



Cleveland 개방식 장치를 이용한 Acetic acid+Formic acid 계의 인화점 측정과 예측

하동명 · †이성진*

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2013년 9월 3일 접수, 2013년 12월 26일 수정, 2013년 12월 26일 채택)

Measurement and Prediction of Flash Points of Acetic Acid-Formic Acid System using Cleveland Open Cup Apparatus

Dong-Myeong Ha · †Sungjin Lee*

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon
390-711, Korea

*Dept. of Clinical Laboratory Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
(Received September 3, 2013; Revised December 26, 2013; Accepted December 26, 2013)

요약

인화점은 공기와 섞인 가연성 증기의 농도가 발화하기에 충분할 때의 최저 온도로, 가연성 액체 용액의 화재 및 폭발 위험성을 분석하는데 사용되는 주된 물리적 특성치이다. 단일 성분의 인화점 정보는 여러 문헌에서 얻을 수 있으나, 가연성 이성분계 혼합물의 인화점은 충분히 제공되어 있지 않다. 본 연구의 목적은 이성분계 가연성 액체 혼합물인 아세트산-포름산계의 인화점을 측정하고, 산출하는 것이다. 인화점 측정은 Cleveland 개방식 장치를 사용하였고, 실험값은 van Laar 식과 Wilson 식을 활용한 최적화 기법에 의해 산출된 값과 비교하였다. 그리고 라울의 법칙에 의해 산출된 값과 비교되었다. 그 결과, 최적화 기법에 의한 산출값이 Raoult의 법칙에 의한 산출값보다 실험값에 보다 근접하였다.

Abstract - The flash point is the lowest temperature at which there is enough concentration of flammable vapor to form an ignitable mixture with air. The flash point is a major physical property used to analyse the fire and explosion hazards of a flammable liquid solution. The flash point data for pure components are easily available in several literature. But the flash points of the flammable binary solutions appear to be scarce in the literature. The objective of this study is to measure and estimate the flash point of acetic acid-formic acid system. Cleveland open cup tester was used to measure the flash point. The experimental data were compared with the values estimated by the Raoult's law and the optimization methods based on van Laar and Wilson equations. As a result, the estimated values by optimization methods were found to be better than those based on the Raoult's law.

Key words : flash point, Cleveland open cup tester, acetic acid-formic acid, van Laar and Wilson equations

†Corresponding author:pappi68@hanmail.net

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

인화점은 액체 용액의 표면 위에 있는 가연성 증기에 불꽃을 가했을 때 점화되는 가장 낮은 온도이다[1]. 인화점은 하부 인화점과 상부 인화점으로 나누어지며, 일반적으로 하부 인화점을 인화점이라 한다[2]. 따라서 본 논문에서 지칭하는 인화점은 하부 인화점을 의미한다.

인화점은 가연성 액체 용액의 화재와 폭발 위험성을 분석하기 위해 사용되는 주된 물리적 특성치이다[3]. 산업체에서 생산, 운반 또는 저장되는 물질에는 가연성 액체 용액이 많이 포함되어 있다. 이 물질을 안전하게 취급하기 위해서는 인화점 정보를 정확하게 파악하는 것이 매우 중요하다.

모든 액체 혼합물의 인화점 정보를 문헌에서 모두 얻을 수는 없다. 따라서 많은 연구자들은 인화점을 효과적으로 예측하기 위해 노력해 왔다.

인화점을 측정하는 장치는 크게 개방식 장치와 밀폐식 장치로 구분된다[4]. 개방식 장치에는 Tag와 Cleveland 등이 있다. 밀폐식 장치에는 Tag, Seta flash, Small Scale 및 Pensky-Martens 등이 있다. 본 연구에서는 Cleveland 개방식 장치를 이용하였다.

Walsham[5]은 Tag 개방식 장치로 측정된 액체 혼합물의 인화점을 예측하는 방법을 제안하였다. Affens와 McLaren[6]은 Raoult의 법칙을 사용하여 이성분계 액체 용액의 인화점을 예측하는 모델을 개발하였다. Thorne[7]은 van Laar 식[8]과 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 액체 혼합물의 인화점을 예측하였다. Gmelhing과 Rasmussen[9]은 UNIFAC 식을 사용하여 가연성 액체 용액의 인화점을 예측하는 모델을 제안하였다.

White 등[10]은 Affens와 McLaren의 모델을 보다 간단한 형태로 수정하여 항공 연료로 사용되는 액체 혼합물의 인화점을 산출하였다. Ha와 Kim[11]은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점을 산출하였다.

