۹	۲۷۵/۶۵	-۳۱۵/۷۹	نرمال-هگزانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲)

نتایج تجربی اقتباس شده از منابع بیشتر می‌شود. در هر دو محلول آب + متانول و آب + اتانول زمانیکه جز جرمی آب بزرگ‌تر از ۰/۷ است اختلاف از حالت ایده‌آل بیشتر می‌شود. نتایج اکتان + هپتان، اکتان + دودکان، نونان + دکان و نونان + دودکان در شکل ۳ و جدول ۳ نشان داده شده است. از شکل ۳ پیداست که مدل پیش‌بینی کننده برای حالت ایده‌آل و نتایج تجربی بر همدیگر منطبق هستند بنابراین این محلول‌ها به‌عنوان محلول‌های همیشه ایده‌آل در نظر گرفته می‌شوند. از آنجایی که در این محلول‌های ایده‌آل ضریب فعالیت همواره برابر با ۱ است مدل لیبا همراه با معادلات مختلف ضریب فعالیت به‌خوبی نتایج را پیش‌بینی می‌کند. همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، برای سیستم اکتان + هپتان، مدل لیبا همراه با معادله فعالیت Wilson با مقدار AAD % به‌دست آمده برابر با ۱۸,۵۸ کم‌دقت‌ترین مدل شناسایی شده است. بقیه اعداد AAD % به‌دست آمده نتایج قابل قبولی را ارائه داده‌اند و توافق خوبی بین نتایج تجربی و اعداد محاسبه شده مشاهده می‌شود. در ادامه سیستم‌های الکل و کتون ارزیابی می‌شوند.

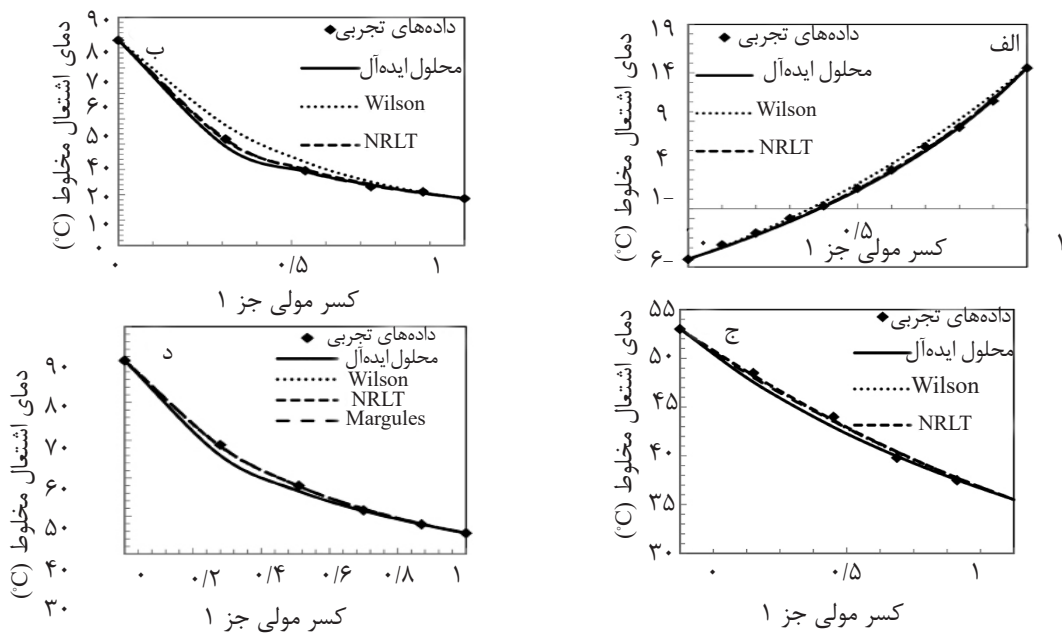
به‌کمک پارامترهای مدل ضریب فعالیت محاسبه شده و مدل لیبا، دمای اشتعال مخلوط‌های دوجزئی غیرایده‌آل در غلظت‌های مختلف محاسبه شد. در مدل ایده‌آل، ضریب فعالیت برابر با ۱ در نظر گرفته شد. شکل ۱ الگوریتم محاسبه دمای اشتعال را نشان می‌دهد. شکل‌های ۲-۴ دمای اشتعال به‌دست آمده از مدل لیبا و نتایج تجربی را با هم مقایسه می‌کنند. جدول ۳ نتایج AAD % برای تمام سیستم‌ها محاسبه شده است. با در نظر گرفتن مقادیر به‌دست آمده می‌توانیم دقت مدل با به‌کارگیری معادلات فعالیت مختلف را بررسی کنیم. در ابتدا محلول‌های حاوی الکل بررسی می‌شوند و نتایج در شکل ۲ و جدول ۳ قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر ۳ مدل ضریب فعالیت برای این سیستم‌ها نتایج خوبی ارائه داده است. بیشترین خطای محلول‌های الکلی در نتایج پیش‌بینی شده ایده‌آل است، بنابراین اگر حالت ایده‌آل برای این محلول‌ها در نظر گرفته شود دمای اشتعال قابل قبولی به‌دست نمی‌آید و زمانی که محلول رقیق‌تر می‌شود، اختلاف بین دمای پیش‌بینی شده توسط مدل حالت ایده‌آل و



