

Acid류와 Alcohol류의 인화점 측정 및 예측

최용찬 · 이성진* · 하동명

세명대학교 안전공학과 · *세명대학교 교양학부

1. 서론

과거에는 화학산업 적용 면에서 정확한 자료의 부재가 큰 문제가 되지 않았다. 이는 연료와 자원이 필요한 풍부하고, 저렴하였으며, 또한 안전이나 환경에 관심이 크지 않았기 때문에 더 정확한 자료를 얻기 위한 경제적인 동기가 없었다. 이러한 상황은 타 분야 보다 안전 및 환경 분야 규제에 대한 요구에 빠르게 변화해 왔다. 어떤 공장을 건설하기 전에 위험성 평가 및 환경 영향 평가에 관 자세한 서류가 준비되어야 한다. 이러한 안전 및 환경에 관한 관심은 더 정확한 자료(data)뿐만 아니라 더 많은 성분에 대한 자료의 필요성을 증대시키고 있다. 다양한 화학 장치 설계에 사용된 안전특성치(화재 및 폭발 특성치)의 신뢰도에 관한 많은 연구들이 보고되고 있다¹⁾.

화학공정설계에서 가장 먼저 해야 할 것은 반응물, 중간생성물, 생성물 및 부산물에 대한 물성치인 물리 및 화학적 특성, 안전성(폭발성, 산화성, 급수성, 인화성, 발화성, 부식성), 독성 등을 파악하는 것이다. 공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장 시 취급 부주의로 화재, 폭발 및 유해물질의 누출이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 기초적 안전특성(safety property) 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식이 필요하다²⁾.

본 연구에서는 화학 산업현장에서 널리 사용되고 있는 산류와 알코올류에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치³⁾를 이용하여 하부 인화점을 측정하였으며, 측정 결과를 그 동안 여러 문헌에 제시된 자료들과 비교함으로써 공정 사에서 정확한 안전을 확보하는데 목적이 있다.

2. 순수물질의 인화점 예측 이론 및 경험식

순수가연성물질에 대한 하부인화점과 상부인화점은 폭발한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있다.

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

$$\frac{P_i^s}{U_i(t)} = 1 \quad (2)$$

Prugh⁴⁾는 유기화합물에 대해 원자조성 및 끓는점과 인화점의 관계를 알코올과 그 외 물질로 나누어 제시하였다. Alcohol인 경우 다음과 같은 식을 이용하여 인화점을 예측할 수 있고,

$$\frac{T_b}{T_f}[K] = 1.3611 - 0.0697 \ln(C_{st}) \quad (3)$$

그 외 유기화합물인 경우는 다음 식으로 예측할 수 있다.

$$\frac{T_b}{T_f}[K] = 1.4420 - 0.08512 \ln(C_{st}) \quad (4)$$

여기서 C_{st} (화학양론적계수)값은 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$C_{st} = \frac{83.8}{4(C) + 4(S) + H - X - 2(O) + 0.84} \text{ vol\%} \quad (5)$$

Ishuchi⁵⁾는 탄화수소 범위를 넘은 인화점과 끓는점 사이의 관계를 응용할 수 있는지를 고찰하였으며, 유기 화합물들은 비회합(non-associating)과 회합(associating)액체로 분류하였다. 끓는점[$T_B : K$ at 1atm], 전압[B : total pressure mmHg], 완전 연소에 필요한 이론 산소의 몰수(N)를 이용하여 인화점[$T_F : K$]은 예측 방법에 제시하였다.

비회합 액체인 경우 다음 식을 이용하고,

$$T_F = [T_B^{0.119} + 0.0656 \left(\frac{N}{B} \right)^{-0.119} - 0.185]^{\frac{1}{0.119}} \quad (6)$$

회합 액체에 대한 예측식은 다음과 같다.

$$T_F = [T_B^{0.105} + 0.0570 \left(\frac{N}{B} \right)^{-0.105} - 0.142]^{\frac{1}{0.105}} \quad (7)$$

Li와 Moore⁶⁾는 여러가지 유기화합물에 대해 끓는점과 인화점 관계를 다음과 같은 식으로 제시하였다.

$$\frac{T_{FX}}{T_{FA}} = a + b \left(\frac{T_{BX}}{T_{BA}} \right) [K] \quad (8)$$

$$T_{FX} = 57.6 + 0.64 T_{BX} [K] \quad (9)$$

여기서 F 와 B 는 개방계 인화점과 끓는점이고, A 는 기준화합물 Acetic Acid이며, X 는 화합물로 표시했다.