Liaw 등[12]은 비이상용액인 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측하는 모델을 개발하였다. 이들은 액상의 활동도계수를 산출하기 위해 Wilson, NRTL, UNIQUAC 식 등[8]을 활용하였다.

Vidal 등[13]은 최소 인화점 현상을 보이는 2성분계 혼합물의 인화점을 산출하였다. Kim과 Lee[14]는 PLS(partial least squares) 방법을 사용하여 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 예측하였다.

가연성 순수 성분의 인화점은 문헌을 통해 대부분 얻을 수 있다. 그러나 가연성 혼합물의 인화점 정보는 매우 부족한 것이 현실이다. 또한 산업계에서 취급하는

가연성 물질은 혼합물 형태로 있는 것이 대부분이다. 따라서 혼합물의 인화점을 측정하는 것은 매우 중요하다.

아세트산(acetic acid)은 아세테이트 섬유, 플라스틱, 염료 등을 제조할 때 사용되는 중요한 원료이다. 포름산(formic acid)은 직물 산업과 가죽 산업에서 사용되고 있으며, 소의 사료 보존을 위해 활용되는 중요한 유기 화합물이다. 아세트산을 생산하는 공정 중, 알칸(alkane)을 산화시키는 공정이 있다. 이 과정에서 포름산이 반응 부산물로 얻어진다. 이와 같은 공정에서는 아세트산과 포름산의 혼합물이 존재한다.

이에 따라 본 연구에서는 가연성 2성분계 혼합물인 아세트산-포름산계를 선택하였고, 이 혼합물의 인화점을 Cleveland 개방식 장치를 사용하여 측정하였다. 이를 Raoult의 법칙을 이용하여 산출된 값과 비교하였다. 그리고 실험값을 토대로 최적화 기법에 의해 인화점을 산출하였다. 이를 Raoult의 법칙에 의한 산출값과 비교·검토하였다.

II. 인화점 측정

2.1. 시약

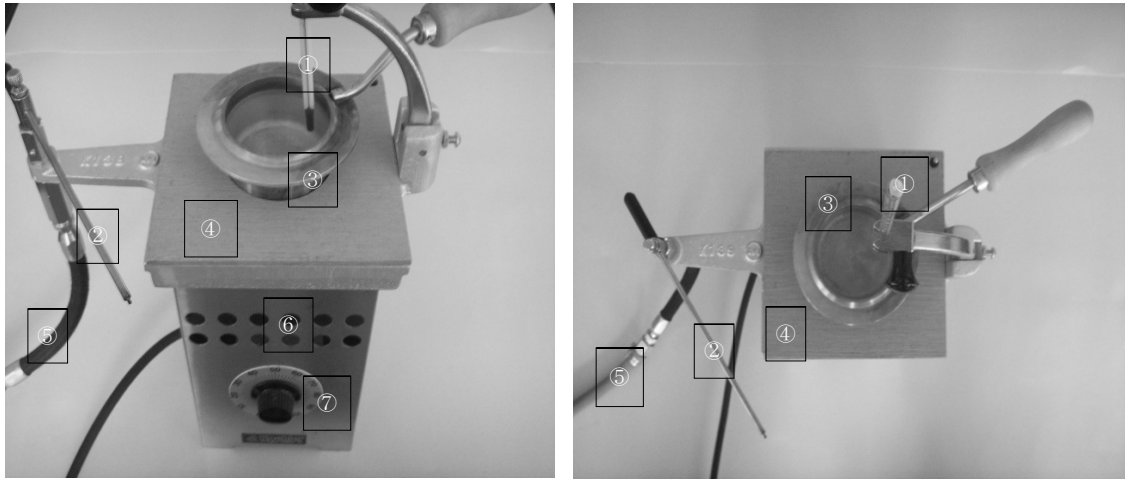
본 연구에서는 아세트산-포름산계를 대상으로 인화점을 측정하였다.

아세트산은 일본의 Kanto 회사 제품으로서 순도는 99.7%이었다. 포름산은 Acros 회사 제품으로서 순도는 99.0%이었다. 이 시약들을 각각 다른 물분율로 혼합하여 인화점을 측정하였으며, 별도의 정제과정은 거치지 않았다.

2.2. 실험 장치 및 과정

Cleveland 개방식 장치가 인화점을 측정하기 위해 사용되었고, 그 구조도를 Fig. 1에 제시하였다. 실험장치는 시료컵(용량 80 ml), 온도계, 시험염 조절기, 가열기, 가스 공급 호스, 내부 가열기, 전류 조절기 등으로 구성되어 있다. 실험은 ASTM D 92[15] 규정에 따라 다음과 같은 순서로 진행되었다.

