

n-Propanol과 Formic acid계의 최소자연발화온도의 측정

조영세 · 하동명*[†]

세명대학교 대학원 소방방재공학과, *세명대학교 보건안전공학과

Measurement of Autoignition Temperature of n-Propanol and Formic acid System

Young-Se Cho · Dong-Myeong Ha*[†]

Dept. of Fire and Disaster Prevention Engineering, Graduate School, Semyung University

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received June 4, 2013; Revised October 7, 2013; Accepted October 11, 2013)

요 약

가연성 혼합물의 최소자연발화온도는 가연성액체의 안전한 취급을 위해서 중요한 지표가 된다. 본 연구에서는 ASTM E659 장치를 이용하여 가연성 혼합물인 n-Propanol과 Formic acid 계의 최소자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였다. 2성분계를 구성하는 순수물질인 n-Propanol과 Formic acid의 최소자연발화온도는 각각 435 °C와 498 °C로 측정되었다. 그리고 측정된 n-Propanol과 Formic acid 계의 최소자연발화온도는 제시된 식에 의한 예측값과 작은 평균절대오차에서 일치하였다. 그리고 n-Propanol과 Formic acid 계는 일부 혼합 조성에서 두 개의 순수물질 가운데 낮은 AIT보다 낮게 측정된 최소자연발화온도거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이고 있다.

ABSTRACT

The autoignition temperatures (AITs) of solvent mixture was important index for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures. This study measured the AITs and ignition delay time for n-propanol and formic acid system by using ASTM E659 apparatus. The AITs of n-Propanol and Formic acid which constituted binary system were 435 °C and 498 °C, respectively. The experimental AITs of n-propanol and formic acid system were a good agreement with the calculated AITs by the proposed equations with a few A.A.D. (average absolute deviation). And n-Propanol and formic acid system was shown the minimum autoignition temperature behavior (MAITB).

Keywords : Autoignition temperatures (AITs), Ignition delay time (time lag), ASTM E659, n-Propanol and Formic acid system, Minimum autoignition temperature behavior (MAITB)

1. 서 론

최근 화학산업의 화재 및 폭발 사고의 원인을 살펴보면, 취급물질의 부주의로 인한 재해가 대부분을 차지하고 있다. 특히 산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질의 안전관리가 되지 않고 있는 이유는 취급하는 물질의 화재 및 폭발 특성치(연소특성치)에 관한 자료가 부족하거나, 정확하지 않은 연소특성치를 사용하기 때문이다.

연소현상 가운데 하나인 자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상이고, 최소자연발화온도(AIT: Autoignition Temperature)

는 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 말한다. 일반적으로 최소자연발화온도는 개시온도, 증기 농도, 용기 크기, 산소농도, 계의 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받으므로 문헌들 마다 다른 값들이 제시되고 있다⁽¹⁾.

그동안 AIT의 연구를 살펴보면 대부분 순수물질에 국한되어 연구가 진행되고 있으며, 혼합물에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 최근 Ha^(2,3)는 n-Decane과 sec-Butanol 계 그리고 n-Propanol과 n-Octane 계의 AIT를 측정하고, 예측하였다.

순수물질의 AIT에 대해 문헌들을 살펴보면, 동일 물질 인데도 불구하고 문헌에 따라 다른 최소자연발화온도가

[†]Corresponding Author, E-Mail: hadm@semyung.ac.kr
TEL: +82-43-649-1321, FAX: +82-43-649-1777

ISSN: 1738-7167
DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2013.27.5.64>

제시되고 있다. 사업장에서 사고를 예방하기 위해서는 정확한 연소 특성 자료를 이용해야 해야 한다. 따라서 최근에 고안된 표준 장치^(2,3)를 사용하여 연소특성치를 파악하는 것이 공정 안전에 매우 유용한 자료가 될 것으로 본다.

본 연구에서는 ASTM E659(Koehler)^(2,3)를 사용하여 n-Propanol과 Formic acid의 혼합물에 대해 AIT를 측정하였다. 그리고 이성분계를 구성하는 순수성분인 n-Propanol과 Formic acid의 자연발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하였으며, 측정된 AIT는 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 n-Propanol과 Formic acid계에 대해 AIT와 발화지연시간을 측정하였고, 또한 혼합 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 실험자료 및 예측 모델은 이들을 취급하는 공정에서 화재 및 폭발의 방호 자료로 제공하는데 목적이 있다.

2. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론^(3,4)을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 간략히 설명하고자 한다. 계의 크기 변화와 발화임계 주위 온도 관계로 Frank-Kamenetskii의 매개변수(δ)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = \frac{r_0^2 Q E \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)}{k R T_0^2} \quad (1)$$

여기서 δ 는 주위온도에서의 열방출률, 반응물의 차원, r_0 는 반응물의 차원, T_0 는 주위온도, Q 는 연소열, ρ 는 밀도, E 는 활성화에너지, k 는 열전도도, R 는 기체상수이다.

발화지연은 열생성(발열화학반응)과 열손실(액체연료의 증발)사이의 경쟁 때문에 절연물질 안에 가연성의 증발 유체에 대한 특성을 갖는다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연시간과 초기온도 역수를 이용한다.

이를 간략히 설명하면 다음과 같다. 일반적으로 실험에서 측정된 값들은 발화지연시간 $\ln t$ 와 초기온도의 관계로 표현할 수 있다. 즉, 온도가 높을수록 발화지연시간을 짧아진다는 것을 의미한다.

$$\ln t \approx a \left(\frac{1}{T_0}\right) + b \quad (2)$$

따라서 식(2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계에서 선형최소자승법(Least Square Method)을 사용하여 매개변수인 a 와 b 를 결정할 수 있다. 실험에서 얻어진 발화온도와 발화지연시간을 이용하면, 활성화에너지(E)는 식(1)으로부터 얻는 대수온도곡선 대 $1/T_0$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다. 식(2)를 이용하면, 발화온도에 대한 발화지연시간을 예측할 수 있다.

3. 자연발화온도 실험

3.1 실험장치 및 방법

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659(Koehler Co.)를 사용하여 자연발화온도를 측정하였으며, 장치는 크게 Furnace, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다.

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분 전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 °C 낮게 설정하고 3~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다^(2,3).

3.2 실험재료

본 실험에 사용된 시약은 n-Propanol은 Junsei(Japan), Formic acid는 Acros(USA) 사로서 순도는 각각 99%의 시약을 사용하였으며, 혼합물의 발화온도 측정은 순수물질을 각각 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

4. 발화지연시간 및 혼합물의 최소자연발화온도의 예측 모델

4.1 다중회귀분석

본 연구에서는 순수물질인 경우는 발화온도에 따른 발화지연시간의 관계를 분석하고, 혼합물에서는 조성변화에 의한 AIT의 관계를 설명하기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 사용하였다. 다중회귀분석은 변수와 응답의 관계를 보다 정량적으로 표시하기 위해서 사용된 방법으로 수학과 통계학적인 방식에 의거해서 종속변수와 독립변수의 관계식을 구하는 방법이다. 이 방법론은 그 동안 최적조건(Optimum Condition)을 구하는 방식 또는 최적화(Optimization)에 널리 이용되어 왔다^(3,5).

이를 간략히 소개하면, 제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같다.

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \quad (3)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, \dots 을 추산하기 위해 최소화 방법을 이용하였다. 이 방법은 S.S.D.(Sum of Square of Deviation)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(Zero)으로 두어서 얻어지는 정규식(Normal Equation)의 해를 구하면 된다.

4.2 자연발화온도에 의한 발화지연시간의 예측 모델

대부분의 문헌들에서는 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같은 선형 식으로 표현하고 있다⁽⁶⁾.

$$\log \tau = \left(\frac{A}{T}\right) + B \quad (4)$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T 는 자연발화온도[K], 그리고 A 와 B 는 상수이다.