Ha 등⁷⁾은 알코올류에 정상 끓는점에 의한 인화점 추산 연구로 다음과 같은 추산식을 얻었다.

$$T_f [^\circ\text{C}] = -116.4 + 0.926 T_b [^\circ\text{C}] + 4284.8 \frac{1}{T_b [^\circ\text{C}]} \quad (10)$$

Hshieh⁸⁾는 494개의 유기화합물에 대해 정상끓는점으로부터 밀폐식 인화점을 예측 식을 제시하였고,

$$T_f[^\circ\text{C}] = -54.5377 + 0.5883 T_b[^\circ\text{C}] - 0.00022 T_b^2[^\circ\text{C}] \quad (11)$$

또한 207개의 실리콘화합물에 대해 끓는점과 인화점의 관계도 다음과 같이 나타내었다.

$$T_f[^\circ\text{C}] = -51.2385 + 0.4997 T_b[^\circ\text{C}] - 0.00047 T_b^2[^\circ\text{C}] \quad (12)$$

Hanley[10]는 탄화수소를 포함한 109개의 유기화합물에 대해 정상끓는점과 인화점의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$T_f[^\circ\text{C}] = -63.7 + 0.714 T_b[^\circ\text{C}] \quad (13)$$

3. 실험

실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치로서 용매형태의 왁스들과 현탁액, 윤활류, 연료의 평가에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서의 실험 절차는 다음과 같다.

1) 시료컵에 규정된 시료(혼합물)을 65ml 넣고, 가열 공조기 안에 장착

2) 스위치를 on으로 하고, 가열 속도는 5~6°C/min으로 하며, 교반기는 140~150회/min으로 한다.

3) 시험 온도가 되면 Flame판에 붙은 화염 조정나사를 조절하여 화염의 크기를 조절한다.

4) 밀폐계 안의 시료(혼합물) 증기에 Flash가 일어날 때까지 1°C 상승 시마다 반복 측정한다.

본 실험에서는 시료로 사용된 알코올류는 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 순도 99% 이상을 사용하였고, ASTM 규정에 맞추어 실험하였다.

실험 시 주위 기압계의 압력에 의한 보정식은 다음과 같다.

$$\text{Corrected } T_f = C + 0.033(760 - P) \quad (14)$$

여기서 C 는 인화점의 실험값(°C)이며, P 는 실험 시 기압계의 압력(mmHg)이다.

4. 결과 및 고찰

에시드류의 예측값은 Hshieh의 식, Hanley의 식 그리고 에시드류가 회합용액이므로 Ishiuchi의 식을 이용하여 계산하였고, Prugh도 알코올류와 그 외 물질로 분류되어 에시드류는 식을 이용하였다. 실험값과 예측값의 비교는 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1에 나타난 것과 같이 추산식에 의해 계산된 예측값과 실험값을 비교한 결과 Hshieh의 식에 의해 계산된 예측값과 실험값의 A.A.P.E.는 48.59%이고, 평균온도 차이는 28.09°C를 보였고, Hanley의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 41.99%이고, 평균온도 차이는 24.6°C를 나타내었으며, Ishiuchi의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 21.86%이고, 평균온도

차이는 11.03℃를 보여 실험값과 일치하지 않음을 알 수 있다. 반면 Prugh의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 9.64%이고, 평균온도 차이가 6.38℃로 앞의 식들보다 실험값과 가장 일치 하는 것으로 나타났다.

Table 1. Comparison of experimental and predicted flash points for n- acids

Compounds	Flash Point (°C)				
	This Work	Hshieh	Hanley	Ishiuchi	Prugh
Formic Acid	70	7.12	8.41	65.90	51.10
Acetic Acid	40	17.95	20.55	52.19	39.63
n-Propionic Acid	50	36.70	41.26	66.08	51.39
n-Butyric Acid	62	47.86	53.40	73.74	57.13
A.A.P.E.	-	48.59	41.99	21.86	9.64
A.A.D.	-	28.09	24.60	11.03	6.38

알코올류의 실험값을 기존의 예측식들에 의한 예측값과 비교하여 Table 2에 나타내었다. Table 2을 살펴보면 추산식에 의해 계산된 예측값과 실험값을 비교는 A.A.P.E.와 A.A.D.를 이용하였다⁹⁾. Hanley의 식에 의한 예측값과 실험값의 A.A.P.E.는 24.93%이고, 평균온도 차이(A.A.D.)는 7.99℃를 나타내었으며, Ha의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 12.48%이고, 평균온도 차이는 4.59℃를 보였다. 반면, Ishiuchi의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 10.6%이고, 평균온도 차이는 4.00℃를 보였고, Prugh의 식과 실험값의 A.A.P.E.는 11.9%이고, 평균온도 차이가 3.90℃로 앞에 두 식보다는 실험값과 잘 일치 하는 것으로 나타났다.

Table 2. Comparison of experimental and predicted flash points for n-alcohols

Compounds	Flash Point (°C)				
	This Work	Ha	Hanley	Ishiuchi	Prugh
n-Propanol	21	17.60	5.56	20.87	21.31
n-Butanol	31	28.56	19.84	32.38	24.68
n-Pentanol	31	42.44	34.83	45.70	45.24
n-Hexanol	55	54.77	46.97	56.35	55.27
n-Heptanol	68	71.71	62.68	71.17	69.38
n-Octanol	79	85.33	74.82	82.25	79.87
A.A.P.E.	-	12.48	24.93	10.6	11.9
A.A.D.	-	4.59	7.99	4.00	3.90

Ha, Ishiuchi과 Prugh의 예측식은 알코올류에 적용하는 식으로 인화점을 구하고자하는 물질 중 알코올류에만 적용되는 단점이 있지만, 알코올류에서 만큼은 실험값과 일치하고 있다. 더 정확한 예측값을 얻기 위해서는 더 많은 특성치들과의 관계를 연구하고 분석해야 바람직하다고 사료된다.

