

燃燒

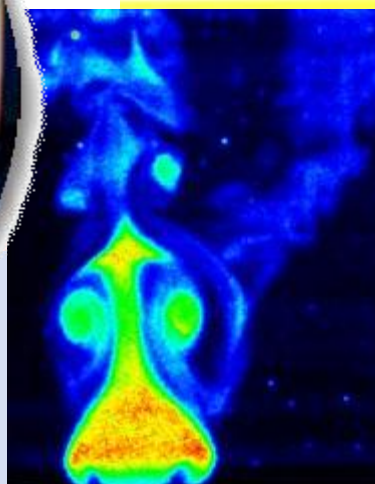


中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

季刊

Combustion Quarterly

89



中華民國一百零四年五月

Vol. 24, No. 2

燃燒季刊

Combustion Quarterly

第二十四卷 第二期 中華民國一百零四年五月出版

Vol. 24, No.2

May 2015

目 錄

CONTENTS

編輯札記		3
一氧化碳鍋爐脫硫段飼水效應數值研究	江金龍、侯順雄	4
甲丙醇燃料的共沸效應對柴油引擎影響之研究	葉俊郎、孫培恩、林行通	17
新穎改質含磷、矽石墨烯奈米片難燃性複合材料性質之研究	林百福、涂志杰	29
石墨烯/聚乳酸奈米複合材料之熱裂解行為研究	楊家銘、江金龍	48
環保冷媒燃燒爆炸特性之研究	趙英捷、石燕鳳	59
綠色技術評估海軍艦砲推進燃料之貯存條件及熱危害	廖建堯、徐啟銘	70
徵稿說明	林駿憑、蔡淑瑤、許幼靜	83

編輯札記

本期共刊登六篇專業論文，分別來自國內各大專院校之研究成果。國立虎尾科技大學航空與電子科技研究所葉俊郎教授研究團隊探討脫硫段飼水對於一氧化硫鍋爐SO_x生成量、NO_x生成量與CO生成量的影響，由研究結果發現，脫硫段飼水對於鍋爐出口溫度、SO_x、NO_x、CO濃度等的降低均有幫助；國立臺北科技大學車輛工程系林百福教授等人使用FT(Fischer-Tropsch process)合成柴油，並將甲醇及異丙醇混合添加於FT合成柴油中進行實驗，探討蒸餾溫度較低的甲醇及蒸餾溫度較高的異丙醇混合對柴油引擎的性能影響；弘光科技大學環境與安全衛生工程系綠色防火材料實驗室江金龍教授利用含磷、矽難燃劑進行縮合反應接枝在氧化石墨烯奈米片表層形成新穎的難燃劑，能夠提升了環氧樹脂的難燃效果。

朝陽科技大學應用化學系石燕鳳教授研究團隊探討石墨烯/聚乳酸奈米複合材料的熱裂解分析中得知石墨烯/聚乳酸奈米複合材料屬於一級裂解，且石墨烯在聚乳酸的裂解過程中扮演催化劑的角色；國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系徐啟銘教授研究團隊探討數種環保冷媒在不同溫度下，對環保冷媒之可燃性或爆炸性之影響，相關實驗所獲得之參數可用於提供冷媒儲存、運輸或使用上的參考依據，以避免不可預期之職災狀況發生；亞洲大學保健營養生技學系林駿憑教授等人探討熱反應性物質，以海軍艦砲推進燃料為例，利用微差掃描量熱卡計，做等溫及非等溫動力學模式交叉比較分析，進而發展的獨特、有效、快速的綠色技術，可以得到海軍固態推進燃料精準的貯存及管理的安全參數。

本期的內容包含鍋爐廢氣控制技術、柴油引擎燃燒技術、無鹵阻燃技術、新材料裂解行為探討、環保冷媒熱穩定性研究、熱反應物質分析技術開發等面向，希望能讓讀者更了解燃燒的多樣性，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒科技之知識分享及研究交流，增進產業研發技術。

副總編輯 江金龍
總編輯 侯順雄

一氧化碳鍋爐脫硫段飼水效應數值研究

Numerical Simulation of Feedwater Effect on DeSOx Process in a Carbon Monoxide Boiler

葉俊郎¹、孫培恩²、林行通³

Chun-Lang Yeh, Pei-En Sun, Hsing-Tong Lin

國立虎尾科技大學航空與電子科技研究所

Department of Aeronautical Engineering, National Formosa University

摘要

本文探討脫硫段飼水對於一氧化碳鍋爐SOx生成量、NOx生成量與CO生成量的影響，由研究結果發現，脫硫段飼水對於鍋爐出口溫度、SOx、NOx、CO濃度等的降低均有幫助，在不影響煙道氣冷卻管吸熱(產生過熱蒸氣)的情況下，脫硫段飼水可將鍋爐出口的SOx與NOx濃度降低12倍、CO濃度降低至250ppm以下、溫度降低至470K(約200°C) 以下。

關鍵字：一氧化碳鍋爐、脫硫、飼水法

Abstract

This paper discusses the effect of feedwater in the DeSOx section on the formation of SOx, NOx and CO in a Carbon Monoxide Boiler. From the simulation results, it is found that the concentrations of SOx and NOx can be reduced to 1/12 of the original concentrations, the CO concentration can be reduced to within 250ppm, and the temperature can be lowered to below 470K (about 200 °C).

Keyword: Carbon Monoxide Boiler, DeSOx, Feedwater

一、前言

1.1 研究背景

燃燒器是燃燒設備中最基本且最重要的元件，主要功能是提供熱量，經能量轉換後，或產生蒸氣，或作熱交換，以達到製程的需求，舉凡鍋爐、加熱爐、熔融爐、窯爐、焚化爐等皆需使用到它；傳統燃燒器的使用多偏重在高效率燃燒狀態下操作，卻常因無法有效控制空氣與燃料的混合，或因火焰溫度太高，而造成過高的污染，產生酸雨、光霧等空氣污染現象；燃燒時所產生的空氣污染物質主

¹ 國立虎尾科技大學航空與電子科技研究所，教授
E-mail: clyeh@nfu.edu.tw

² 國立虎尾科技大學航空與電子科技研究所，碩士

³ 國立虎尾科技大學航空與電子科技研究所，研究生

要有硫氧化物(SO_x)、煙灰(soot)、一氧化碳(CO)以及氮氧化物(NO_x)等，其中 SO_x 及 soot 的生成主要是因為燃料中含有「硫」及「灰質」成份所致，可經由燃料的前淨化處理、煙道氣水洗、除硫製程或靜電集塵等方式來加以抑制；CO 的形成主要為燃燒反應不完全所造成，其含量高低通常是判斷燃燒完全與否最直接有效的指標，亦為鍋爐燃燒操作的重要參數；NO_x 是經由燃燒製程所產生的污染排放物，通常是由空氣中的氮氣或燃料中的含氮化合物氧化而生成；有鑒於國內外有關空氣污染之管制法規日益嚴格，改善老舊燃燒器之污染排放量以符合現行環保法令要求已成為產業界勢在必行的措施，但在降低污染排放的同時，燃燒器的性能仍應滿足無黑煙、低 CO、低過剩氧之高效率燃燒效果，才是真正好用的燃燒器[1-3]。2013 年，Cheng 等人[4]發展一個改良型煙灰(soot)模式，並將其應用於 KIVA 軟體，作者運用此數值軟體探討柴油引擎煙灰生成、濃度、質量、以及燃燒過程初始階段、中程階段、與後期階段之粒子大小分布等。2013 年，Kang 等人[5]探討煉油廠之流體觸媒裂解單元(Fluid Catalytic Cracking Unit(FCCU))脫硫過程，實驗結果發現在鋁鎂吸收劑中加入少量的錳和鐵可以提高硫氧化物去除率，研究結果亦顯示當吸收劑中含 5%錳和 10%鐵時之脫硫效果最好。2008 年，Sun 等人[6]使用硝酸作為主要吸收劑、NaOH 作為二次吸收劑、KMnO₄ 作為添加劑來同時去除煙道氣中之 SO₂ 和 NO，實驗參數包含 SO₂ 濃度、NO 濃度、硝酸濃度、NaOH 濃度、KMnO₄ 濃度、氧濃度等，研究結果發現，脫硝效率介於 36.6%~81%之間，而脫硫效率則可高達 99.4%~100.0%之間。2003 年，Buelna 和 Lin[7]以實驗研究煙道氣 SO₂ 與 NO 之去除過程，所使用之吸收劑為 CuO/γ-Al₂O₃，研究結果發現在 350°C 溫度時，最佳之 SO₂ 去除率為 2.3×10^{-3} mol/(公克觸媒)，NO 之去除率為 92%。

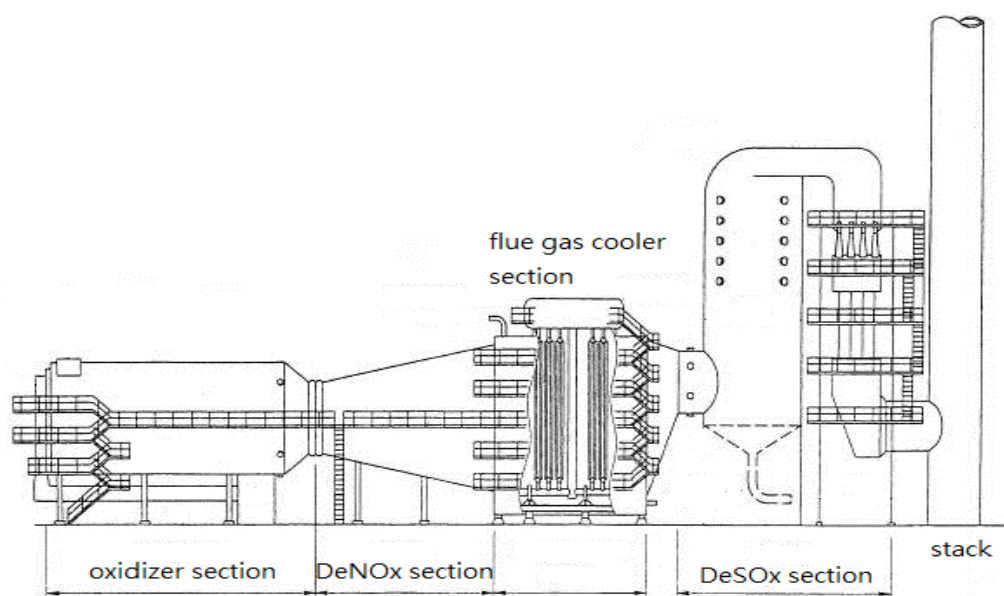


圖1、典型的煉油廠一氧化碳鍋爐構造

一氧化碳鍋爐在煉油製程中占有非常重要的角色，它可以將再生器中的CO熱能回收再利用，所產生的蒸汽可提供給其它設備使用，煉油廠對於蒸汽的使用需求量是非常大的，一座一氧化碳鍋爐每小時約可產生300公噸的蒸氣，以蒸汽每公噸約770元的價格而言，換算下來一座一氧化碳鍋爐每年約可替煉油廠節省

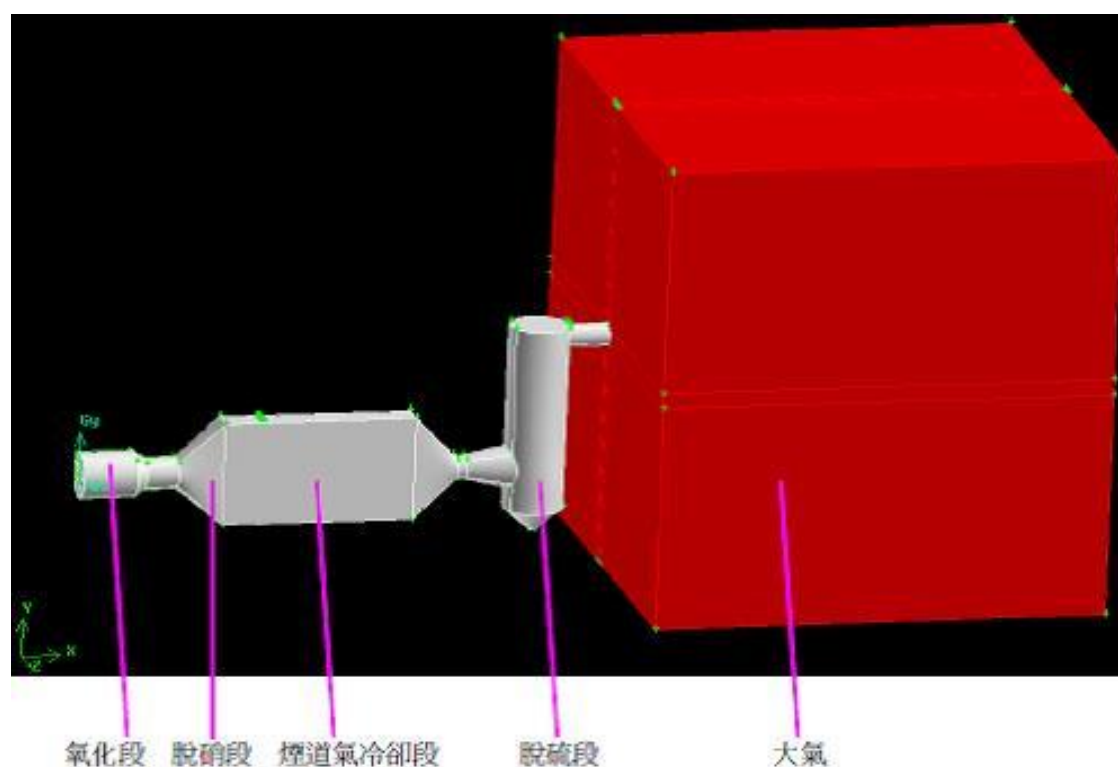
近20億元的成本，其貢獻不可小覷；一氧化碳鍋爐使用再生器中的燃燒氣體(CO)為其入料，燃燒反應成 CO_2 並釋出大量的熱，經由爐管熱交換產生過熱蒸汽；其構造分成氧化段(oxidizer section)、脫硝段(DeNO_x section)、煙道氣冷卻段(flue gas cooling section)、脫硫段(DeSO_x section)與煙囪(stack)，其內部裝設耐火磚、撥水性岩棉或陶瓷棉毯等絕熱材質來保護爐體；煙道氣冷卻段(爐管區)分成水幕段(screen section)、過熱段(superheater section)、蒸發段(vaporizer section)與節煤段(economizer section)。典型的一氧化碳鍋爐構造如圖1所示[8]。

1.2 研究目的

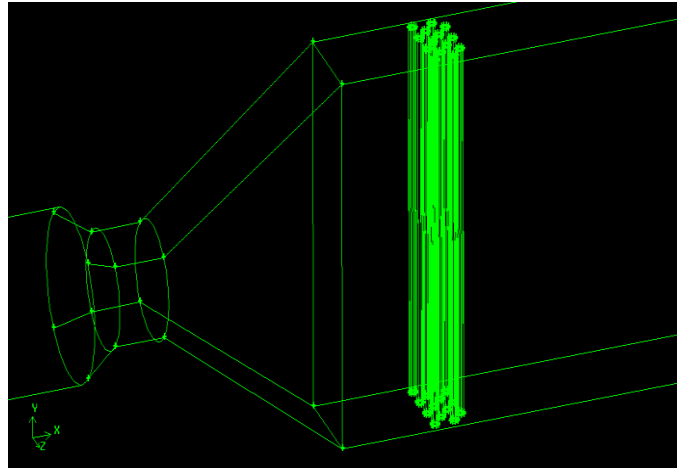
在圖1中，氧化段與脫硝段所釋出的熱可與煙道氣冷卻段爐管中的水進行熱交換以產生過熱蒸汽並供給其它設備使用，由於操作溫度相當高(可達 1000°C)，因此，會產生一氧化碳鍋爐內外部問題，其停車檢查維修所造成之生產線損失每日以千萬元起計，而其所潛藏的工安與環保問題更是不容忽視，因此，一氧化碳鍋爐的操作良窳對於相關產業生產運作的影響非常重大；本文探討一氧化碳鍋爐操作時 SO_x 、 NO_x 與CO之生成與抑制，期能提供設計高效率、高安全性且低污染的一氧化碳鍋爐時之參考。

二、研究方法

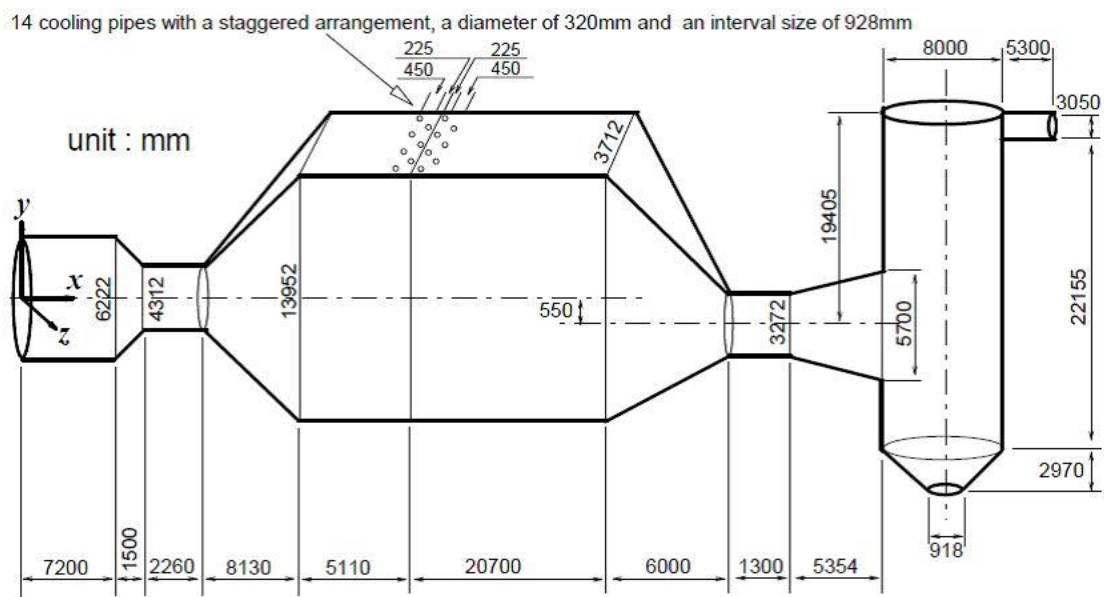
本研究擇定台塑石化公司麥寮廠區一氧化碳鍋爐作為主要探討對象，一方面可與產業界實務結合，另一方面也可就近取得設計過程或成果驗證所需資料，本研究探討之一氧化碳鍋爐外形與尺寸以及數值模擬模型圖如下：



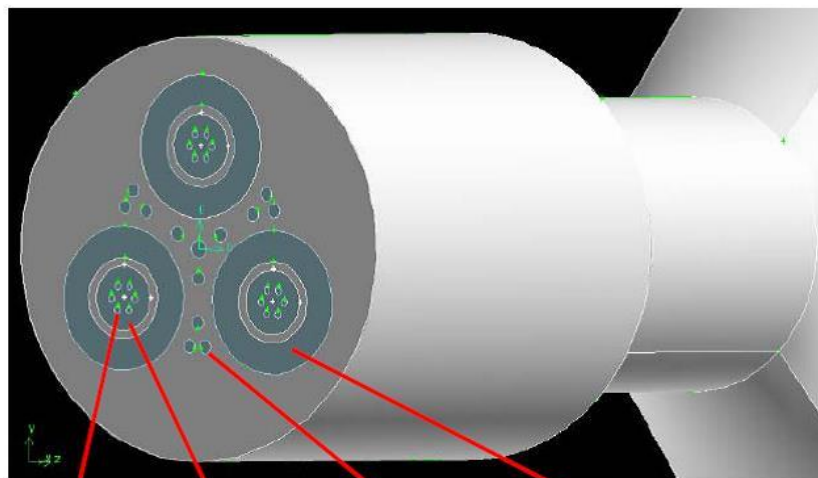
(a)一氧化碳鍋爐數值模型外觀圖



(b)煙道氣冷卻段爐管局部放大圖

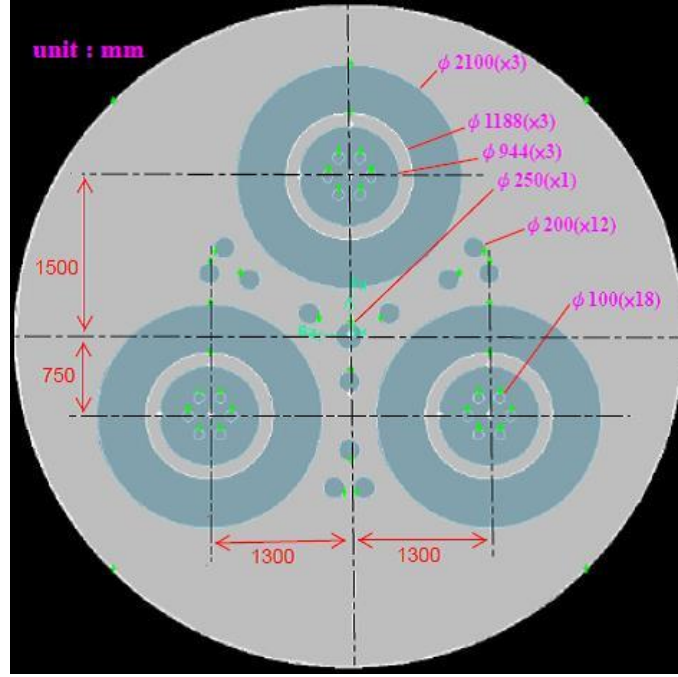


(c)一氧化碳鍋爐數值模型尺寸與座標系統圖



燃料孔(x18) 主要空氣孔(x3) 次要空氣孔(x13) 煙道氣孔(x3)

(d)一氧化碳鍋爐入口處局部放大圖



(e)一氧化碳鍋爐數值模型入口處尺寸圖

圖 2、本研究所探討之一氧化碳鍋爐外形、尺寸以及數值模擬模型圖

本研究採用ANSYS FLUENT 12.1商業化CFD軟體來進行一氧化碳鍋爐內部之化學反應過程模擬，在ANSYS FLUENT軟體中有一『污染物生成』(Pollutant Formation)的內建模組[9]，以方便污染物生成過程模擬研究，該內建模組可模擬NO_x生成、SO_x生成、以及soot生成，本研究著重於SO_x的生成與抑制，以下介紹本研究所採用之理論：

2.1 SO_x 傳輸方程式

在燃燒過程所產生的SO_x中，最重要的成分是SO₂，其傳輸方程式如下，包含對流項、擴散項和源項：

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO_2}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{SO_2}) + S_{SO_2} \quad (1)$$

除了SO₂之外，在燃燒過程中也會產生別的與硫(S)相關的中間產物，這些中間產物對於SO_x的生成過程具有重大影響，亦應予求解，ANSYS FLUENT除了求解SO₂之外，也求解H₂S、SO₃、SO和SH，其傳輸方程式如下：

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{H_2S}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{H_2S}) + S_{H_2S} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO_3}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{SO_3}) + S_{SO_3} \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{SO}) + S_{SO} \quad (4)$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SH}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{SH}) + S_{SH} \quad (5)$$

其中 Y_{SO_2} 、 Y_{H_2S} 、 Y_{SO_3} 、 Y_{SO} 、 Y_{SH} 是SO₂、H₂S、SO₃、SO、SH的質量分率。

2.2 SO_x 化學反應機制

Kramlich 曾提出硫的氧化過程詳細化學機制[10]，該反應機制由 20 個可逆反應所組成，包含了 12 個化學物質(S、S₂、SH、SO、SO₂、H₂S、H、H₂、OH、H₂O、O、O₂)；ANSYS FLUENT 將該反應機制簡化成 8 個，如表 1 所示，並以化學反應機制設計軟體 CHEMKIN 加以驗證。

表 1、八步驟 SO_x 化學反應機制 (反應速率常數 $k=AT^b \exp(-E/RT)$)

Reaction	A	b	E
H ₂ S + H → SH + H ₂	1.819702E+07	0.0E+00	7.484300E+03
SH + H ₂ → H ₂ S + H	9.375623E+06	0.0E+00	6.253660E+04
OH + H ₂ S → H ₂ O + SH	1.380385E+02	0.0E+00	3.742150E+03
H ₂ O + SH → OH + H ₂ S	3.104557E+07	0.0E+00	1.218543E+05
SO + OH → H + SO ₂	1.621810E+08	0.0E+00	2.565926E+03
H + SO ₂ → SO + OH	7.691299E+09	0.0E+00	1.187023E+05
SH + O → SO + H	3.548135E+08	0.0E+00	2.687316E+03
SO + H → SH + O	2.985385E+09	0.0E+00	1.694600E+05
O + H ₂ S → SH + OH	4.365162E+03	0.0E+00	1.380493E+04
SH + OH → O + H ₂ S	9.885528E+08	0.0E+00	6.035996E+04
SO + O ₂ → SO ₂ + O	4.466832E+05	0.0E+00	2.703222E+04
SO ₂ + O → SO + O ₂	1.663412E+06	0.0E+00	7.613643E+04
H + SH + M → H ₂ S + M	1.096478E+03	0.0E+00	0.000000E+00
H ₂ S + M → H + SH + M	8.669613E+14	0.0E+00	3.819463E+05
SO + O + M → SO ₂ + M	8.709647E+09	-1.8E+00	0.000000E+00
SO ₂ + M → SO + O + M	1.905464E+14	0.0E+00	5.207365E+05

在表 1 中 A 的單位為 m³/gmol-s, E 的單位為 J/gmol (假設 1 cal = 4.18585 J), 第 13 和第 15 個化學反應的 A 單位為 m⁶/gmol²-s, R=8.313 J/gmol-K；除了上述化學反應機制之外，ANSYS FLUENT 也包含了以下兩個化學反應以使 SO_x 的反應機制更完整，反應速率常數取自 Hunter 的研究[11]



其中

M = argon, nitrogen, oxygen

$$k_{f1} = 3.63 \times 10^2 \exp(+4185.85/RT) \text{ m}^6/\text{gmol}^2/\text{sec}$$

$$k_{f2} = 1.2 \times 10^6 \exp(-39765.575/RT) \text{ m}^3/\text{gmol}/\text{sec}$$

$$k_{r1} = 7.41 \times 10^{14} \exp(-346123.75/RT) \text{ m}^3/\text{gmol}/\text{sec}$$

方程式(7)之逆向反應速率常數(k_{r2})可由其平衡常數來決定。

2.3 紊流對 SO_x 生成之影響

紊性混合過程會造成溫度與組成濃度的擾動，對於燃燒火焰的特性有重大影響，本研究使用機率密度函數(probability density function；PDF)來考慮溫度與組成濃度的擾動，對於非預混燃燒，本研究使用以混合分率(mixture fraction)為變數之 PDF 模式來考慮溫度與組成濃度的擾動；在 PDF 的形態方面，ANSYS FLUENT 軟體提供了 β 和 Clipped Gaussian 兩種型態的 PDF 可供選用，由先前的研究中模擬 NO_x 的經驗得知，β 型 PDF 在求解過程穩定性、計算結果準確性以

及計算時間經濟性等三方面均有令人滿意之結果，因此，本研究仍將選用 β 型 PDF 來考慮溫度與組成濃度的擾動，有關於 β 型 PDF 的理論在作者先前所發表論文[12]中有詳細說明。

2.4 SO_x 抑制

SO_x 的生成主要是因為燃料中含有「硫」成份所致，可經由燃料的前淨化處理、煙道氣水洗、除硫製程或靜電集塵等方式來加以抑制，以台塑石化公司麥寮廠區為例，該廠製程鍋爐所使用之空污改善設備包含上述煙道氣水洗、除硫製程以及靜電集塵等方式，其中煙道氣水洗屬於濕式洗滌法(wet scrubbing)之一，濕式洗滌法可處理廢氣中 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ 以上之微粒，同時也可去除廢氣中之氣態污染物，其基本原理是利用氣體與液體間的有效接觸，達到液體吸收氣體中污染物之目的，然後再將清潔之氣體與被污染的液體分離，以達到淨化空氣的目的；靜電集塵則是藉由外加高壓電形成兩個極性相反的電場，利用電荷異性相吸的原理，在庫倫力作用下，使微粒帶電後向集塵板移動而附著在集塵板上，達到淨化空氣的目的，採用靜電集塵可收集粒徑小至 $0.1\mu\text{m}$ 的污染物；除了上述煙道氣水洗以及靜電集塵等兩種方式外，台塑石化公司麥寮廠區也使用乾式洗滌法(dry scrubbing)，該法常被用來去除燃燒反應所產生之酸性氣體，例如 SO_2 ，乾式洗滌系統主要包含兩部分，一是將吸收劑噴入酸性氣流中的裝置，另一是去除反應產物、過剩吸收劑以及殘餘污染物的控制裝置；台塑石化公司麥寮廠區目前使用 NaOH 為吸收劑，而近年來除硫製程的吸收劑與添加劑有相當大的進展，例如 CuO 、 MgO 、 CeO_2 、 Li_2O 等均曾被使用作為除硫製程的吸收劑，並且獲得良好的脫硫效果[13]，甚至近年來還有部分研究探討可同時脫硝與脫硫的製程[6,7]，由於上述的除硫製程吸收劑化學反應過程頗為複雜，本研究將先測試水作為吸收劑之除硫效果，未來將再測試較先進之吸收劑的除硫效果。

三、結果與討論

本文探討脫硫段飼水對於一氧化碳鍋爐 SO_x 生成量(檢視脫硫效果)、 NO_x 生成量(檢視脫硝效果)與 CO 生成量(檢視燃燒效率)的影響，本研究擇定台塑六輕廠一氧化碳鍋爐（如圖 1 與圖 2）作為探討對象，脫硫段飼水孔模型圖如圖 3 所示。