- 1) 시약을 여러 가지 물분율로 혼합하였다.
- 2) 시료컵에 제조된 액체 용액 80 ml를 가하고, 용액 표면의 기포를 제거하였다.
- 3) 시험염을 점화하고 시험염의 크기를 직경 4 mm 정도 되도록 조절하였다.
- 4) 액체 용액의 온도가 60초간 6 °C의 속도로 상승하도록 가열하였고, 시험염을 시료컵의 중심을 횡단하여 통과시켰다.
- 5) 4)번의 방법에 의하여 인화되지 않는 경우에는



① Thermometer ② Test flame applicator ③ Test cup ④ Heating plate ⑤ Hose to a gas source
⑥ Heater inside ⑦ Current regulator

Fig. 1. Photograph of Cleveland open cup apparatus.

시약의 온도가 0.5 °C 상승할 때 마다 시험염을 시료컵의 중심을 횡단하여 일직선으로 1초간 통과시키는 조작을 인화할 때까지 반복하였다.

6) 5)번의 방법에 의하여 인화된 가장 낮은 온도를 인화점으로 결정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 인화점 측정 결과

본 연구에서 아세트산-포름산계의 인화점을 Cleveland 개방식 장치를 이용해 측정한 결과를 Table 1과 Fig. 2에 제시하였다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 아세트산-포름산계는 아세트산의 몰분율이 커질수록 액체 혼합물의 인화점도 함께 상승하였다.

3.2. 인화점 실험값과 산출값의 비교

Le Chatelier의 법칙[16]에 따르면, 공기와 섞인 가연성 이성분계 액체 용액의 인화점은 다음의 식 (1)을 만족하는 온도이다[12].

$$\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (1)$$

여기서, i 는 이성분계 혼합물 속의 단일성분 i 를 의미하며, y 는 액상과 평형상태에 있는 기상 물분율을 의미한다. 그리고 LFL (lower flammability limit)는

Table 1. The experimental and the calculated flash points for the acetic acid(1)-formic acid(2) system

Mole fraction ($x_1 : x_2$)	Exp. temp (°C)	Raoult's law	van Laar Eqn	Wilson Eqn
1.000 : 0.000	54.0	-	-	-
0.911 : 0.089	56.0	54.99	54.97	54.93
0.699 : 0.301	57.0	57.64	57.55	57.39
0.503 : 0.497	60.0	60.55	60.39	60.09
0.301 : 0.699	64.0	64.23	63.96	63.56
0.000 : 1.000	72.0	-	-	-
A.A.D.	-	0.61	0.50	0.50

하부인화한계를 의미하며, 다음과 같이 표현된다.

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

여기서 $P_{i,fp}^{sat}$ 는 성분 i 의 인화점에서 포화증기압이며, P 는 기-액 평형상태에서 전체압력이다.

인화점은 대기압 상태에서 측정하므로, 기상은 이상기체라고 가정할 수 있다. 그리고 본 연구에서 사용된 액체 혼합물은 거의 비압축성 유체이므로, i 성분의

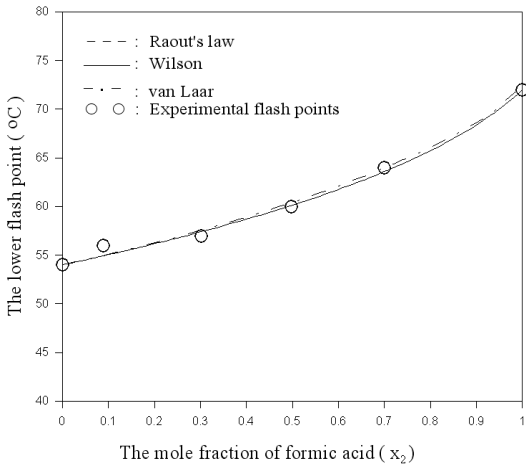


Fig. 2. The comparison of the calculated flash points with the measured flash points acetic acid(x_1)-formic acid(x_2) system.

기-액 평형상태는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (3)$$

여기서 γ_i 는 성분 i 의 액상 활동도 계수이다.

Liaw 등[17]의 제안에 따라 식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

여기서 x 는 실험으로부터 얻어진다.

그리고 순수 성분 i 의 압력(P_i^{sat})과 인화점에서 순수 성분 i 의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 Antoine 식[8]에 대입함으로써 산출할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (5)$$

여기서 A, B 및 C 는 Antoine 상수이고, T 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 그리고 Antoine 상수 A, B 및 C 는 문헌[18]에서 얻었으며, Table 2에 제시하였다.

