

# Pensky-Martens 측정 장치를 이용한 n-Propanol-n-Propionic Acid 계의 인화점

최용찬 · 이성진\* · 하동명

세명대학교 안전공학과 · \*세명대학교 교양학부

## 1. 서 론

화학공정설계에 있어 온도, 압력, 농도 등에 대한 운전 범위와 반응물, 중간생성물, 생성물 및 부산물에 대한 물성치인 물리적 및 화학적 특성, 안전성, 독성 등을 파악하는 것이 무엇 보다 중요하다<sup>1)</sup>. 공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 기초적인 안전특성(safety property) 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다<sup>2)</sup>.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens 등<sup>3)</sup>은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Wu 등<sup>4)</sup>은 Setaflash 밀폐식 장치를 이용한 인화점의 측정과 예측 모델을 전개 하였으며, Gmehling 등<sup>5)</sup>은 가연성 3성분계에 대해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC법을 이용하여 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하여 문헌값과 비교하였다. 최근에 Ha 등<sup>6)</sup>은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개하였으며, Hanley<sup>7)</sup>는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시하였다. Ha 등<sup>8)</sup>은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였으며, Mitchell 등<sup>9)</sup>은 산업현장에서 많이 사용하는 아민계의 인화점을 측정하였고, Jones 등<sup>10)</sup>과 Godefroy 등<sup>11)</sup>은 Formic Acid에 대해 기존 인화점 측정치의 신뢰도를 평가와 순수물질의 인화점 예측 방법을 연구하였다.

본 연구에서는 가연성물질인 n-Propanol+n-Propionic Acid의 가연성혼합용제에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 측정값을 혼합액체 열역학이론을 이용한 이론값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초자료로 제공하고자 하며, 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

## 2. 가연성과 가연성 혼합용제의 인화점 예측

본 연구에서는 실험에서 얻어진 가연성 2성분계 인화점 자료의 신뢰성을 살펴보기 위

해서 먼저 순수가연성물질에 대한 하부 인화점은 폭발하한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있으며, 다음과 같은 식(1)로 표현된다.

$$\frac{P_i^s}{L_i(t)} = 1 \quad (1)$$

여기서  $P_i^s$  는 포화증기압,  $L_i(t)$ 는 온도 변화에 따른 폭발하한계이다.

순수성분의 인화점 예측 이론을 근거로 하여 2성분계 이상 다성분계의 인화점을 예측을 위해 Le Chatelier 법칙을 이용하였다. 이 법칙을 각 물질의 분압과 폭발한계로 나타내면 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \quad (2)$$

여기서  $P_i$ 는 부분압이다.

이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 부분압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = x_i P_i^s \quad (3)$$

비이상용액인 경우  $P_i$ 는 보정계수인 활동도계수( $\gamma_i$ )를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (4)$$

또한 혼합용제의 하부인화점을 예측하기 위해서 증기압 계산은 널리 사용되는 Antoine 식<sup>12)</sup>을 이용하였다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 자료뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식도 필요하다. 폭발한계란 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 범위를 말한다. 폭발한계는 폭발하한계와 상한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스 등의 영향을 받는다. 일반적으로 폭발한계의 자료는 1기압, 25°C에서 가연성물질의 부피백분율(volume percent)와 부피분율(volume fraction)로 제시되고 있다.

폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하므로 이에 관한 실험식을 사용하였다. Alcohol에 대한 폭발하한계 온도 의존성의 경우에는 Ha<sup>13)</sup>가 제시한 식을 사용하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 0.5 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (5)$$

Acid에 대한 경우에는 Zabetakis<sup>14)</sup>가 제시한 식을 사용하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25) \quad (6)$$

여기서  $L_i(25)$ 는 1기압, 25°C에서의 폭발하한계이다.

비이상용액인 경우 van Laar식<sup>15)</sup>을 이용하여 활동도계수를 계산하였으며, 이성분계 혼합물에 적용시키면 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (8)$$

여기서  $A_{12}$ 와  $A_{21}$ 는 van Laar 상수로서, 이들은 기액평형 자료가 있을 경우 문헌<sup>15)</sup>에 제시되어 있다.

이와 같이 Modified Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙 그리고 활동도계수 추산식 등을 사용하여 가연성물질의 인화점들을 예측할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치 및 재료

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치를 사용하였다. 본 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구관 등으로 구성되어 있으며, Test Cup 장치부의 Test Cup은 용량이 100ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성되어 있다. 본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 노말프로판올과 프로피오닉에시드를 대상으로 하였다. 노말프로판올과 프로피오닉에시드는 순정 화학(純正化學)주식회사(99%)의 시약을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

### 3-2. 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 맞추어 실험하였다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) Test Cup에 시료(혼합용제)를 65ml넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.
- 3) Test Cup을 가열공조기 안에 넣고 고정 시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.
- 4) 시료를 140~150회/min로 교반하였고, 5~6°C/min로 가열하였다.
- 5) 시료의 온도가 1°C상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup안에 발화원을 접근 시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 n-Propanol+n-Propionic Acid계의 인화점 실험자료가 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정된 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다.