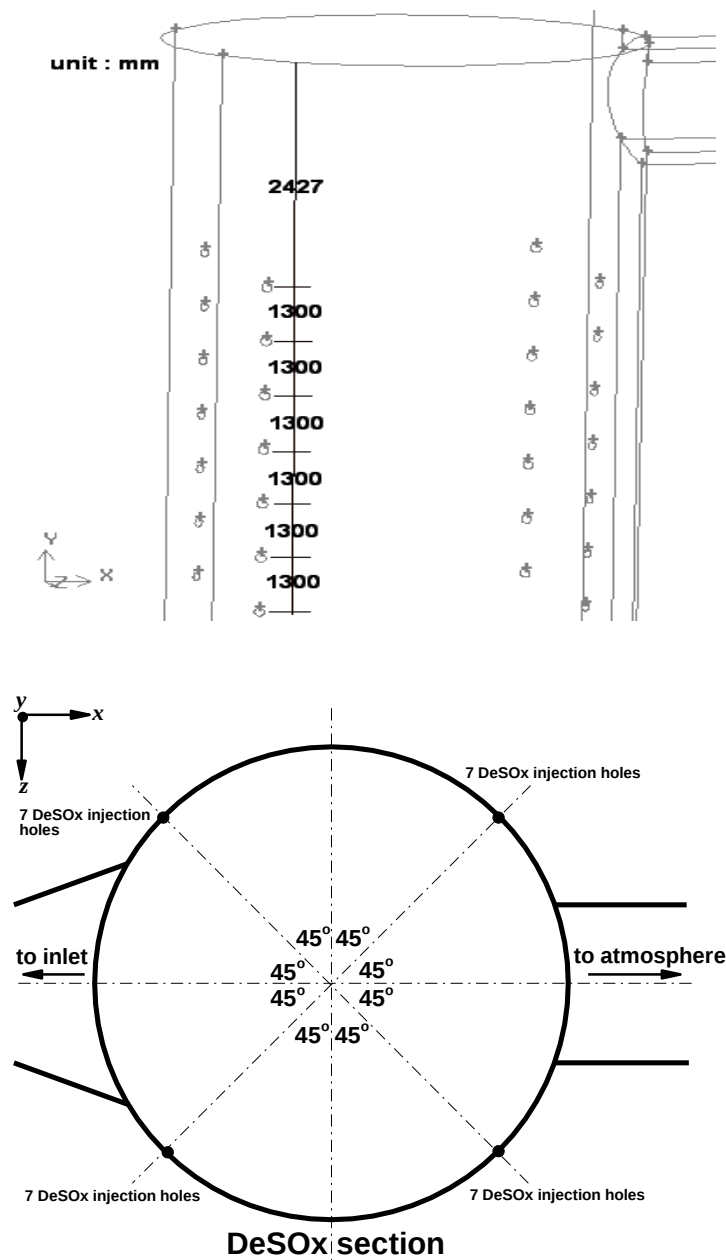


圖 3、一氧化碳鍋爐脫硫段飼水孔模型圖

在圖 3 中共有 28 個飼水孔，飼水孔徑為 20 cm，飼水溫度為 61°C，飼水壓力為 1 atm，飼水噴速為 0.7895 m/sec。煙道氣孔和燃料孔進料組成如表 2 和表 3 所列。

表2、煙道氣孔進料組成（莫爾分率）

carbon dioxide (CO ₂)	0.131
carbon monoxide (CO)	0.0271
nitrogen (N ₂)	0.7092
water (H ₂ O)	0.1327

表3、燃料孔進料組成（莫爾分率）

methane (CH ₄)	0.482
ethane (C ₂ H ₆)	8.04×10 ⁻²
propane (C ₃ H ₈)	4.05×10 ⁻²
butane (C ₄ H ₁₀)	2.88×10 ⁻²
carbon monoxide (CO)	1.69×10 ⁻²
oxygen (O ₂)	4.3×10 ⁻³
nitrogen (N ₂)	5.48×10 ⁻²
hydrogen (H ₂)	0.2919
sulphur (S)	4×10 ⁻⁴

鍋爐入口壓力為1atm，主要空氣孔具60°漩渦器，主要空氣軸向和切向流速分別為6.31和10.93 m/sec、溫度為300K、紊流動能為入口動能的10%、紊流動能消耗率由公式(1)與液壓直徑L=0.944m求出。

$$\varepsilon = C_{\mu}^{3/4} \frac{k^{3/2}}{l} \quad (8)$$

其中 $l=0.07L$ ， L 為液壓直徑。次要空氣孔流速為40.154m/sec、溫度為300K、紊流動能為入口動能的10%，紊流動能消耗率由公式(8)與液壓直徑 $L=0.2m$ 或 $L=0.25m$ (圖2.1(e))求出。在燃料入口方面，流速為0.033m/sec、溫度為323K，紊流動能為入口動能的10%、紊流動能消耗率由公式(8)與液壓直徑 $L=0.1m$ 求出。煙道氣孔入口流速為13.35m/sec，溫度為877k，紊流動能為入口動能的10%、紊流動能消耗率由公式(8)與液壓直徑 $L=0.912m$ 求出。煙道氣冷卻管之熱吸收量為13286w/m²，壁面使用無滑動與絕熱條件。在出口大氣條件方面，大氣範圍為一立方體，其邊長為脫硫段出口直徑(3.05m)的20倍，溫度為300K、壓力為1atm。在以下的討論中，本文探討了7個不同的飼水量，分別為設計飼水量的1倍、5倍、10倍、100倍、200倍、500倍、1000倍。圖4顯示不同脫硫段飼水量之截面平均溫度比較，由圖可看出脫硫段飼水對於鍋爐之上、中游溫度分布並無影響，因此，並不會影響到煙道氣冷卻管的吸熱(產生過熱蒸氣)，此外，由圖可看出，飼水量越多，鍋爐出口溫度越低，當飼水量達到設計量的1000倍時，鍋爐出口溫度降低至470K(約200°C)以下，與原型爐的出口溫度950K相比較，降低約一倍。圖5顯示不同脫硫段飼水量之截面平均SO₂濃度比較，由圖可看出脫硫段飼水對於鍋爐之上、中游SO₂濃度分布並無影響，此外，由圖可看出，飼水量越多，鍋爐出口SO₂濃度越低，當飼水量達到設計量的1000倍時，鍋爐出口SO₂濃度降低至0.03 ppm以下，與原型爐的出口SO₂濃度0.39 ppm相比較，降低約13倍。圖6顯示不同脫硫段飼水量之截面平均NO濃度比較，由圖可看出，飼水量越多，鍋爐出口NO濃度越低，當飼水量達到設計量的1000倍時，鍋爐出口NO濃度降低至2 ppm以下，與原型爐的出口NO濃度25 ppm相比較，降低約13倍。圖7顯示不同脫硫段飼水量之截面平均CO濃度比較，由圖可看出脫硫段飼水對於鍋爐之上、中游CO濃度分

布並無影響，此外，由圖可看出，飼水量越多，鍋爐出口CO濃度越低，當飼水量達到設計量的1000倍時，鍋爐出口CO濃度降低至250 ppm以下，與原型爐的出口CO濃度5000 ppm相比較，降低約20倍。

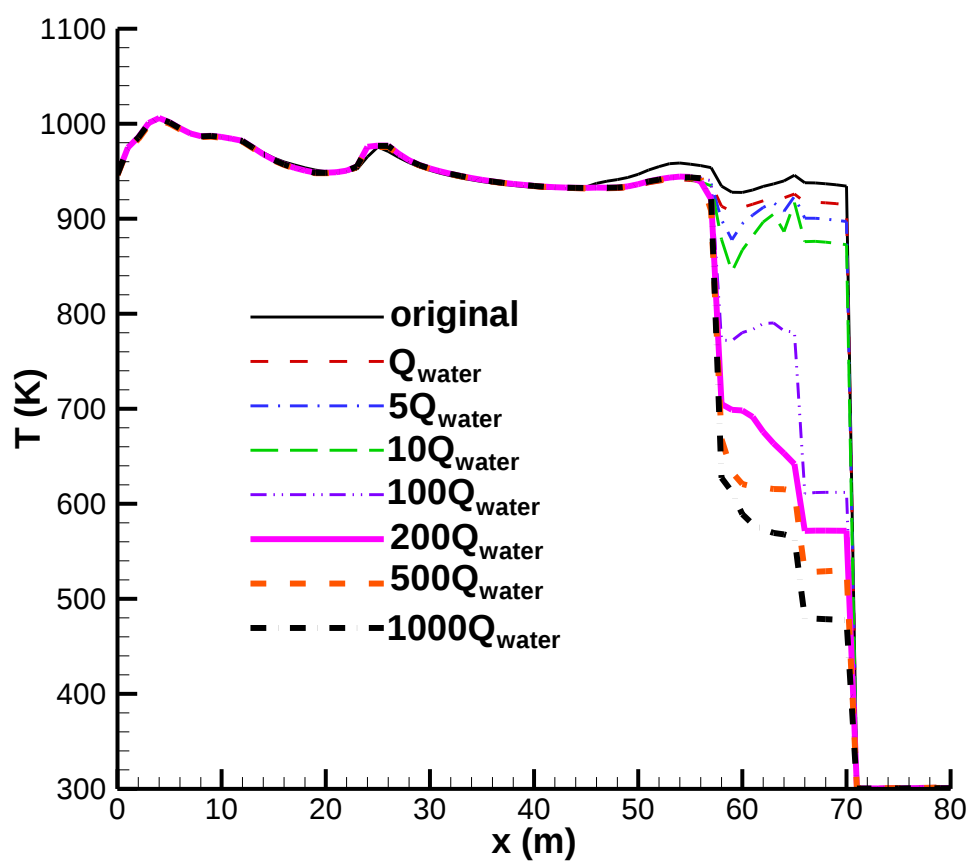


圖 4、不同脫硫段飼水量之截面平均溫度

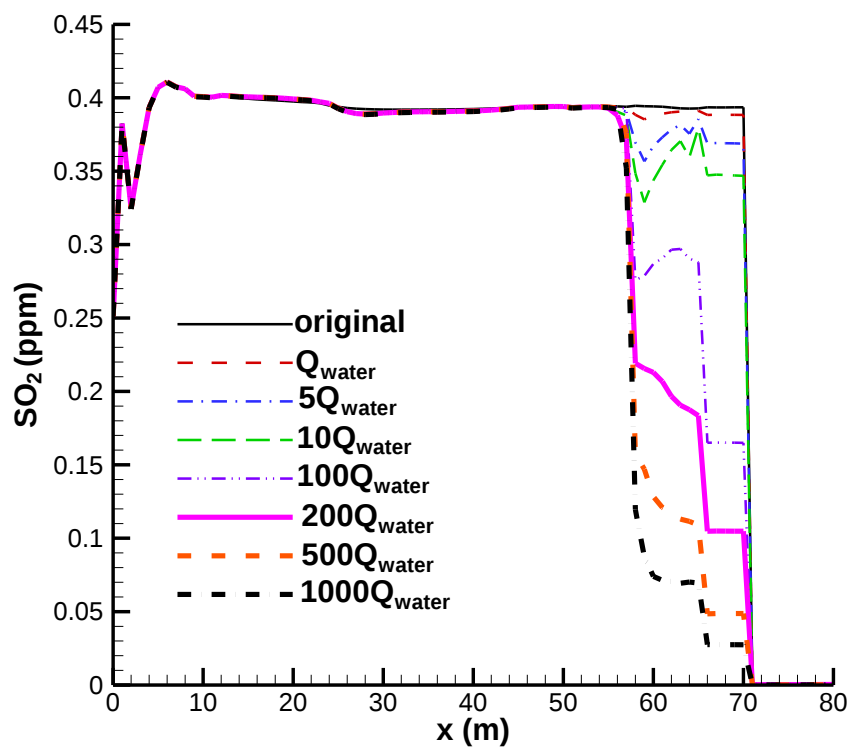


圖 5、不同脫硫段飼水量之截面平均 SO_2 濃度

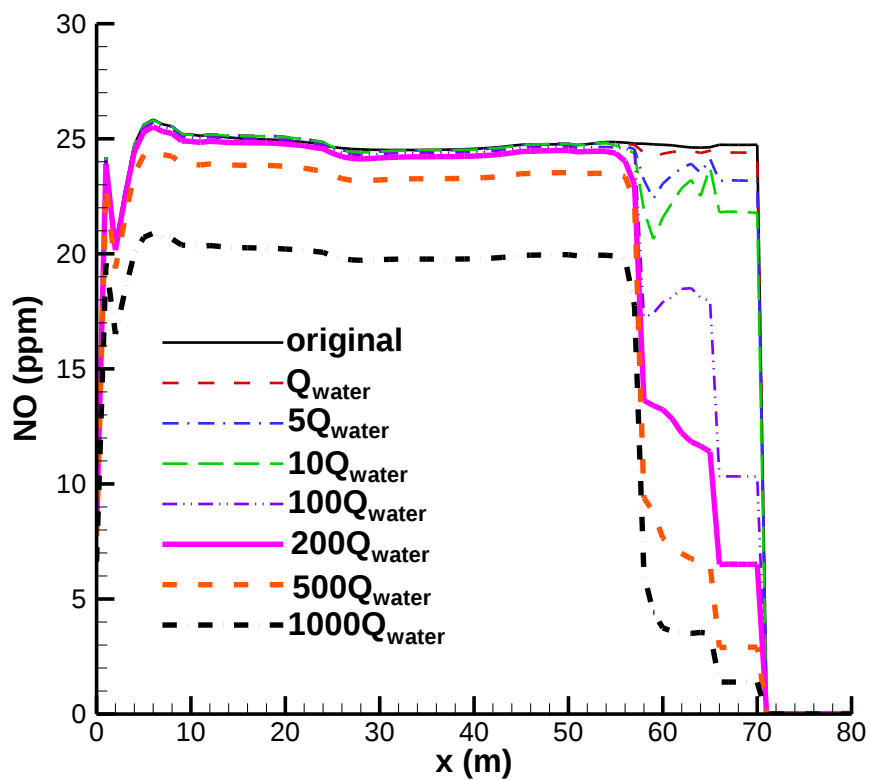


圖 6、不同脫硫段飼水量之截面平均 NO 濃度

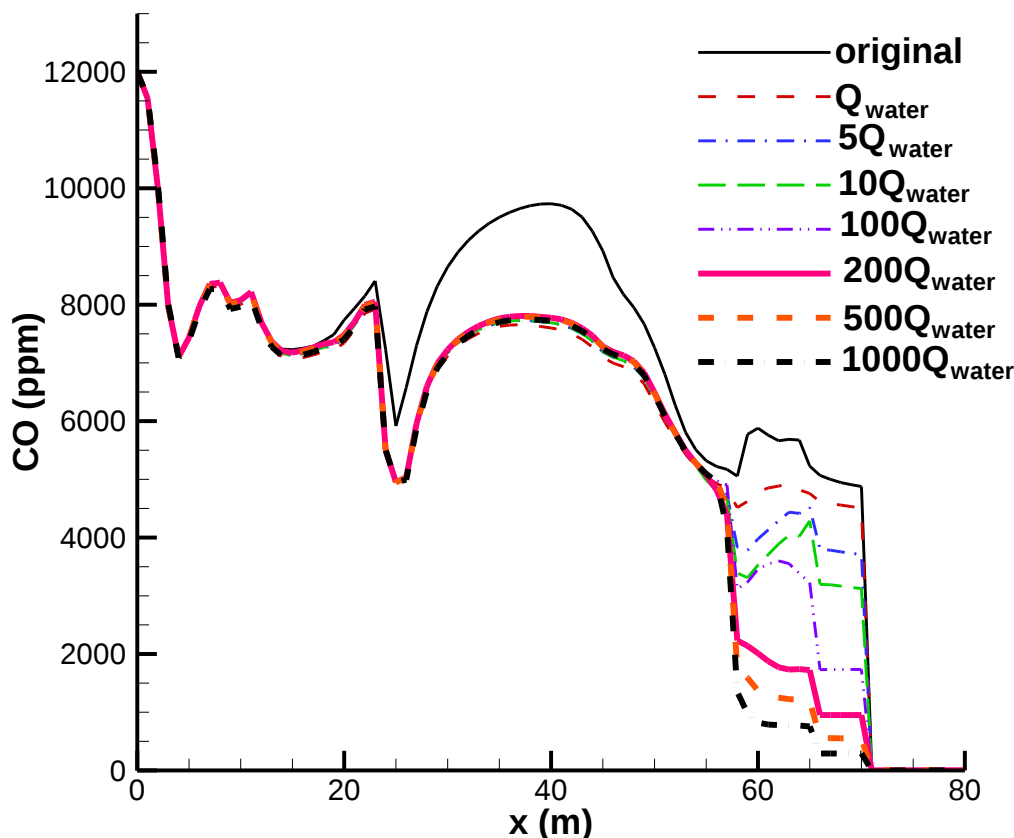


圖 7、不同脫硫段飼水量之截面平均 CO 濃度

四、結論

本研究探討脫硫段飼水對於一氧化碳鍋爐 SO_x 生成量(檢視脫硫效果)、 NO_x 生成量(檢視脫硝效果)與CO生成量(檢視燃燒效率)的影響，由研究結果發現，脫硫段飼水對於鍋爐出口溫度、 SO_x 、 NO_x 、CO濃度等的降低均有幫助，在不影響煙道氣冷卻管吸熱(產生過熱蒸氣)的情況下，當飼水量達到設計量的1000倍時，脫硫段飼水可將鍋爐出口的 SO_x 與 NO_x 濃度降低13倍、CO濃度降低至250ppm以下、溫度降低至470K(約200°C) 以下。

五、致謝

本文承蒙科技部研究計畫編號：MOST102- 2221-E-150-043之經費補助得以順利完成，特此感謝。

六、參考文獻

1. 蔡健忠，陳利強，低污染燃燒器，化工技術，第六卷第三期，pp.142-154，1998。
2. 行政院環境保護署，中華民國空氣品質監測報告九十七年年報，2008。
3. 行政院環境保護署，九十六年台灣地區空氣污染防制總檢討，2007。
4. Cheng, X., Chen, L., Yan, F., Dong, S., Study on soot formation characteristics in the diesel combustion process based on an improved detailed soot model,

- Energy Conversion and Management*, Vol. 75, pp. 1–10, 2013.
5. Kang, H. T., Lv, K., Yuan, S. L., Synthesis, characterization, and SO₂ removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds, *Applied Clay Science*, Vol. 72, pp. 184-190, 2013.
 6. Sun, B. M., Yin, S. E., Wang, Z. L., Study on the experiments of flue gas denitrification and desulfurization using nitric acid solution, *Proceedings of ES2008 Energy Sustainability*, Jacksonville, Florida USA, ES2008-54073, August, 10-14, 2008.
 7. Buelna, G., Lin, Y. S., Combined removal of SO₂ and NO using sol-gel-derived copper oxide coated alumina sorbents/catalysts, *Environmental Technology*, Vol. 24, pp. 1087-1095, 2003.
 8. 台塑石化公司，一氧化碳鍋爐檢查規範，2007.
 9. ANSYS, Inc., Pollutant Formation, *ANSYS FLUENT 12 Theory Guide*, Chapter 13, April 2009.
 10. Kramlich, J. C., The fate and behavior of fuel-sulfur in combustion systems, PhD thesis, Washington State University, Washington, USA, 1980.
 11. Hunter, S. C., Formation of SO₃ in gas turbines, *Transactions of the ASME*, Vol. 104, pp. 44–51, 1982.
 12. Yeh, C. L., April, 2013, Numerical analysis of the combustion and fluid flow in a carbon monoxide boiler, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 59, pp. 172-190.
 13. Mathieu, Y., Soulard, M., Patarin, J., Molière, M., Mesoporous materials for the removal of SO₂ from gas streams, *Fuel Processing Technology*, Vol. 99, pp. 35–42, 2012.

甲丙醇燃料的共沸效應對柴油引擎影響之研究

The Study of The Effect Azeotropic effect of Methanol-Isopropanol Fuel on FT Diesel Engines

林百福¹、涂志杰²

Bai-Fu Lin, Chin-Chieh Tu

國立臺北科技大學車輛工程系

Department of Vehicle Engineering, National Taipei University of Technology

摘要

廣泛使用於大眾交通物流運輸工具的柴油引擎，其排放廢氣中的黑煙、氮氧化物、碳氫化合物和懸浮粒狀污染物等有毒物質造成空氣污染，嚴重影響人類健康。故本研究使用 FT(Fischer-Tropsch process)合成柴油，並將甲醇及異丙醇混合添加於 FT 合成柴油中進行實驗，探討蒸餾溫度較低的甲醇及蒸餾溫度較高的異丙醇混合對柴油引擎的性能影響。實驗結果證明，甲醇與異丙醇添加入 FT 合成柴油中可改善柴油引擎廢氣排放問題，尤其是引擎廢氣中 smoke 及 HC 的含量均有減少之效果。

關鍵字：FT 合成柴油、甲醇燃料、異丙醇燃料共沸效應、引擎性能和廢氣排放

Abstract

The diesel engines are widely used in public transport vehicles. Its emissions of smoke, NO_x, HC and PM cause air pollution, and affect human health seriously. In this study, we used Fischer-Tropsch diesel fuels and mixed methanol and isopropyl alcohol with the Fischer-Tropsch diesel fuels and filled into vehicular diesel engine tank. The experiment results show that adding methanol and isopropanol in Fischer-Tropsch diesel fuels can help to improve the problem of diesel engine exhaust emissions. In particular, it effectively reduces the engine exhaust smoke and HC concentration.

Keyword: FT Diesel, Methanol Fuel, Isopropanol Fuel, Azeotropic Effect, Engine Performance and Emissions.

¹ 國立臺北科技大學車輛工程系，副教授

² 國立臺北科技大學車輛工程系(所)，
Email:tuchih@thhs.ntpc.edu.tw

一、前言

FT 合成燃料的主要料源是來自煤炭和氫氣而非石化燃料，故為了延長石化燃料的使用年限。因此擁有煤資源的國家如德國、南非及中國等都投入 FT 合成燃料的開發研究。而其中利用煤炭和氫氣的合成再經由觸媒製成的 FT 合成柴油，其主要成分是直鏈烷和分歧異構的飽和烴以及少量的烯烴[1]。通常 FT 合成柴油較石化柴油具有較低的硫、芳香烴和較高的十六烷值等優點。雖 FT 合成柴油可延長石化柴油的使用壽命，但 FT 合成柴油的料源終究與非再生的石化燃料相同，依然會面臨耗盡的問題[2-5]。

目前已有些研究將石化柴油中僅添加一種車用的醇類燃料，以改善柴油引擎廢氣排放中 Smoke 和 NO_x 等有害氣體的濃度，這是由於醇類燃料的含氧和碳量較石化柴油低[2]。通常車用的醇類燃料中，有碳鏈較短和蒸餾溫度較低的親水性甲醇或乙醇兩種；以及碳鏈較長和蒸餾溫度較高的親油性丙醇或丁醇兩種。若依此特性將甲醇或乙醇與丙醇或丁醇相互混合使用時能否利用這兩種特性，將蒸餾溫度較低的甲醇或乙醇來改善柴油引擎低負荷時的燃燒性能，和使用蒸餾溫度較高的丙醇或丁醇來改善柴油引擎高負荷時的燃燒性能。因此本研究將使用蒸餾溫度(64.5℃)較低的甲醇與蒸餾溫度較高(97.2℃)的異丙醇同時與 FT 合成柴油混合使用，來比較蒸餾溫度較低的甲醇或蒸餾溫度較高的異丙醇混合 FT 合成柴油對柴油引擎性能以及廢氣排放之差異性。

二、實驗設備與研究方法

2.1 實驗設備

本研究所使用的實驗設備如表 1 所列，另實驗設備的配置如圖 1 所示；圖中攪拌器①依不同油品需求給予攪拌，以保持充分混合，油箱中的燃料②經三通閥③分別送至量油計④並輸往穩壓油泵浦⑤（確保醇類燃料不會因高溫汽阻(vapor lock)影響油路系統的供油正常），再壓送至單缸柴油引擎的噴射泵和噴油嘴⑥。又柴油引擎⑨排放廢氣的濃度值是經儲氣筒⑪由 NO_x 濃度分析儀⑫、HC 分析儀⑬和柴油黑煙濃度計⑭將柴油引擎的排放廢氣濃度量測出來，而排氣歧管上的排氣溫度感知器⑩可感測排氣門處的排氣溫度。

2.2 實驗用燃料

本實驗所使用的油品有景明化工股份有限公司所販售的高純度 99.9wt% 甲醇和異丙醇及積勝企業有限公司進口的 FT 合成柴油，其油品的性質比較如表 2 所列。遂從表 2 可得知，高純度甲醇和異丙醇有較高的含氧量(49.93wt%和 26.62wt%)且含碳量較 FT 合成柴油低，因此燃料中添加醇類燃料有助於改善柴油引擎有害廢氣之排放。又甲醇燃料的蒸發潛熱(1178KJ/kg)最大，並具有最低的沸點(64.5℃)，有助於柴油引擎冷車起動；反之，異丙醇的燃料蒸發潛熱(666KJ/kg)較小，且具有較高的燃料沸點(82.3℃)，故不利於柴油引擎冷車起動。遂本研究於 FT 合成柴油中分別將甲醇和乙醇，依照 10wt% 之濃度製成 FT+M10 和 FT+P10 混合燃料，以及濃度為 5wt% 甲醇與 5wt% 異丙醇的 FT+M5P5 混合燃料，並將三

種混合燃料應用於柴油引擎上，以探討其特性對柴油引擎性能之影響。

表 1. 實驗設備一覽表

名稱	型號	規格
單缸柴油引擎	YANMAR TS190-R	1,007cc
引擎馬力試驗機	SCHENCK D230-1E 型	水制式馬力試驗機
NO _x 分析儀	Model 400 CLD 型	Measuring Range: 0-3000 ppm
HC 分析儀	Model 300 HFID/MHFID 型	Measuring Range: 0-30,000 ppm
柴油黑煙濃度計	IYASAKA GSM-2 型	Sample gas Volume: 330±15 cc
排氣溫度感知器	INS S-512	Maximum temperature: 900°C

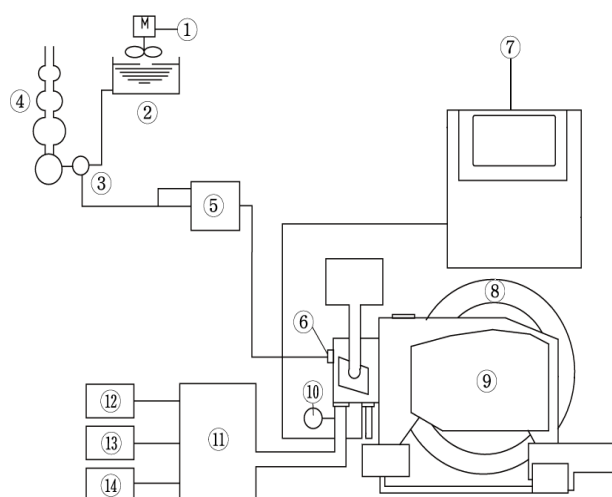


圖 1. 實驗設備示意圖

表 2. 實驗油品性質比較

	FT 合成 柴油	甲醇	異丙醇
英文	FT	Methanol	Isopropanol
碳(wt%)	83.74	37.49	59.96
氫(wt%)	14.40	12.58	13.42
氧(wt%)	--	49.93	26.62
密度 (kg/L)	0.7906	0.8	0.79
低熱值 (MJ/kg)	46.838	19.7	30.45
十六烷值	78	3	15
沸點(°C)	--	64.5	82.3
蒸發潛熱 (KJ/Kg)	--	1178	666

2.3 實驗方法

本研究採實驗研究法，以不改變原單缸直噴式柴油引擎的設計參數下為原則，使用三種混合燃料分別為，FT 合成柴油添加 10wt%高純度甲醇(以下簡稱 FT+M10)、FT 合成柴油添加 10wt%高純度異丙醇(以下簡稱 FT+P10)，以及 FT 合成柴油添加 5wt%高純度甲醇混合 5wt%高純度異丙醇(以下簡稱 FT+M5P5)於單缸直噴式柴油引擎進行引擎性能實驗。

實驗中將引擎轉速控制在三種指定引擎轉速:1200rpm、1600rpm 和 2000rpm 之下，並分別記錄各引擎轉速下各負荷之燃油消耗量、各種廢氣排放濃度、排氣溫度等之數據；將上述數據經整理後得到，燃油消耗率(Brake Specific Fuel Consumption, 簡稱 BSFC)、制動平均有效壓力(Brake Mean Effect Pressure, 簡稱 BMEP)、煙度(Smoke 濃度)、氮氧化物(NO_x 濃度)、碳氫化合物(HC 濃度)和排氣溫度(Exhaust Gas Temperature, 簡稱 EGT)，以作為研究分析探討之依據。

三、實驗結果與討論

3.1 BSFC 值之比較

如圖 2 所示係各燃料在三種指定引擎轉速之各引擎負荷下，BSFC 值與 BMEP 值的關係。在三種引擎轉速之各引擎負荷下，FT+M10 混合燃料之 BSFC 值較 FT+P10 混合燃料高，主要原因為甲醇燃料的熱值較異丙醇燃料低，故要達到相同動力時所耗的油量就會較多，又甲醇的蒸發潛熱較高，不易汽化，耗油量亦較多。另外，由圖 2 中可觀察到另一條曲線 FT+M5P5 混合燃料的 BSFC 值則介於 FT+M10 和 FT+P10 兩種混合燃料間，這是由於 FT+ M5P5 混合燃料中含有熱值較低的 5wt% 甲醇以及熱值較高的 5wt% 異丙醇燃料。且因為 FT 合成柴油的十六烷值(74 以上)較石化柴油(46.7)高如表 2 所列，可明顯地縮短柴油引擎著火遲延時期，但是會減低柴油引擎預混合燃燒時期熱釋放率的峰值，導致柴油引擎的最高燃燒壓力值降低[6-11]，如此將對沸點較低且蒸發潛熱較高的甲醇燃料，

就未能和沸點較高的丙醇燃料混合，並充分發揮兩者間之共沸效應使 BSFC 值更有效的減低。

從表 3 的總平均值觀察到 FT+ M5P5 混合燃料的 BSFC 平均值略高於 FT+P10 混合燃料約 0.40%，但是低於 FT+M10 混合燃料有 2.77 %。造成此效果的原因除了燃料熱值的影響之外，添加 5% 的異丙醇使其燃燒溫度增高，並有助於蒸發潛熱較高的甲醇汽化，以減少耗油消耗。故由此得知共沸效應的影響，將使得 FT+M5P5 混合燃料的 BSFC 平均值相當接近 FT+P10 混合燃料的 BSFC 總平均值。