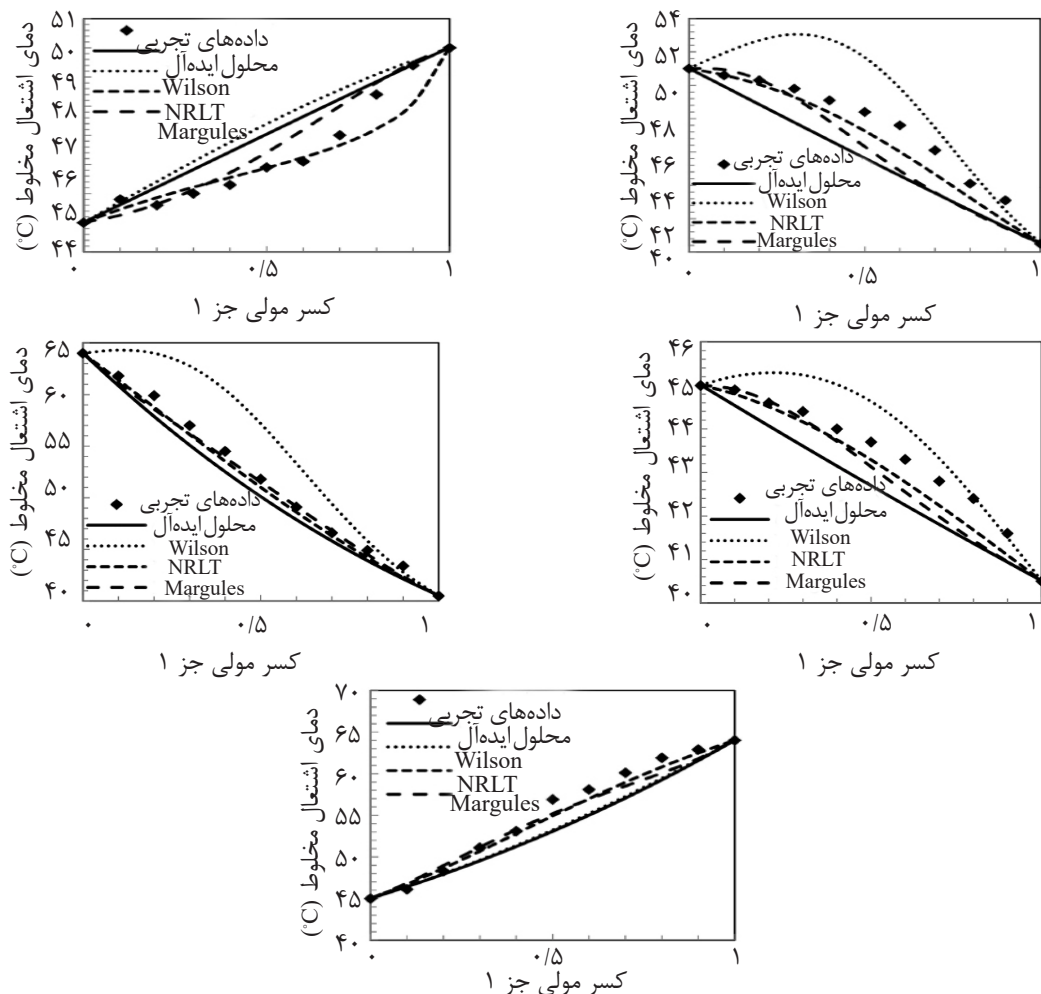
شکل ۱ الگوریتم محاسبه دمای اشتعال به روش لیبا



شکل ۲ مقایسه دمای اشتعال پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی [۲۱] برای سیستم‌های آب (۱) + متانول (۲) (الف) و آب (۱) + اتانول (ب)



شکل ۳ مقایسه دمای اشتعال پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی [۱۰ و ۲۰] برای سیستم اکتان (۱) + هپتان (۲) (الف)، اکتان (۱) + دودکان (۲) (ب)، نونان (۱) + دکان (۲) (ج)، نونان (۱) + دودکان (۲) (د)



شکل ۴ مقایسه دمای اشتعال پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی [۲۲] برای سیستم استیک اسید (۱) + پنتانول (۲) (الف)، پنتانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲) (ب)، استیک اسید (۱) + سیکلوهگزانول (۲) (ج)، نرمال - هگزانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲) (د)، نرمال - هگزانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲) (ه)

