

이성분계 혼합물의 하부인화점 측정

하동명[†] · 이성진^{*}

세명대학교 보건안전공학과 · *세명대학교 임상병리학과
(2012. 9. 26. 접수 / 2013. 1. 2. 채택)

The Measurement of Lower Flash Points For Binary Mixtures

Dong-Myeong Ha[†] · Sungjin Lee^{*}

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

^{*}Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received September 26, 2012 / Accepted January 2, 2013)

Abstract : The flash point is an important indicator of the flammability of a chemical. In this study, the flash points for the n-propanol+n-butanol and n-propanol+acetic acid systems were measured by Tag open-cup apparatus. The experimental data were compared with the values calculated by the Raoult's law and optimization method based on van Laar and UNIQUAC equations. The calculated values by optimization method were found to be better than those based on the Raoult's law.

Key Words : flash point, Tag open-cup apparatus, n-propanol+n-butanol, n-propanol+acetic acid, van laar equation, UNIQUAC equation

1. 서론

인화점은 화학물질의 인화성 지표이며, 공기 속 가연성 증기의 농도가 하부인화한계(lower flammability limit)에 도달할 때의 최저 온도이다¹⁾. 인화점은 화학물질의 화재와 폭발 위험성에 대한 정보를 제공하는 중요한 물성치이므로, 화학물질의 안전한 취급을 위해 인화점에 대해 정확히 파악하는 것은 매우 중요한 것이다²⁾.

인화점을 측정하는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 밀폐식 장치로 측정하는 방법이며, 두 번째는 개방식 장치로 측정하는 방법이다. 밀폐식 장치로는 Tag, Set-flash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있으며, 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있다³⁾.

여러 인화점 관련 연구자들은 효과적인 인화점 모델을 개발하기 위해 노력해 왔다. 인화점을 정상끓는점, 탄소수와 표준증발엔탈피의 함수로 나타낸 모델을 개발하였다⁴⁾. 이성분계 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정한 인화점 모델을 개발하였으며⁵⁾, 하부인화한계의 온도의존성을 가정하여 비이상성 용액의 인화점을 예측하였다⁶⁾. 활동도계수 식을 이용하여 비이상성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측하는 모델을 제안하였다⁷⁾. 활동도계수 식의 이성분계 파라미터를 조절하여 혼합물의 인화점을 예측하는 모델을 개발하였다^{8,9)}.

단일 성분의 인화점 정보는 여러 문헌에서 얻을 수 있다. 그러나 이성분계 혼합물의 인화점 측정치는 충분히 제공되어 있지 않다.

본 연구에서는 n-propanol, n-butanol과 acetic acid 등으로 이루어진 이성분계 혼합물을 대상으로 하부 인화점을 측정하였다. Tag 개방식 장치를 이용하였다. 인화점 측정값과 Raoult의 법칙에 의한 계산값을 비교하였다. 그리고 최적화 기법에 의한 계산값과 비교하였다. 최적화 기법은 활동도계수 모델식인 van Laar 식¹⁰⁾과 UNIQUAC 식¹¹⁾을 활용하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 n-propanol, n-butanol, acetic acid 등을 선택하여 실험하였다. n-propanol(99.0%)는 Samchun 회사, n-butanol(99.7%)는 Junsei 회사, acetic acid(99.0%)는 Junsei 회사의 제품을 구입하였고, 별도의 정제 과정을 거치지 않고 실험에 사용하였다. n-Propanol+n-butanol 계와 n-propanol+acetic acid 계를 실험 시스템으로 선정하였고, 각 성분들을 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

2.2. 실험 장치 및 과정

본 연구에서는 하부 인화점을 측정하기 위해 Tag 개방식 장치를 이용하였다. 이 장치는 미국의 Koehler 사 제품이었다. 실험 과정은 ASTM D1310-86의 규정에 따라 진행했으며, 다음과 같다.

- 1) 시료를 각각 실험하고자 하는 몰비로 혼합하였다.
- 2) 혼합시료(70 ml)를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다

[†]Corresponding Author: Dong-Myeong Ha, Tel : +82-43-649-1321, E-mail : hadm@semyung.ac.kr
Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, 579, Sinwoul-dong, Jecheon 390-711, Korea

- 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 온도는 적절한 속도로 상승되도록 조절하였다.
 - 온도가 조금씩 상승할 때 마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
 - 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 하부 인화점으로 결정하였다.