본 연구에서 측정된 실험값과 실험 시 주위기압에 의해 보정된 실험값을 산업현장에서 널리 사용되고 있는 문헌값¹¹⁻¹³⁾들과 비교하여 Table 3과 4에 나타내었다.

실험 시 주위 기압계의 압력은 Table 8에 나타난 것과 같고, 인화점 보정식은 다음과 같다.

$$\text{Corrected } T_f = C + 0.033(760 - P) \quad (15)$$

여기서 C 는 인화점의 실험값(°C)이며, P 는 실험 시 기압계의 압력(mmHg)이다.

Table 3. Comparison of experimental and reported flash points for n-acids

Compounds	Flash Point (°C)				
	$T_{exp.}$	$T_{corrected}$	NFPA	Sigma	Lange
Formic Acid	70	70.36	69	68.9	68
Acetic Acid	40	40.46	39	40	39
n-Propionic Acid	50	50.40	52	51.7	58
n-Butyric Acid	62	62.07	72	76.7	77

* Open-Cup Test(개방계 장치를 이용한 실험 자료)

Table 4. Comparison of experimental and reported flash points for n- alcohols

Compounds	Flash Point (°C)				
	$T_{exp.}$	$T_{corrected}$	NFPA	Sigma	Lange
n-Propanol	21	21.30	23	15	15
n-Butanol	31	31.46	37	35	35
n-Pentanol	31	31.33	33	48.9	33
n-Hexanol	55	55.17	63	60	60
n-Heptanol	68	68.17	-	73.9	73
n-Octanol	79	79.20	81	81.1	81

Table 3에서 살펴본 것과 같이 에시드류의 경우는 순수물질로 측정된 실험값은 문헌값들과 1°C~2°C차이로 잘 일치하고 있으나, n-butyric acid가 문헌값과 10°C~15°C차이를 보이고 있고, n-propionic acid는 Lange's Handbook이 개방계 실험장치를 이용한 자료로서 밀폐계 장치를 이용한 본 연구의 실험자료와는 8°C차이를 보이고 있다.

Table 4의 알코올류의 경우에는 순수물질로 측정된 실험값은 문헌값들과 2°C~5°C차이로 잘 일치하고 있었고, n-pentanol이 나머지 문헌들과는 잘 일치하고 있으나, Sigma-Aldrich Handbook과는 18°C차이를 보이고 있고, n-hexanol은 NFPA 325M의 문헌값과 8°C차이를 보이고 있다.

이는 인화점이 다양한 측정 방법과 측정 형태 그리고 여러 인자들에 영향을 받고 있기 때문에 어떤 인화점을 선정했느냐, 즉 선정된 인화점이 어떤 방법과 형태로 측정했느냐에 따라 본 연구에서 측정된 실험값들과 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

실제로 장치에 따라 약 5°C~6°C차이를 보이고 있다. 화학 공정의 안전을 확보하거나

평가할 때 그 기준에 맞는 측정 장치로 측정된 인화점을 선정하는 것이 바람직하며, 부득이 측정이 어려울 경우 가장 최적화된 예측식을 사용할 수 있다. 만약 문헌값들을 이용할 경우에 그 중 가장 낮은 온도를 사용하는 것이 공정 상 안전을 확보할 수 있다고 본다.

참고문헌

1. D.A. Crowl and J.F. Louvarl, "Chemical process safety : fundamentals with applications", Englewood Cliffs, New York, Prentice-Hall(1990).
2. S.K. Lee and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
3. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02(1999).
4. R.W. Prugh, "Estimation of Flash Point Temperature", J. of Chemical Education, Vol. 50, No. 2, pp. A85~A89, 1973.
5. Y. Ishiuchi, "Prediction of Flash Points of Flammable Liquids", Anzen Kogaku, Vol. 15, pp. 382~386, 1976.
6. C.C. Li and J.B. Moore, "Estimating Flash Points of Organic Compounds", J. of Fire and Flammability, Vol. 8, pp. 38~40, 1977.
7. D.M. Ha, S.K. Lee and M.G. Kim, "Estimation of Flash Points of Flammable Liquids", J of Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 8, No. 2, pp.39~43, 1993.
8. F.Y. Hshieh, "Correlation of Closed-Cup Flash Points with Normal Boiling Points for Silicone and General Organic Compounds", Fire and Materials, Vol. 21, pp. 277~282, 1997.
9. B.F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86~97, 1998.
10. D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Material", J. of the Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, 1999.
11. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
12. Lenga, R.E. and Votoupal, K.L., "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I -Vol. III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
13. Dean, J.A., "Lange's Handbook of Chemistry", 4th ed., McGraw-Hill, Inc., 1992.