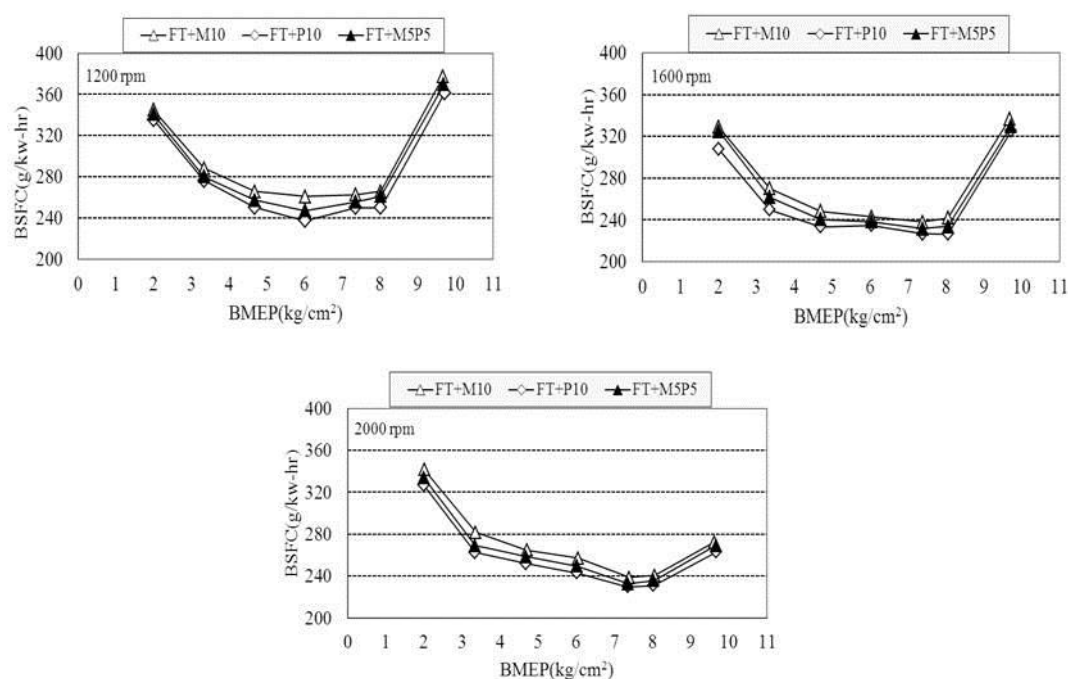


圖 2. 三種混合燃料之 BSFC 值與 BMEP 值關係

表 3. 兩種混合燃料與 FT+M5P5 混合燃料之 BSFC 平均值與總平均值及其相差率

BSFC(g/kw-hr) 含最大值之平均值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	291.63 (+2.05%)	283.34 (-0.85%)	285.78
at 1600 rpm 相差率	267.24 (+2.91%)	259.25 (-0.16%)	259.67
at 2000 rpm 相差率	269.57 (+3.41%)	260.29 (-0.15%)	260.67
總平均值	276.15 (+2.77%)	267.63 (-0.40%)	268.71

3.2 BMEP值之比較

從表4中三種混合燃料之BMEP平均值比較得知，FT+M5P5混合燃料的BMEP總平均值雖然介於FT+M10和FT+P10兩種混合燃料之間，但是在引擎各轉速下之最大BMEP值的相差率相差甚微，這是因為甲醇燃料熱值雖然較低，會造成引擎的BMEP值降低，但是甲醇的燃料密度較異丙醇高，使得FT+M5P5混合燃料的熱釋放率提前，促使燃燒效率提升，讓汽缸內產生較大燃燒壓力。因此由表4中的總平均值發現FT+M10、FT+M5P5和FT+P10三種混合燃料的BMEP總平均值彼此相差都在1%以下。尤其是在中高轉速1600rpm及2000rpm時，FT+M5P5混合燃料與FT+P10混合燃料最大BMEP值是相同的，這表示甲醇的燃料密度高可使熱釋放率提前，使引擎在高轉速時的性能表現更顯著。

表 4. 兩種混合燃料與 FT+M5P5 混合燃料之 BMEP 平均值與總平均值及其相差率

BMEP(kg/cm ²) 之最大值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	9.67 (-0.10%)	9.71 (+0.31%)	9.68
at 1600 rpm 相差率	9.68 (-0.41%)	9.72 (+0.00%)	9.72
at 2000 rpm 相差率	9.62 (-0.41%)	9.66 (+0.00%)	9.66
總平均值	9.66 (-0.31%)	9.70 (+0.10%)	9.69

3.3 Smoke 濃度之比較

如圖3所示係各燃料在三種指定引擎轉速之各引擎負荷下，Smoke濃度值與BMEP值的關係。圖中有添加甲醇的FT+M10及FT+M5P5兩種混合燃料的Smoke濃度值曲線趨勢十分相似，這是由於甲醇之含氧量49.93%高於異丙醇之含氧量26.62%近2倍之多，所以在燃料中添加甲醇所達到的共沸效應相當明顯。又由表5中可知，FT+M10與FT+M5P5兩種混合燃料的Smoke濃度值相較於FT+P10混合燃料均有明顯下降的趨勢，主要原因在於甲醇含氧量高、含碳量低的特性。因為柴油引擎在著火過程中，油粒汽化後須與氧充分接觸以達到高溫著火燃燒；但是，若燃燒過程中缺氧，則會導致碳氫化合物因溫度而熱解或是裂化成碳粒。因此燃料中若含有較多的氧氣助燃，能使燃燒較完全，並降低廢氣中的Smoke濃度。

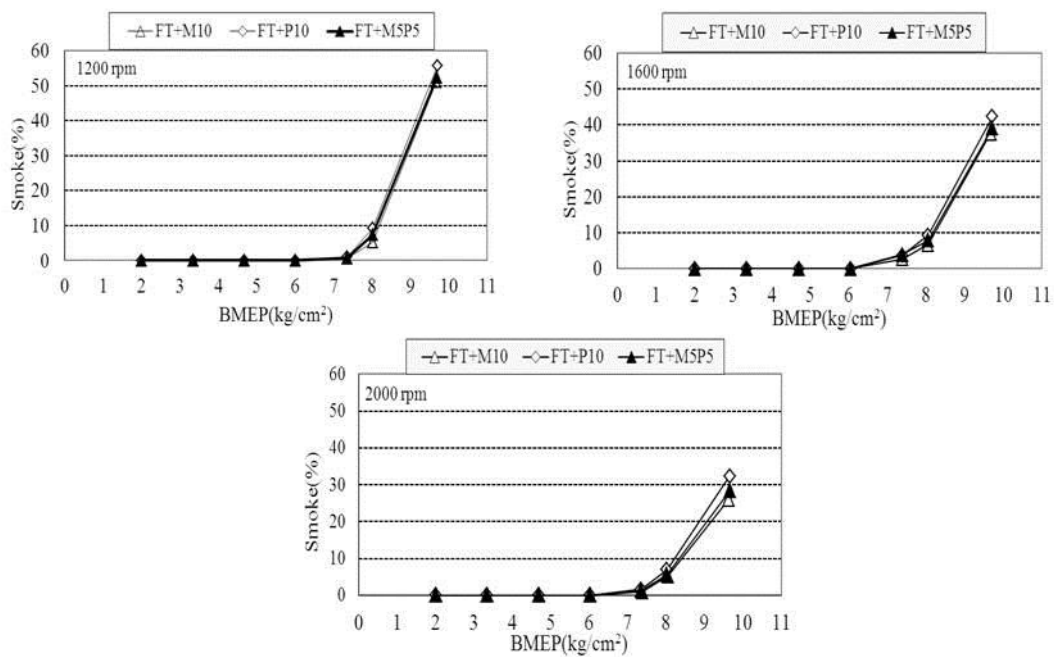


圖 3. 三種混合燃料之 Smoke 值與 BMEP 值關係

表 5. 兩種混合燃料與 FT+M5P5 混合燃料之 Smoke 濃度平均值與總平均值及其相差率

Smoke(%) 含最大值之濃度平均值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	8.14 (-5.54%)	9.43 (+9.38%)	8.62
at 1600 rpm 相差率	6.78 (-5.70%)	8.03 (+11.68%)	7.19
at 2000 rpm 相差率	4.71 (-4.46%)	5.76 (+16.84%)	4.93
總平均值	6.54 (-5.35%)	7.74 (+12.01%)	6.91

3.4 NO_x濃度之比較

圖4所示，係FT+M10、FT+P10和FT+ M5P5三種混合燃料，分別在引擎轉速1200rpm、1600rpm和2000rpm下，BMEP值與NO_x濃度值之關係。圖中可觀察到FT+M10混合燃料的NO_x濃度值最低，而FT+P10混合燃料的NO_x濃度值最高，主要原因在於異丙醇的熱值高於甲醇，其燃燒反應較為劇烈，導致燃燒溫度較高，促使氮和氧結合，產生較多的NO_x產生。而燃料中各添加5%甲醇及5%異丙醇的FT+M5P5混合燃料之NO_x濃度值則介於FT+M10和FT+P10兩者之間，且從表6中可以發現，引擎轉速在較低速的1200rpm時，FT+ M5P5混合燃料的NO_x濃度值低於FT+P10混合燃料33.68%，但高於FT+M10混合燃料18.82%。而造成此三種混合

燃料的 NO_x 濃度值相差甚大的原因，是因為甲醇的十六烷值比異丙醇要低，導致著火延遲時間拉長，又甲醇蒸發潛熱較高，使燃料汽化不易，遂最高燃燒溫度降低， NO_x 的排放量則減少。

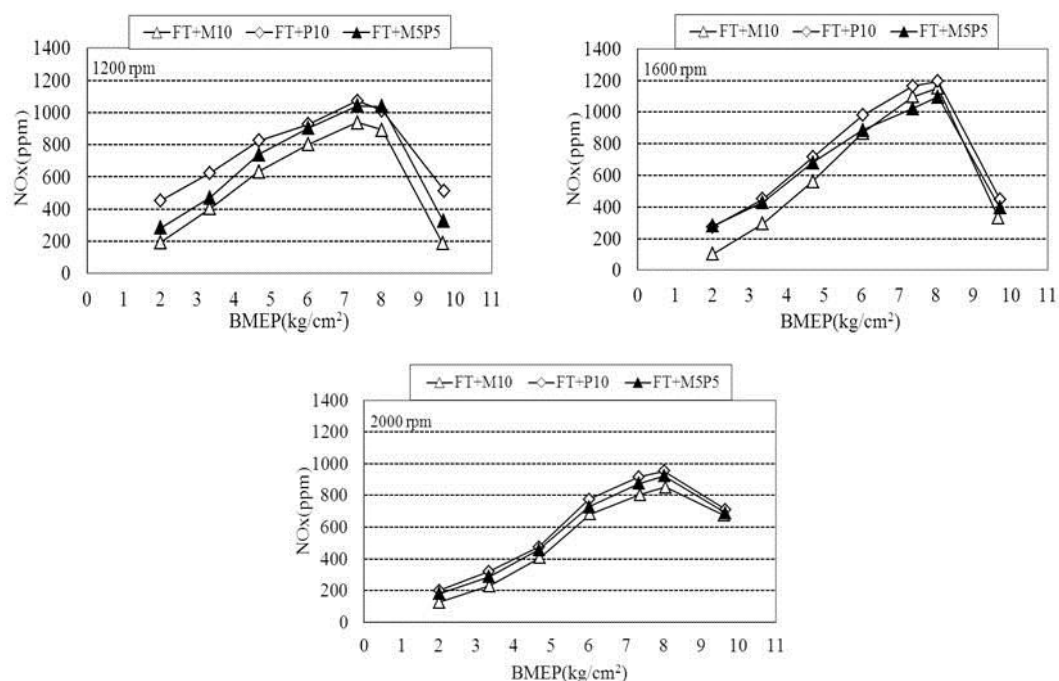


圖 4. 三種混合燃料之 NO_x 濃度值與 BMEP 值關係

表 6. 兩種混合燃料與 FT+M5P5 混合燃料之 NO_x 濃度平均值與總平均值及其相差率

NOx(ppm) 含最大值之濃度平均值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	578.62 (-18.82%)	773.48 (+33.68%)	712.76
at 1600 rpm 相差率	603.67 (-11.78%)	744.33 (+8.78%)	684.25
at 2000 rpm 相差率	539.43 (-7.98%)	621.10 (+5.94%)	586.24
總平均值	573.90 (-13.19%)	712.97 (+7.85%)	661.08

3.5 HC 濃度之比較

如圖5所示係各燃料在三種指定引擎轉速之各負荷下，HC濃度值與BMEP值的關係。圖中在各引擎轉速之負荷下，FT+M10混合燃料的HC濃度值相較於FT+P10和FT+M5P5混合燃料均較異丙醇高，因為甲醇燃料在進入燃燒室後會吸收熱量使燃燒室溫度降低。而當燃燒室溫度降低則影響燃料霧化速度，使空氣與

燃料混合不完全，導致部份混合燃料來不及著火便已抵達燃燒室壁及汽缸壁的消焰層而無法燃燒，形成HC。

從表 7 的總平均值觀察，FT+M5P5 混合燃料 HC 濃度總平均值介於 FT+M10 和 FT+P10 兩種混合燃料間，但是 FT+M5P5 混合燃料的 HC 濃度總平均值較接近 FT+P10 混合燃料的 HC 濃度總平均值，這是由於 FT+M5P5 混合燃料當中有添加 5%異丙醇，其主要影響原因除了異丙醇的蒸發潛熱較甲醇低之外，異丙醇在燃燒反應上也較為劇烈，故產生較高的燃燒溫度，使 HC 濃度值降低。

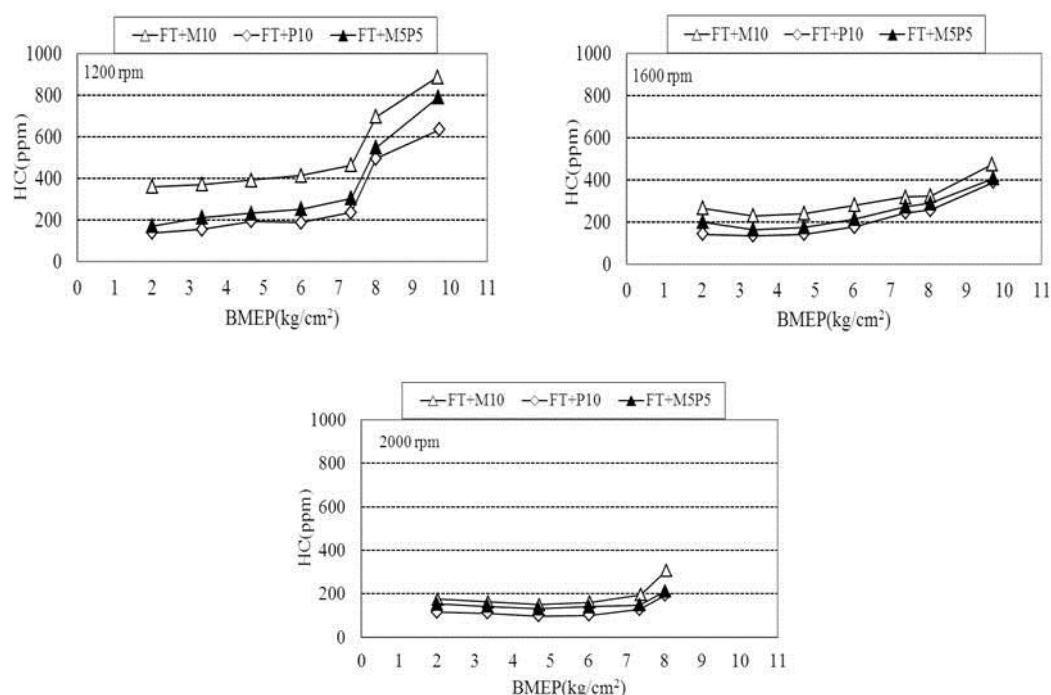


圖 5. 三種混合燃料之 HC 濃度值與 BMEP 值關係

表 7. 兩種混合燃料與 FT+M5P 混合燃料之 HC 濃度平均值與總平均值及其相差率

HC(ppm) 含最大值之平均值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	511.43 (+43.60%)	298.43 (-16.20%)	356.14
at 1600 rpm 相差率	303.23 (+24.67%)	209.67 (-13.79%)	243.22
at 2000 rpm 相差率	191.44 (+24.31%)	123.17 (-20.02%)	154.00
總平均值	335.37 (+33.54%)	210.42 (-16.21%)	251.12

3.6 EGT 濃度之比較

如圖6所示係各燃料在三種指定引擎轉速之各負荷下，EGT值與BMEP值的關係。圖中引擎在各轉速各負荷下，三種混合燃料的EGT值相差甚微，但表8中可看出，三種混合燃料EGT值的些微差異。當引擎轉速於1600 rpm和2000 rpm中高速時，FT+P10混合燃料EGT值比FT+M10混合燃料稍低，主要是因為EGT值與引擎熱效率成反比關係，遂燃料熱值較高的異丙醇FT+P10燃燒效率較好，其EGT值也較低，但當引擎轉速於低轉速1200 rpm時，FT+M10混合燃料EGT值反較FT+P10混合燃料低，造成其原因為甲醇的蒸發潛熱較高，在汽化過程中吸熱並降低燃燒室內的溫度，使得排氣溫度降低。故在多重因素的影響之下，三種混合燃料的EGT值相差極小。

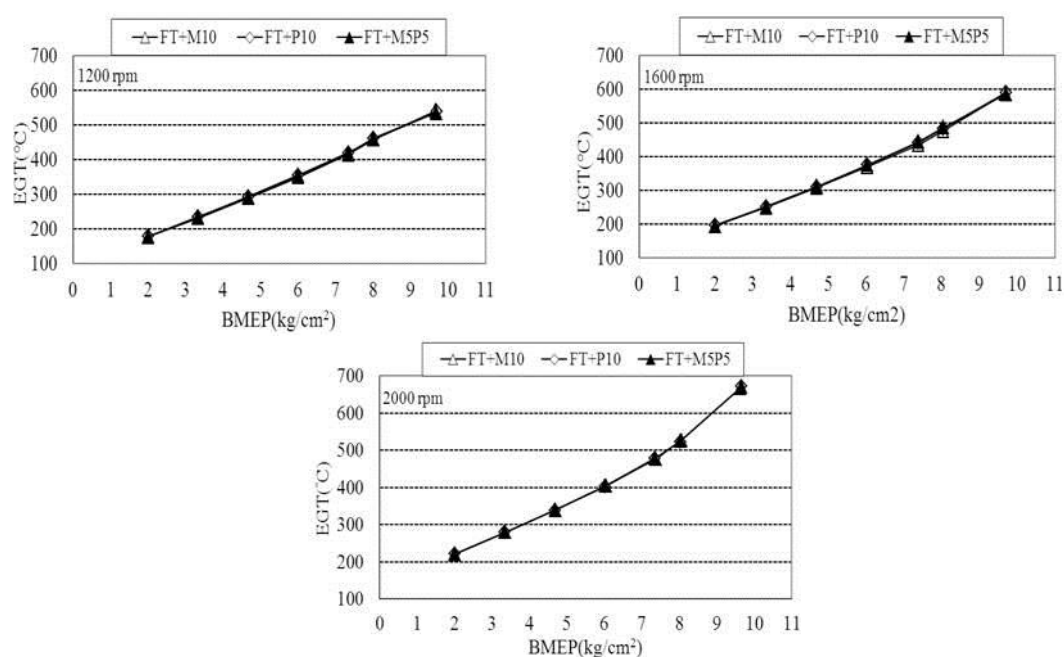


圖 6. 三種混合燃料之 EGT 值與 BMEP 值關係

表 8. 兩種混合燃料和 FT+M5P5 混合燃料之 EGT 平均值與總平均值及其相差率

EGT(°C) 含最大值 之平均值(與 FT+M5P5 燃料相差率%)			
測試燃料 引擎轉速	FT+M10	FT+P10	FT+M5P5
at 1200 rpm 相差率	351.29 (-0.43%)	353.29 (+0.13%)	352.81
at 1600 rpm 相差率	381.00 (-0.09%)	380.33 (-0.26%)	381.33
at 2000 rpm 相差率	416.29 (-0.03%)	416.00 (-0.10%)	416.43
總平均值	382.86 (-0.17%)	383.21 (-0.08%)	383.52

四、結論

本研究從以上的實驗結果分析討論後，歸納出以下的結論。

1. 三種混合燃料的BSFC值高低與其添加醇類燃料熱值有關。當燃料熱值越高，BSFC值越低，故FT+P10混合燃料的BSFC值最低，而FT+M10混合燃料的BSFC值則最高。另外，分別添加5 wt%甲醇和5 wt%異丙醇的FT+M5P5混合燃料BSFC值則介於FT+M10和FT+P10混合燃料兩者間，而且FT+M5P5混合燃料的BSFC平均值相當接近FT+P10混合燃料的BSFC平均值，這是甲醇和丙醇兩種燃料所發生之些微共沸效應所造成。
2. 三種混合燃料的BMEP值相差甚微，其影響馬力原因除了與燃料的熱值有關外，燃料的密度大小也造成影響。因此甲醇燃料的熱值雖然較低，但是其燃料密度較高，促使引擎缸內的最高燃燒壓力更接近活塞上死點位置，遂FT+M5P5混合燃料中的甲醇及異丙醇其共沸效應，使BMEP值近似於性能表現最佳的FT+P10混合燃料。
3. 引擎廢氣中Smoke濃度高低與燃燒不完全有關。而甲醇的高含氧量可促進燃料完全燃燒，因此三種混合燃料中含氧量最高的FT+M10混合燃料Smoke濃度最低，而FT+M5P5混合燃料中的甲醇發揮其功效，提供較多的氧幫助燃燒，使FT+M5P5混合燃料的Smoke濃度值也較趨近FT+M10混合燃料的Smoke濃度值。
4. 三種混合燃料的NO_x濃度高低與其最高燃燒溫度有關。因此異丙醇熱值較高，燃燒反應較劇烈，產生最高的燃燒溫度，故三種混合燃料中FT+P10混合燃料的NO_x濃度最高，而FT+M5P5混合燃料中的甲醇降低了燃燒溫度，所以FT+M5P5混合燃料的NO_x濃度則稍微降低。
5. 引擎廢氣中HC濃度的高低與燃油霧化程度有關。遂甲醇的蒸發潛熱較高，會使燃燒室內溫度下降，導致燃油霧化不佳，使得部分油粒無法著火燃燒，因此三種混合燃料中FT+M10混合燃料的HC濃度值最高；而FT+M5P5混合燃料中的異丙醇燃燒溫度較高，則提高燃燒室溫度，改善燃油霧化狀況，使HC濃度降低。故FT+M5P5混合燃料的HC濃度值則較接近FT+P10混合燃料的HC濃度值。
6. 三種混合燃料的EGT值，因燃料熱值、燃燒效率和燃料蒸發潛熱的相互影響，故其排氣溫度總平均值的相差率幾乎甚微。

五、參考文獻

1. Prof. dr. ir. J. C. Schouten, prof. dr. G. J. Kramer, "The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing," *Formas en el-Espacio*, no.3, 1990.
2. 蕭代基，林益豪，「臺灣推動生質能應該考量的因素」，中華經濟研究院，2008。
3. Anderson, V.F., Anderson, J.E., Wallington, T.J., Mueller, S.A. and Nielsen, O.J., "Distillation Curves for Alcohol—Gasoline Blends," *Energy & fuels*, Vol.

- 24, pp. 2683-2691, 2010.
4. Bruno, T.J., Wolk, A., Naydich, A. *Energy Fuel*, vol.23, pp. 2295-2306, 2009.
 5. Owen, K.; Coley, T., *Automotive Fuels Reference Book*, Second ed, Society of Automotive Engineers: Warrendale, PA, 1995.
 6. 胡准慶，張欣，劉建華，「煤合成柴油(F-T 柴油)在柴油機上的試驗研究」，*石家莊鐵道學院學報(自然科學版)*，第二十卷，第四期，2007 年 12 月。
 7. 黃勇成，周龍保，蔣德明，「清潔燃料 F-T 柴油在柴油機中應用的研究」，*內燃機工程*，第二十六卷，第五期，2005 年 10 月。
 8. 黃勇成，李永旺，任傑，周龍保，「F-T 柴油在直噴式柴油機中燃燒與排放特性的研究」，*燃料化學學報*，第三十三卷，第四期，2005 年 8 月。
 9. Atkinson, C. M., Thompson, G. J., Traver, M. L., In *Cylinder Combustion Pressure Characteristics of Fischer-Tropsch and Conventional Diesel Fuels in A Heavy Duty CI Engine*, *SAE paper*, 1999.
 10. McMillian, M. H., Gautam, M., *Combustion and Emission Characteristics of Fischer-Tropsch and Standard Diesel Fuel in a Single-cylinder Diesel Engine*, *SAE Paper* 2001-01-3517, 2001.
 11. Szybist, J. P., Kirby, S. R., Boehman, A. L., *NO_x emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel*, *Energy and Fuels*, Vol. 19, pp.1484–1492, 2005.

新穎改質含磷、矽石墨烯奈米片難燃性複合材料性質之研究

Preparation and properties of novel epoxy/graphene oxide nanosheets (GON) composites functionalized with flame retardant containing phosphorus and silicon

楊家銘¹、江金龍^{2*}

Chia-Ming Yang、Chin-Lung Chiang

弘光科技大學環境與安全衛生工程系綠色防火材料實驗室

Green Flame Retardant Material Research Laboratory, Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hung-Kuang University, Taichung 433, Taiwan

摘要

本研究利用含磷、矽難燃劑(2-(diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane, DPPES)進行縮合反應接枝在氧化石墨烯奈米片(graphene oxide nanosheets, GON)表層形成新穎的難燃劑(DPPES-GON)。利用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)和拉曼光譜儀(Raman spectroscopy, Raman)進行驗證DPPES不僅是共價鍵作為官能基化的基團，亦部分恢復成共軛結構作為還原劑，接著由穿透式顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)觀察DPPES接枝到GON的前後差異性，以及透過極性甲苯溶劑觀察到DPPES-GON具有優良的分散性。此外，在Epoxy/DPPES-GON的奈米複合材料的難燃性和熱穩定性，依照DPPES-GON的不同添加量進行極限氧指數試驗(limiting oxygen index, LOI)和在氮氣環境下的熱重量損失儀(Thermogravimetric analysis, TGA)進行探討。從數據上表示，添加10% DPPES-GON至環氧樹脂，在焦碳率和極限氧指數分別提升了42%和80%，有明顯大幅度的增長現象，由此發現含磷、矽和石墨烯奈米片的Epoxy/DPPES-GON奈米複合材料在阻燃的效益上明顯優於純的環氧樹脂，最後從研究中觀察到磷、矽和石墨烯奈米片之間的協成效果，確實能夠提升了環氧樹脂的難燃效果。

關鍵詞：環氧樹脂、石墨烯奈米片、氧化石墨烯奈米片、複合材料、難燃劑

Abstract

In this study, 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilane (DPPES) was grafted onto the surface of graphene oxide nanosheets (GON) via a condensation reaction.

¹ 弘光科技大學環境與安全衛生工程系，碩士

² 弘光科技大學環境與安全衛生工程系，教授，
E-mail: dragon@sunrise.hk.edu.tw

X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy and raman spectroscopy verify that DPPEs did not only covalently bond to GON as a functionalization moiety, but partly restored its conjugated structure as a reducing agent. DPPEs on graphene sheets oxide was observed by transmission electron microscopy, and contributed to the favorable dispersion of DPPEs-GON in nonpolar toluene. Electron microscopy, and contributed to the favorable dispersion of DPPEs-GON in nonpolar toluene. Additionally, the flame retardancy and thermal stability of epoxy/DPPEs-GON nanocomposites that contain various weight fractions of DPPEs-GON were studied using the limiting oxygen index test and by thermogravimetric analysis in nitrogen. Adding 10 wt % DPPEs-GON in epoxy greatly increased the char yield and LOI by 42% and 80%, respectively. Epoxy/DPPEs-GON nanocomposites with phosphorus, silicon and graphene layer structures were found to exhibit much greater flame retardancy than neat epoxy. The synergistic effects among silicon, phosphorus and GON can improve the flame retardancy of epoxy resin.

Keywords: epoxy, graphene nanosheets, graphene nanosheets oxide, composite, flame retardant

一、前言

石墨烯奈米片(graphene nanosheets, GNs)為近年非常熱門的新型材料，自從2004年由 Novoselov 和 Geim 發現後[1]，廣泛受到研究學者的研究探討，由於它的結構是屬於二維(2D)原子碳材料，可以運用在添加型難燃劑的使用，具有延緩高分子的可燃性[2-3]。另一方面它擁有獨特的優異性能，如機械性質、導熱度、催化劑和電力電子...等[4-6]。然而石墨烯奈米片表層還具有微弱的 van der Waals(凡德瓦力)[7]，可能會使其石墨烯奈米片相互作用變回石墨，因此透過氧化的動作增加對於溶劑的相容性及穩定性避免產生相互作用變回石墨[5]，而在表層可生長出氫氧基(-OH)，即可透過改質技術使其石墨烯奈米片提升應用方向。

環氧樹脂在生活上的運用非常廣泛，如塗料、半導體封裝、和電器設備的絕緣材料等，且擁有較佳的機械性質和較低的固化收縮特性，因擁有眾多的優異性質，因而應用端的發展非常受到重視。相對而言，在於環氧樹脂仍因具有易燃的缺點，因此在於某部分的發展受到了限制，造成無法滿足部分需要高阻燃性的應用開發。近年來紛紛有許多學者致力於開發，發展有效性提升阻燃性質的環氧樹脂[8-11]，本研究也開發新式難燃劑，並應用在環氧樹脂上，由儀器鑑定來探討阻燃之效益性。

本研究則利用氧化石墨烯奈米片(graphene nanosheet oxide, GON)的表層改質技術，將 GON 接枝上含磷、矽的化合物，進而形成含磷、矽的石墨烯奈片(DPPEs-GON)，最後添加到環氧樹脂中，濃度分別為 0%(Pure Epoxy)、1%、5%、

10%及未改質 10% GON 相互作用性質比較，透過 TGA 儀器數據顯示，在於熱裂解速率中，Pure epoxy 為-29.2 (wt%/°C)，而添加 10%難燃劑的環氧樹脂則趨緩至-19.1(wt%/°C)，由以上的數據表示出本次研究發展出的新式難燃劑具有提升難燃性的效益性存在。

二、實驗方法

2-1實驗藥品

1. 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxy Silane (DPPEs)，Formula：C₂₀H₂₉O₃PSi；M.W=376.5；購自 Acros Organics Corporation，New Jersey，USA.
2. 石墨烯奈米片 (Graphene nanosheets，GNs)，Diameter：1-20um；Thickness：5-15nm；Carbon content：>99.5wt%；density：~0.3g/cm³；購自 Knano Graphene Technology Corporation Limited，Xiamen，China.
3. 環氧樹脂 (Diglycidyl ether of bisphenol-A，DGEBA type)，環氧當量：180g/eq；型號：189；購自南亞塑膠.
4. 4,4' 二氨基二苯甲烷 (5,4,4'-diaminodiphenylmethane，DDM)，Formula：(NH₂C₆H₄)₂CH₂；M.W=198.27；購自 AcrosOrganics Co. Geel West Zone 2，Janssen.
5. 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran，THF)，Formula：C₄H₈O；M.W=72.11；購自 TEDIA Co. Fairfield, Ohio, U.S.A.