جدول ۳ نتایج %AAD به دست آمده برای سیستم‌های مختلف مورد مطالعه

ایده آل	Margules	NRTL	Wilson	محلول
۱۷/۷۳	۳/۵۳	۳/۷۱	۷/۸۱	آب (۱) + متانول (۲)
۳۶/۰۵	۸/۵۲	۹/۹۶	۹/۲۱	آب (۱) + اتانول (۲)
۹/۷۲	۶/۳۹	۵/۰۱	۱۸/۵۸	اکتان (۱) + هپتان (۲)
۲/۳۰	۰/۹۵	۱/۶۰	۵/۷۲	اکتان (۱) + دودکان (۲)
۰/۸۱	۰/۶۹	۰/۶۰	۰/۵۹	نونان (۱) + دکان (۲)
۱/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۸	۰/۴۱	نونان (۱) + دودکان (۲)
۳/۴۷	۲/۵۰	۱/۵۲	۳/۵۴	استیک اسید (۱) + پنتانول (۲)
۲/۲۱	۰/۹۲	۱/۱۹	۵/۴۹	استیک اسید (۱) + نرمال-هگزانول (۲)
۱/۵۲	۰/۹۰	۰/۷۲	۱/۰۸	استیک اسید (۱) + سیکلوهگزانول (۲)
۱/۳۸	۰/۸۱	۰/۷۶	۱/۷۹	پنتانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲)
۲/۸۶	۱/۴۳	۱/۱۹	۲/۶۸	نرمال-هگزانول (۱) + سیکلوهگزانول (۲)
۸/۰۳	۲/۷۱	۲/۶۴	۵/۵۹	%AAD محاسبه شده سیستم های ایده آل و غیر ایده آل

همانند ترکیب‌های اکتان+ هپتان، اکتان+ دودکان، نونان+ دکان و نونان+ دودکان که اجزای تشکیل دهنده شبیه به هم هستند. از آنجایی که در شکل ۳ داده های تجربی بر داده‌های مدل سازی با فرض حالت ایده‌آل بر هم منطبق هستند بنابراین این اصل را می‌توان به‌وضوح مشاهده کرد.

دمای اشتعال محلول‌های سه جزئی

دمای اشتعال تجربی برای سیستم‌های اکتان+ دکان+ دودکان، نونان+ دکان+ دودکان و استیک اسید+ نرمال-هگزانول+ سیکلوهگزانول در مقالات آمده است [۲۰ و ۲۲] به کمک مدل لیا و پارامترهای برهم‌کنش محاسبه شده برای مخلوط‌های دوجزئی و مدل ضریب فعالیت Wilson، دمای اشتعال این سیستم‌ها در غلظت‌های مختلف پیش‌بینی شد. پارامترهای برهم‌کنش دوجزئی مورد نیاز در جدول ۲ آورده شده است. آنچه که به‌وضوح مقایسه دو داده تجربی و مدل سازی شده را نشان می‌دهد، اعداد به‌دست آمده از محاسبه %AAD می‌باشد که در جدول ۴ این اعداد نشان داده شده است.

نتایج %AAD گردآوری شده در جدول ۳ برای این سیستم‌ها نشان می‌دهد که مدل NRTL نتایج بهتری پیش‌بینی کرده است و با توجه به شکل ۴، داده‌های تجربی و نتایج محاسبه شده از مدل ایده‌آل بر روی هم منطبق نشده‌اند. بنابراین این سیستم‌ها، سیستم‌های غیر ایده‌آل محسوب می‌شوند. با توجه به مقدار %AAD محاسبه شده در جدول ۳ مربوط به هر کدام از مدل‌های ضریب فعالیت، کم‌خطاترین و پرخطاترین مدل به ترتیب مربوط به NRTL و Wilson با مقادیر ۲/۶۴٪ و ۵/۵۹٪ می‌باشد. آب+ متانول، آب+ اتانول و پنتانول+ سیکلوهگزانول انحراف مثبت از حالت ایده‌آل دارند که در شکل‌های ۲ و ۴ قابل مشاهده است داده‌های تجربی کمتر از داده‌های پیش‌بینی شده بر مبنای قانون رانولت هستند. شکل ۴ نشان می‌دهد که سیستم‌های استیک اسید+ پنتانول، استیک اسید+ نرمال-هگزانول، استیک اسید+ سیکلوهگزانول و نرمال-هگزانول+ سیکلوهگزانول انحراف منفی از قانون رانولت دارند. سیستم‌های همیشه ایده‌آل نیز در ترکیب‌هایی دیده می‌شود که بین مولکول‌های اجزای تشکیل دهنده شباهت وجود داشته باشد

سیستم نونان+ دکان+ دودکان با توجه به اعداد AAD% به دست آمده از جدول ۴ کمترین خطا را داشته بنابراین بهترین دمای اشتعال را پیش‌بینی کرده است.

مقدار AAD% به دست آمده برای این سیستم‌های سه‌جزئی که برابر با ۱/۵۷٪ می‌باشد، می‌توان آن‌ها را به صورت محلول‌های همیشه ایده‌آل در نظر گرفت و ضرایب فعالیت را برابر با ۱ قرار داد.