3. 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 계산

Le Chatelier의 법칙¹²⁾에 따르면, 기-액 상평형 상태에 있는 가연성 혼합물의 인화점은 다음의 식 (1)을 만족하는 온도이다.

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

여기서, i 는 혼합물 속의 특정 성분이며, y 는 기상 물분율, LFL 는 하부인화한계이다. LFL 는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 전체압력 P 에 의해 다음과 같이 표현된다.

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

온도 T 및 압력 P 하에서, 성분 i 가 기-액 상평형 상태에 있으면, 다음과 같은 식이 성립한다.

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

$(i = 1, 2, \dots, N)$

여기서, Φ 는 퓨가서티 계수, γ 는 활동도계수, f 는 퓨가서티이다.

충분히 낮은 압력 조건 하에서 기체를 이상기체로 가정하면, 다음의 식이 성립한다.

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

충분히 낮은 압력 조건 하에서 액상의 순수성분 i 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

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

여기서, P_i^{sat} 는 온도 T 에서의 성분 i 의 증기압이다. 따라서 식 (3)에 식 (4)와 (5)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

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

식 (1)에 식 (2)와 식 (6)을 대입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (7)$$

여기서, 액상 물분율 x 는 실험 조건에서 구해진다.

순수 성분의 압력은 다음의 Antoine 식¹³⁾을 이용해 계산한다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad (8)$$

여기서 A , B 및 C 는 Antoine 상수이며 t 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. Antoine 상수인 A , B 및 C 는 문헌¹⁴⁾으로부터 얻을 수 있으며, 본 연구에서 사용된 시약들의 Antoine 상수는 다음의 Table 1에 제시하였다.

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Components	Coefficients		
	A	B	C
n-Butanol	7.8380	1558.190	196.881
n-Propanol	7.7442	1437.686	198.463
Acetic acid	7.5596	1644.048	233.524

인화점에서의 순수성분 i 의 증기압은 순수성분 i 의 인화점을 식 (8)에 대입함으로써 구할 수 있다.

Raoult의 법칙을 적용하면 활동도계수(γ)는 1이 되므로 식 (7)은 다음의 식 (9)으로 표현된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (9)$$

식 (9)를 만족하는 온도를 계산하면, Raoult의 법칙을 활용한 이성분계 혼합물의 인화점을 계산할 수 있다.

이성분계 가연성 혼합물의 하부 인화점을, 최적화 기법을 활용하여 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수(F)를 설정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,exp}^f - T_{j,cal}^f) \quad (10)$$

여기서, N 은 실험값의 갯수이며, ABS 는 절대값을 나타낸다. $T_{j,exp}^f$ 는 측정된 하부 인화점이며, $T_{j,cal}^f$ 는 계산한 하부 인화점이다.

$T_{j,cal}^f$ 은 식 (7)을 만족시키는 온도를 계산함으로써 얻어지며, 식 (7)에서 각 성분의 활동도 계수는 다음과 같은 van Laar 식과 UNIQUAC 식으로부터 구해진다.

van Laar 식 :

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

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (11)$$

UNIQUAC equation :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j$$

$$- q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}}$$

여기에서,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} = \frac{A_{ji}}{RT}$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1), Z=10$$

van Laar 식과 UNIQUAC 식의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기 값을 설정하였다. 최적화 기법인 SIMPLEX 방법¹⁵⁾으로 일정한 증분만큼 씩 초기 값에 더하거나 감할 때 마다 식 (7)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (10)의 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그때의 온도를 최적화된 하부 인화점으로 선택하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 n-propanol+n-butanol 계와 n-propanol+acetic acid 계의 하부 인화점을 Tag 개방식 장치로 측정하였다. Raoult의 법칙에 기반을 둔 방법으로 하부인화점을 예측하였다. 그리고 활동도계수 모델식인 van Laar 와 UNIQUAC 식을 이용한 최적화 기법에 의해 하부 인화점을 계산하였다.

그 결과를 Table 2~3과 Fig. 1~2에 각각 제시하였으며, 최적화된 이성분계 파라미터는 Table 4에 제시하였다.

측정값과 계산값의 차이는 A.A.D.(average absolute deviation)¹⁶⁾를 이용해 나타내었다.

$$A.A.D. = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}|}{N} \quad (13)$$

여기서, T_i^{exp} 는 i 성분의 인화점 측정값이고, T_i^{cal} 는 인화점 계산값이다. 그리고 N은 실험값의 갯수이다.