2-2實驗步驟

1. 氧化石墨烯奈米片(GON)的製備

根據 Shu-Hang Liao 等人的製備方式[12]，先將石墨烯奈米片(3g)置入反應器中，加入硫酸和硝酸(360ml：40ml，9:1)三者相混攪拌，在緩慢的加入過錳酸鉀(18g)攪拌 12 小時，取出反應器放置在冰浴中放入雙氧水再加入去離子水(DI water)，並以離心機過濾溶液取出底層 GON。分別倒入鹽酸和酒精與 GON 混和離心取出重複 2 次，最後再以酒精清洗抽氣過濾，而後放置到烘箱乾燥 12 小時即可得到氧化石墨烯奈米片(GON)。(如 Scheme 1 (a)所示)

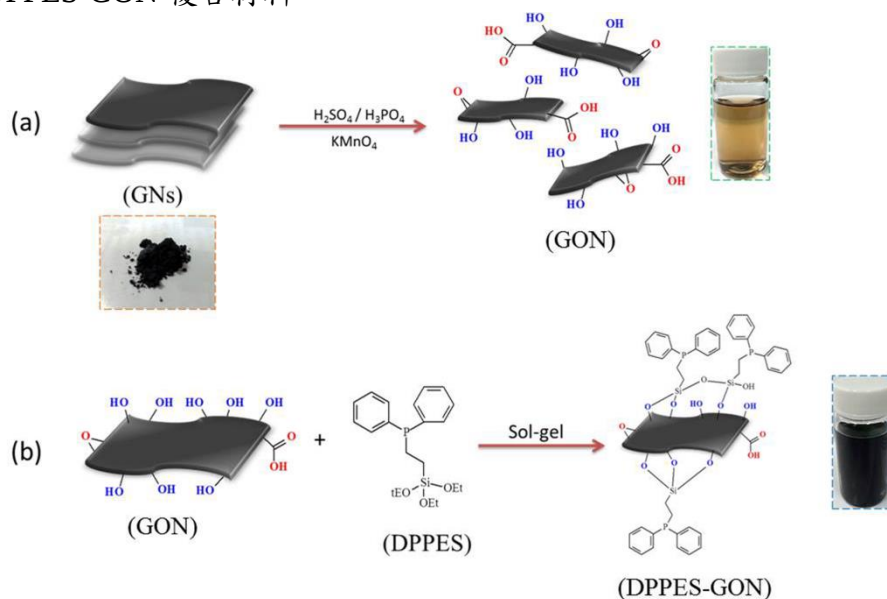
2. DPPEs-GON 難燃劑的合成製備

將 GON (3g) 和 DPPEs (3g) 放置到反應器中，加入溶劑並攪拌 2 小時升溫到 80°C，再分別加水加酸(DI water and HCl)至反應器中持續攪拌 12 小時，最後使用 PTFE 膜抽氣過濾和無水四氫呋喃(anhydrous THF)以及丙酮洗滌殘存的 DPPEs，再放置烘箱中乾燥 12 小時，就可以得到 DPPEs-GON 成品。(如 Scheme 1 (b)所示)

3. Epoxy/DPPEs-GON 複合材料製備

取 DPPEs-GON (濃度分別為 0%、1%、5%、10%)和環氧樹脂(Epoxy, 5g)放到反應器中，再加入溶劑(THF, 100ml)均勻攪拌，並將溫度升至 50°C，最後加入硬化劑(DDM, 1.38g)並觀察溶液黏度，如黏度提升則可取出置入烘箱乾燥 (60°C

-12hr, 80°C -6hr, 100°C -3hr, 130°C -2hr, 160°C -2hr, 180°C -2hr), 即可取出 Epoxy/DPPEs-GON 複合材料。



Scheme 1. Schematic illustration of the fabrication of (a)GON and (b)DPPEs-GON.

三、結果與討論

3-1 極性與非極性的分散性探討

該部分的數位照片是檢驗樣品(GON and DPPEs-GON)的相容性，對於複合材料的製備過程中，溶解度是很重要的因素之一。我們將 GON 和 DPPEs-GON(0.1 mg/ml)置入水和甲苯的混合溶液中，藉由兩者分別為親水性和疏水性的溶液，辨別 GON 和 DPPEs-GON 分別所屬。Fig.1 (a)為眾所皆知的呈現，由於 GON 擁有環氧基(epoxy)，羥基(hydroxide)，羧基(carboxylic)和羰基(carbonyl)官能基團，這些官能基分別存在 GON 的表層和邊緣，因此使得 GON 具有很好的親水性，當置入水溶液中會均勻地分散在其中，故呈現透明的淡黃色溶液[13-14]。Fig.1 (b)表示經由 DPPEs 改質後的 GON，在甲苯溶液中均勻的分散，並且懸浮於其中而沒有發生沉降，這現象表示從原有的親水性轉變為疏水性，由於 GON 的表面官能基有所變化，接枝於表層的 DPPEs 帶有苯環，所以與甲苯溶液有著較好的相互作用，進而增加了相容性。如上所述，難燃劑屬於疏水性，因而能夠與環氧樹脂材料擁有更佳的相容性，以增加 DPPEs-GON 在於複合材料中的分散性。

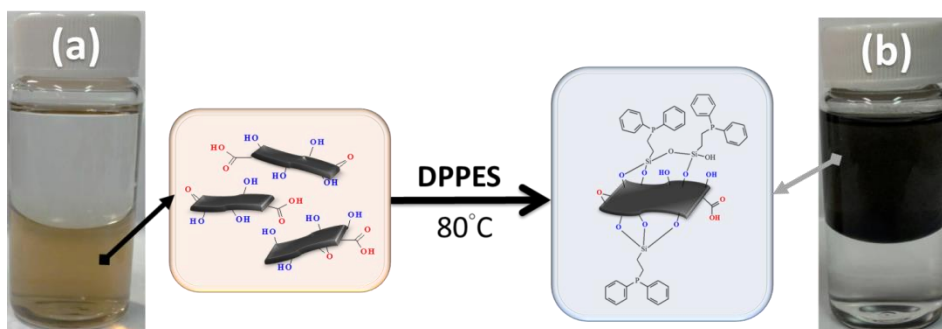


Fig.1 Photography of (a) GON and (b) DPPES-GON dispersion in water (bottom) and toluene (up) co-solvent for after 2 weeks.

3-2 FT-IR 結構鑑定

本研究利用 Sol-gel 技術將 DPPES 接枝到 GON 表層，透過 FT-IR 儀器表示，GON 的官能基有：-OH 吸收峰為 $3600\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 、C=O 吸收峰為 1740 cm^{-1} 、C=C 吸收峰為 1634 cm^{-1} 、-OH 吸收峰為 1368 cm^{-1} 、C-OH 吸收峰為 1368 cm^{-1} 、C-O-C 吸收峰為 1214 cm^{-1} [15-18]。

此外，DPPES 單體的官能基有：C-H 吸收峰為 2980 cm^{-1} 、Phenyl group 吸收峰為 1593 cm^{-1} 和 Si-O 吸收峰為 952 cm^{-1} [19-21]。透過儀器鑑定後，得知改質後的 GON 在表層新增的官能基有：-CH、-CH₂($3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)、Phenyl(1637 cm^{-1})、P-CH₂(1420 cm^{-1})、Si-O-C(1225 cm^{-1})、Si-O-Si(1097 cm^{-1})和 Si-OH(900 cm^{-1})。

由以上所述可了解改質後的 GON，在於-OH、C=C 官能基波峰有明顯的減少，並增加了 Si-O-Si、Si-O-C、Si-OH 和 P-CH₂ 官能基的波峰，由此可證明 DPPES 成功的接枝到 GON 表層。(如 Fig.2 所示)

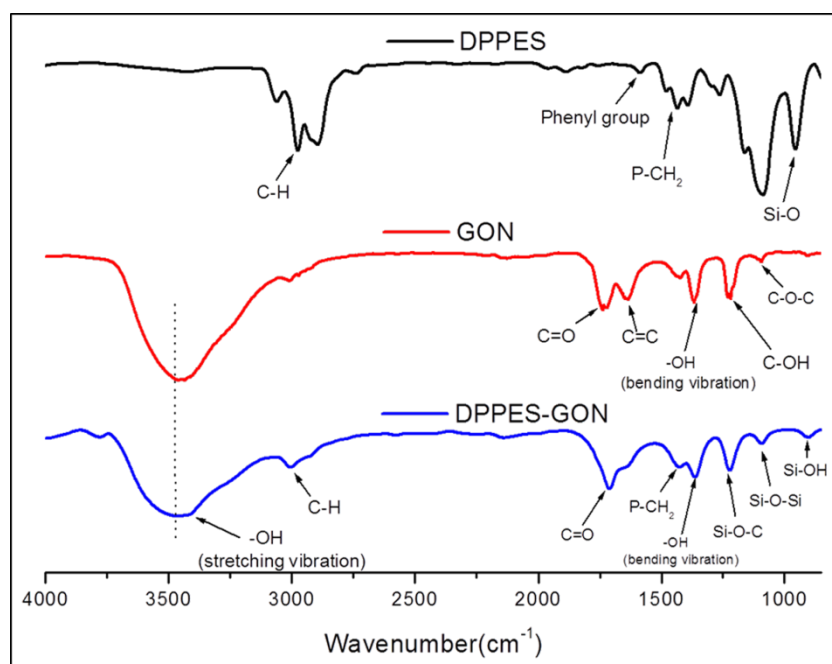


Fig.2 FT-IR spectra of DPPES, GON, and DPPES-GON.

3-3 XRD 層間距探討

Fig.3 為 GNs、GON 和 DPPES-GON 的廣角繞射 X-ray 數據圖，從插圖可以明確的看到 GNs 擁有一個典型的訊號波峰位於 $2\theta=26.3^\circ$ ，層與層的間距約 0.33nm，經由氧化過後的 GON，波峰位置移至特有的波峰位置 $2\theta=10.1^\circ$ ，層間距也提升到 0.85nm，由於氧化過後的 GON 表層具有氧化官能基，因此在層間距部分和波峰位置會有所改變[17, 22, 23]。經由氧化過後的 GON，在表層進行改質接枝 DPPES 之後，從圖中可以發現到波峰位置再次的有所移動，從原本的 $2\theta=10.1^\circ$ 位移到 $2\theta=9.5^\circ$ ，層間距也提升到 0.92nm，由此可以證明成功的將 DPPES 接枝在 GON 表層。

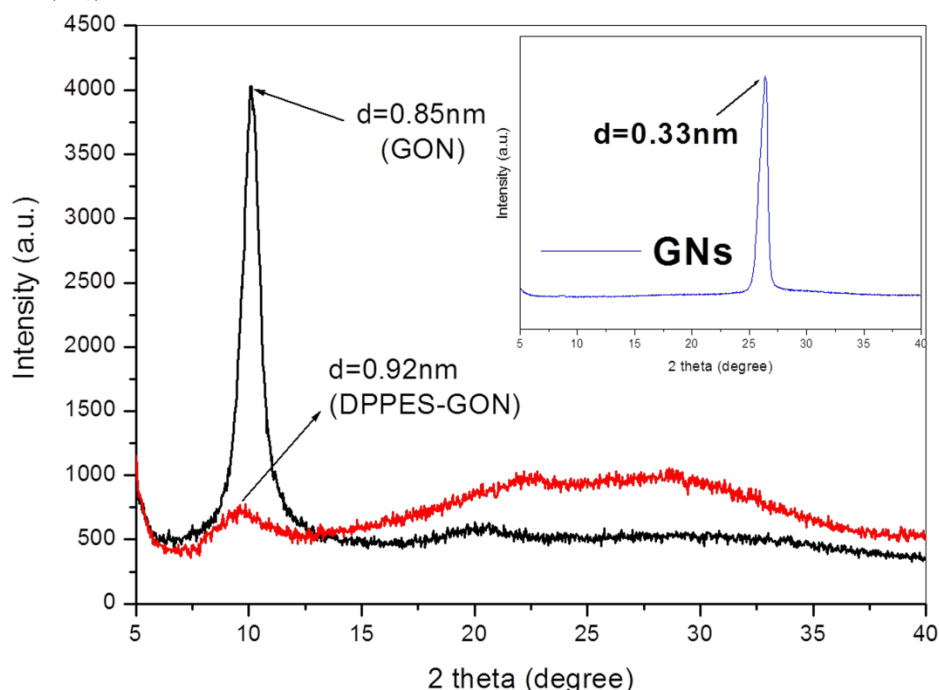


Fig.3 XRD spectra of GNs, GON, and DPPES-GON.

3-4 XPS 分析

本研究利用 XPS 鑑定 GNs、GON 和 DPPES-GON 三者的表面組成。Fig.4 全圖譜中表示 GNs 僅有微量氧(O)訊號，然而 GON 則開始有大量的氧(O)訊號出現，由此表示 GNs 經由氧化後成功形成 GON 結構。然而我們再將 DPPES 接枝到 GON 表層，從鑑定圖中可以明確的觀察到前後圖的差異性，圖譜中開始出現矽(Si)和磷(P)的訊號出現，並且在氧(O)訊號的部分也有明確的減少。

由 Fig.5 (a)、(b)兩者相較可以發現，C-C 和 C=C 為 GNs 的典型波峰，鍵結能位置為 284.7 eV、284.3 eV，含氧的官能基僅有微量，然而經由 GNs 氧化成為 GON 後，GON 表層出現了大量的含氧官能基，且可以發現 O-C=O (288.5 eV)、C=O (287.1 eV)、C-O-C (286.5 eV)、C-OH (285.3 eV) 四個波峰強度分別都有增長的行為出現，由數據的呈現表示氧化 GNs 後，有成功的形成具有氧官能基的 GON[24-26]。最後由 Fig.5 (b)、(c)兩者相較，可以發現到改質前並未出現 P 元素或 Si 元素的鍵結能，而改質後的圖譜中，可以發現到氧官能基有明顯的減少，

並且出現了 C-Si (284.0eV)[27-28]和 C-P (286.1eV)[29-30]，由此表示本研究成功的將 DPPES 成功的接枝到 GON 表層，並製備出 DPPES-GON 難燃劑。

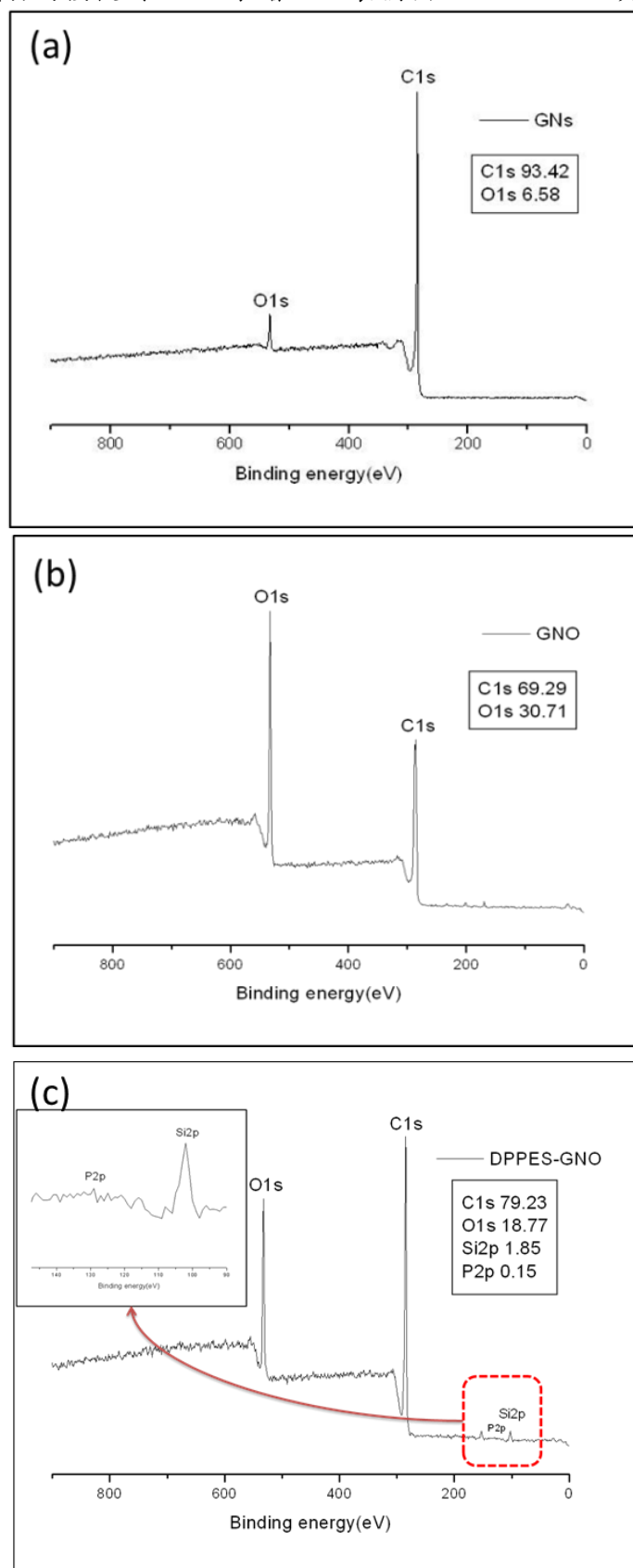


Fig.4 XPS spectra of the surface of (a)GNs ; (b)GON and (c)DPPES-GON.

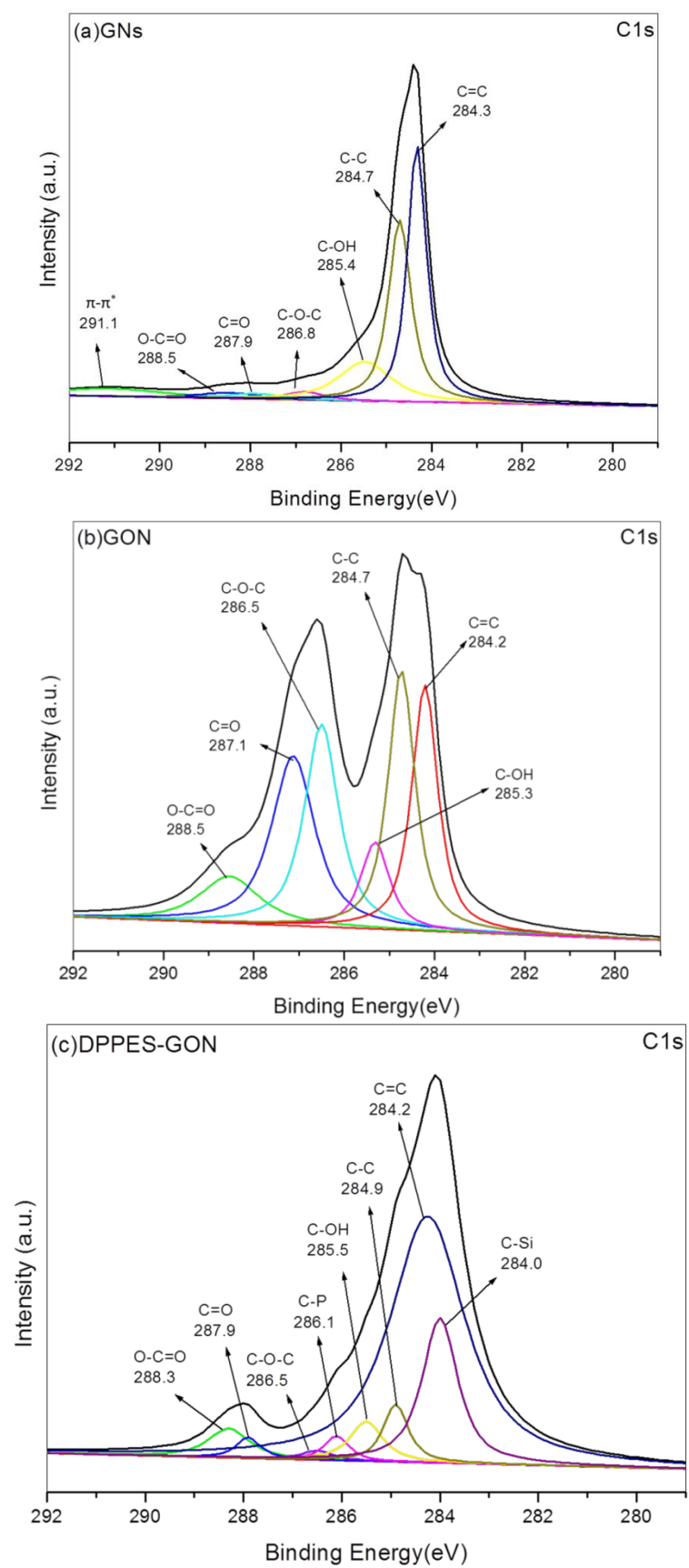


Fig.5 C1s spectra of the surface of (a)GNs 、(b)GON and (c)DPPES-GON.

3-5 Raman 結構分析

拉曼光譜儀是一個被廣泛使用於鑑定於碳材料當中的碳共軛雙鍵(C=C)的儀器，從該儀器的結論中，可以了解 sp^2 (C=C)和 sp^3 (C-C)軌域變化，進而加以探討結構的變化[31-33]。由 Fig.6 中表示石墨材料典型的兩個明顯突出的波峰，分別是 D-band(約 $1330\sim 1316\text{cm}^{-1}$)和 G-band(約 $1592\sim 1576\text{cm}^{-1}$)[31, 35]，從圖中 GNs 的 D-band 在 1330cm^{-1} 的位置，經由氧化後形成 GON 後，D-band 位移至 1322cm^{-1} ，並且波峰型態有所增長，這可能意味著 GNs 表層成功的被氧化形成 GON[34-35]。另一方面，從 Table 1 中的 GON 與 DPPEs-GON 的 I_D/I_G 數據中可以發現，從 1.17 提升到 1.36，這表示 sp^2 碳原子的其中一部份形成了 sp^3 軌域的晶體[36]，由此表示 DPPEs 成功的接枝在 GON 表面。

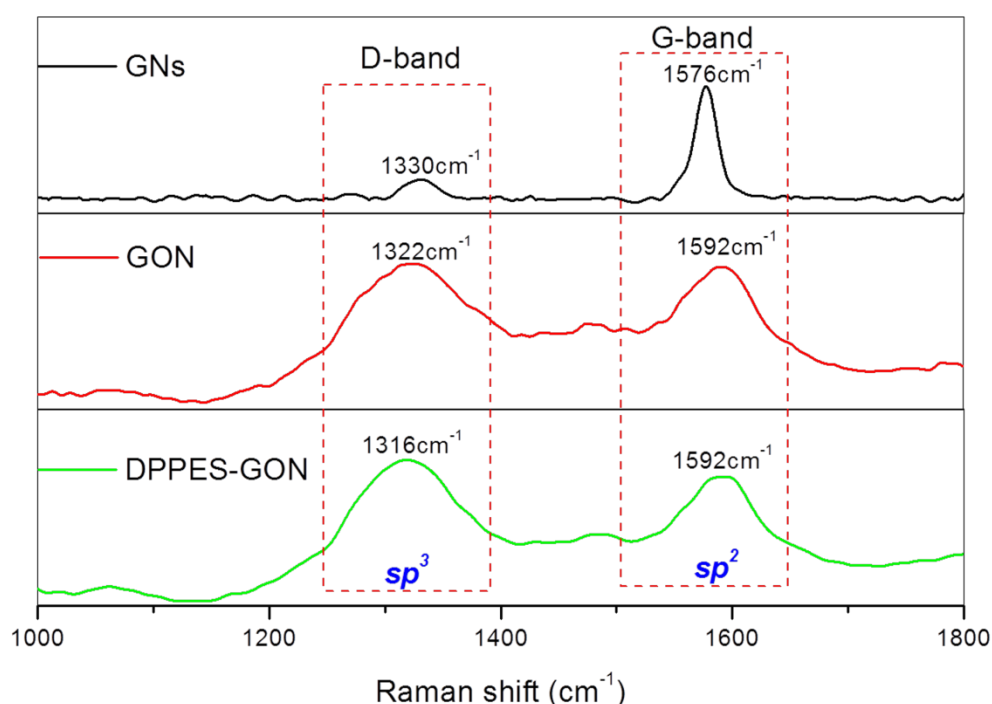


Fig.6 Raman spectra of GNs (top), GON (middle), and the DPPEs-GON (bottom).

Table 1 The area ratio of Raman shift from GNs、GON and DPPEs-GON.

	D-band	G-band	I_D/I_G
GNs	217	993	0.21
GON	93594	79442	1.17
DPPEs-GON	110301	80643	1.36

3-6 TEM 厚度形態學

從 Fig. 7(a)可看到氧化石墨烯奈米片 TEM 圖，因其厚度小於($<100\text{nm}$)故呈現視野內均是淡灰透光的影像。Fig. 6(b)觀察氧化石墨烯奈米片僅有非常少的石墨層堆疊，因為其厚度小於 100nm ，所以可看到光穿透的畫面，此圖證實氧化石

墨烯奈米片厚度屬於奈米等級，可發現在邊緣有不規則的堆疊，由於厚度非常薄因而出現皺褶的現象。氧化石墨烯奈米片改質後可從 Fig. 7(c)發現表層呈現深灰色的型態，與前者未改質前的氧化石墨烯奈米片相較下，有著明顯的差異性，另一方面從 Fig. 7(b)和(c)兩者的表層可以探究到厚度有所不同，並且改植後的氧化石墨烯奈米片可以明確地看到呈現出霧面的型態，由此可表示 DPPES 接枝在其表面，因而出現此樣貌的型態。

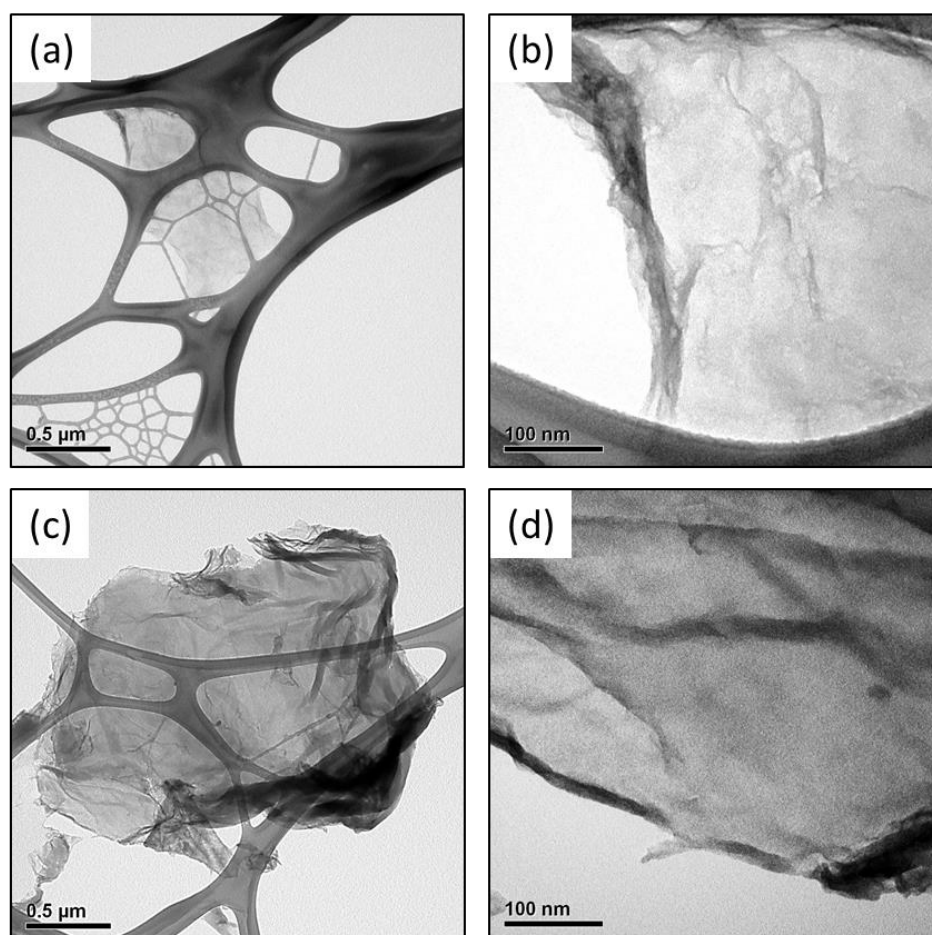


Fig.7 TEM images of (a)GON (x0.5μm) ; (b)GON (x100nm) ; (c)DPPES-GON (x0.5μm) ; (d) DPPES-GON (x100nm).