جدول ۴ نتایج AAD% محاسبه شده برای سیستم‌های مختلف سه‌جزئی مورد مطالعه

ایده آل	Wilson	محلول
۳/۶۱	۴/۰۷	اکتان (۱) + دکان (۲) + دودکان (۳)
۱/۰۳	۱/۵۴	نونان (۱) + دکان (۲) + دودکان (۳)
۴/۹۷	۱/۱۷	استیک اسید (۱) + نرمال-هگزانول (۲) + سیکلوهگزانون (۳)
۱/۵۷	۴/۲۱	AAD% محاسبه شده سیستم‌های ایده آل و غیر ایده آل

مقاله‌های دیگر مقایسه شد. داده‌های پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی با هم مقایسه شدند و برای محلول‌های مورد مطالعه نتایج قابل قبولی مشاهده شد. محلول‌های الکلی به‌عنوان محلول‌های غیر ایده‌آل شناخته شدند درحالی‌که محلول‌های اکتان+ هپتان، اکتان+ دودکان، نونان+ دودکان+ دودکان، اکتان+ دکان+ دودکان، نونان+ دودکان و استیک اسید+ نرمال-هگزانول+ سیکلوهگزانون از آنجاییکه اجزای تشکیل‌دهنده از نظر شیمیایی شبیه به هم هستند، به‌عنوان محلول‌های همیشه ایده‌آل در نظر گرفته شد. آب+ متانول، آب+ اتانول و پنتانول+ سیکلوهگزانون و سیستم‌های استیک اسید+ پنتانول، استیک اسید+ نرمال-هگزانول، استیک اسید+ سیکلوهگزانون و نرمال-هگزانون+ سیکلوهگزانون به ترتیب از حالت ایده‌آل انحراف مثبت و منفی دارند.

نتیجه‌گیری

دمای اشتعال مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی شامل آب+ متانول، آب+ اتانول، اکتان+ هپتان، اکتان+ دودکان، نونان+ دکان، نونان+ دودکان، استیک اسید+ پنتانول، استیک اسید+ نرمال-هگزانول، پنتانول+ سیکلوهگزانون، استیک اسید+ سیکلوهگزانون، نرمال-هگزانول+ سیکلوهگزانون، اکتان+ دکان+ دودکان، نونان+ دکان+ دودکان و استیک اسید+ نرمال-هگزانول+ سیکلوهگزانون در غلظت‌های مختلف به کمک مدل لیا و مدل‌های ضریب فعالیت مختلف Wilson، NRTL و Margules تخمین زده شدند. پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های ضریب فعالیت به کمک دماهای اشتعال تجربی و مدل لیا محاسبه شدند. سپس به کمک پارامترهای برهم‌کنش دوجزئی به دست آمده، دمای اشتعال محلول‌ها در غلظت‌های مختلف از طریق مدل لیا و مدل‌های ضریب فعالیت مختلف پیش‌بینی شد و با نتایج تجربی اقتباس شده از

ضمیمه

معادلات	پارامترهای دوتایی	مدل
$\ln y_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^N A_{ij} x_j \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} A_{ij} = \frac{V_i^j}{V_i^1} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right)$	$\lambda_{12}, \lambda_{21}$	Wilson [18]
$\ln y_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{ki} x_k G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}; \ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$	g_{12}, g_{22} g_{21}, g_{11}	NRTL [18]
$\ln y_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2$ $\ln y_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2$	A_{12}, A_{21}	Margules [18]

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

NRTL equation: $A_{12} = (g_{12} - g_{22})/R$, $A_{21} = (g_{21} - g_{11})/R$

مراجع

- [1]. Noorollahy M. and Zarringhalam Moghaddam A., "Calculation of mixture equilibrium binary interaction parameters in thermodynamic models using closed cup flash point," Fuel and Combustion, Vol. 1, pp. 13-20, 1387.
- [2]. Haristova M., "Measurement and prediction of binary mixture flash point," Chemistry, Vol. 11, Issue 1, pp. 57-82, 2013.
- [3]. Keshavarz M. H., Jafari M., Kamalvand M., Karami A., Keshavarz Z., Zamani A. and Rajaei S., "A simple and reliable method for prediction of flash point of alcohols based on their elemental composition and structure parameters," Process Safety and Environmental Protection, Vol. 102, pp. 1-8, 2016.
- [4]. Haristova M. and Dimitir D., "Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experimental and prediction," Central European Journal of Chemistry, Vol. 11, Issue 3, pp. 388-393, 2013.
- [5]. Affens W. A. and McLaren G. W., "Flammability properties of hydrocarbon solutions in air," Chemical and Engineering Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482-488, 1972.
- [6]. White D., Beyler C. L., Fulper C. and Leonard J., "Flame spread on aviation fuels," Fire and Safety, Vol. 28, Issue 1, pp. 1-31, 1997.
- [7]. Liaw H. J. and Chiu Y. Y., "A general model for prediction the flash point of miscible mixtures," Hazardous Materials, Vol. 137, Issue 1, pp. 38-46, 2006.
- [8]. Liaw H. J., Lee Y. H., Tang C. L., Hsu H. H. and Liu J. H., "A mathematical model for prediction the flash point of binary solution," Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, Issue 6, pp. 429-438, 2002.
- [9]. Liaw H. J. and Lee Y. H., "The prediction of flash point for binary aqueous- organic solution," Hazardous Materials, Vol. 101, Issue 2, pp. 83-106, 2003.
- [10]. Liaw H. J., Gerbaud V. and Li Y. H., "Prediction of miscible mixtures flash point from UNIFAC group contribution methods," Fluid Phase Equilibria, Vol. 300, Issue 1-2, pp. 70-82, 2011.
- [11]. Liaw H. J., Tang C. L. and Lai J. S., "A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid," Combustion and Flame, Vol. 138, Issue 4, pp. 308-319, 2004.