실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형자료가 있어야 한다. n-Propanol+n-Propionic Acid계의 기액평형 자료는 DECHEMA 문헌<sup>15)</sup>에서 얻었으며, van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다. Table 1에 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수, 폭발한계를 나타내었다.

Table 1. Antoine constants, explosive limits and heats of combustion for n-Propanol and n-Propionic Acid

Properties Components	A	B	C	LEL(vol. %)
1-Propanol	7.84767	1499.21	204.64	2.1
Propionic Acid	7.99064	1929.300	236.430	2.9

Table 2에서는 실험값과 이론식(Raoult식 및 van Laar식)에 의한 예측값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(average absolute deviation)와 A.A.P.E.(average absolute percent error), 표준편차, 결정계수( $r^2$ )를 사용하였다.

Table 2. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for n-propanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
0.100	0.000	21	21.36	21.36
0.910	0.090	21	22.53	22.61
0.710	0.290	25	25.58	26.03
0.510	0.490	30	29.54	30.64
0.301	0.699	36	35.46	37.34
0.109	0.891	42	44.48	46.35
0.045	0.955	44	49.24	50.38
0.000	1.000	50	53.67	53.67
A.A.P.E.		-	4.96	6.38
A.A.D.		-	1.86	2.39

n-Propanol+n-Propionic Acid계에서 하부인화점의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 4.96%이고, A.A.D.는 1.86°C이며, 표준편차가 2.66°C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.94로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 6.38%이고, 평균온도 차이가 2.39°C이며, 표준편차가 3.33°C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.91로 나타났다. 따라서 이 계의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값이 van Laar식에 의해 계산된 값보다 더 일치하였다.

본 연구에서 측정된 실험값과 제시한 용액열역학 개념을 이용한 예측값은 잘 일치하고 있으나, n-Propanol+n-Propionic Acid계에서 n-Propionic Acid의 몰분율이 1에 가까워질수록 계산값과 실험값이 차이를 보였다. 이는 n-Propionic Acid의  $L_1(25)$ 에 영향이 있는 것으로 사료된다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 여러 혼합용제의 인화점 예측이 가능하여 졌으므로 공정의 안전 확보에 이용되기를 기대한다.

## 5. 결론

n-Propanol+n-Propionic Acid계에 대해 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)를 이용한 인화점 측정값과 액체 혼합열역학 개념(용액론)에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) n-Propanol+n-Propionic Acid계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의

해 계산된 값과 실험값의 평균온도 차이가 1.86℃이며, van Laar식에 의한 온도 차이는 2.42℃를 보였다.

- (2) 이론식에 의한 혼합물의 인화점 예측값은 순수물질의 폭발하한계에 영향을 받는다.
- (3) 가연성의 2성분계 혼합물에 대한 인화점 예측 모델을 전개하였다.
- (3) n-Propanol+n-Propionic Acid계의 인화점 자료는 화학공정설계 및 수송에서 안전성을 확보하는데 기본적인 자료로 제공되었다.

## 참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. S.K Lee and D.M. Ha., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
3. W.A. Affens and G.W. McLaren, G.W., J. of Chem. & Eng. Data, Vol. 17, No. 4, 482(1972).
4. D.T. Wu. and R. Finkelman, American Chemical society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 61(1978).
5. J. Gmehling and P. Rassmussen, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No.2 186(1982).
6. D.M. Ha and M.K. Kim, J. of the KIIS, vol. 12, No. 3, 76(1997).
7. B.F. Hanley, Process Safety Progress, Vol. 17, No.2, 86(1998).
8. D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi, HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No.2, 146(1999).
9. J.W. Mitchell, M.S. Vratsanos, B.F. Hanley and V.S. Parekh, J. of Chem. & Eng. Data, Vol. 44, 209(1999).
10. J.C. Jones and J. Godefroy, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, 245(2002).
11. J. Godefroy, J. and J.C. Jones, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.15, 241(2002).
12. D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press(1994).
13. D.M. Ha, J. of the KIIS, Vol. 14, No.1, 93(1999).
14. M.G. Zabetakis, US Bureau of Mines, Bulletin 627(1965).
15. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DEHEMA)(1980).