3-7 SEM 表面形態學

Fig.8(a)為 GNs 的表面型態觀察圖，從圖中表示 GNs 表面呈現出光滑平整，並且可以明顯地看見片材表面的完整性，其主要元素為碳(如 Fig.9(a))，經由氧化過程後的石墨烯奈米片，可以看見有許多小碎片的 GON 分散在其中，由於氧化的過程中，GNs 結構會受到強酸的破壞以及強氧化劑的改質，因而改變其表面型態，在表層形成含氧的官能基(如 Fig.9(b))。

Fig.8(c)、(d)是 DPPES-GON 燃燒後的型態圖及 SiO₂ 焦碳層放大圖，由於改質後的 GON，表面接枝帶有 Si 和 P 元素的耦合劑，在燃燒過程中，P 元素會產生酸源加速 Si 焦碳層的生成(如 Fig.9(c))，形成緊密焦碳層達到阻隔熱源的傳遞和氧氣的穿透(如 Fig.8(c))。另一方面，由 Fig.8 (c)當中可以發現到正面和側面有

不同的形態表示，在燃燒過程中矽氧烷部分會先形成 SiO_2 的初步阻隔層(如 Fig.8 (d))，之後會與酸源產生反應而形成更加緊密的 Si 焦碳層，緊密性的焦碳層能夠有效阻隔易燃氣體穿透到高分子中。由以上的形態學結果表示，可以明確地探究到燃燒過程中，P 和 Si 元素兩者在燃燒過程中的阻燃機制。

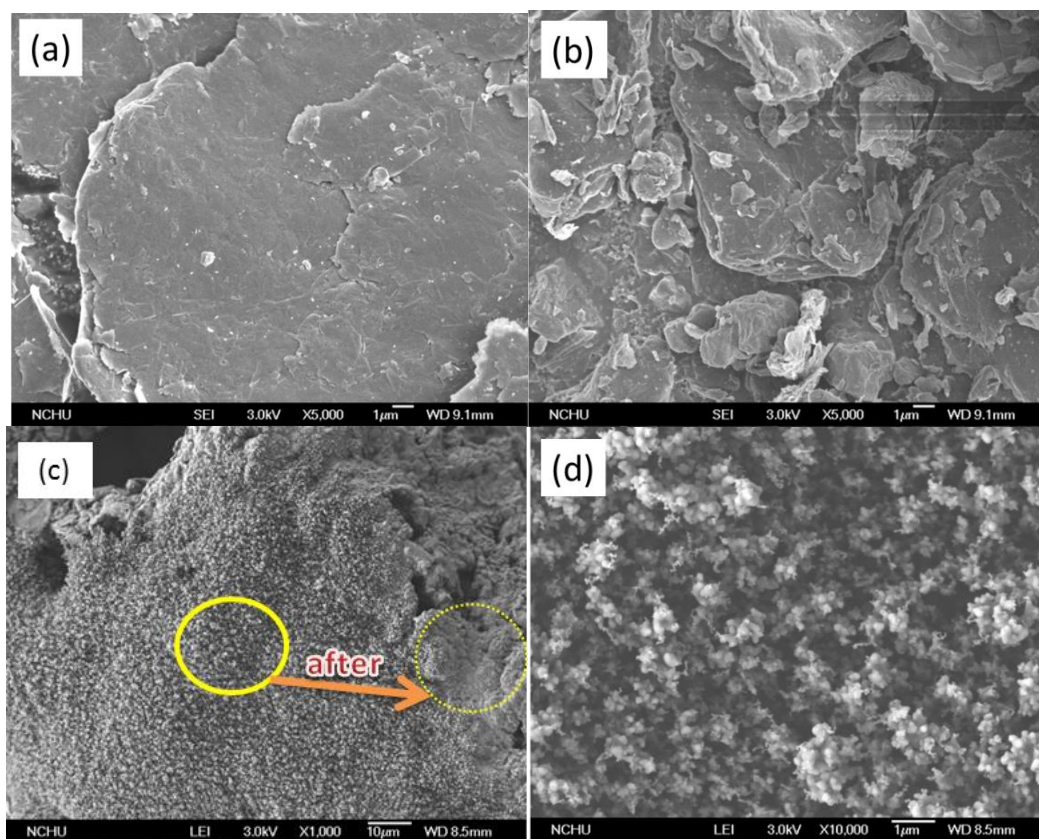
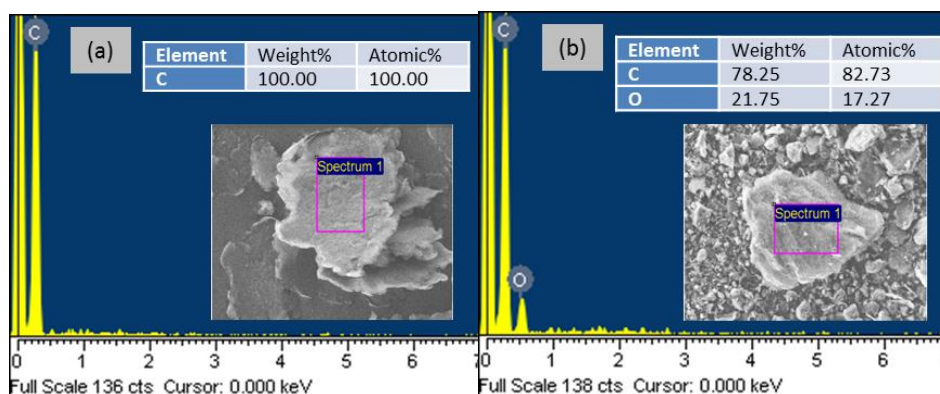


Fig.8 The SEM microphotographs : (a)GNs (5000x) ; (b)GON (5000x) ; (c)DPPES-GON after burning (1000x) ; (d) DPPES-GON after burning (10000x).



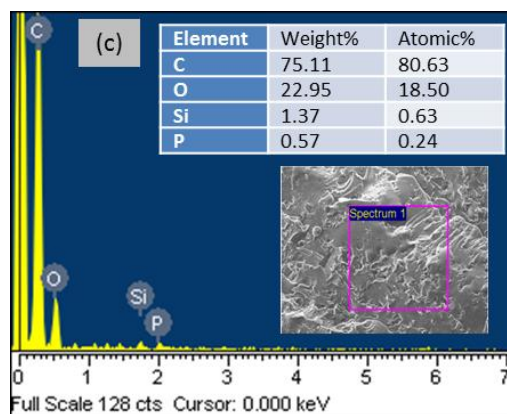


Fig.9 EDS of (a)GNs ; (b)GON ; (c)DPPES-GON after burning.

3-8 LOI 難燃性分析

從 Fig.10 可以看到純的環氧樹脂 LOI 值在 20，屬於易燃性的高分子，由數據可以了解環氧樹脂是具有一定的危險性存在，然而添加 5%難燃劑後，難燃數值高達 29，添加 10%後的複合材料，它們的數據差出現了高幅度的提升，提升了數值 7，由此可見添加難燃劑到達一定的比率時，則會出現很好的防火能力。由 Fig.10 中可以觀察到 Pure Epoxy、Epoxy/DPPES-GON 10%和 Epoxy/GON 10% 這三種複合材料，LOI 數值分別為 20、36 和 26，其中只添加 GON 難燃劑的複材，LOI 數值只提升 6，然而由本研究所製備的難燃劑，LOI 數值大幅提升 16，很明顯的 DPPES-GON 比起未改質的 GON 難燃效果還要更具有一定的效益，由此可以發現 DPPES-GON 難燃劑的增加。

燃燒時，DPPES 含有類似芳香族磷酸酯，該類磷化合物會分解成含磷焦碳層和釋出磷酸源增加焦碳的形成[37-38]，而矽也會具有低表面未能，能具有表面遷移作用，並形成 SiO₂ 的焦碳阻隔層，能有效性的阻隔可燃性氣體的進入[37, 39]。難燃劑當中的 P/Si 兩者有相互作用產生阻隔層，減緩燃燒，相對著 LOI 值也能有所成長[40]。

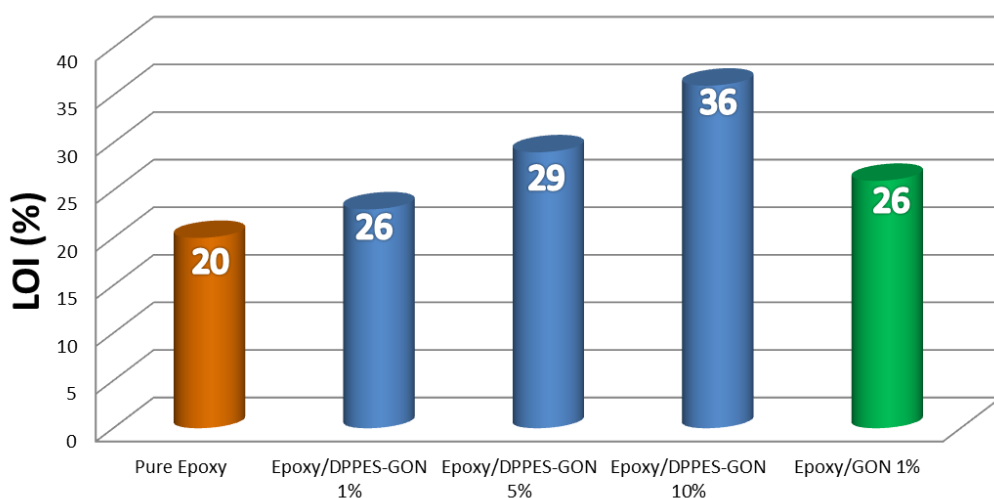


Fig.10 LOI of Epoxy resin with various DPPES-GON and GON contents(wt%).

3-9 TGA 熱性質分析

Fig.11 數據中所示，Pure Epoxy 經由燃燒到 800°C 後，高溫熱穩定性部分的焦炭率為 14.9wt%，而添加難燃劑 DPPEs-GON 的複合材料，焦炭率分別為 15.7、19.1 和 25.6 wt% (如 Table.3 所示)，由此可得知，難燃劑在複合材料當中產生耐燃防護機制，而使得焦炭率能優於 Pure Epoxy。另一方面，數據表示出裂解有兩階段，第一階段 180°C-300°C 可以從圖中圖所觀察到是 DPPEs-GON 結構中的有機官能基部分的先行裂解行為，當 DPPEs-GON 含量越高，裂解的行為越明顯，因磷元素(P)可以產生酸源促進焦炭生成，而第二階段為 300-500°C，該階段是 DPPEs-GON 結構中橋接乙烷部分(bridged ethane,-C-C-C-)產生斷鏈及 Si-O-Si 焦炭層的形成。透過兩階段的防護機制，P/Si 防護機制是具有相關性的協成效應，由 P 先行產生酸源，再由 Si 產生碳源，燃燒過程中酸源催化碳源加速形成緊密性的焦炭層阻隔熱空氣中的氧氣進入高分子基材及減少熱裂解速率[20-21]。

另外一部分的探討中，我們將 GON 與 DPPEs-GON 兩者複合材料相互比較，藉由數據得知改質前後的差異性。首先是 GON 複合材料的裂解階段也是為兩階段，第一階段為 180-300°C，本階段為 GON 表層的氫氧官能基(-OH)受到熱源的破壞和 CO、CO₂ 氣體揮發而產生的裂解行為，第二階段為 300-500°C，此階段為 GON 結構上少許碳原子排列晶格不夠強而受到熱源的能量產生氧化行為[41-42]。由此可得知，GON 在熱裂解行為中，並無明顯的防護機制，因而在添加相同濃度的複合材料中可以發現，DPPEs-GON 複合材料的焦炭率為 25.6 wt%，優於 GON 複合材料的 21.2 wt%，這也意味著本研究的 DPPEs-GON 在高溫熱穩定性是具有效益性的存在。

Fig.12 表示裂解速率的差異性，從 Table.3 可以看見 Pure Epoxy 的最大裂解速率是 -29.2(wt%/°C)，而添加難燃劑 1%、5%、10%後的複合材料分別為 -25.1、-24.0 和 -19.1(wt%/°C)。未添加與添加兩者相較而言，當難燃劑添加後，裂解速率則隨之而發揮趨緩的效用，意味著難燃劑在於高分子產生燃燒行為時，Si 元素能形成 SiO₂ 阻隔層，而 P 元素會釋出酸源使 SiO₂ 焦炭層更加的緊密，因而即可防止可燃氣體的穿透，進而就可以使裂解速率達到趨緩[42-46]。然而在 GON 與 DPPEs-GON 相同濃度的複合材料中，利用數據所顯示的結果上可得知，GON 複合材料為 -21.5(wt%/°C)，而 DPPEs-GON 複合材料則減緩至 -19.1(wt%/°C)，由此證明了改質後的 GON 在於熱裂解行為上能展現出阻燃的作用性。

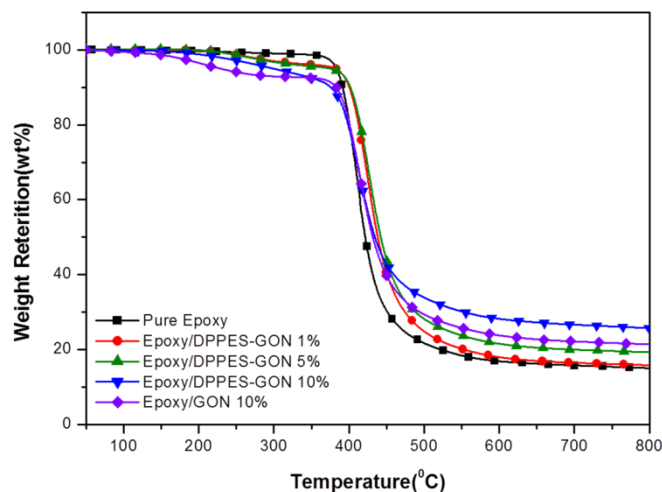


Fig.11 TGA thermograms of Epoxy resin with various DPPES-GON and GON contents (wt%).

Table.3 Selected Results of TGA Testing.

Sample	T_{d5}^a (°C)	T_{max}^b (wt%/°C)	IPDT ^c	Char residue (wt%) at 800°C
Pure Epoxy	383	-29.2	634	14.9
Epoxy/DPPES-GON 1%	381	-25.1	659	15.7
Epoxy/DPPES-GON 5%	375	-24.0	723	19.1
Epoxy/DPPES-GON 10%	300	-19.1	843	25.6
Epoxy/GON 10%	228	-21.5	750	21.2

^a T_{d5} is the temperature when the weight loss of the sample reaches its 5%.

^b T_{max} is the temperature when the weight loss of the sample reaches its maximum.

^cThe integral procedural decomposition temperature(IPDT) takes into account the whole degradation process.

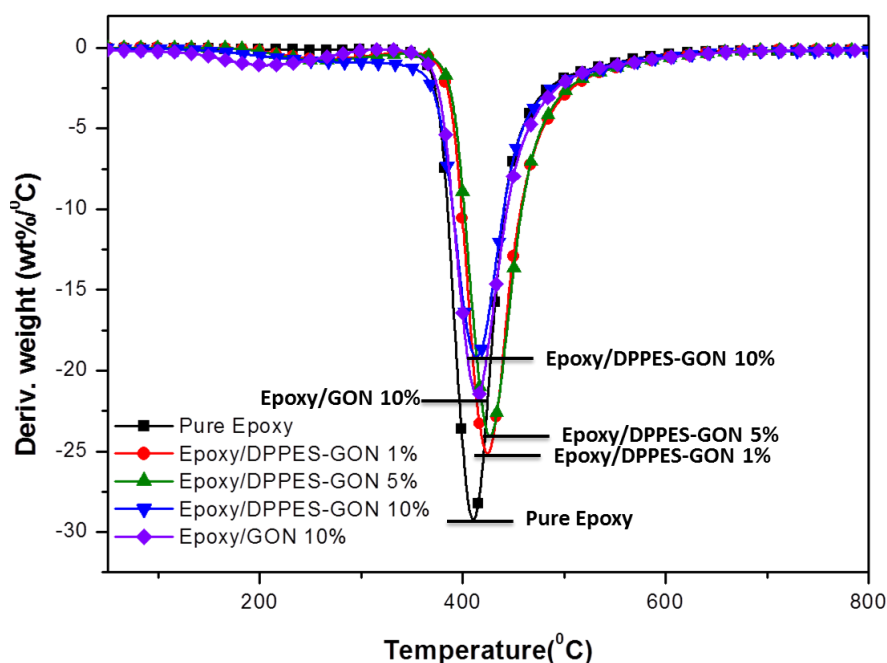


Fig.12 DTG of Epoxy resin with various DPPES-GON and GON contents (wt%)

3-10 TGA 理論值與實際值

利用公式計算出 Epoxy/DPPEs-GON 的 TGA 曲線理論值，並與實際實驗值相互做比較[47]。

$$\text{Calculated data} = \text{Pure Epoxy} \times 90\% + \text{DPPEs} - \text{GON } 10\%$$

理論值的高溫焦炭率為 20.2%，而實際值為 25.6%，由此數據明確的表示出實際值優於預估的計算值，此部份表示在於實際值的高溫熱穩定性有著很好的性質出現。另一方面從 200°C-400°C 的範圍，可以發現到有明顯的裂解範圍，該部份表示難燃劑中的 P 元素有提升炭源的防護機制效益，藉由炭源的增加，而後的含 Si 焦炭層更加的緊密度，能夠避免可燃性氣體的穿透，因此能促使高溫的焦炭率有所提升[43-44]。由以上的計算值與實際值得探討中，可以發現到本實驗的難燃劑，在於實際值所表現的難燃效益是有明確的優於計算值的預估，由此可以表示該難燃劑的難燃效益是具有明顯的阻燃能力。

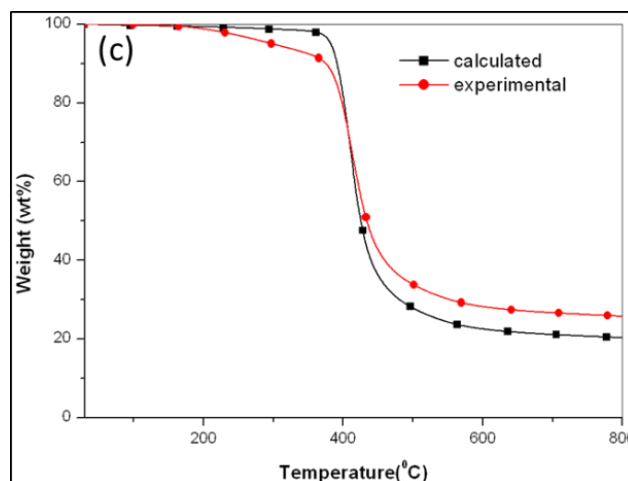


Fig.13 Comparison of calculated and experimental TGA curves for Epoxy/DPPEs-GON 10%.

四、結論

本研究所發展的新式難燃劑，藉由改質的技術使其 P/Si 兩者元素接枝到 GON 表層，而形成含 P/Si 改質石墨烯奈米片，並透過儀器的數據結果探討發現在於焦炭率(~25.6wt%)及難燃等級(LOI=36)皆有所優異的表現，且從 TGA 測試曲線也證實了 P/Si 兩者元素確實在不同溫度點產生了防護機制，進而提升了熱穩定性的效果，並促使焦炭率的提升。在於 GON 改質前後差異性的比較中，改質後的 GON 在熱穩定性部分明顯的表現不錯的阻燃能力，最後綜觀以上所有的數據結論可以得知本研究所開發的新式難燃劑能夠成功的改善環氧樹脂易燃之缺點，並提升阻燃性增加應用端的發展性。

五、參考文獻

1. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V.,

- Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, Vol.306, pp. 666-669, 2004.
2. Huang, G., Chen, S., Tang, S., Gao, J., A novel intumescent flame retardant-functionalized graphene : Nanocomposite synthesis, characterization, and flammability properties, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, pp. 938-947, 2012.
 3. Wang, X., Song, L., Yang, H., Lu, H., Hu, Y., Synergistic effect of graphene on antidripping and fire resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp. 5376-5383, 2011.
 4. Hou, S., Su, S., Kasner, M.L., Shah, P., Patel, K., Madarang, C.J., Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide, *Chemical Physics Letters*, Vol. 501, pp. 68-74, 2010.
 5. Xu, L.Q., Wang, L., Zhang, B., Lim, C.H., Chen, Y., Neoh, K.G., Kang, E.T., Fu, G.D., Functionalization of reduced graphene oxide nanosheets via stacking interactions with the fluorescent and water-soluble perylenebisimide-containing polymers, *Polymer*, Vol. 52, pp. 2376-2383, 2011.
 6. Kassaei, M.Z., Motamedi, E., Majidi, M., Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene : Fabrication and characterization of a promising nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 172, pp. 540-549, 2011.
 7. Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Oberfell, D., Roth, S., Girit, C., Zettl, A., On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes, *Solid State Communications*, Vol. 143, pp. 101-109, 2007.
 8. Gao, L.P., Wang, D.Y., Wang, Y.Z., Wang, J.S., Yang, B., A flame-retardant epoxy resin based on a reactive phosphorus-containing monomer of DODPP and its thermal and flame-retardant properties, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 93, pp. 1308-1315, 2008.
 9. Qian, L.J., Ye, L.J., Xu, G.Z., Liu, J., Guo, J.Q., The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 96, pp. 1118-1124, 2011.
 10. Jeng, R.J., Shau, S.M., Lin, J.J., Su, W.C., Chiu, Y.S., Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components, *European Polymer Journal*, Vol.38, pp. 683-693, 2002.
 11. Im, J.S., Lee, S.K., In, S.J., Lee Y.S., Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, Vol. 89, pp. 225-232, 2010.
 12. Liao, S.H., Liu, P.L., Hsiao, M.C., Teng, C.C., Wang, C.A., Ger, M.D., Chiang, C.L., One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, pp. 4573-4581, 2012.
 13. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, pp. 228-240, 2010.
 14. Lin, Z., Yao, Y., Lim Z., Liu, Y., Li, Z., Wong, C.P., Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide, *The Journal Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 14819-14825, 2010.
 15. Pham, T.A., Kim, J.S., Kim, J.S., Jeong, Y.T., One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 384, pp. 543-548, 2011.
 16. Kuila, T., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H., Lee J.H.,

- Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties, *Polymer Testing*, Vol. 31, pp.282-289, 2012.
17. Wang, X., Dou, W., Preparation of graphite oxide (GON) and the thermal stability of silicone rubber/GON nanocomposites, *Thermochimica Acta*, Vol. 529, pp. 25-28, 2012.
 18. Bradder, P., Ling, S.K., Wang, S.B., Liu, S.M., Dye adsorption on layered graphite oxide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 56, pp. 138-141, 2011.
 19. Hu, Z., Chen, L., Zhao, B., Luo, Y., Wang, D.Y., Wang, Y.Z., A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 96, pp. 320-327, 2011.
 20. Chiu, Y.C., Ma, C.C., Liu, F.Y., Chiang, C.L., Riang, L., Yang, J.C., Effect of P/Si polymeric silsesquioxane and the monomer compound on thermal properties of epoxy nanocomposite, *European Polymer Journal*, Vol. 44, pp. 1003-1011, 2008.
 21. Kang, C., Huang, J., He, W., Zhang, F., Periodic mesoporous silica-immobilized palladium(II) complex as an effective and reusable catalyst for water-medium carbon-carbon coupling reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 695, pp. 120-127, 2010.
 22. Yuan, N.Y., Ma, F.F., Fan, Y., Liu, Y.B., Ding, J.N., High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline, *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 2183-2188, 2012.
 23. Tao, H.C., Fan, L.Z., Mei, Y., Qu, X., Self-supporting Si/reduced graphene oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, pp. 1332-1335, 2011.
 24. Wang, X., Xing, W., Song, L., Yang, H., Hu, Y., Yeoh, G.H., Fabrication and characterization of graphene-reinforced waterborne polyurethane nanocomposite coatings by the sol-gel method, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 4778-4784, 2012.
 25. Teng, C.C., Ma, C.C., Lu, C.H., Yang, S.Y., Lee, S.H., Hsiao, M.C., Yen, M.Y., Chiou, K.C., Lee, T.M., Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon*, Vol. 49, pp. 5107-5116, 2011.
 26. Hong, W.G., Kim, B.H., Lee, S.M., Yu, H.Y., Yun, Y.J., Jun, Y., Lee, J.B., Kim, H.J., Agent-free synthesis of graphene oxide/transition metal oxide composites and its application for hydrogen storage, *International Journal Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 7594-7599, 2012.
 27. Liu, Y.R., Huang, Y.D., Liu, L., Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites, *Composites Science Technology*, Vol. 67, pp. 2864-2876, 2007.
 28. Puniredd, S.R., Assad, O., Haick, H., Highly stable organic monolayers for reacting silicon with further functionalities : the effect of the C-C bond nearest the silicon surface, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, pp. 13727-13734, 2008.
 29. Adden, N., Gamble, L.J., Castner, D.G., Hoffmann, A., Gross, G., Menzel, H., Phosphonic acid monolayers for binding of bioactive molecules to titanium surfaces, *Langmuir*, Vol. 22, pp. 8197-8204, 2006.
 30. Viorner, C., Chevolot, Y., Léonard D., Aronsson, B.O., Péchy, P., Mathieu, H.J., Descouts, P., Grätzel, M., Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding : characterization by XPS and ToF-SIMS, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 2582-2589, 2002.
 31. Dang, T.T., Pham, V.H., Hur, S.H., Kim, E.J., Kong, B.S., Chung, J.S.. Superior

- dispersion of highly reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide, *Journal Colloid and Interface Science*, Vol. 376, pp. 91-96, 2012.
32. Pham, V.H., Dang, T.T., Cuong, T.V., Hur, S.H., Kong, B.S., Kim, E.J., Chung J.K., Synthesis of highly concentrated suspension of chemically converted graphene in organic solvents : Effect of temperature on the extent of reduction and dispersibility, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 29, pp. 680-685, 2012.
 33. Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M.E., Zhang, H., Shepperd, K., Hicks, J., Sprinkle M., Berger, C., Lau, C.N., DeHeer, W.A., Conrad, E.H., Haddon, R.C., Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene, *Nano Letters*, Vol. 10, pp. 4061-4066, 2010.
 34. Khanra, P., Kuila, T., Kim, N.H., Bae, S.H., Yu, D.S., Lee, J.H., Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast, *Chemical of Engineering Journal*, Vol. 183, pp. 526-533, 2012.
 35. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
 36. Xiao, L., Liao, L., Liu, L., Chemical modification of graphene oxide with carbethoxycarbene under microwave irradiation, *Chemical Physics Letters*, Vol. 556, pp. 376-379, 2013.
 37. Tang, Z., Li, Y., Zhang, Y.J., Jiang, P., Oligomeric siloxane containing triphenyl phosphonium phosphate as a novel flame retardant for polycarbonate, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 97, pp. 638-644, 2012.
 38. Masatoshi, I., Shin, S., Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices, *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 9, pp. 593-600, 1998.
 39. Li, Q., Jiang, P., Su, Z., Wei, P., Wang, G., Tang X., Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, pp. 854-860, 2005.
 40. Mercado, L.A., Galià, M., Reina, J.A., Silicon-containing flame retardant epoxy resins : Synthesis, characterization and properties, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 91, pp. 2588-2594, 2006.
 41. Liu, Y., Zhou, J., Zhang, X., Liu, Z., Wan, X., Tian, J., Wang, T., Y.Chen, Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material, *Carbon*, Vol. 47, pp. 3113-3121, 2009.
 42. Tang, X.Z., Li, W., Yu, Z.Z., Rafiee, M.A., Rafiee, J., Yavari, F., Koratkar, N., Enhanced thermal stability in graphene oxide covalently functionalized with 2-amino-4,6-didodecylamino-1,3,5-triazine, *Carbon*, Vol. 49, pp. 1258-1265, 2011.
 43. Alongi, J., Colleoni, C., Malucelli, G., Rosace, G., Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics, *Polymer Degradation Stability*, Vol.97, pp. 1334-1344,2012.
 44. Alongi, J., Ciobanu, M., Malucelli, G., Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 85, pp. 599-608, 2011.
 45. Wang, W.J., Perng, L.H., Hsiue, G.H., Chang, F.C., Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin, *Polymer*, Vol. 41, pp. 6113-6122, 2000.

46. Wang, W.S., Chen, H.S., Wu, Y.W., Tsai, T.Y., Chen-Yang, Y.W., Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay, *Polymer*, Vol. 49, pp. 4826-4836, 2008.
47. Gao, F., Tong, L., Fang, Z., Effect of a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behavior of poly(butylene terephthalate), *Polymer Degradation Stability*, Vol. 91, pp. 1295-1299, 2006.

石墨烯/聚乳酸奈米複合材料之熱裂解行為研究

Thermal decomposition behavior of Graphene/Poly(lactic acid) Nanocomposites

趙英捷¹、石燕鳳²

Ying-Chieh Chao, Yeng-Fong Shih

朝陽科技大學應用化學系

Department of Applied Chemistry, Chaoyang University of Technology

摘要

本研究以氧化還原法製備石墨烯，首先探討 Modified Hummers 氧化方法所製得氧化石墨的氧化程度及結構，再經由本研究所設計的三步還原法還原氧化石墨，試圖製備出低含氧基團的石墨烯。再以石墨烯作為補強材，以溶液法製備石墨烯/聚乳酸奈米複合材料，同時探討石墨烯在聚乳酸奈米複合材料中對聚乳酸熱裂解行為之影響。由分析得知經三步還原法還原氧化石墨後，還原石墨烯中含氧基團的含量明顯降低。在石墨烯/聚乳酸奈米複合材料的熱裂解分析中可得知石墨烯/聚乳酸奈米複合材料仍屬於一級裂解，且石墨烯在聚乳酸的裂解過程中扮演催化劑的角色。

關鍵字：石墨烯、氧化石墨、聚乳酸、熱裂解

Abstract

In this study, the graphene was prepared by chemical oxidation and reduction reaction. The graphite oxide was prepared by modified Hummers method. In reduction reaction stage, we design a synthetic strategy (triple step reaction) to prepare the graphene with low oxide content. The graphene/poly(lactic acid) composites were fabricated through solvent method. The results showed that the oxide content was decreased for the graphene obtained after the triple step reaction. The thermal degradation analysis revealed that the degradation behavior of graphene/polylactide composites was first order reaction, and graphene could be the catalyst of the degradation reaction.