- [12]. Catoire L. and Naudent V., "A unique equation to estimate flash point of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values," *Physics and Chemistry Reference Data*, Vol. 33, Vol. 4, pp. 1083-1111, 2004.
- [13]. Catoire L., Paulmier S. and Naudent V., "Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends," *Physics and Chemistry Reference Data*, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14, 2005.
- [14]. Catoire L., Paulmier S. and Naudet V., "Experimental determination and estimation of closed cup flash point of mixtures of flammable solvents," *Process Safety*, Vol. 25, Issue 1, pp. 33-39, 2006.
- [15]. Pan Y., Cheng J., Song X., Li G., Li D. and Jiang J., "Flash points measurements and prediction for binary miscible mixtures," *Loss Prevention in The Process Industries*, Vol. 34, pp. 56-64, 2015.
- [16]. Haghtalab A., Yousefi Seyf J. and Mansouri Y., "Flash Point prediction of the binary and ternary systems using the different local composition activity coefficient models," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 415, pp. 58-63, 2016.
- [17]. Perry R. H. and Green D. W., "Perry's chemical engineers handbook," 8th ed., New York, McGraw Hill, 2008.
- [18]. Faundez C. A. and Valderrama J. O., "Activity coefficient models to describe vapor- liquid equilibrium in ternary Hydro- Alcoholic solutions," *Thermodynamics and Chemical Engineering Data*, Vol. 17, Issue 2, pp. 259-267, 2009.
- [19]. Chase M. W., "NIST- JANAF thermochemical tables," *Physics and Chemistry Reference Data Monograph*, Vol. 25, Issue 2, 1998.
- [20]. Li X., Duan P. P., Sun K. N. and Yan X., "Prediction of the flash point of binary and ternary straight- chain alkane mixtures," *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2014, pp. 1-5, 2014.
- [21]. Martines P. J., Rus E. and Compana J. M., "Flash point determination of binary mixtures of alcohols, ketones and water," *Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. 29071 Málaga (SPAIN)*.
- [22]. Zarringhalam Moghadam A., Rafiei A. and Khalili T., "Assessing prediction models on calculating the flash point of organic acid, ketone and alcohol mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 316, pp. 117-121, 2012.



Prediction of the Flash Point of Binary and Ternary Liquid Mixtures Using Liaw Method and Different Activity Coefficient Models

Maryam Seif¹, Arash Kamran Pirzaman^{1*} and Amir Hossein Mohammadi²

1. Department of Chemical Engineering, Mazandaran university of science and technology, Behshahr, Iran.

2. Department of Chemical Engineering, KwaZulu-Natal University, Durban, South Africa

a.kamran@mazust.ac.ir

DOI: pr.2019.3606.2646/10.22078

Received: March/9/2019

Accepted: September/27/2019

INTRODUCTION

Flashpoint is one of the most important physical properties that can determine the potential for fire and explosion of flammable liquids. This parameter is the lower temperature that the vapor of substance can flame. In other words, at this temperature, the vapor of the liquid is at the lowest flammable limit (LFL) [1]. Laboratories and industries commonly use flammable substances, so knowing physical properties of these substances is important to avoid any hazards. Moreover, liquids that have a flash point 93 °C or less, are categorized to the hazard class flammable liquids [2]. Moreover, the knowledge of flashpoint helps firefighters to extinguish fires; in addition, if fire occurs by high flashpoint liquids, fire can be extinguished by water, whereas low flashpoint needs to use dry chemicals or foams [3]. Generally, there are two

methods to calculate the flashpoint that each method is done based on their special standards. The standard methods can be selected based on the type of material and apparatus available. These methods and standards are:

Tag closed- cup method (ASTM D56): for materials with viscosity $< 5.5 \text{ mm}^2/\text{s}$, and flashpoint $< 93^\circ\text{C}$, Penesky – Martens closed- cup method (ASTM D93): for materials with flashpoint between 40 and 360 °C such as distilled fuels, lubricating oils, fuel oils, mixtures of petroleum liquids with solids and biodiesel fuels, Cleveland open- cup method (ASTM D92): for liquids with high viscosity and flashpoint between 79 and 400 °C such as petroleum products except fuel oils [3].