본 실험에서 얻은 각 순수물질의 자연발화온도와 발화지연시간을 식(5)에 의해 회귀분석하여 최적화된 예측식을 얻을 수 있다.

$$\ln \tau = A + \left(\frac{E}{RT}\right) \left(= A + B\left(\frac{1}{T}\right)\right) \quad (5)$$

또한 Semenov⁽⁷⁾는 활성화에너지(E)를 계산하기 위해 다음과 같은 식을 제시하였다. 즉 식(4)의 계수를 계산한다면 이를 식(6)에 대입하여 활성화에너지를 계산할 수 있다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (6)$$

4.3 혼합물의 최소자연발화온도(AIT)의 예측 모델

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과, 조성 변화에 따른 AIT가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성에 의한 AIT의 예측 모델을 다음과 같은 모델을 제시하여 최적화된 모델을 찾고자 한다.

$$T_{AIT, MIX} = a + bX_1 \quad (7)$$

$$T_{AIT, MIX} = a + bX_1 + cX_1^2 \quad (\text{or } T_{AIT, MIX} = aX_1 + bX_2 + cX_1X_2) \quad (8)$$

$$T_{AIT, MIX} = a + bX_1 + cX_1^2 + dX_1^3 \quad (9)$$

4.4 실험값과 예측값의 비교 방법

측정값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해서 A.A.D. (Average Absolute Deviation)을 사용하였다⁽²⁾.

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (10)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|AIT_{est.} - AIT_{exp.}|}{N} \quad (11)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 예측된 발화지연시간, $\tau_{exp.}$ 는 실험의 발화지연시간이고, $AIT_{est.}$ 는 예측된 자연발화온도, $AIT_{exp.}$ 는 실험의 자연발화온도이며, 그리고 N 은 자료수이다.

또한 측정값과 예측값의 통계 분석을 위해 표본 결정계수를 사용하였다⁽⁵⁾.

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (12)$$

여기서 r^2 는 표본 결정계수, SSR 은 회귀에 의한 제곱합 (Sum of Squares due to Regression), SST 는 총 제곱합 (Total Sum of Squares)이다.

5. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 자연발화온도 고찰

5.1.1 n-Propanol의 자연발화온도

n-Propanol의 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서는 기존 자료를 근거로 초기온도를 450 °C로 실험한 결과 발화 10.41 s에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30 °C 낮게 420 °C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 다시 5 °C씩 상승시킨 425 °C와 430 °C에서도 역시 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5 °C 상승시킨 435 °C에서 실험한 결과 18.33 s에서 최소자연발화온도를 찾았다. 최소자연발화온도 435 °C 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과, 470 °C에서는 5.07 s, 490 °C에서는 2.34 s 그리고 500 °C에서는 1.85 s에 발화하였다⁽³⁾.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연 자료를 식(5)을 이용하여 발화온도 의한 발화지연시간을 회귀분석한 결과 예측식은 식(13)과 같다.

$$\ln \tau = -24.2659 + 19191 \left(\frac{1}{T}\right) \quad (13)$$

활성화에너지(E)를 계산하기 위해서 $\log \tau$ 와 $(1/T)$ 의 관계로 나타내면 다음과 같다.

$$\log \tau = -10.5286 + 8335 \left(\frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

Semenov가 제시한 식(6)을 식(14)에 대입한 결과 활성화에너지는 약 159 kJ/mole이 된다.

Table 1은 실험값과 식(13)에 의한 예측된 발화지연시간을 나타내었다. 실험값과 예측값의 평균오차는 0.59 s, 결정계수 (r^2)는 0.98로서 예측값과 실험값의 모사성은 크게 나타났다.

5.1.2 Formic acid의 자연발화온도 고찰

Formic acid의 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하

Table 1. Comparison of Experimental and Calculated Delay Time by AIT for n-Propanol

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}$ (Eq. (13))
1	708.15	18.33	2.90854	17.02
2	713.15	12.17	2.49897	14.07
3	723.15	10.41	2.34277	9.70
4	743.15	5.07	1.62334	4.75
5	758.15	3.19	1.16002	3.37
6	763.15	2.34	0.85015	2.41
7	768.15	1.97	0.67803	2.05
8	773.15	1.85	0.61519	1.74
AAD	-	-	-	0.59

Table 2. Comparison of Experimental and Calculated Delay Time by AIT for Formic Acid