Keyword: Graphene, Graphite oxide, Poly(lactic acid), Thermal degradation

¹ 朝陽科技大學應用化學系(所)，碩士

² 朝陽科技大學應用化學系，教授，E-mail: syf@cyut.edu.tw

一、前言

2004 年俄裔英國科學家 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 在曼徹斯特大學和俄國切爾諾戈洛夫卡微電子理工學院的兩組物理團隊共同合作下，偶然地發現了一種簡單易行的製備石墨烯的方法，以微機械剝離法在高定向熱解石墨上反覆剝離，最後成功製得了石墨烯[1]，也因為石墨烯的發現讓 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 於 2010 年榮獲諾貝爾物理學獎之殊榮。石墨烯及是單層石墨層片，厚度僅有一個碳原子，由 sp^2 混成的碳原子緊密排列而成的蜂窩狀晶體結構。石墨烯中的碳-碳鍵長約為 0.142 nm。每個晶格內有三個 σ 鍵，連結十分牢固，形成了穩定的正六邊形，每一個六邊形單元實際上類似一個苯環。每個碳原子都貢獻出一個未成對電子，單層石墨烯厚度約 0.35 nm。垂直於晶面方向上的 π 鍵在石墨烯導電的過程中起到了很大的作用。石墨烯在光學、電學、力學及熱力學上具有優越的特性，單層石墨烯僅吸收 2.3% 的可見光，穿透度高達 97.7%[2]。導熱係數更高達 5,300 W/m·K，高於碳奈米管和金剛石，而電阻率只約 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比銅或銀更低，為目前世上電阻率最小的材料[3]。石墨烯在力學性質上是目前已知材料中強度和硬度最高的晶體結構。其抗拉強度和彈性模數分別為 125GPa 和 1.1TPa[4]。

為大量製備石墨烯，可採用氧化還原法。先經氧化法將石墨氧化為氧化石墨，再經還原反應獲致還原石墨烯。1859 年 B. Brodie 教授[5]首先發表了以氯酸鉀當氧化劑在硝酸下可製得氧化石墨，及 1889 年 L. Staudenmaier 教授[6]將此方法改善以氯酸鉀當氧化劑在硫酸及硝酸下反應 96 小時，但這兩種方法危險性高，且會產生有毒氣體(ClO_2)。1958 年 W. S. Hummers 等人[7]發表了一篇較安全、快速且高效的製備氧化石墨的研究，利用過錳酸鉀當氧化劑，在硫酸及硝酸鈉下進行氧化以製得氧化石墨，此方法在後來的研究上受到廣大的矚目。1999 年 N. I. Kovtyukhova 及 T. E. Mallouk 等人[8]研究中提到經由 W. S. Hummers 等人[7]所製得的氧化石墨會有部分的石墨未有效的氧化成氧化石墨，所以 N. I. Kovtyukhova 及 T. E. Mallouk 等人改變了 Hummers 的方法，在進行 Hummers 的方法前對石墨先以過硫酸鉀及五氧化二磷進行預氧化，後再以過錳酸鉀當氧化劑於酸性條件下進行 Hummers 方法，使石墨能較有效的氧化石墨，此法稱為 Modified Hummers 法。

2006 年 I. A. Aksay 等人[9]成功以高熱還原氧化石墨製得單層的石墨烯，此方法即是將氧化石墨在高熱下使其表面上的含氧基團脫離成氧化碳的氣體(CO_x)。此製備方法不需使用到還原劑，對環境的污染較低，也是藉由氧化還原法中最快的被利用於工業生產上的方法之一。2009 年 T. H. Lee 等人[10]利用硼氫化鈉(NaBH_4)來還原氧化石墨，發現經硼氫化鈉還原之石墨烯導電度優於經由聯胺(Hydrazine)水溶液還原之石墨烯，當硼氫化鈉濃度達 150mM 時所製得之石墨烯導電度可達到 $5 \times 10^1 \text{ S/m}$ 。1941 年 G. H. Coleman 及 H. F. Johnstone [11]發表了一種新的製備環己烯(Cyclohexene)方法，將環己醇(Cyclohexanol)在濃硫酸下加熱至 130-140°C 攪拌進行脫水反應可得到環己烯。縱觀上述學者的研究成果，本研究係將石墨經由 Modified Hummers 法製得氧化石墨，再將其還原成石墨烯。還原的方法是先

經由硼氫化鈉將氧化石墨上的羰基、醛基及環氧基還原成羥基，再經由硫酸在135°C下反應使經硼氫化鈉還原後的羥基脫水消去形成雙鍵，希望藉此方法能還原石墨烯片層之間的芳香共軛體系，最後在高溫下脫去羧基製得石墨烯。

聚乳酸(Polylactic acid, PLA)，學名為 Polylactide，是一種直鏈、脂肪族的熱塑性聚酯，且具有生物可吸收性、生物可分解性以及生物相容性的高分子。聚乳酸一般是由玉米中萃取出澱粉，經過微生物發酵所得到的乳酸單體經由化學聚合而成[12]。其與傳統塑膠相比，因為仍有耐熱性及機械性較不足之處，因此有些學者研究添加石墨烯以補強聚乳酸[13-16]。但目前比較缺乏石墨烯添加對聚乳酸熱裂解行為之研究，因此本研究將自製之石墨烯，以溶液法製備石墨烯/聚乳酸奈米複合材料，同時探討石墨烯在聚乳酸奈米複合材料中對聚乳酸熱裂解行為之影響。

二、實驗儀器與研究方法

本研究主要利用Modified Hummers法，在酸性條件下以強氧化劑破壞石墨片層之間的凡得瓦力來製備氧化石墨。首先秤取3g的石墨、2.5g的過硫酸鉀及2.5g的五氧化二磷，再加入35mL的96%濃硫酸在80°C下反應4.5hr，冷卻至室溫後加入500mL的去離子水並攪拌過夜，隨後用去離子水清洗至中性，再真空乾燥過夜可得預氧化的氧化石墨。再取前述預氧化的氧化石墨3g，於冰浴下加入69mL的96%濃硫酸，再加入1.5g的硝酸鈉，待硝酸鈉溶解後在冰浴下加入9g的過錳酸鉀，隨後在35°C反應12hr。反應完後降至室溫後於冰浴下加入400mL的去離子水，再加入適量35%的過氧化氫，隨後濾至中性後，冷凍乾燥去除水份，製得氧化石墨(MHGO)。再利用硼氫化鈉還原、濃硫酸縮合以及高熱還原三步驟方法來還原氧化石墨(如圖1)，氧化石墨因表面含有大量的羥基、環氧基、羰基及羧基等含氧基，所以我們先經由硼氫化鈉將羰基及羧基還原成羥基，然後在150°C濃硫酸下反應12小時將氧化石墨上的羥基經由消去反應脫水形成雙鍵，藉此希望可以還原石墨烯層間的共軛結構，最後在高溫下脫去羧基製得石墨烯(HET r-MHGO)。再以溶液法(二氯甲烷為溶劑)及超音波震盪製備含1、2、3及5wt%石墨烯之石墨烯/聚乳酸奈米複合材料。

分析儀器中以高解析X光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, XRD)分析石墨烯結構，採用BRUKER之D8 Discover型；角度測量範圍 2θ ： -10° ~ 168° 。以熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)分析複合材料之熱裂解行為，採用TA Instruments之Q50型；取樣品約10mg，在100mL/min氮氣流下，以5、10、15及20°C/min之升溫速率分別由40°C升溫至500°C。

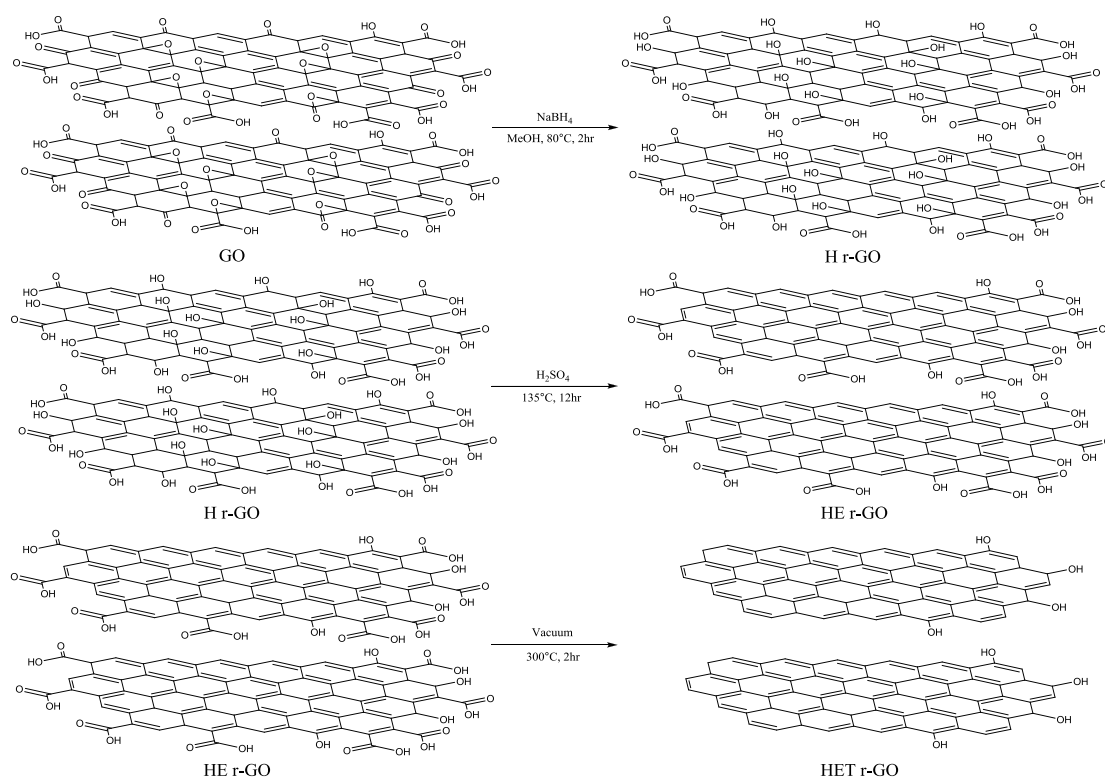


圖 1、三步還原法還原石墨烯的反應路徑

三、理論與公式

本研究主要探討還原石墨烯/聚乳酸複合材料中還原石墨烯是否會改變聚乳酸的裂解反應級數及活化能，其中Coats and Redfern method分析公式如公式(1)、(2)及表1。

$$\log \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \log \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{2.3RT} \quad (1)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

表 1、Coats and Redfern method 計算反應級數公式

Kinetic Classification		$f(\alpha)=(d\alpha/dt)/\kappa$	$g(\alpha)=\int d\alpha/f(\alpha)=\kappa t$
Based on “order” of reaction			
F1	First-order	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Second-order	$(1-\alpha)^2$	$-1+(1-\alpha)^{-1}$
F3	Third-order	$(1-\alpha)^3$	$[-1+(1-\alpha)^{-2}]/2$

Kissinger method是利用四種升溫速率時的最大裂解溫度($T_{\max}$)求得裂解活化能，如公式(3)，但Kissinger method在計算活化能時的精確度較低，因Kissinger method在計算時須先假定反應級數為1($n=1$)，所以本研究先利用Coats and Redfern method確認聚乳酸及還原石墨烯/聚乳酸複合材料的反應級數，以提高Kissinger method在計算活化能時的精確度。

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \left\{ \ln \frac{AR}{E_a} + \ln \left[n(1 - \alpha_p)^{n-1} \right] \right\} - \frac{E_a}{T_{\max}} \quad (3)$$

Flynn-Wall-Ozawa method是利用四個升溫速率在不同轉化率下的裂解溫度計算在各個轉化率下的活化能，如公式(4)。

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

四、結果與討論

本研究首先分析Modified Hummers氧化方法製備所得氧化石墨，圖2為石墨以及Modified Hummers法製備之氧化石墨的XRD分析圖，由圖2(a)中可得知，石墨繞射角(2θ)在 26.56° 為石墨晶格中(002)平面繞射峰，利用布拉格方程式計算石墨的層間距約為0.344 nm。圖2(b)為Modified Hummers法製備之氧化石墨，經由Modified Hummers製備之氧化石墨繞射角(2θ)在 11.00° ，為氧化石墨之訊號，層間距約為0.807nm，數據統整於表2。氧化石墨主要特徵衍射峰在 $2\theta=11.00^\circ$ ，氧化石墨的衍射峰訊號會往低角度位移，主因是氧化反應會破壞石墨本身的共軛結構，使石墨片層的凡德瓦力降低，且石墨被氧化後會在石墨片層的表面產生含氧基團(羥基、羰基、環氧基及羧基等)，含氧基團使片層之間的距離增加以使石墨片層之間的凡德瓦力降低甚至消失，導致層間距增大(0.807nm)。經由XRD的分析，發現Modified Hummers法在XRD上只有氧化石墨的特徵衍射峰，繞射角(2θ)在 11.00° ，證實能有效將石墨氧化成氧化石墨。

而三步驟方法還原氧化石墨流程中，首先硼氫化鈉將氧化石墨片層表面的羰基還原成羥基，而此大量的羥基，再經由硫酸在高溫下進行縮合反應後會脫水並還原石墨片層間的共軛系統，由眾多文獻中可證實石墨片層之間因為產生剝離，使石墨片層間呈現非晶相的無序堆疊。然後再經由高熱脫去未能被硼氫化鈉所還原的羧基，使其形成 CO_2 氣體脫去。所製得之石墨烯(HET r-MHGO) XRD分析圖如圖2(c)，並無發現明顯吸收峰，結果顯示石墨片層間已成功呈現非晶相的無序堆疊。

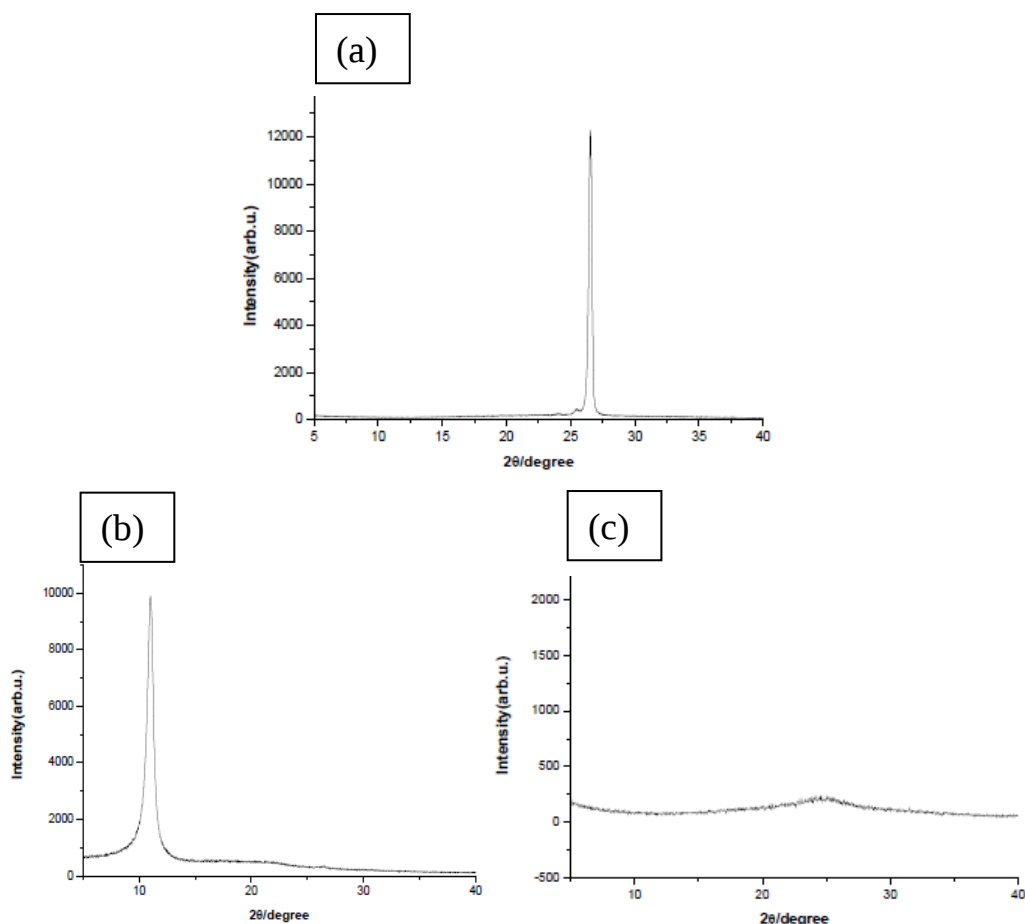


圖2、(a)石墨 (b) Modified Hummers法製得氧化石墨 (C)還原石墨烯的XRD圖

表 2、XRD 分析數據

Type	2θ(°)	d(nm)
石墨	26.56	0.344
MHGO	11.00	0.807
HET r-MHGO	25.00	--

MHGO: Modified Hummers 法製得之氧化石墨

HET r-MHGO: MHGO 經三步驟還原所得之還原石墨烯

本研究主要探討還原石墨烯/聚乳酸複合材料中還原石墨烯是否會改變聚乳酸的裂解反應級數及活化能。由Coats and Redfern method的分析(表3)可看出PLA與還原石墨烯/聚乳酸複合材料的裂解反應在一級反應(F1)時計算所得之相關係數(R^2)都大於二級及三級反應(F2及F3)，顯示二者皆較可能為一級反應，證實添加還原石墨烯於聚乳酸中並不會改變聚乳酸的反應級數。經由一級反應計算所得純PLA之裂解活化能為201.68 kJ/mole，而加入石墨烯後，PLA之裂解活化能降低到163至170 kJ/mole之間，發現可能因還原石墨烯具有相當優越的導熱性，導致還原石墨烯在聚乳酸的降解過程中有類似催化劑的效用，使還原石墨烯/聚乳酸複合材料的裂解活化能降低。

表 3、PLA 及 HET r-MHGO/PLA 複材的 Coats and Redfern method 分析數據

		PLA	1wt%	2wt%	3 wt%	5 wt%
F1	Ea(kJ/mole)	201.68	163.52	170.09	163.84	165.00
	R ²	0.9945	0.9929	0.9950	0.9894	0.9787
F2	Ea(KJ/mole)	237.63	202.89	221.63	236.01	245.80
	R ²	0.9407	0.9669	0.9605	0.9215	0.8810
F3	Ea(KJ/mole)	280.98	248.53	284.37	326.24	347.28
	R ²	0.8548	0.9304	0.9120	0.8477	0.7915

Kissinger method 是利用四種升溫速率時的最大裂解溫度($T_{\max}$)求得裂解活化能(圖3、圖4及表4)，但 Kissinger method 在計算活化能時的精確度較低，因 Kissinger method 在計算時須先假定反應級數為1($n=1$)，因此本研究先利用 Coats and Redfern method 確認聚乳酸及還原石墨烯/聚乳酸複合材料的反應級數為1，以提高 Kissinger method 在計算活化能時的精確度。由 Kissinger method 計算(表4)可得知聚乳酸裂解活化能為150.83 kJ/mole，而隨著還原石墨烯添加量的增加，還原石墨烯/聚乳酸複合材料的裂解活化能隨之降低至126.23 kJ/mole，再次證實還原石墨烯在聚乳酸的降解過程中可能扮演著催化劑的角色。而此部分計算所得之相關係數(R^2)皆大於0.99，顯示分析結果信賴度相當高。而此法計算所得活化能稍低於 Coats and Redfern method 之計算結果。

以 Flynn-Wall-Ozawa method 於各轉化率下計算所得裂解活化能如表5及圖5，此部分計算所得之相關係數(R^2)亦皆大於0.99，顯示分析結果值得信賴。可得知 PLA 之裂解活化能介於157.19至161.49 kJ/mole 之間，稍高於 Kissinger method 計算結果。而隨著還原石墨烯添加量的增加，還原石墨烯/聚乳酸複合材料的裂解活化能也隨之降低。且發現還原石墨烯主要在轉化率低於50%時能較明顯的降低聚乳酸複合材料的活化能，當轉化率大於50%時活化能降低的程度較不顯著，推測還原石墨烯在聚乳酸起始裂解至最大裂解間較能發揮催化劑的作用。主要可能是因還原石墨烯本身具有優越的導熱性及其片狀結構能與聚乳酸的分子鏈有較大面積的接觸，且還原石墨烯具有奈米級的厚度，使其具有高程度的比表面積，因有效增進熱傳導效應，所以可加速聚乳酸之裂解反應。

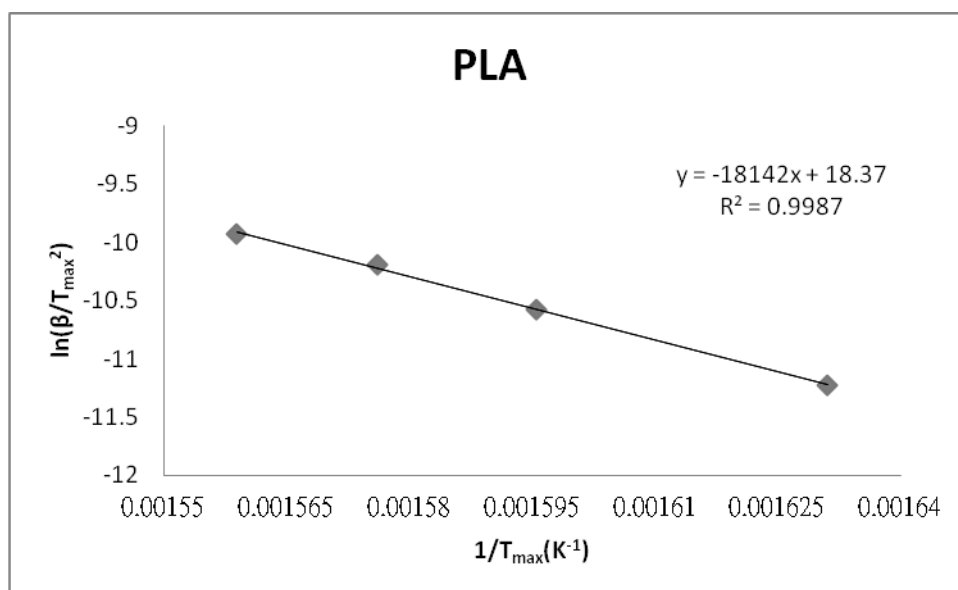


圖 3、PLA 的 $1/T_{\max}$ 與 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 作圖

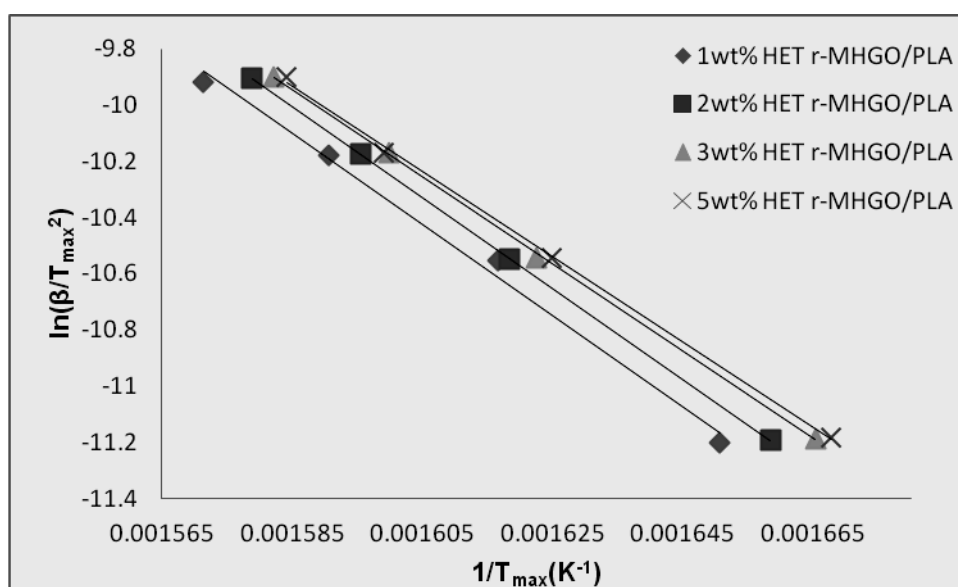


圖 4、不同含量的 HET r-MHGO/PLA 複材的 $1/T_{\max}$ 與 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 作圖

表 4、PLA 及 HET r-MHGO/PLA 複材的 Kissinger method 分析數據

	Ea (kJ/mole)	R^2
PLA	150.83	0.9987
1wt%	136.67	0.9930
2wt%	134.66	1.0000
3 wt%	128.89	0.9995
5 wt%	126.23	0.9990

表 5、PLA 與不同含量 HET r-MHGO/PLA 複材的 Flynn-Wall-Ozawa method
分析數據

Conversion		PLA	1wt%	2 wt%	3 wt%	5 wt%
10%	Ea(kJ/mole)	158.9978	109.1007	127.6105	113.2757	103.5295
	R ²	0.9984	0.9974	0.9998	0.9990	0.9976
20%	Ea(kJ/mole)	161.488	120.477	129.8665	117.5536	113.733
	R ²	0.9990	0.9990	0.9997	0.9986	0.9993
30%	Ea(kJ/mole)	160.4989	125.5339	132.2867	121.628	118.9147
	R ²	0.9991	0.9990	0.9995	0.9990	0.9999
40%	Ea(kJ/mole)	159.7856	130.0657	134.7068	124.709	122.1269
	R ²	0.9992	0.9984	0.9998	0.9994	0.9999
50%	Ea(kJ/mole)	158.9716	133.1335	137.2757	127.8665	125.0416
	R ²	0.9992	0.9982	0.9998	0.9994	0.9998
60%	Ea(kJ/mole)	158.1247	134.9825	139.9015	130.0122	127.5711
	R ²	0.9992	0.9978	0.9998	0.9994	0.9997
70%	Ea(kJ/mole)	157.1926	136.3895	142.5033	131.6214	129.2648
	R ²	0.9993	0.9973	0.9997	0.9996	0.9996
80%	Ea(kJ/mole)	157.1926	137.523	145.0853	132.9562	131.1247
	R ²	0.9991	0.9971	0.9994	0.9997	0.9995
90%	Ea(kJ/mole)	158.9978	139.372	150.6849	135.1772	131.5361
	R ²	0.9984	0.9973	0.9985	0.9996	0.9991

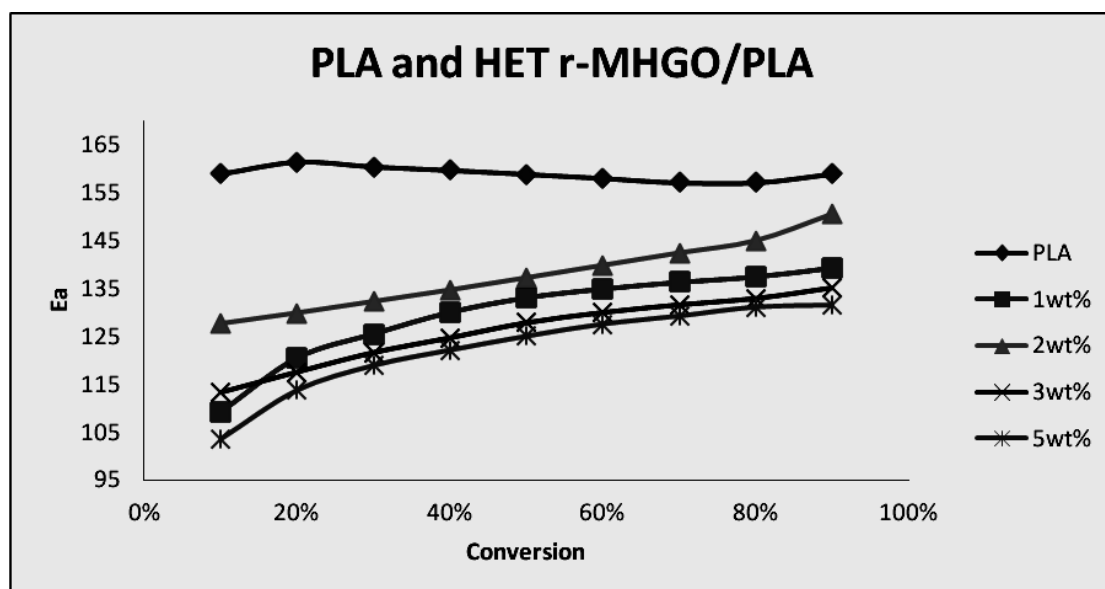


圖 5、聚乳酸及不同含量的 HET r-MHGO/PLA 複材在各轉化率下的活化能

五、結論

本研究以氧化還原法製備出還原石墨烯，再以溶劑法與熔融混煉法製備還原石墨烯/聚乳酸複合材料，並探討不同添加量的還原石墨烯對於聚乳酸的裂解反應級數及活化能之影響：

1. 藉由XRD的分析證實採用Modified Hummers製備氧化石墨，及利用三步還原的方法可成功製備出含氧量較低的還原石墨烯。
2. 由Coats and Redfern的分析得知添加還原石墨烯並不會改變聚乳酸的裂解級數，仍屬一級裂解反應。
3. 經由Kissinger的分析發現添加還原石墨烯會導致聚乳酸裂解活化能降低，推測還原石墨烯在聚乳酸的裂解過程中能擔任催化劑的作用，降低聚乳酸裂解時的活化能。
4. Ozawa的分析發現還原石墨烯/聚乳酸複合材料在轉化率小於50%時活化能降低的幅度較大，推測還原石墨烯主要在還原石墨烯/聚乳酸複合材料裂解之轉化率小於50%較能發揮催化劑的作用。
5. 推測因石墨烯具有相當優越的導熱性，導致熱量能更快速的傳導至聚乳酸的分子鏈上，因而促進聚乳酸的裂解反應。

六、參考文獻

1. Novoselov, K., Geim, A. K. and Morozov, S. V., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, Vol. 306, pp. 666-669, 2004.
2. Nair, R. R., Blake, P. and Grigorenko, A. N., Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano letter*, Vol. 7, pp. 2758-2763, 2008.
3. Kim, K. S., Zhao, Y. and Jang, H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, Vol. 457, pp. 706-710, 2009.
4. Lee, C., Wei, X. and Kysar, J. W., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, Vol. 321, pp. 385-388, 2008.
5. Brodie, B., On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions*, Vol. 149, pp. 249, 1869.
6. Staudenmaier, L., Verfahren zur darstellung der graphitsäure, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 31, pp. 1481-1487, 1898.
7. Hummers, W. S. and Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, pp. 1339, 1958.
8. Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V. and Gorchinskiy, A. D., Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations, *Chemistry of Materials*, Vol. 11, pp. 771-778, 1999.

9. Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A. and Aksay, I. A., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 8535-8539, 2006.
10. Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Jin, M. H., Jeong, H. K., Kim, J. M., Chio, J. Y. and Lee, Y. H., Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 1987-1992, 2009.
11. Coleman, G. H. and Johnstone, H. F., Déshydratation d'alcool, *Organic Syntheses*, Vol. 1, pp. 183, 1941.
12. 楊斌編著，馬振基校訂，PLA 聚乳酸環保塑膠，五南圖書有限公司，台北，2010 年。
13. Hua, L., Kai, W., Yang, J. and Inoue, Y., A new poly (L-lactide)-grafted graphite oxide composite: facile synthesis, electrical properties and crystallization behaviors, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 2619-2627, 2010.
14. Wang, H. and Qiu, Z., Crystallization behaviors of biodegradable poly (L-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites from the amorphous state, *Thermochimica Acta*, Vol. 256, pp. 229-236, 2011.
15. Wang, H. and Qiu, Z., Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(L-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Influences of graphene oxide loading and crystallization temperature, *Thermochimica Acta*, Vol. 527, pp. 40-46, 2012.
16. Sun, Y. and He, C., Synthesis and stereocomplex crystallization of poly (lactide)-graphene oxide nanocomposites, *ACS Macro Letters*, Vol. 1, pp. 709-713, 2012.

環保冷媒燃燒爆炸特性之研究
Explosion properties for environmental refrigerants by
20-L-apparatus

廖建堯¹、徐啟銘²

Jian-Yao Liao, Chi-Min Shu

國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系
Department of Safety Health and Environmental Engineering, National
Yunlin University of Science and Technology, Yunlin, Taiwan

摘要

空調冷凍設備在現代社會中使用非常廣泛，如冷氣、冰箱等，早期冷媒多為氟氯碳化物，因被科學家發現會破壞臭氧層而遭禁用。取而代之為環保冷媒，環保冷媒多為碳氫鹵化物，雖然冷媒在常溫常壓下性質穩定不易起火燃燒，但在不同的環境條件下，如：溫度、濕度、及加壓情況下仍有燃燒爆炸之危險性。本研究挑選數種環保冷媒 R-22 與 R-600 在不同溫度下對環保冷媒之可燃性或爆炸性之影響。研究結果顯示，R-600a 之環保冷媒在常溫、常壓下具有爆炸特性。在 30 oC 時，R-600a 爆炸界限為 1.5–9 vol.%。然而，R-600a 爆炸上限會隨著溫度提高而提高，溫度從 30 oC 提昇至 120 oC，爆炸上限從 9 vol.% 提昇至 10 vol.%；在不同壓力情況方面，R-600a 之爆炸界限也會隨著壓力提高而提高，爆炸下限會從 1.5 vol.% 提昇至 2 vol.%，爆炸上限從 9 vol.% 提昇至 10 vol.%。此外，R-22 在常溫、常壓下並無爆炸現象。但 R-22 在加壓情況下則出現爆炸現象，在 1.5 bara 爆炸界限為 20–35 vol.%，在 2 bara 爆炸界限為 1–50 vol.%。相關實驗所獲得之參數可用於提供冷媒儲存、運輸或使用上的參考依據，以避免不可預期之職災狀況發生。

關鍵字：碳氫鹵化物、溫度、加壓、燃燒爆炸、爆炸界限

Abstract

Refrigeration and air conditioning equipment often have been used widely, such as air conditioner or refrigerator. In the past, the types of traditional refrigerants were chlorofluocarbons (CFCs). However, CFCs. However, CFCs was found that it can break the ozonosphere. Therefore, environmental refrigerants were instead in CFCs. Most of Environmental

¹ 雲林科技大學環境與安全衛生工程系，碩士研究生

² 雲林科技大學環境與安全衛生工程系，特聘教授，
E-mail: shucm@yuntech.edu.tw

refrigerants are hydrofluorocarbons (HFCs), and they are very stable in normal temperature or pressure, but it still has hazardous characteristics of explosion with different environmental conditions, such as temperature, humidity, and pressure.

This study investigated the flammable characteristics of R-22 and R-600a, types of environmental refrigerants, focused on the effects of flammability or explosion at different temperatures and pressures. The experimental results indicated that environmental refrigerants of R-600a have explosion property at normal pressure. The explosion limits of R-600a were 1.5–9 vol% at 30 °C. However, the upper explosion limit of R-600a raised from 9 to 10 vol.% with increasing temperature from 30 to 120 °C. The explosion limits rose with increasing pressure when initial pressure raised 1 to 2 bara, the lower explosion limits of R-600a rose from 1.5 to 2 vol.%, and the upper explosion limits rose from 9 to 10 vol.%. In addition, R-22 did not present explosion phenomenon at normal pressure and temperature. However, R-22 has explosion phenomenon with increasing pressure condition, and the explosion limits were 20–35 vol.% and 1–50 vol.% at 1.5 and 2 bara, respectively.

This research could determine the explosion behaviors to provide related parameters for storage and transportation, using R-22 and R-600a, to avoid unacceptable disaster being occurred.

Keywords: hydrofluorocarbons (HFCs), hazardous characteristics of explosion, temperature, pressure, explosion limits

一、前言

冷媒在冷凍空調設備上的應用相當廣泛，如今現代人類能食用新鮮的食材與享有良好的生活環境，冷凍空調設備在背後扮演了重要的功臣，而冷媒是冷凍空調技術中不可或缺的元素。早期的冷媒為氟氯碳化物 (CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115) 因被科學家發現會破壞臭氧層且可在臭氧層長時間停留，於是在 1989 年蒙特婁議定書生效後即被禁用[1]。改用零臭氧消耗潛能 (Ozone depletion potential, ODP)、可接受的全球暖化潛能 (Global warming potential, GWP) 及高性能係數 (Coefficient of performance, COP) 之環保冷媒 [2]。

環保冷媒可分為兩類: HCs 與 HFCs, HCs 為碳氫冷媒，如 R-290, R600, 及 R-600a; HFCs 為氫氟冷媒，如 R-134a, R-125, 及 R-152a [2]，然而環保冷媒卻具有燃燒爆炸危險性。

2013 年 9 月 12 日，位於台北市博愛路的國防部忠愛營區，晚間工人在進行冷媒充灌的過程中不慎起火爆炸，造成 6 人送醫急救，起火原因疑為管件內高壓 R-22 冷媒洩漏再與空氣混合後接觸到電氣箱內電氣火花而造成爆炸，爆炸同時噴濺到礦物油而加熱燃燒，致使溫度升高 [3]。

由以上災例可看出在環保冷媒具有燃燒爆炸危險性，容易因為焊接作業或是冷媒充灌管線安置錯誤而造成爆炸之危險，然而許多環保冷媒如 R-22 在物質安

全資料表 (Safety data sheet, SDS) 上並無載明其爆炸界限 (Explosion limits)，因此本研究將運用 20 升爆炸鋼球探討環保冷媒在不同環境條件下之燃燒爆炸特性。

本研究透過 20 升爆炸鋼球對數種環保冷媒 (R-22 與 R-600a) 進行燃燒爆炸參數定性分析，同時也將環保冷媒燃燒爆炸特性參數提供給相關業者、維修及操作人員，以期在儲存、運輸上的安全性，對操作與維護以及一般大眾的安全、健康更有保障。

二、材料與方法

2.1 理論

本研究針對環保冷媒進行燃燒爆炸特性研究，進行實驗前先查閱環保冷媒物質安全資料表 (Safety data sheet, SDS) 上之燃燒爆炸界限 (Flammability/explosion limits) 相關資料，若 SDS 上無載明其燃燒爆炸界限，則利用化學劑量經驗式 [4] 進行燃燒爆炸界限估算，在不同溫度下環保冷媒燃燒爆炸界限則運用 Kondo 推導 White's rule [5] 之關係式進行估算，以下則分節敘述化學劑量經驗式與環保冷媒不同溫度下燃燒上下限預測公式。

2.1.1 化學劑量經驗式

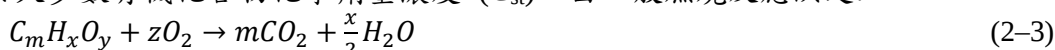
Jones 提到一般碳氫化合物所適用的燃燒上下限為燃料劑量濃度的函數 [4]，如下所述：

$$LFL = 0.55C_{st} \quad (2-1)$$

$$UFL = 3.50C_{st} \quad (2-2)$$

C_{st} : 燃料於空氣混合物中之體積百分比。

對於大多數有機化合物化學劑量濃度 (C_{st})，由一般燃燒反應決定：



當在定溫定壓下，莫耳數與體積成正比，所以氧氣莫耳數 (z) 即為：

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

燃料與空氣混合後之體積百分比為：

$$C_{st} = \frac{\text{moles fuel}}{\text{moles fuel} + \text{moles air}} \times 100 = \frac{100}{1 + \left(\frac{z}{0.21}\right)} \quad (2-5)$$

省略計算氧氣之化學劑量可得：

$$LEL = \frac{0.55(100)}{4.76m + 1.19x - 2.38y + 1} \quad (2-6)$$

$$UEL = \frac{3.50(100)}{4.76m + 1.19x - 2.38y + 1} \quad (2-7)$$

由於此經驗式適用於常溫常壓下，但製程工廠之操作條件多在高溫及高壓下進行，因此估算上尚須釐清是否適用。

2.1.2 環保冷媒不同溫度下燃燒上下限預測公式

Kondo 等人根據 White's rule 限制火燄溫度提出 LFL 與溫度之相關性，根據 White's rule 燃燒下限 L 可用下列公式來表達 [5]:

$$L = L_{25} - \frac{100C_{p,L}}{Q}(t - 25) = L_{25} \left\{ 1 - \frac{100C_{p,L}}{L_{25} \cdot Q}(t - 25) \right\} \quad (2-8)$$

其中，L 為燃燒下限， L_{25} 為在 25 °C 下燃燒下限 (vol.%)， $C_{p,L}$ 為燃料氣體之比熱 ($\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)，Q 為燃料氣體之燃燒熱 (kJ mole^{-1})，其中 $C_{p,L}$ 與 Q 在溫度範圍 5–100 °C 內可被假定為常數，而燃燒上限 U 可由下列式子獲得:

$$U = U_{25} \left\{ 1 + \frac{100C_{p,L}}{L_{25} \cdot Q}(t - 25) \right\} \quad (2-9)$$

U 為燃燒上限， U_{25} 為在 25 °C 下燃燒上限 (vol.%)， L_{25} 為在 25 °C 下燃燒下限 (vol.%) 而本研究所使用之環保冷媒氣體比熱與燃燒熱整理並總結於表 1。

表 1 冷媒種類比熱與燃燒熱參數整理

冷媒種類	$C_{p,L}$ ($\text{kJ K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)	Q (kJ mole^{-1})
R-600a	0.097	2856.6
R-22	0.057	190.2

2.2 研究方法

本實驗依照 ASTM 所訂定 E681-09 [6] 針對化學品 (蒸氣與氣體) 易燃性濃度界限之方法進行實驗。實驗所需求之燃料/空氣比例藉由分壓方法獲得，實驗進行時，先打開真空抽氣泵將鋼球內之氣壓抽至 0.132 bar，接著將閥打開使冷媒鋼瓶內冷媒氣體抽取進鋼球內至實驗所需求之體積分壓，再將空氣鋼瓶內之空氣抽取進鋼球使鋼球內部總壓力為 1 bara，最後靜置 1 分鐘使鋼球內部之氣體均勻混合後再進行點火，而燃料體積所需之分壓則利用理想氣體方程式進行計算，圖 1 為理想氣體方程式試算表，其中 vol.% 為燃料氣體體積分率，輸入實驗所需之體積分率後求燃料氣體之莫耳數，計算方法為 $n_{\text{fuel gas}} = \text{vol.}\% / 100 * n_{\text{total gas}}$ ，最後再換算燃料氣體所需分壓 $P = nRT/V$ 。

$$PV = nRT$$

P: 氣體所需分壓 (2.11 atm)

V: 20 升爆炸鋼球體積 (20 L)

n: 氣體莫耳數 (mole)

R: 理想氣體常數 ($0.082 \text{ atm L mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: 實驗所需之溫度 (K)

本研究所使用的儀器為 20 升爆炸鋼球，如圖 2 所示，此爆炸鋼球符合美國材料試驗學會 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 1226 與德國工程師組織 (Verein Deutscher Ingenieure, VDI) 2263 所訂定之規範。20 升爆炸鋼球具有耐溫、耐壓較佳之優點且多用於粉塵測試，但稍經改良後即可測試可燃性氣體與易揮發性液體燃爆參數 [7-9]。

本研究儀器設備包含以下 4 個系統: (a) 溫度系統，使用恆溫油浴槽加熱煤油並維持恆溫，使用泵將熱煤油泵進鋼球夾層內，控制實驗所需溫度；(b) 壓力系統：可用來量測爆炸所產生的壓力；(c) 點火系統：選用選用 KESP 320，點火方式為使用 KSEP 6.0f 軟體操作點火步驟使鐵釘尖端放電點火；(d) 數據傳輸系統：透過 KSEP 332 壓力傳輸器將量測到的壓力數據傳回電腦，最後再使用 KSEP 6.0f 軟體進行數據計算。本研究儀器設備如圖 3。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
1		PV=NRT												
2		P (Torr)	P (atm)	V (L)	N (mole)	R ((atm*L/ T (K)		T (C)	vol. (%)					
3	氣體分壓	145.92	0.192	20	0.157145	0.082		298	25	12.8				
4	氣體總壓	1140	1.5	20	1.227697	0.082		298						
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														

圖 1 理想氣體方程式試算表



圖 2 20 升爆炸鋼球裝置圖 [8, 9]

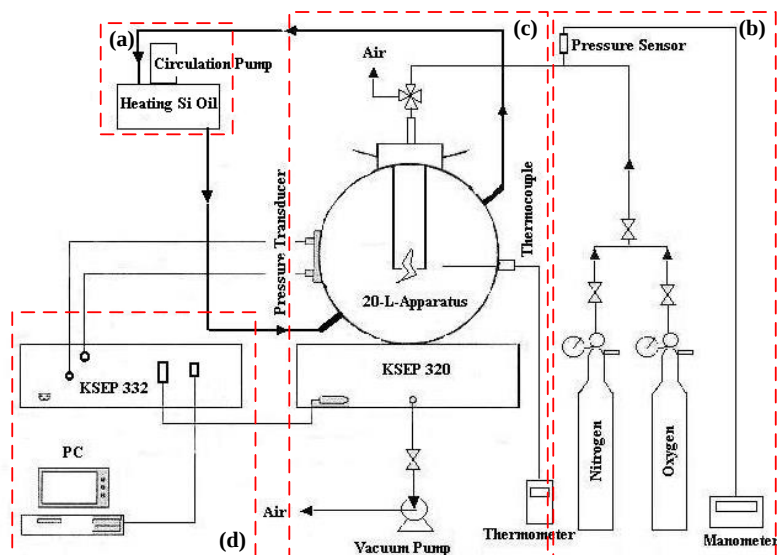


圖 3 20 升爆炸鋼球之控制系統與配置圖 [8, 9]

(a) 溫度系統 (b) 壓力系統 (c) 點火系統 (d) 數據傳輸系統

三、結果與討論

3.1 常壓、不同溫度之環保冷媒爆炸上下限

由於可燃性氣體可燃區域的大小會受到溫度因子之影響，本研究藉由量測不同溫度 (30, 60, 90, 及 120 °C) 探討環保冷媒在不同溫度下之爆炸上下限，而在進行實驗前則運用 Kondo 學者所提供之環保冷媒氣體於不同溫度下之燃燒界限公式進行預測，環保冷媒於不同溫度爆炸界限預測值總結於表 2，而該公式之缺點為須有環保冷媒氣體於 25 °C 下之燃燒下限，若環保冷媒在 25 °C 下無燃燒性則無法進行不同溫度爆炸界限之預測，另外，實驗結果總結於表 3。以下分別敘述 R-600 與 R-22 等兩種環保冷媒實際燃燒爆炸特性參數之實驗結果：

1. R-600a

R-600a 為異丁烷 (Isobutane) 於物質安全資料表上記載之燃燒爆炸上下限為 1.8–8.4 vol.%，而經 20 升爆炸鋼球實際測試後，實驗值為 1.5–9 vol.%，顯示實驗值與物質安全資料表上所提供之燃燒爆炸特性參數相近，圖 4.6 為 R-600a 在常溫、常壓下不同體積濃度爆炸昇壓速率，由圖中可看出 R-600a 爆炸昇壓曲線較為平緩，圖 3 為不同溫度 (30, 60, 90, 及 120 °C) R-600a 爆炸界限預測值與實驗值，由圖 3 可明顯看出預測值與實驗值相當接近，而實驗結果顯示 R-600a 隨著溫度升高 UEL 也隨著升高，從 9 vol.% 上升至 10 vol.%，而 LEL 則維持在 1.5 vol.%。

2. R-22

R-22 在物質安全資料表上也無記載燃燒爆炸上下限，而經理論燃燒爆炸公式計算之結果 LEL 為 4.7 vol.% UEL 為 30 vol.%，經 20 升爆炸鋼球於常溫常壓下進行測試，而實驗值也顯示 R-22 在常溫常壓下並無爆炸現象，與物質安全

資料表及相關文獻相符。

表 2 冷媒種類不同溫度燃燒界限預測值整理

冷媒種類	燃燒界限 (vol.%)			
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
R-600a	1.8–8.5	1.7–9.0	1.6–9.4	1.5–9.9
R-22	N/A	N/A	N/A	N/A

N/A: Not applicable

表 3 冷媒種類不同溫度燃燒界限實驗值整理

冷媒種類	燃燒界限 (vol.%)			
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
R-600a	1.78–8.48	1.68–8.96	1.57–9.43	1.48–9.92
R-22	N/A	N/A	N/A	N/A

N/A: Not applicable

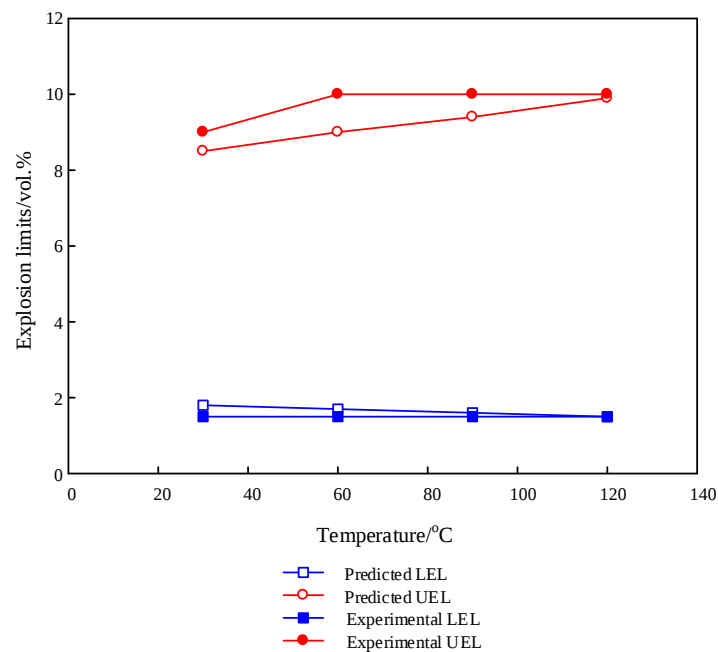


圖 3 不同溫度 R-600a 爆炸界限

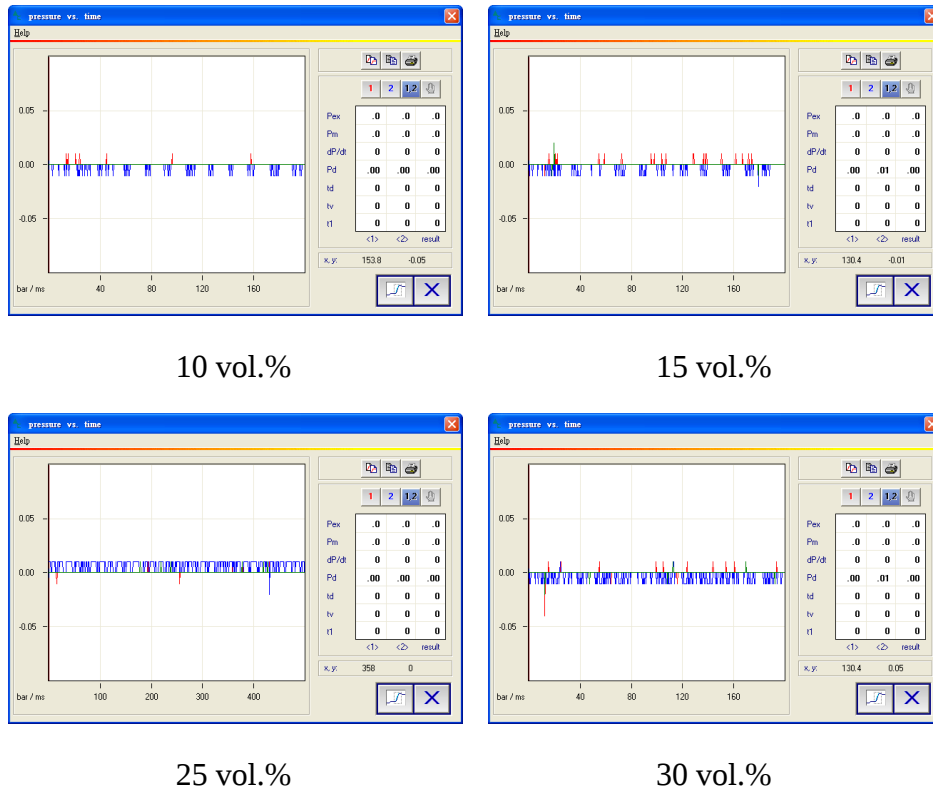


圖 4 不同體積濃度 R-22 爆炸昇壓速率及最大爆炸壓力 (室溫、常壓)

3.2 常溫、不同壓力之環保冷媒爆炸上下限

壓力對爆炸特性之影響也相當顯著，根據 Vanderstraeten 學者之文獻提到，當初始壓力增大時，LEL 變化較小，但 UEL 則明顯增大 [10]，而環保冷媒在不同壓力 (1.0, 1.5, 2.0 bara) 下之爆炸界限整理於表 4。以下分別敘述環保冷媒在不同壓力下燃燒爆炸特性參數之實驗結果：

1. R-600a

圖 5 為不同壓力環境 R-600a 冷媒爆炸界限，由圖中可看出 LEL 與 UEL 皆會隨著壓力增加而上升，從常壓加壓至 2 bara，LEL 由 1.5 上升至 2 vol.%，UEL 則從 9 上升至 10 vol.%。

2. R-22

圖 6 為 R-22 在不同壓力環境 (1, 1.5, 及 2 bara) 下 R-22 冷媒爆炸界限，由圖可看出 R-22 在常溫、常壓下無爆炸現象，但隨著壓力提升至 1.5 及 2 bara 則出現了爆炸現象，R-22 冷媒在 1.5 bara 爆炸界限為 20–35 vol.%，當壓力提昇至 2 bara 爆炸界限則為 1–50 vol.%，爆炸區域擴大許多，而造成 R-22 在加壓環境下有爆炸現象之原因可能為 R-22 濃度增大，反應速率也增大。

表 4 冷媒種類不同壓力爆炸界整理

冷媒種類	爆炸界限 (vol.%)		
	1.0 bara	1.5 bara	2.0 bara
R-600a	LEL: 1.5	LEL: 1.8	LEL: 2.0
	UEL: 9.0	UEL: 9.2	UEL: 10.0
R-22	N/A	LEL: 20	LEL: 1.0
		UEL: 35	UEL: 22.0

N/A: Not applicable

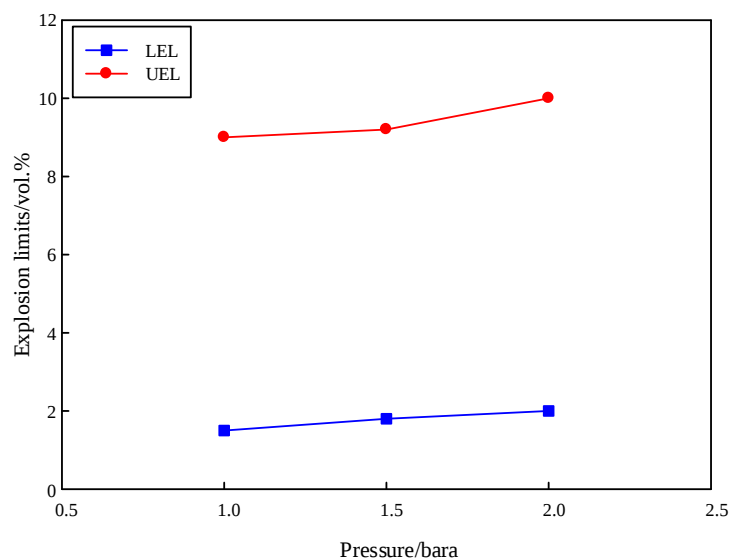


圖 5 不同壓力 R-600a 爆炸界限

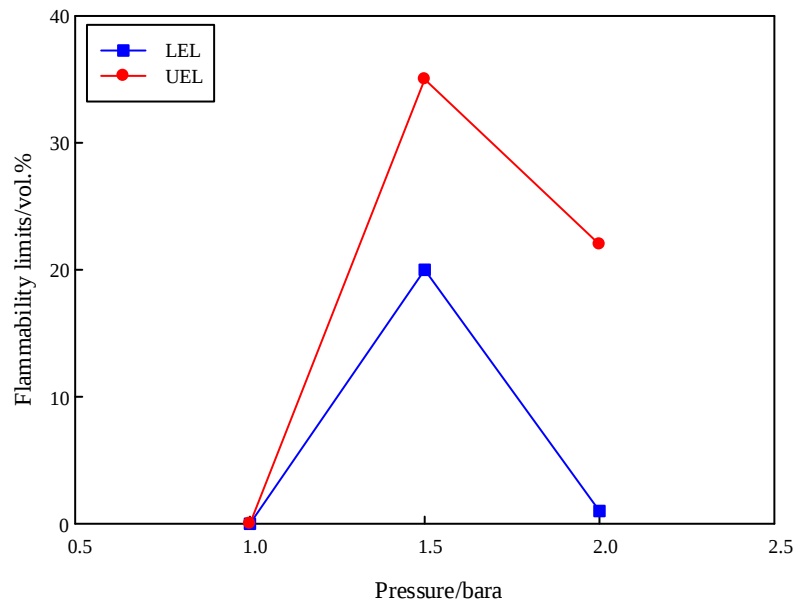


圖 6 不同壓力 R-600a 爆炸界限

四、結論

目前的實驗結果指出，環保冷媒僅有 R-600a 在常溫、常壓下具有爆炸特性，其中 R-600a 在常溫常壓下爆炸上下限為 1.5–9 vol.%，在不同溫度 (30, 60, 90, 及 120 °C) 爆炸界限方面，R-600a 之 LEL 維持在 1.5 vol.%，UEL 則隨著溫度上昇而提高至 10 vol.%；在不同壓力 (1, 1.5, 2 bara) 方面，爆炸界限都會隨著壓力提昇而提高，在 1.5 與 2 bara R-600a 之爆炸界限分別為 1.8–9.2 vol.% 及 2–10 vol.%。此外，R-22 在常溫、常壓下不具有爆炸反應，然而 R-22 在加壓情況下出現爆炸現象，在 1.5 與 2 bara R-22 之爆炸界限分別為 20–35 vol.% 及 1–50 vol.%，爆炸區域隨著壓力上升而變寬。因此，R-22 冷媒在加壓情況下具有爆炸之危險性。

透過此研究可瞭解到 R-22 環保冷媒雖然在常溫、常壓下性質穩定，但在加壓情況下則具有爆炸之危險性，因此在進行冷媒充填、維護作業時，必須按照標準程序洩壓完整後再進行充填及焊接管線作業，而儲存、運輸方面也應避免在火源及高溫環境下，如此一來可降低職災發生之風險。

五、參考文獻

1. Protocol, M., Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer, Washington, DC: US Government Printing Office, 1987. 26.
2. Yang, Z., Lin, B., and Zhao, H., Experimental study of the inert effect of R134a and R227ea on explosion limits of the flammable refrigerants, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(6): p. 557–563, 2004.
3. 唐筱恬、林宜慧，國防部灌冷媒爆炸 2 死 4 傷，2013，中時電子報。

4. Crowl, D.A. and J.F. Louvar, Chemical process safety: fundamentals with applications, Pearson Education, 2012.
5. Kondo, S., K. Takizawa, and K. Tokuhashi, Effects of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants. *Journal of Fluorine Chemistry*, 144, p. 130–136, 2012..
6. E681, A. Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases), American Society for Testing and Materials West Conshohocken, PA, 1994.
7. 林農凱，水蒸氣惰化含氧碳氫化合物之爆炸界限影響及其定性組成分析研究，2010，國立雲林科技大學。
8. Chang, Y. M., You, M. L., Tseng, Y. M., Wang, Y. L., Lin, C. P., and Shu, C.M., Evaluations of fire and explosion hazard for the mixtures of benzene and methanol using rough set method, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **102**(2): p. 523–533, 2010.
9. Chang, Y. M., You, M. L., Tseng, Y. M., Wang, Y. L., Lin, C. P., and Shu, C.M., Fire and explosion hazard evaluation for the acetone aqueous solutions, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 106(1): p. 179-189, 2011.
10. Vanderstraeten, B., Tuerlinckx, D., Berghmans, J., Vliegen, S., Van't Oost, E., and Smit, B., Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures. *Journal of hazardous materials*, 56(3): p. 237–246, 1997.