There is a barrier in closed-cup tester. Therefore, so the volatile particles cannot escape from the container and the equilibrium between vapor

and the air in the enclosed space are established, but in the open cup tester, the low-boiling components lose to the atmosphere before flaming, and thereby they result in a few degree lower flashpoint [3]. Because each method gives a different result, for mentioning each flashpoint, it is necessary to list the testing method [4]. In chemical processes, knowledge of flashpoint of mixtures is important. While flashpoints of pure chemical substances are reported, limited data are available for mixtures. Since the experimental measurement of flashpoint is expensive and need adequate time, the predictive methods are required to estimate flashpoints of mixtures [1]. Several predictive models are presented in literature to estimate flashpoints of flammable mixtures. Wickey et al [4] reported a method to calculate flashpoint of miscible and ideal solutions of petroleum mixtures. Macgovern [4] presented a method to estimate flashpoints of mixtures of oxygenated and hydrocarbon solvents and petroleum distillates. Crowl et al [2] suggested a method using Raoult's law to estimate flashpoint of a liquid solution with only one flammable component. Affens and McLaren [5] suggested a method to calculate flashpoints of mixtures with the help of lower flammability limit temperature (FLF) rule. They assumed that the solutions are ideal. White et al [6] presented a simple method by ignoring the temperature dependence of LFL. Moreover, the derived equation was used by them to estimate the flashpoints of two aviation-fuel mixtures: JP4-JP8 and JP5/JP8. Models of Affens and White et al [7] are able to estimate flashpoint of ideal solution, but they could not estimate non-ideal ones. Liaw et al [7,8,9,10,11] reported a series of models in which they used activity coefficient in the model of White et al.

Activity coefficient is a dimensionless parameter that measures the deviation from ideality in a mixture. The basic assumption in these models is that the liquid phase is in equilibrium with the vapor. Such models are accurate to estimate flashpoints of ideal and non-ideal mixtures.

Generally, theoretical models like Affens and White or Liaw are based on Le Chatelier rule in 1981 for flammability limit. Chatelier presented a general experimental law to study flammability of mine gas. In these models, the main parameters of each pure substance or mixture, like enthalpy, activity coefficient etc. should be known, and sometimes calculating these parameters is difficult. Moreover, all of the chemical substances do not have low flammability limit (LFL) [11]. The empirical methods have also been developed for estimating flashpoints of mixtures. Catoire and Naudet [12] developed an empirical equation to predict flashpoints of binary mixtures using 600 flashpoints of experimental results for binary mixtures. This model is based on the normal boiling point, the vaporization enthalpy, and the number of carbon atoms. Investigations show that these empirical models generally yield the satisfactory results. In 2006, Catoire et al [13,14] extended their equation to mixtures. Yong Pan et al [15] developed a method to estimate flashpoint using two linear (MRL) and non-linear (MNR) equations based on vapor-liquid equilibrium concept, normal boiling point, standard enthalpy of vaporization, average number of carbon atoms, and the stoichiometric concentration of vapor phase. One of the applications of Liaw model is to calculate the parameters of the activity coefficient models. Haghtalab et al [16] calculated parameters of activity coefficients for binary mixtures using Liaw method and

then used the parameters to estimate flashpoints of ternary mixtures.

In this article, some binary and ternary flammability liquids are selected. As there is no information about some binary activity coefficients for a particular system, first these parameters are calculated from experimental flashpoints by Liaw method then flash points of cited mixtures are estimated in different concentrations. Finally, experimental and estimated data are compared with each other.

MODELING

The Le Chatelier's law for binary mixtures is given as follows:

$$1 = \sum \frac{y_i}{LFL_i} = \frac{y_1}{LFL_1} + \frac{y_2}{LFL_2} \quad (1)$$

where y_i is the composition of a flammable substance "i" in the vapor phase, and LFL_i is the low flammability limit for the pure component i. From the definition of flashpoint, LFL_i is fraction of saturated vapor pressure at flashpoint to ambient pressure:]

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

In above equation, $P_{i,fp}^{sat}$ and P are saturated and ambient pressures respectively. y_i can be derived from vapor-liquid equilibrium (VLE), as seen in Equation 3:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

where Φ_i , P, x_i , γ_i and f_i are the fugacity coefficient of component i, the pressure, the mole fraction of flammability substance in liquid phase, the activity coefficient, and the fugacity of pure liquid respectively.