이성분계 가연성 액체 혼합물의 인화점을 최적화 기법을 활용하여 예측하기 위해 설정한 목적함수(F)는 다음과 같다.

Table 2. The Antoine coefficients of each component

Components \ Coefficients	A	B	C
Acetic acid	7.5596	1644.048	233.524
Formic acid	6.9446	1295.25	218.0

$$F = \sum_{i=1}^N |T_i^{exp} - T_i^{cal}| \quad (6)$$

여기서 N 은 측정된 인화점의 총 개수이고, T_i^{exp} 는 측정된 인화점이며, T_i^{cal} 는 산출한 인화점이다.

T_i^{cal} 은 식 (4)를 만족하는 온도를 산출함으로써 얻어지며, 식 (4)의 각 성분의 활동도 계수는 다음과 같은 van Laar 식과 Wilson 식[8]으로부터 구해진다.

van Laar equation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Wilson equation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_1} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 Λ 는 다음과 같이 표현된다.

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}} \quad (9)$$

여기서 부분 몰부피 v_1 과 v_2 는 문헌으로부터 얻었으며[18], 다음의 Table 3에 제시하였다.

한편 Wilson 식의 이성분계 파라미터(A_{12}, A_{21})는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}, A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (10)$$

Table 3. The partial molar volumes of each component

Components	partial molar volumes
Acetic acid	57.54 cm ³ /g-mol
Formic acid	37.91 cm ³ /g-mol

Table 4. The optimized binary parameters of van Laar and Wilson equations for acetic acid(1)-formic acid(2) system

Systems	van Laar Eqn		Wilson Eqn	
	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₂	A ₂₁
acetic acid(1)-formic acid(2)	-0.5804	0.021	272.083	-58.003

van Laar식과 Wilson 식의 이성분계 파라미터인 A₁₂와 A₂₁의 초기값을 임의대로 예측하여 결정하였다. 문헌에서 제시한 최적화 기법인 SIMPLEX 방법[19]으로, 일정한 양만큼씩 이성분계 파라미터 초기값에 더하거나 감하여 식 (4)를 만족하는 인화점을 산출하였다. 그때마다 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터를 산출하였으며, 그 결과를 다음의 Table 4에 제시하였다.

목적함수가 가장 작은 값이 되었을 때 산출한 온도를 최적화된 인화점으로 결정하였다. 그 결과를 Table 1과 Fig. 2에 제시하였다.

한편, 이성분계 액체 혼합물을 이상용액이라고 가정하면, 모든 성분의 액상 활동도계수(γ)는 1이 된다. 이 경우 Raoult의 법칙이 적용되며, 식 (4)는 다음과 같이 간단한 형태로 전환된다.

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

식 (11)을 만족하는 온도를 산출하였고, 그 결과를 Table 1과 Fig. 2에 제시하였다. 단, 이 산출방법은 이성분계 액체 혼합물이 이상용액에 가까운 성질을 가질 때 적용될 수 있다.

Table 1에서는 인화점 측정값과 산출값의 차이를 나타내기 위하여 AAE(average absolute error)[20]를 이용하였다.

$$AAE = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{calc}|}{N} \quad (13)$$

여기서 T_i^{exp}는 측정된 인화점이고, T_i^{calc}는 산출된 인화점이다. 그리고 N은 측정된 인화점의 총 개수이다. 또한 측정값과 산출값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 산출값과 측정값의 AAE는 0.61 °C이었고, van Laar 식과 Wilson 식을 활용한 최적화 기법에 의해 산출된 값과 측정값의 AAE는 각각 0.50 °C와 0.50 °C이었다. 즉, 최적화 기법에 의한 산출값이 Raoult의 법칙에 의한 산출값보다 실험값에 보다 근접하였다.

AAE에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 산출값과 측정값 간의 차이가 크지 않았으며, 최적화 기법에 의한 산출값과 비교할 때 측정값에 대한 모사성의 차이도 크지 않았다.

이것은 아세트산-포름산계의 액상이 상대적으로 이상용액에 가깝다는 것을 의미한다. Raoult의 법칙을 이용한 방법은 액체 혼합물을 이상용액으로 가정하여 활동도계수를 1로 설정하고 산출한 것이기 때문이다. 아세트산-과 포름산을 비교하면 분자량 차이가 작은 편이며, 두 물질 모두 카르복실기란 같은 작용기를 가지고 있기 때문에 이상용액에 근접한 행동을 보이는 것으로 판단된다.

따라서 아세트산-포름산계와 같이 상대적으로 이상용액에 가까운 혼합물의 인화점은 Raoult의 법칙을 이용하여 산출하는 것도 충분하다는 결론을 내릴 수 있었다.