綠色技術評估海軍艦砲推進燃料之貯存條件及熱危害 Storage Conditions and Thermal Hazard Assessment of Naval Desk Gun Propellants by Green Technology

林駿憑¹、蔡淑瑤²、許幼靜³、李金樹⁴、曾若鳴⁵

Chun-Ping Lin, Shu-Yao Tsai, Yu-Ching Hsu, Jin-Shuh Li, Jo-Ming Tseng

亞洲大學保健營養生技學系

Department of Health and Nutrition Biotechnology, Asia University

國防大學理工學院化學及材料工程學系

Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng

Institute of Technology, National Defense University

中台科技大學環境與安全衛生工程系

Department of Health, Safety and Environmental Engineering,

Central Taiwan University of Science and Technology

摘要

熱反應性物質經常因貯存及運輸過程引起嚴重的意外事件，原因是這些物質，易因熱效應產生材料及化學結構的劇烈變化而產生危害。因此，這些物質的貯存環境及安全管理也是目前許多國家難以克服的頭痛問題。本研究探討之熱反應性物質，是以海軍艦砲推進燃料為例，利用微差掃描量熱卡計(differential scanning calorimetry, DSC)，做等溫及非等溫動力學模式交叉比較分析。而經由本研究發展的獨特、有效、快速的綠色技術，就可以得到海軍固態推進燃料精準的貯存及管理的安全參數，此舉可以廣泛的運用於類似物質的相關應用及管理。因此，本研究將有助於更瞭解固態推進燃料的危害特性及如何更有效去作安全管理，以避免非預期失控反應發生與降低工安事故的發生率。

關鍵字：熱反應性物質、海軍艦砲推進燃料、綠色技術、安全參數

Abstract

Thermal reactive materials have caused many serious accidents involving storage and transportation, due to being thermally reactive. The safe storage and management of these materials still is a critical problem in many countries. Our aim was to study

¹ 亞洲大學保健營養生技學系，副教授，E-mail: cp.lin@asia.edu.tw

² 亞洲大學保健營養生技學系，副教授

³ 亞洲大學保健營養生技學系，大學生

⁴ 國防大學理工學院化學及材料工程學系，助理教授

⁵ 中台科技大學環境與安全衛生工程系，副教授

the thermal hazard of thermal reactive materials, such as a naval desk gun propellants, by employing differential scanning calorimetry (DSC) non-isothermal tests and isothermal tests, and then comparing the kinetic parameters by isothermal and non-isothermal of kinetics, avoiding the mistaken results of single thermal analysis model.

The chosen approach was to obtain reliable thermal decomposition by green technology, which acquired the kinetic and safety parameters of storage condition that could be applied as highly exothermic materials' reduction of loss prevention and energy potential for safer design during storage safety conditions and relevant operations.

Keywords: Thermal reactive material, Naval desk gun propellant, Green technology, Safety parameter

1. Introduction

Generally, the broad deck of naval vessels is burning hot by solar insolation, along with high temperatures in cabins. Thus, solid highly exothermic naval materials must be able to withstand extreme heat and humid conditions, thermal explosions and runaway reactions will be induced. Many thermal explosions and runaway reactions have been caused globally by solid highly exothermic naval materials, resulting in a large number of fatalities and injuries. Deck gun propellants have caused many serious accidents involving storage and transportation. One reason involves the nitrate ester ($-O-NO_2$) and hydroxyl group ($-OH$), due to thermal instability and high sensitivity to ambient humidity, respectively [1,2].

This aim of this study is to use differential scanning calorimetry (DSC) for non-isothermal and isothermal tests, to predict the kinetics and the safety parameters of the deck gun propellants, such as 5 inch/38 and 5 inch/54 desk gun propellants (DGP1 and DGP2, respectively). Since we could not find an effective, energy consumption reducing, and safe way to analyze the storage and operation of these materials, the goal of green technology here is to replace the dangerous solid explosion and traditional storage condition tests, the thermal hazard parameters and the explosion parameters of the DGP1 and DGP2 or the other solid highly exothermic materials that have been evaluated by approaches such as accelerating degradation [3,4], vacuum satiability [5–7], actual cartridge cook-off [8], one dimensional time to explosion (ODTX) technique test [9,10], and self-accelerating decomposition temperature (SADT) tests [11–14].

Green technology is a novel method. It can via non-isothermal and isothermal of differential scanning calorimetry (DSC) tests and kinetic model simulation be applied in the evaluation of the safety parameter of gun propellants in storage and operation

conditions. The study will be applied to simulate the actual cartridges of 5 inch deck gun propellants with the aim of developing a green technology to replace the dangerous explosion and complex tests for evaluating the safety parameter of storage conditions and predicting the thermal hazard parameters of operation and transportation. The model may be applied to the optimal conditions to avoid violent runaway reactions during operation, storage, and transportation. Clearly, achieving the goal will result in an effective and safe model that is suitable for explosive management and solid highly exothermic material safety control.

2. Green technology

2.1. *Determination of non-isothermal and isothermal kinetic parameters*

The method used was to obtain the reliable kinetics and parameters of the thermal decomposition that included kinetic parameters such as the kinetics of reaction, pre-exponential factor ($\ln k_0$), reaction order (n), activation energy (E_a), and heat of decomposition (ΔH_d). The safety parameters of the heat effect for the storage duration condition of the ammunition depot of a cabin include parameters such as isothermal time to maximum rate (TMR_{iso}), time to conversion limit (TCL), and total energy release (TER) [11,12], and in addition, the thermal reactivity properties of solid highly exothermic naval materials, that could be applied as a reduction of energy potential, and safer design during relevant operations and storage conditions.

Simulations of kinetic models can be complex multi-stage reactions that may consist of several independent, parallel, and consecutive stages [11,12]:

Multi-stage for autocatalytic reaction:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{n_1} (\alpha^{n_2} + z) \quad (1)$$

where E_a is the activation energy, k_0 is the pre-exponential factor, z is the autocatalytic constant, and n_1 and n_2 are the reaction orders of a specific stage.

2.2. *Actual cartridge thermal hazard evaluation*

The chosen approach was to establish a procedure for heat effect assessment that included thermal hazard parameters, such as the self-accelerating decomposition temperature (SADT), control temperature (CT), emergency temperature (ET), and the critical temperature (TCR) [11,12], for a cartridge containing highly exothermic solid materials. To simulate the thermal hazard of solid thermal reactive materials, the critical parameters were determined numerically from the chemical kinetics for several types of actual cartridges and various boundary conditions, including the possibility setting boundary shells. For solid highly exothermic material thermal

hazard simulations, the following statements were used [11,12]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \Delta T) + W \quad \text{Thermal conductivity equation} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = r_i \quad i=1, \dots, NC \quad \text{Kinetic equations (formal models)} \quad (3)$$

$$W = \sum_{(i)} Q_i^\infty r_i \quad \text{Heat power equation} \quad (4)$$

where T is the temperature, t is the time, ρ is the density, C_p is the specific heat, λ is the heat conductivity, Q_i^∞ is the reaction calorific effect, W is the heat power, r is the reaction rate constant, α is the degree of conversion for a component, NC is the number of components, and i is the component number.

The initial fields for the temperature and the conversions were constant throughout the reactor volume:

$$\begin{aligned} T|_{t=0} &= T_0 \\ \alpha_i|_{t=0} &= \alpha_{i0} \end{aligned} \quad (5)$$

The index “0” indicates the initial values of the temperature and conversion. The boundary conditions of the first, second, and third kind were specified as:

$$\text{1st kind: } T|_{\text{wall}} = T_e(t) \quad \text{Dirichlet's temperature equation} \quad (6)$$

$$\text{2nd kind: } q|_{\text{wall}} = q(t) \quad \text{Neyman's heat flow equation} \quad (7)$$

$$\text{3rd kind: } -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_S = \chi(T_{\text{wall}} - T_e) \quad \text{Newton's cooling law} \quad (8)$$

The indices “wall” and “e” relate to the parameters on the boundary and the environment, respectively. q is the heat flow, and n is the unit outer normal on the boundary.

3. Experimental and method

3.1. Samples

The samples of DGP1 and DGP2, which were supplied directly from National Defense University of the Republic of China (ROC) in Taiwan, were stored under 7 °C. Experiments involved DSC non-isothermal tests at various scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min; DSC isothermal tests were held at conditions of 170, 175, and 180 °C

of the DGP1 and DGP2, respectively.

3.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

Temperature-programmed screening experiments were performed with DSC (TA Q20). The test cell was used to carry out the experiment for withstanding relatively high pressure to approximately 10 MPa. ASTM E698 was used to obtain thermal curves for calculating kinetic parameters. For better thermal equilibrium, the heating rate chosen for the temperature-programmed ramp was not to exceed 4 °C min⁻¹ for avoiding deflagration. Approximately 1–2 mg of the sample was used to acquire the experimental data. Non-isothermal tests of the scanning rate selected for the programmed temperature ramp were at 1, 2, and 4 °C/min. The range of temperature rise chosen was from 30–300 °C for each experiment. Isothermal tests of the holding isothermal condition were several at 170, 175, and 180 °C.

3.3. DGP1 and DGP2 cartridges boundary conditions

We used two types of deck gun propellants, as the cartridge sizes to simulate the thermal hazard. The radius, width, height, shell thickness, and the cartridge size were used to simulate the thermal hazard. These factors along with the cartridge boundary conditions are listed in Table 1.

Table 1 DGP1 and DGP2 of cartridge package boundary conditions.

Type	Size			Boundary conditions	Initial T (°C)	χ (W/m ² /K)
	Radius (m)	Height (m)	Thickness(m)			
DGP1	0.0675	0.500	0.00657	Top/ Newton's cooling law	20	10
				Side/ Newton's cooling law		10
				Bottom/ Newton's cooling law		10
DGP2	0.0660	0.826	0.00660	Top/ Newton's cooling law	20	10
				Side/ Newton's cooling law		10
				Bottom/ Newton's cooling law		10

4. Results and discussion

4.1. Determination of DGP1 and DGP2 kinetic parameters and safety parameters

Our aim was to use differential scanning calorimetry (DSC) for simple non-isothermal and isothermal tests, to predict the kinetics and the safety parameters of the DGP1 and DGP2. The DGP1 and DGP2 of kinetic parameters were determined

from the DSC experimental data at various scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min, isothermal tests holding isothermal conditions of 170, 175, and 180 °C as displayed in Figs. 1–4, respectively. The experimental results of non-isothermal and isothermal of DSC tests are listed in Tables 2 and 3, respectively.

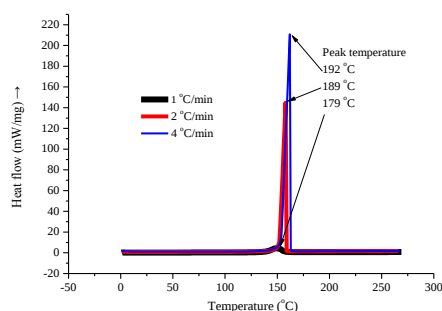


Fig. 1. DSC thermal curves of heat flow versus temperature for DGP1 decomposition with scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min.

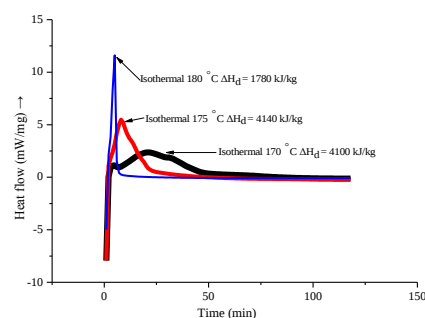


Fig. 2. DSC thermal curves for DGP1 decomposition with isothermal temperature at 170, 175, and 180 °C.

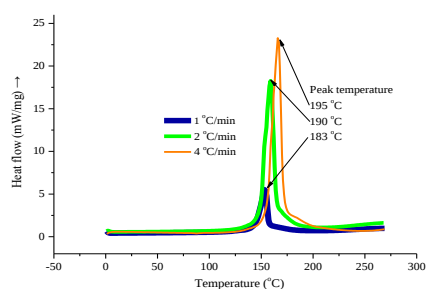


Fig. 3. DSC thermal curves of heat flow versus temperature for DGP2 decomposition with scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min.

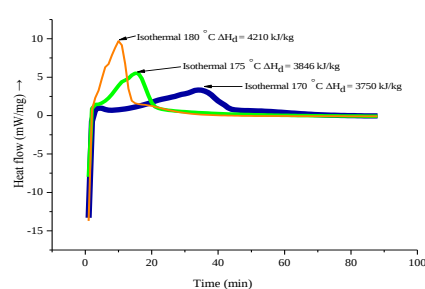


Fig. 4. DSC thermal curves for DGP2 decomposition with isothermal temperature at 170, 175, and 180 °C.

Table 2 Results of DSC tests of DGP1 and DGP2 at various scanning rates.

Sample	Mass (mg)	Scanning rate (°C/min)	Peak of temperature, T_p (°C)	ΔH_d (kJ/kg)
DGP1	1.0	1	178.6	3394
	1.1	2	188.8	4088
	1.2	4	192.1	4077
DGP2	1.0	1	183.4	3393
	1.6	2	190.1	4020
	1.2	4	195.2	3799

We used autocatalytic simulations to calculate the kinetic parameters, and then to compare the results of non-isothermal and isothermal of kinetic model simulation. The simulation results are presented in Tables 4 and 5. Comparisons of experimental

data and data derived from simulated heat production and heat production rate versus time are shown in Figs. 5–8, respectively. From Tables 4 and 5, comparing the kinetic parameters of non-isothermal and isothermal kinetic model simulations, the parameters can be matched very well to each other.

Table 3 Results of DSC tests of DGP1 and DGP2 under in different isothermal conditions.

Sample	Mass (mg)	Isothermal conditions (°C)	ΔH_d (kJ/kg)
DGP1	1.2	170	4100
	1.1	175	4140
	1.0	180	1785
	1.5	170	3750
DGP2	1.3	175	3846
	1.3	180	4210

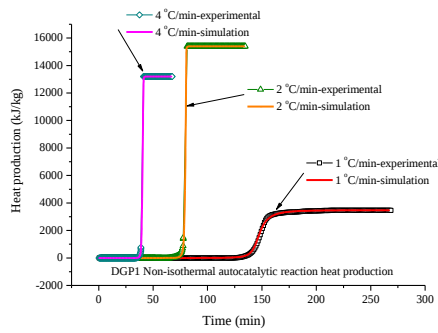


Fig. 5. DGP1 heat production versus time curves of the autocatalytic reaction with scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min by experiment and simulation.

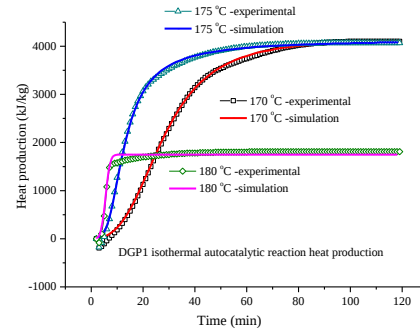


Fig. 6. DGP1 heat production versus time curves of the experimental data and the autocatalytic reaction simulation with isothermal temperature at 170, 175, and 180 °C.

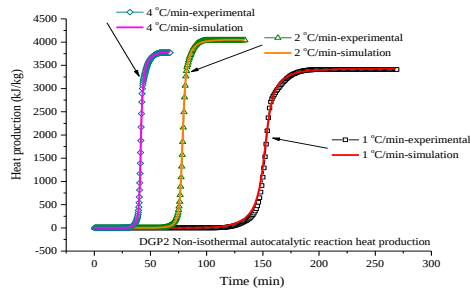


Fig. 7. DGP2 heat production versus time curves of the autocatalytic reaction with scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min by experiment and simulation.

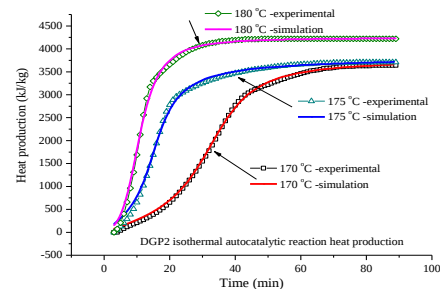


Fig. 8. DGP2 heat production versus time curves of the experimental data and the autocatalytic reaction simulation with isothermal temperature at 170, 175, and 180 °C.

In contrast to Tables 4 and 5, we could confirm the results of kinetic simulation for DGP1 and DGP2, in which kinetic parameters were providing clear and precise results by simulation. As Tables 4 and 5 show, the samples were tested under high isothermal conditions; the overcoming heat effect was greater than for general isothermal calorimetric tests, such as thermal activity monitor, which only can be tested at an upper limit maximum isothermal temperature of 150 °C [15]. Thus, the result of isothermal-kinetic-model simulation was reliable highly isothermal tests of the kinetic parameters they were included in further analysis. Here, the TMR_{iso} , TCL and TER of DGP1 and DGP2 were acquired by non-isothermal and isothermal-kinetic-model simulation, as displayed in Figs. 9–14.

Table 4 Comparisons of the DGP1 kinetic parameters for the evaluation under non-isothermal and isothermal conditions.

Kinetic model	DGP1 non-isothermal kinetic			DGP1 isothermal kinetic		
Non-iso (°C/min)						
Iso (°C)	1	2	4	170	175	180
$\ln(k_0)/\ln(\text{sec}^{-1})$	30.3680	30.3046	30.0000	28.8806	29.7225	30.6790
E_a (kJ/mol)	131.3146	131.6921	131.0000	129.8194	130.5942	131.7028
Reaction order (n)/nth	2.1736	0.2742	0.4988	1.2923	1.7629	0.8050
Reaction order (n_1)/auto						
Reaction order/ n_2	1.1128	0.9430	0.7776	0.6921	0.7251	0.8014
Autocatalytic constant/z	8.736E-03	2.373E-04	3.000E-06	3.000E-03	3.753E-06	1.639E-06
ΔH_d (kJ/kg)	3471.0886	15385.0273	13154.0086	4154.6987	4146.8069	1750.8318

Table 5 Comparisons of the DGP2 kinetic parameters for the evaluation under non-isothermal and isothermal conditions.

Kinetic model	DGP2 non-isothermal kinetic			DGP2 isothermal kinetic		
Non-iso (°C/min)						
Iso (°C)	1	2	4	170	175	180
$\ln(k_0)/\ln(\text{sec}^{-1})$	29.9826	29.2876	29.9670	29.8544	29.6051	29.5349
E_a (kJ/mol)	129.0158	126.6530	127.1136	128.5806	124.8432	129.8323
Reaction order (n)/nth	2.2566	2.0760	2.5418	1.7445	2.4221	1.4955
Reaction order (n_1)/auto						
Reaction order/ n_2	1.8411	1.2267	1.5004	1.9164	2.0914	1.0330
Autocatalytic constant/z	0.0215	4.996E-03	8.119E-03	0.0179	0.0130	0.0150
ΔH_d (kJ/kg)	3426.4669	4050.6160	3794.6293	3756.5572	3860.4629	4241.6808

Figs. 9 and 12 show TMR_{iso} of DGP1 and DGP2 was obtained, which values were ca. less than 49 and 41 °C and exceeded the upper limit of 100 days, respectively. Figs. 10 and 13 show TCL of DGP1 and DGP2 was less than 49 and 41 °C, respectively, which is beyond the upper limit of ten years. TCL is a very important safety indicator for storage lifetime of highly exothermic solid material under limited ambient temperature. Figs. 11 and 14 show the TER of DGP1 and DGP2 stored at less than 59 and 41 °C, respectively, which is safe. Specially, the TER indicates when the

chemicals or materials start releasing energy by thermal degradation. Solid highly exothermic materials, such as DGP1 and DGP2, should be stored at less than the TER of under the limit temperature; this could maintain the good and complete structure of chemicals or materials.

In contrast to Tables 2 and 4 and Figs. 5 and 6, we could observe the DGP1 of kinetic model simulation of non-isothermal; at 2 and 4 °C/min, the heat effect is greater than the 1 °C/min. From Tables 2 and 4 and Fig. 5, we could observe the faster scanning rates of the 2 and 4 °C min⁻¹, which induced the deflagration phenomenon of DGP1. In addition, comparison of Tables 3 and 4 shows the samples were tested for holding high isothermal temperature under 180 °C; the overheating effect was greater than under 170 and 175 °C isothermal DSC tests. While analyzing the kinetic parameters by kinetic model simulation, we acquired three numbers for DGP1's kinetic parameters by using scanning rate of 1 °C/min and holding isothermal temperatures of 170 and 175 °C in the solid highly exothermic thermal hazard simulation.

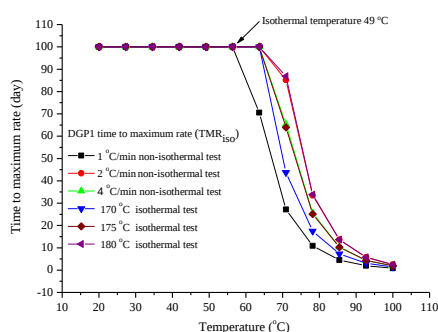


Fig. 9. Storage safety assessment of DGP1 time until the maximum rate with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

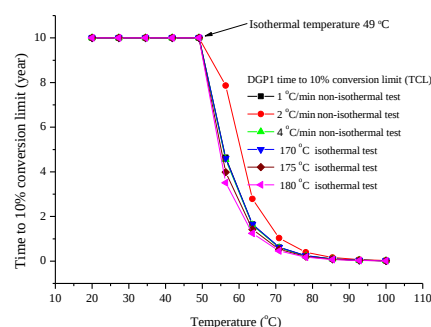


Fig. 10. Storage lifetime assessment of DGP1 time until 10% conversion with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

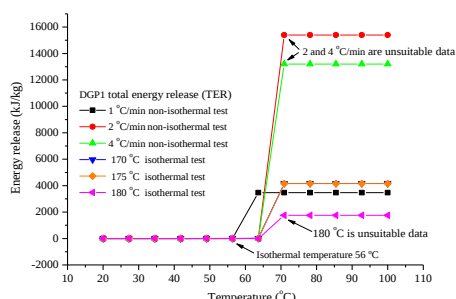


Fig. 11. Storage safety assessment of DGP1 total energy release with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

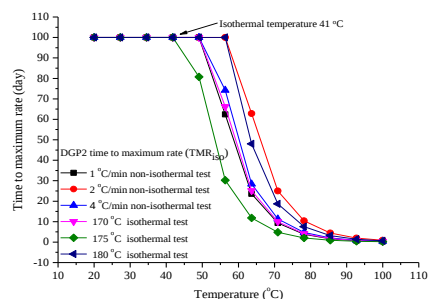


Fig. 12. Storage safety assessment of DGP2 time until the maximum rate with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

In contrast to Tables 2 and 4 and Figs. 5 and 6, we also could observe the DGP2 of kinetic model simulation of non-isothermal; at 2 °C/min, the heat effect is greater than the 1 and 4 °C/min. In addition, comparison of Tables 3 and 4 shows the samples were tested for holding high isothermal temperature under 180 °C; the overheating effect was greater than under 170 and 175 °C isothermal DSC tests. While analyzing the kinetic parameters by kinetic model simulation, we acquired four numbers for DGP2's kinetic parameters by using scanning rates of 1 and 4 °C/min and holding isothermal temperatures of 170 and 175 °C in the solid highly exothermic thermal hazard simulation.

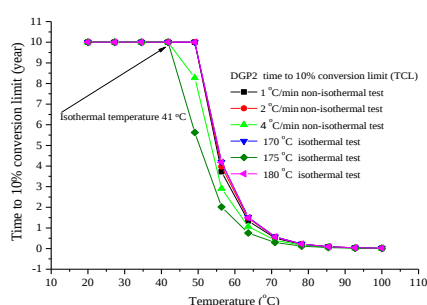


Fig. 13. Storage lifetime assessment of DGP2 time until 10% conversion with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

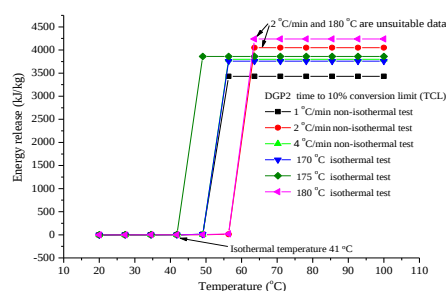


Fig. 14. Storage safety assessment of DGP2 total energy release with DSC non-isothermal tests at scanning rates of 1, 2, and 4 °C/min and DSC isothermal tests at 170, 175, and 180 °C.

Table 6 Results of the DGP1 and DGP2 thermal hazard simulation for SADT, CT, ET, and TCR in cartridge package.

Sample	Non-isothermal (°C/min) Isothermal (°C)	SADT (°C)	CT (°C)	ET (°C)	TCR (°C)
DGP1	1/non-isothermal	96	86	91	89.63
	170/ isothermal	96	86	91	89.76
	175 isothermal	94	84	89	86.59
DGP2	1/non-isothermal	97	87	92	92.05
	4/non-isothermal	93	83	88	84.87
	170/isothermal	92	82	87	85.13
	175/isothermal	92	82	87	85.13

4.2. DGP1 and DGP2 cartridge thermal hazard parameters evaluation

We could not find an effective and safe way to analyze the storage and operation of safety parameters of highly exothermic solid naval materials. Here the goal has been accomplished of green technology to replace the dangerous solid explosion and traditional storage condition tests, the storage safety parameters and the thermal

hazard parameters of the highly exothermic solid materials. The results of the green testing for the SADT, CT, ET, and TCR are presented in Table 6. We developed a green technology to determine the kinetic parameters, the storage safety parameters, and the thermal hazard parameters of DGP1 and DGP2. These results could be applied toward energy reduction and safer designs for operation, storage, and transportation. In addition to analyzing the thermal decomposition kinetic parameters through simple and swift non-isothermal and isothermal DSC tests and kinetic simulation, we obtained reasonable kinetic parameters of thermal decomposition for the highly exothermic solid naval materials. The validity of the results significantly depends on the reliability of the correctness of the methods used for the kinetics evaluation, which are then applied to the evaluation of the storage safety parameters and the thermal hazard parameters.

5. Conclusions

We successfully developed a green technology to determine the kinetic parameters, the storage safety parameters, and the thermal hazard parameters of highly exothermic solid naval materials. In addition to analyzing the thermal decomposition kinetic parameters through comparing non-isothermal and isothermal-kinetic model simulation, we found that the results presented a reasonable model to correct the kinetic parameters of thermal decomposition, which was then applied to storage safety and the thermal hazard simulations of solid highly exothermic naval materials. The model can be applied to evaluating other highly exothermic materials or chemicals. We also overcame the upper-limit maximum isothermal temperature of general isothermal calorimetric tests. Therefore, we have developed a beneficial analysis model and testing technology for the kinetic, safety, and hazard parameters of the highly exothermic solid materials.

6. Acknowledgments

We are indebted to the donors of Asia University in Taiwan under the contract number ASIA102-CMU-4 for financial support. The authors are grateful to National Defense University of ROC in Taiwan.

7. References

1. Lin, C. P. and Shu, C. M., A comparison of thermal decomposition energy and nitrogen content of nitrocellulose in non-fat process of DSC and EA, *Journal of*

- Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 95, No. 2, pp. 547–552, 2009.
2. Lin, C. P., Chang, Y. M., Gupta, J. P. and Shu, C. M., Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 88, pp. 413–419, 2010.
 3. Military Agency For Standardization, Stability test procedures and requirements for propellants stabilized with diphenylamine, ethyl centralite or mixtures of both (STANAG No. 4117 2nd Ed.), North Atlantic Treaty Organization (NATO), 1973.
 4. Lindblom T., Reactions in the system nitro-cellulose/diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitro-cellulose, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, 2004.
 5. Military Agency for Standardization, Explosives: Vacuum stability test (STANAG No. 4556 1st Ed.), North Atlantic Treaty Organization (NATO), 1999.
 6. Baytos, J. F., Vacuum thermal stability of explosives monitored electronically, Los Alamos National Laboratory Research, USA, 1991.
 7. Chovancová M. and Zeman S., Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 460, pp. 67–76, 2007.
 8. United Nations, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 3rd Ed., United Nations, 2009.
 9. Tran, T. D., Simpson, L. R., Maienschein, J. and Tarver, C., Thermal decomposition of trinitrotoluene (TNT) with a one-dimensional time to explosion (ODTX) apparatus, 32nd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, July 3–6, 2001.
 10. Williams, M. R. and Matei, M. V., The decomposition of some RDX and HMX based materials in the one-dimensional time to explosion apparatus. Part 2. Estimating the violence of the cook-off event, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, Vol. 32, No. 1, pp. 7–15, 2007.
 11. Tseng, J. M. and Lin, C. P., Green thermal analysis technology for evaluating the thermal hazard of di-tert-butyl peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No. 16, pp 9487–9494, 2011.
 12. Tseng, J. M., Lin, J. Z., Lee, C. C. and Lin, C. P., Prediction TMCH thermal hazard with various calorimetric tests by green thermal analysis technology, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 58, No. 12, pp. 3792–3798, 2012.

13. United Nations, European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by road (ADR), United Nations, New York, USA, 2009.
14. United Nations, Recommendations on the transport of dangerous goods, model regulations, 16th rev. ed., United Nations, New York, USA, 2009.
15. Thermal Activity Monitor Thermostat, Product information, 2011. Available at: www.tainstruments.com.

徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

1. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
2. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
3. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
4. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
5. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【[電子信箱](#)】或

【71070 台南市永康區崑大路 195 號，機械工程系 侯順雄 教授 收

E-mail：sshou@mail.ksu.edu.tw；Tel：(06) 2727175 ext. 257】

投稿須知

1. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
2. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
3. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
4. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500 字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
5. 字型大小：題目以16pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以14pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
6. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5 個為限。
7. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表標題應在表之上方。
8. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
 - (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，石油化學概論，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：Owen K, Coley T. Automotive Fuel Reference Book, 2nd ed., Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
 - (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，年，卷期，頁數。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，台電工程月刊，第276期，pp. 10-18，1979。

英文如：Zhen, H. S., Leung, C. W. and Cheung, C. S., Emission of impinging swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Applied Energy*, Vol. 88, pp.1629–1634, 2011.

(3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。

中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，2002 汽電共生系統技術研討會論文集，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。

英文如：Law CK. Dynamics of Stretched Flames, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2015年五月

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：林大惠

總編輯：侯順雄

副總編輯：江金龍、江鴻龍、陳榮洪、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王偉成、石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、吳展維
吳澤松、李灝銘、李約亨、杜憲文、林洸銓、林育立、洪榮芳
許聖彥、郭振坤、劉永章、陳維新、楊授印、蔡欣倫、蘇崇輝
（依姓氏筆畫排列）

秘書：曾久珍

發行地址：701臺南市大學路1號
國立成功大學機械工程學系

電話：(06) 2369715

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零四年五月出版

局版台誌號第玖玖零捌號