At low pressure, the vapor phase can be approximated as an ideal gas, so that the fugacity coefficient can be assumed equal to unity:

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

The fugacity of pure liquid i at temperature and pressure of the system can be simplified as:

$$f_i = P_i^{sat} \quad (5)$$

The vapor-liquid equilibrium relation is reduced as follows:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

or

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

By placing equations 7 and 2 in equation 1, Equation 8 which is obtained is as follows:

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat} \gamma_i}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat} \gamma_2}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (8)$$

Antoine's equation can be used to estimate vapor pressure:

$$\ln P_i^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (9)$$

A, B, and C are the constants of equation 9, which are reported in literature [17]. For an ideal solution, activity coefficient of a liquid phase for any component is equal to unity, and equation 7 is reduced to Raoult's law:

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (10)$$

Thus, the equation for ideal solution is expressed as:

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

White used this equation to estimate flashpoint of aviation-fuel mixtures, JP4-JP8 and JP5/JP8 [6]. For alcohol aqueous solutions, water is a non-flammable component, so it does not have a flashpoint. If water is assumed to be component 1, and alcohol is assumed to be component 2, the model is reduced as follows:

$$1 = \sum \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} \quad (12)$$

In continuous, the AAD% or absolute average deviation percent is calculated by the following expression:

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^n |(T_i^{exp} - T_i^{calc}) / T_i^{exp}|}{n} \times 100 \quad (13)$$

where n , T_i^{exp} , and T_i^{calc} are the number experimental data, experimental flash point, and predicted flash point respectively. Since the system is non-ideal, one must use an appropriate activity coefficient model. Moreover, the activity coefficient can be estimated using different models like Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, or UNIFAC. The coefficients measure the deviation from ideality in a mixture [8].

RESULTS AND DISCUSSION

The flashpoints of pure substances are available in the literature [10,18]. The experimental flash points of binary and ternary mixtures Water+ Methanol, Water+ Ethanol, Octane+ Heptane, Octane+ Dodecane, Nonane+ Decane, Nonane+ Dodecane, Acetic Acid+ Pentan-1-ol, Acetic Acid+ n-Hexanol, Pentan-1-ol+ Cyclohexanon, Acetic Acid+ Cyclohexanon, n-Hexanol+ Cyclohexanon, Octane+ Decane+ Dodecane, Nonane+ Decane+ Dodecane, Aceticacid+n-Hexanol+ Cyclohexanon are extracted from literature [10,18,19,20]. To estimate flashpoint of non-ideal mixtures, it is important to know activity coefficient parameters. First, by experimental data and liaw method, interaction parameters of activity coefficient (Wilson, NRTL and Margules) are calculated. Then by means of calculated binary coefficient parameters and Liaw method, flashpoints of binary and ternary mixtures are estimated. In addition, activity models are compared with each other and with experimental data. To better understand, the AAD% that measure an agreement between the experimental data and the calculated values are listed in the tables 1, 2 and 3. Maximum error in alcohol solutions and alcohol and ketone are about ideal model,

so these solutions are non-ideal. In Octane+ Heptane, Octane+ Dodecane, Nonane+ Decane, Nonane+ Dodecane systems, the predictions of the flashpoint model using different activity coefficients and ideal model overlap each other, so these solutions act as almost ideal solutions. As could be seen from Tables 1 and 2, all three models show good results but NRTL and Margules indicate lower deviation, 2.64% and 2.71% respectively. For studied ternary mixtures, Wilson activity model is selected. It is clear from table 3 that both ideal and non-ideal models are in satisfactory agreements with experimental ones.

Table 1: Results of AAD% for some studied systems.

Solution	Wilson	NRTL
Water+ Methanol	81.7	71.3
Water+ Ethanol	21.9	96.9
Octane+ Heptane	58.18	0.5
Octane+ Dodecane	72.5	1.60
Nonane+ Decane	590.	0.60
Nonane+ Dodecane	0.41	.38
Acetic Acid+ Pentan-1-ol	.543	1.52
Acetic Acid+ n-Hexanol	.495	1.19
pentan-1-ol+ Cyclohexanone	1.08	.720
acetic acid+ Cyclohexanone	1.79	760.
n-Hexanol+ Cyclohexanone	2.68	19.1
Total AAD%	59.5	64.2

Table 2: Results of AAD% for some studied systems.

Solution	Margules	Ideal
Water+ Methanol	533.	7317.
Water+ Ethanol	528.	.536
Octane+ Heptane	396.	72.9
Octane+ Dodecane	95.	3.2
Nonane+ Decane	0.69	81.
nonane+ dodecane	35.	35.1
acetic acid+ pentan-1-ol	502.	.473
acetic acid+ n-hexanol	92.	212.
pentan-1-ol+ cyclohexanon	90.	1.52
acetic acid+ Cyclohexanon	0.81	1.38
n-Hexanol+ Cyclohexanon	43.1	86.2
Total AAD%	71.2	8.03

Table 3: Results of AAD% for some studied systems.