Table 2를 보면, n-propanol+n-butanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.80°C (A.A.D.)이었다. 최적화 기법에서는, van Laar 식을 활용한 경우 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.58°C이었고, UNIQUAC 식을 활용한 경우 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.55°C 이었다.

Table 3을 보면, n-propanol+acetic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.78°C 이었다. 최적화 기법에서는, van Laar 식을 활용한 경우 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.53°C이었고, UNIQUAC 식을 활용한 경우 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.56°C이었다.

A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 계산값은 최적화 기법에 의한 것과 비교할 때, 실험값과 다소 차이가 있었다. 이는 비이상성 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는 Raoult의 법칙을 적용하는데 한계가 있다는 점을 말해준다.

최적화 기법을 활용한 예측 방법은 이성분계 파라미터를 문헌을 통해 확보할 수 없는 경우에도 인화점을 예측할 수 있는 방법이며, 라울의 법칙에 의한 방법 보다 계산값과 실험값의 차이가 작았다. 본 연구의 최적화 기법을 활용한 예측 모델이 산업현장의 안전 확보 자료로 활용되기를 기대한다.

Table 2. Experimental and predictive flash points of n-propanol+ n-butanol system

Mole fraction (n-Propanol : n-Butanol)		Flash point (°C)			
x_1	x_2	Exp.	Raoul's law	van Laar	UNIQUAC
1.000	0.000	28.5	-	-	-
0.904	0.096	30.5	29.43	29.40	29.41
0.700	0.300	31.5	31.62	31.51	31.51
0.499	0.501	34.0	34.11	33.89	33.80
0.295	0.705	35.0	37.08	36.70	36.46
0.093	0.907	40.0	40.61	40.00	40.00
0.000	1.000	42.5	-	-	-
A.A.D.	-	-	0.80	0.58	0.55

Table 3. Experimental and predictive flash points of n-propanol+ acetic acid system

Mole fractions (n-Propanol : Acetic acid)		Flash point (°C)			
x_1	x_2	Exp.	Raoul's law	van Laar	UNIQUAC
1.000	0.000	28.5	-	-	-
0.900	0.100	29.0	29.50	29.56	29.25
0.702	0.298	32.0	31.76	31.99	31.91
0.497	0.503	36.0	34.64	35.14	36.00
0.298	0.702	38.0	38.29	39.22	40.46
0.096	0.904	45.0	43.51	45.00	44.98
0.000	1.000	47.0	-	-	-
A.A.D.	-	-	0.78	0.53	0.56

Table 4. The optimized binary parameters of the van Laar and UNIQUAC equations for each binary system

Systems	Parameters	van Laar		UNIQUAC	
		A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{21}
n-Propanol(1)+ n-Butanol(2)		1.9018	0.0466	-336.156	517.817
n-Propanol(1)+ Acetic acid(2)		-1.0523	-0.1042	1305.754	-654.690

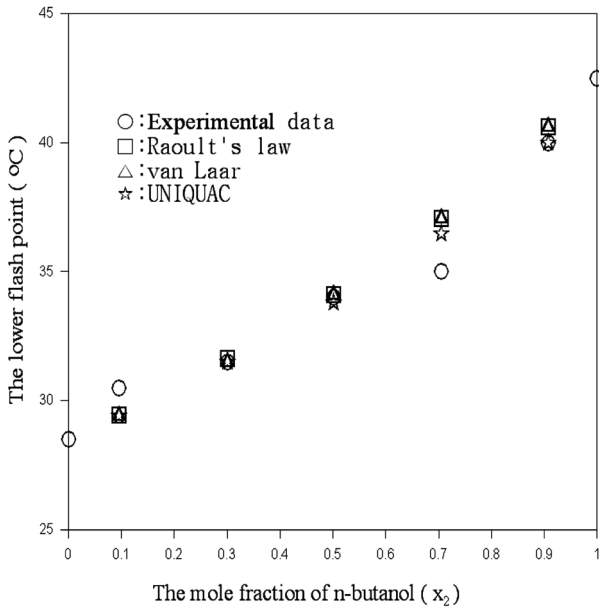


Fig. 1. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-propanol(1)+n-butanol(2) system.