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}$ (Eq. (15))
1	771.15	6.02	1.79509	4.89
2	773.15	4.55	1.51513	4.35
3	780.15	2.33	0.84587	2.92
4	783.15	1.91	0.64710	2.46
5	793.15	1.79	0.58222	1.42
A.A.D.	-	-	-	0.57

여 Table 2에 나타나었다. 본 실험에서는 기존 자료를 근거로 초기온도를 510 °C로 실험한 결과 1.91 s에서는 발화가 일어나서, 발화지연시간이 너무 빨라서 10 °C 낮게 500 °C에서 실험한 결과 4.45 s에서 발화하였다. 다시 10 °C 내린 490 °C에서는 발화가 되지 않아서 2~3 °C 상승시킨 결과 498 °C에서 실험한 결과 6.02 s에서 최소자연발화온도를 찾았다. 최소자연발화온도 498 °C 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 520 °C에서는 0.79 s에 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연 자료를 식 (5)을 이용하여 발화온도 의한 발화지연시간을 회귀분석한 결과 예측식은 식(15)과 같다.

$$\ln\tau = -43.05 + 34422.5 \left(\frac{1}{T}\right) \quad (15)$$

활성화에너지(E)를 계산하기 위해서 $\log\tau$ 와 $(1/T)$ 의 관계로 나타내면 다음과 같다.

$$\log\tau = -18.69 + 14946 \left(\frac{1}{T}\right) \quad (16)$$

Semenov가 제시한 식(6)을 식(16)에 대입한 결과 활성화에너지는 약 284 kJ/mole이 된다.

Table 2는 실험값과 식(15)에 의한 예측된 발화지연시간을 나타내었다. 실험값과 예측값의 평균오차는 0.57 s, 결정계수(r^2)는 0.85로서 예측값과 실험값의 모사성은 크다고 볼 수 있다.

5.1.3 순수물질의 최소자연발화온도 비교

본 연구에서는 이성분계인 n-Propanol과 Formic acid계

를 구성하는 순수물질에 대하여 AIT를 측정하였으며, 측정된 실험값은 기존 문헌값들⁽⁸⁻¹⁷⁾과 비교하여 Table 3에 나타내었다. n-Propanol의 측정값은 435 °C로서 NFPA의 문헌값 412 °C와는 23 °C의 차이를 보이고 있으나, Sigma, SFPE, Ignition, SAX 그리고 Smallwood의 보다는 5 °C 낮게 측정되었다. 따라서 본 연구에서 얻은 실험값을 활용하여도 타당하다고 본다.

Formic acid의 경우 NFPA는 539 °C로 제시하고 있으며, Sigma, SFPE 그리고 Hilado 등의 문헌에서 모두 540 °C를 제시하였고, 특히 Ignition에서는 최저값인 504 °C를, SAX에서는 최고값인 601 °C로서 약 100 °C의 차이를 보이고 있다. 본 연구에서 측정된 498 °C는 Ignition의 504 °C와 비슷한 결과로서 공정에 사용하는 것이 바람직하다.

5.2 n-Propanol과 Formic acid계의 자연발화온도 고찰

5.2.1 n-Propanol(0.9)+Formic acid(0.1)계의 자연발화온도

본 실험에서는 얻은 n-Propanol의 순수물질 최소자연발화온도 435 °C를 근거로 430 °C에서 실험한 결과 20.57 s에서 발화가 되어, 다시 20 °C 내린 410 °C, 35.1 s에서 발화가 되었다. 10 °C 내린 400 °C에서는 발화가 되지 않아 2~3 °C씩 증가시켜 실험한 결과 405 °C, 36.87 s에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 460 °C에서는 18.01 s, 480 °C에서는 4.73 s, 510 °C에서는 2.83 s 그리고 520 °C에서는 1.96 s에 발화하였다.

5.2.2 n-Propanol(0.7)+Formic acid(0.3)계의 자연발화온도

본 실험에서는 410 °C, 413 °C에서 실험한 결과 발화가 일어나지 않았고, 다시 2 °C 올린 415 °C에서 실험한 결과 42.47 s에서 최소자연발화온도를 찾았다. 최소자연발화온도를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 430 °C에서는 36.39 s, 450 °C에서는 21.52 s, 470 °C에서는 4.15 s, 510 °C에서는 3.21 s, 520 °C에서는 2.49 s 그리고 530 °C에서는 1.49 s에 발화하였다.