Solution	Wilson	Ideal
Octane+ Decane+ Dodecane	074.	3.61
Nonane+ Decane+ Dodecane	54.1	1.03
Acetic acid+ n-Hexanol+ Cyclohexanone	1.17	۹۷.۴
Total	21.4	1.57

Conclusions

The interaction binary parameters of activity coefficient models (NRTL, Wilson and Margules) are calculated by experimental data of binary solutions and Liaw method. Then by means of calculated parameters, flashpoint of binary and ternary solutions are estimated. The predicted data are compared with experimental data and satisfactory agreements are observed in three different activity coefficient models. The alcohol solutions and alcohol+ ketone are almost non-ideal while Octane+Heptane, Octane+ Dodecane, Nonane+Decane, Nonane+ Dodecane, Octane+ Decane+Dodecane, Nonane+Decane+Dodecane, Acetic acid+ n-Hexanol+ Cyclohexanone are almost ideal, because these binary components are chemically similar.

p

FLF: Flammability limit temperature

VLE: Vapor-liquid equilibrium

REFERENCES

- [1]. Noorollahy M. and Zarringhalam Moghadam A., "Calculation of mixture equilibrium binary interaction parameters in thermodynamic models using closed cup flash point," *Fuel and Combustion*, Vol. 1, pp. 13-20, 1387.
- [2]. Haristova M., "Measurement and prediction of binary mixture flash point," *Chemistry*, Vol. 11, Issue 1, pp. 57-82, 2013.
- [3]. Keshavarz M. H., Jafari M., Kamalvand M., Karami A., Keshavarz Z., Zamani A. and Rajaei S., "A simple and reliable method for prediction of flash point of alcohols based on their elemental composition and structure parameters," *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 102, pp. 1-8, 2016.
- [4]. Haristova M. and Dimitir D., "Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experimental and prediction," *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 11, Issue 3, pp. 388-393, 2013.
- [5]. Affens W. A. and McLaren G. W., "Flammability properties of hydrocarbon solutions in air," *Chemical and Engineering Data*, Vol. 17, No. 4, pp. 482-488, 1972.
- [6]. White D., Beyler C. L., Fulper C. and Leonard J., "Flame spread on aviation fuels," *Fire and Safety*, Vol. 28, Issue 1, pp. 1-31, 1997.
- [7]. Liaw H. J. and Chiu Y. Y., "A general model for prediction the flash point of miscible mixtures," *Hazardous Materials*, Vol. 137, Issue 1, pp. 38-46, 2006.
- [8]. Liaw H. J., Lee Y. H., Tang C. L., Hsu H. H. and Liu J. H., "A mathematical model for prediction the flash point of binary solution," *Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 15, Issue 6, pp. 429-438, 2002.
- [9]. Liaw H. J. and Lee Y. H., "The prediction of flash point for binary aqueous- organic solution," *Hazardous Materials*, Vol. 101, Issue 2, pp. 83-106, 2003.
- [10]. Liaw H. J., Gerbaud V. and Li Y. H., "Prediction of miscible mixtures flash point from UNI-FAC group contribution methods," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 300, Issue 1-2, pp. 70-82, 2011.
- [11]. Liaw H. J., Tang C. L. and Lai J. S., "A model

for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid,” Combustion and Flame, Vol. 138, Issue 4, pp. 308-319, 2004.

[12]. Catoire L. and Naudent V., “*A unique equation to estimate flash point of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values,*” Physics and Chemistry Reference Data, Vol. 33, Vol. 4, pp. 1083-1111, 2004.

[13]. Catoire L., Paulmier S. and Naudent V., “*Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends,*” Physics and Chemistry Reference Data, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14, 2005.

[14]. Catoire L., Paulmier S. and Naudet V., “*Experimental determination and estimation of closed cup flash point of mixtures of flammable solvents,*” Process Safety, Vol. 25, Issue 1, pp. 33-39, 2006.

[15]. Pan Y., Cheng J., Song X., Li G., Li D. and Jiang J., “*Flash points measurements and prediction for binary miscible mixtures,*” Loss Prevention in The Process Industries, Vol. 34, pp. 56-64, 2015.

[16]. Haghtalab A., Yousefi Seyf J. and Mansouri Y., “*Flash Point prediction of the binary and ternary systems using the different local composition activity coefficient models,*” Fluid Phase Equilibria, Vol. 415, pp. 58-63, 2016.

[17]. Perry R. H. and Green D. W., “*Perry’s chemical engineers handbook,*” 8th ed., New York, McGraw Hill, 2008.

[18]. Faundez C. A. and Valderrama J. O., “*Activity coefficient models to describe vapor-liquid equilibrium in ternary Hydro- Alcoholic solutions,*” Thermodynamics and Chemical Engineering Data, Vol. 17, Issue 2, pp. 259-267,

2009.

[19]. Chase M. W., “*NIST- JANAF thermochemical tables,*” Physics and Chemistry Reference Data Monograph, Vol. 25, Issue 2, 1998.

[20]. Li X., Duan P. P., Sun K. N. and Yan X., “*Prediction of the flash point of binary and ternary straight- chain alkane mixtures,*” Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2014, pp. 1-5, 2014.