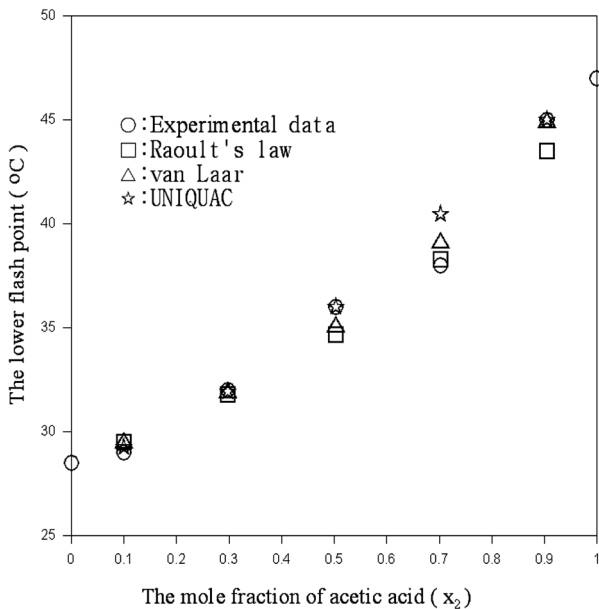


Fig. 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-propanol(1)+acetic acid(2) system.

4. 결론

Tag 개방식 장치를 이용하여 n-propanol+n-butanol 계와 n-propanol+acetic acid 계의 하부 인화점을 측정하였고, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 통해 하부 인화점을 예측한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) n-Propanol+n-butanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.80°C이었고, 최적화

기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 van Laar 식의 경우에는 0.58°C, UNIQUAC 식의 경우에는 0.55°C이었다.

2) n-Propanol+acetic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.78°C이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 van Laar 식의 경우에는 0.53°C, UNIQUAC 식의 경우에는 0.56°C이었다.

3) A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다 최적화 기법을 활용한 예측값이 실험값에 근접하였다.

감사의 글: 본 연구는 2011년도 두산그룹 연강재단의 지원에 의한 연구 결과입니다.

References

- 1) A. Z. Moghaddam, A. Rafiei, and T. Khalili, "Assessing Prediction Models on Calculating the Flash Point of Organic Acid, Ketone and Alcohol Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 316, pp. 117~121, 2012.
- 2) E. M. Valenzuela, R. V. Roman, and S. Patel, "Prediction Models for the Flash Point of Pure Components", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 24, pp. 753~757, 2011.
- 3) R. C. Lance, A. J. Barnard, and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", *J. of Hazardous Materials*, Vol. 3, pp. 107~119, 1979.
- 4) L. Catoire, and S. Paulmier, "Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 35, pp. 9~14, 2006.
- 5) W. A. Affens and G. W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488, 1972.
- 6) J. Gmehling and P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
- 7) H. J. Liaw and Y. Y. Chiu, "A General Model for Predicting the Flash Point of Miscible Mixtures", *J. of Hazardous Material*, Vol. 137, pp. 38~46, 2006.
- 8) S. J. Lee and D. M. Ha, "The Estimation of Lower Flash Point for n-Pentanol+n-Propionic Acid and n-Pentanol+n-Butyric Acid Systems Using Optimization Method", *J. of the Korean Institute of Gas*, Vol. 11, No. 4, pp. 73~78, 2007.
- 9) D. M. Ha and S. J. Lee, "Estimation of the Flash Points for n-Propanol+Formic acid System Using the Binary Parameters Optimization Method", *J. of Korean Institute of Fire & Eng.*, Vol. 22, No. 4, pp. 65~69, 2008.
- 10) G. M. Wilson, "Vapor Liquid Equilibrium, XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 86, pp. 127~130, 1964.
- 11) D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : New Expression for the Excess

- Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems”, AICHE J., Vol. 21, pp. 116~128, 1975.
- 12) H. Le Chatelier, “Estimation of Firedamp by Flammability Limits”, Ann. Minnes, Vol. 19, pp. 388~395, 1891.
 - 13) C. R. Reid, J. M. Prausnitz and P. E. Poling, “The Properties of Gases and Liquids”, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1998.
 - 14) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, 1, Part1-Part7, DECHEMA, 1980.
 - 15) J. L. Kuester and J. H. Mize, “Optimization Techniques with Fortran”, McGraw-Hill, New York, 1973.
 - 16) D. M. Ha, “The Investigation of Compatibility of Combustible Characteristics for n-Tridecane”, J. of the Korean Society of Safety, Vol. 27, No. 3, pp. 83~88, 2012.