5.2.3 n-Propanol(0.5)+Formic acid(0.5)계의 자연발화온도

본 실험에서는 430 °C와 440 °C에서 실험한 결과 발화

Table 3. Comparison of Autoignition Temperatures (AIT) between Experimental Data and Several Reported Data for Pure Substances

Compounds	AITs (°C)										
	This study	NFPA	Sigma	SFPE	Ignition	SAX	Hilado	Scott	Lange	CRC	Smallwood
n-Propanol	435	412	440	440	439	440	435	439	440	412	440
Formic acid	498	539	540	540	504	601	540	-	-	-	-

가 일어나지 않았고, 여기서 10 °C 올린 450 °C에서 실험한 결과 24.14 s에서 발화되어, 2~3 °C씩 낮게 설정한 결과 발화가 되지 않아서 443 °C를 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정하는 결과, 470 °C에서는 9.97 s, 490 °C에서는 5.82 s, 510 °C에서는 3.37 s, 520 °C에서는 2.97 s 그리고 540 °C에서는 1.42 s에 발화하였다.

5.2.4 n-Propanol(0.3)+Formic acid(0.7)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 450 °C, 460 °C, 470 °C에서 실험한 결과 발화가 일어나지 않았고, 여기서 10 °C 올린 470 °C에서 실험한 결과 17.27 s에서 발화되어, 2~3 °C씩 낮게 설정한 결과 발화가 되지 않아서 463 °C, 31.73 s에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정하는 결과, 490 °C에서는 10.03 s, 510 °C에서는 8.23 s, 520 °C에서는 4.03 s, 530 °C에서는 3.16 s 그리고 550 °C에서는 1.84 s에 발화하였다.

5.2.5 n-Propanol과 Formic acid계의 최소자연발화온도 예측

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성 변화에 의한 최소자연발화온도 예측 모델을 제시할 수 있다고 판단되어, 식(8)과 식(9)를 회귀분석한 결과 다음과 같은 최적화된 식을 얻었다.

$$T_{AIT, MIX} = 421.01 - 21.48X_1 + 102.61X_1^2 \quad (18)$$

$$T_{AIT, MIX} = 429.61 - 212.41X_1 + 625.59X_1^2 - 345.98X_1^3 \quad (19)$$

n-Propanol과 Formic acid계에서 각각의 혼합조성에서 얻은 AIT의 실험값과 예측식에 의한 예측값을 비교하여 Table 4와 Figure 1에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식(19)에 의한 예측값은 실험값의 결정계수(r^2)가 0.97로서 모사성이 크게 나타나고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한

Table 4. Experimental and the Predicted AITs for n-Propanol and Formic Acid System

Mole fractions		AITs (°C)		
X_1	X_2	Exp.	Eqn. (18)	Eqn. (19)
0	1	435	421	430
0.1	0.9	405	420	414
0.3	0.7	415	424	413
0.5	0.5	443	436	437
0.7	0.3	463	456	469
1	0	498	502	497
A.A.D.			9.27	5.04

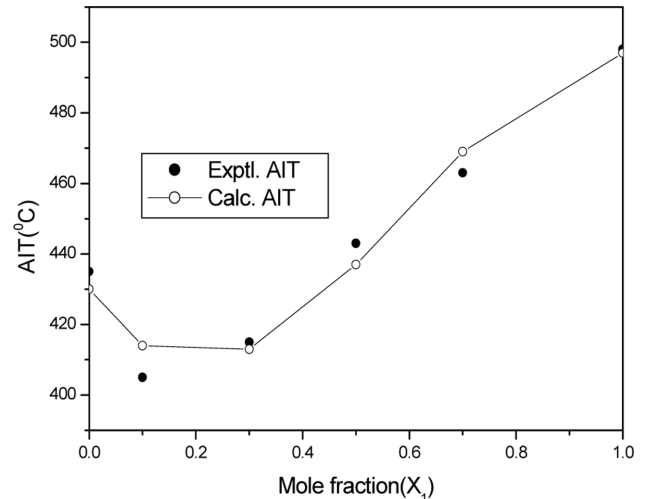


Figure 1. Comparison of AIT prediction curves with experimental data for n-propanol (X_1)+formic acid (X_2) system.