한편 서론에서 언급된 Liaw 등의 모델은 인화점을 산출하기 위해 활동도계수 모델의 이성분계 파라미터를 필요로 한다. 따라서 Liaw 등의 모델은 상평형 자료가 없는 혼합물인 경우 이성분계 파라미터를 얻을 수 없으므로, 인화점을 산출할 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서 제시한 최적화 기법은 이성분계 파라미터가 없이도 인화점을 예측할 수 있었고, 측정값과 상관시켜 얻은 이성분계 파라미터를 토대로, 측정값이 없는 타 조성의 인화점도 예측할 수 있었다.

IV. 결론

아세트산-포름산계의 인화점을 Cleveland 개방식 장치를 이용하여 측정하였고, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 활용하여 인화점을 예측하였다. 그리고 측정값과 산출값을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Raoult의 법칙에 의한 산출값과 측정값의 간의

차이인 AAE는 0.61 °C 이었고, van Laar 식과 Wilson 식을 활용한 최적화 기법에 의해 산출된 값과 측정값의 AAE는 각각 0.50 °C와 0.50 °C 이었다.

(2) 아세트산-포름산의 액상이 상대적으로 이상용액에 가까우므로, Raoult의 법칙에 의한 산출값과 최적화 기법을 활용한 산출값은 큰 차이를 보이지 않았다.

(3) 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용한 산출 방법을 통해서 상평형 실험자료가 없는 여러 이성분계 가연성 혼합물의 인화점 예측이 가능해 졌다.

참고문헌

- [1] Kong, D., am Ende, D.J., Brenek, S.J., and Weston, N.P., "Determination of flash point in air and pure oxygen using an equilibrium closed bomb apparatus", *J. of Hazardous Materials*, A102, 155-165, (2003)
- [2] Moghadam, A.Z., Rafiei, A., and Khalili, T., "Assessing Prediction Models on Calculating the Flash Point of Organic Acid, Ketone and Alcohol Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 316, 117-121, (2012)
- [3] Khalili, T. and Moghadam, A.Z., "Measurement and calculation of flash point of binary aqueous-organic and organic-organic solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 312, 101-105, (2011)
- [4] Noorollahy, M., Moghadam, A.Z., and Ghasro-dashti, A.A., "Calculation of mixture equilibrium binary interaction parameters using closed cup flash point measurements", *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 81-86, (2012)
- [5] Walsham, J.G., "Prediction of flash points for solvent mixtures", *In. : Advances in Chemistry Series, Publ. 73, Ser.123*, Washington, DC : American Chemical Society, 56-69, (1973)
- [6] Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. & Eng. Data*, 17(4), 482-488, (1972)
- [7] Thorne, P.F., "Flash point of mixtures of flammable and non-flammable liquids", *Fire and Materials*, 17(4), 482-488, (1972)
- [8] Reid, C.R., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition., McGraw-Hill, New York, (1998)
- [9] Gmehling, J. and Rasmussen, P., "Flash points of flammable liquid mixtures using UNIFAC", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2, 186.-188, (1982)
- [10] White, D., Beyler, C.L., Fulper, C., and Leonard, J., "Flame spread on aviation fuels", *Fire Safety Journal*, 28, 1-31, (1997)
- [11] Ha, D.M. and Kim, M.G., "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 12(3), 76-82, (1997)
- [12] Liaw, H.J., Chen, C.T., Cheng, C.C., and Yang, Y.T., "A mathematical model for predicting the flash point of binary solution", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 429-438, (2002)
- [13] Vidal, M., Rogers, J., and Mannan, M.S., "Prediction of minimum flash point behaviour for binary mixtures", *Process Safety and Environmental Protection*, 84(B1), 1-9, (2006)
- [14] Kim, S.Y. and Lee, B., "A prediction model for the flash point of binary liquid mixtures", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 23, 166-169, (2010)
- [15] American Society for Testing Materials (ASTM) D 92, *Standard test method for flash and fire points by Cleveland open cup tester*, West Conshohocken, ASTM international, (2002)
- [16] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minnes*, 19, 388-392, (1891)
- [17] Liaw, H.J., Tang, C.L., and Lai, J.S., "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solutions of Liquid", *Combust Flame*, 138, 308-319, (2004)
- [18] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [19] Kuester J.L. and J.H. Mize, *Optimization Techniques with Fortran*, McGraw-Hill, New York, (1973)
- [20] Lee, C.J., Ko, J.W., and Lee, G., "Flash point prediction of organic compounds using a group contribution and support vector machine", *Korea J. Chem. Eng.*, 29, 145-153, (2012)