식을 이용하여 다른 조성에서의 AIT의 예측이 가능해졌다.

n-Propanol과 Formic acid계의 경우 혼합물을 구성하는 두 개의 순수물질의 AIT 보다 낮게 측정된 최소자연발화 온도거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이고 있다. 이와같은 현상은 분자간의 인력이 작용하여 생기는 것으로 판단된다.

일반적으로 화학공정에서 혼합물을 취급할 때 공정 안전을 목적으로 자료를 활용하는 경우 혼합물 가운데 낮은 순수물질의 연소특성치를 활용하고 있는 것이 사실이다. 따라서 본 연구에서 제시한 자료는 n-Propanol과 Formic acid계를 취급하는 공정에서 매우 중요한 자료로 활용될 수 있다.

6. 결 론

본 연구는 자연발화온도측정장치(ASTM E659)를 사용하여 n-Propanol과 Formic acid계의 AIT를 측정하였다. 이성분계를 구성하는 n-Propanol과 Formic acid의 AIT를 측정하여 문헌값들과 비교 고찰하였고, 이들의 활성화에너지를 계산하였다. 또한 n-Propanol과 Formic acid계의 측정된 AIT를 이용하여 다른 조성에서도 AIT를 예측할 수 모델을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이성분계를 구성하는 n-Propanol과 Formic acid의 AIT는 각각 435 °C와 498 °C로 측정되었으며, 활성화에너지는 159 kJ/mol과 284 kJ/mol 로 계산되었다.

2) n-Propanol+Formic acid계에서 혼합조성 변화에 의한 AIT를 측정하는 결과, n-Propanol(0.9)+Formic acid(0.1)계에서는 405 °C, n-Propanol(0.7)+Formic acid(0.3)계에서는 415 °C, n-Propanol(0.5)+Formic acid(0.5)계에서는 443 °C 그리고 n-Propanol(0.3)+Formic acid(0.7)계에서는 463 °C로 측정되었다.

3) n-Propanol+Formic acid 에서 조성 변화에 의한 AIT 의 예측식은 다음과 같다.

$$T_{AIT, MIX} = 429.61 - 212.41X_1 + 625.59X_1^2 - 345.98X_1^3$$

여기서 X_1 은 n-Propanol의 조성이다.

4) n-Propanol과 Formic acid 계의 경우, 일부 혼합 조성 에서 두 개의 순수물질 가운데 작은 AIT인 n-Propanol의 435 °C보다 낮게 측정된 AIT를 보이는 최소자연발화온도 거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 지니고 있다.

References

1. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann (1996).
2. D. M. Ha, "Prediction of Autoignition Temperature of n-Decane and sec-Butanol Mixture", Journal of the Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 26, No. 3, pp. 85-90 (2012).
3. D. M. Ha, "Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 17, No. 2, pp. 21-27 (2013).
4. I. Goldfrab and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", Physics Letter, A 311, pp. 491-500 (2003).
5. R. H. Myers, "Response Surface Methodology", Allyn and Bacon, Inc. (1971).
6. F. T. Bodurtha, "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill (1980).
7. N. N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J. (1959).
8. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
9. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I-III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc. (1993).
10. A. M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering: Ignition of Liquid Fuels", 2nd ed., SFPE (1995).
11. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE (2003).
12. R. J. Lewis, "SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials", 11th ed., John Wiley & Son, Inc., N.J. (2004).
13. C. J. Hilado and S. W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp. 75-80 (1972).
14. G. S. Scott, G. W. Jones and F. E. Scott, "Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases", Analytical Chemistry, Vol. 20, No. 3, pp. 238-241 (1948).
15. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed., McGraw Hill (1992).
16. D. R. Lide, "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press (1996).
17. I. M. Smallwood, "Handbook of Organic Solvent Properties", John Wiley & Sons (1996).