

Seta-flash 밀폐식 방법에 의한 n-hexanol+n-butyric acid 계와 n-butanol+propionic acid 계의 인화점 측정

하동명 · 이성진**

세명대학교 보건안전공학과 · *세명대학교 임상병리학과
(2014. 9. 3. 접수 / 2014. 10. 20. 수정 / 2014. 11. 3. 채택)

Measurement of Flash Points for n-hexanol+n-butyric acid and n-butanol+propionic acid by Seta-flash Closed Cup Method

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee**

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received September 3, 2014 / Revised October 20, 2014 / Accepted November 3, 2014)

Abstract : The flash point is one of the most important physical properties used to determine the fire hazard of flammable liquid mixture and defined as the lowest temperature at which a liquid produces sufficient vapor to form a combustible mixture with air. The main purpose of this paper is to measure and predict the flash point of binary flammable miscible mixtures. The flash points for n-hexanol+n-butyric acid and n-butanol+propionic acid, were measured by using Seta-flash closed cup method. The experimentally derived data were correlated with the binary interaction parameters of the van Laar and NRTL equations through the optimization method. The flash points estimated by these correlations were compared with those calculated by the method based on Raoult's law. The optimization method were found to be better than the method based on the Raoult's law.

Key Words : flash point, Seta-flash closed cup method, van Laar, NRTL, optimization method

1. 서론

인화점은 가연성 액체 용액의 표면에서 인화에 필요한 충분한 증기가 발생할 때의 액체의 최저 온도이며, 화재 위험성을 결정하는 가장 중요한 물리적 성질 중 하나이다^{1,2)}.

국내 화학 관련 산업에서는 각종 인화성 물질을 제조·저장·운반하고 있다. 화학 산업의 급속한 발전에 따라 그 사용량은 날이 증가하고 있으며, 상응하여 화재와 폭발 사고의 위험성은 더욱 증폭되고 있다. 이에 따라 인화성 물질의 취급에 있어서 안전성 확보에 대한 요구도 커지고 있다.

가연성 물질에 의한 화재와 폭발 사고를 사전에 막기 위해서는 여러 가지 정보가 필요한데, 그 중 가장 중요한 것이 인화점 정보이다³⁾.

현재까지 개발된, 인화점 측정 방법은 크게 두 가지이

다. 하나는 개방식 방법이며 다른 하나는 밀폐식 방법이다⁴⁾. 본 연구에서는 밀폐식 방법 중 하나인, Seta-flash 밀폐식 방법을 사용하였다. 이 방법은 소량(2ml 정도)의 액체 용액으로 인화점을 측정할 수 있으며, 측정 시간도 짧은 편이다. 따라서 인화점 측정에 투입되는 비용을 절감할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

실험을 통해 인화점을 직접 측정하는 것은 비용이 크게 발생한다. 또한 산업 현장에서 취급되는 수많은 가연성 혼합물의 인화점을 모두 측정하는 것은 너무 많은 시간이 필요하다.

문헌을 조사해 보면, 많은 비용이 발생하는 실험의 대안으로 인화점의 예측 방법을 개발한 여러 연구자들이 있었다.

Affens 등⁵⁾과 White 등⁶⁾은 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정하여 인화점 예측 모델을 개발하였다. 그러나 이 모델들을 비이상성 용액에 적용하면 인화점

* Corresponding Author : Sungjin Lee, Tel : 043-649-1286, E-mail : pappi68@hanmail.net

Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University, 65, Semyeong-ro, Jecheon-si, Chungbuk 390-711, Korea

예측에 큰 오차가 발생하였다.

Liaw 등⁷⁾과 Ha 등⁸⁾은 액상의 비이상성을 반영하기 위하여 활동도 계수 식을 이용한, 인화점 예측 모델을 제안하였다. 그러나 이 모델들의 단점은 활동도 계수 식의 이성분계 파라미터가 확보되지 않은 혼합물의 인화점은 계산할 수 없다는 데 있다.

Gmehling 등⁹⁾은 과 Liaw 등¹⁰⁾은 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측하기 위해서 그룹기여방식인 UNIFAC 식과 수정된 UNIFAC 식을 사용한 모델을 개발하였다. 이 모델들은 액-액 상평형과 기-액 상평형 실험 데이터에 상관시킨 이성분계 파라미터가 없을 경우에도, 인화점을 계산할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 n-hexanol+n-butyric acid계와 n-butanol+propionic acid계를 선택하였다. n-Hexanol과 n-butyric acid는 제약, 향수, 피혁 산업 등에서 사용되고 있으며, n-butanol과 propionic acid는 제약, 석유화학, 향료 산업에서 주로 사용되고 있다. 이들 계의 인화점을 Seta-flash 밀폐식 장치를 이용하여 인화점을 측정하였다. 그리고 Raoult의 법칙에 의거해 계산된 인화점과 비교하였고, van Laar 모델식과 NRTL 모델식¹¹⁾을 활용한 최적화 기법에 의해 계산된 인화점과 비교하였다.

2. 인화점 측정

본 연구에서는 n-hexanol+n-butyric acid 계와 n-butanol+propionic acid 계를 실험시스템으로 선정하였다. n-Hexanol, n-butyric acid 와 propionic acid 는 Acros 사에서 구입하였으며, 순도는 각각 99.0%이었다. n-butanol 은 Acros 사에서 구입하였고 순도는 99.5%이었다. 이들은 별도의 정제 과정을 거치지 않았다.

앞에서 언급했듯이 인화점을 측정하기 위해 사용한 장치는 Seta-flash 밀폐식 장치이다. 이는 미국의 Koehler 사에서 제작되었다. 장치의 기본 구조도는 Fig. 1과 같다. 시료컵, 시간조절기, 화염 조절기, 시험염 공급부, 온도계 그리고 온도조절기 등으로 구성되어 있다. ASTM D3278¹²⁾의 규정에 따라 다음과 같이 인화점을 측정하였다.

- 1) 여러 가지 몰비(mole fraction)로 시약을 혼합하여 이성분계 가연성 액체 용액을 준비하였다.
- 2) 가연성 액체 용액 2ml를 채취하여 시료컵에 주입하였다.
- 3) 예측되는 인화점 보다 약 20°C 정도 낮은 온도에서 가열을 시작하여, 적절한 속도로 온도를 상승시켰다.
- 4) 온도가 조금씩 상승할 때 마다 시험염을 가연성 액체 용액의 표면에 1초 간 접근시켰다.

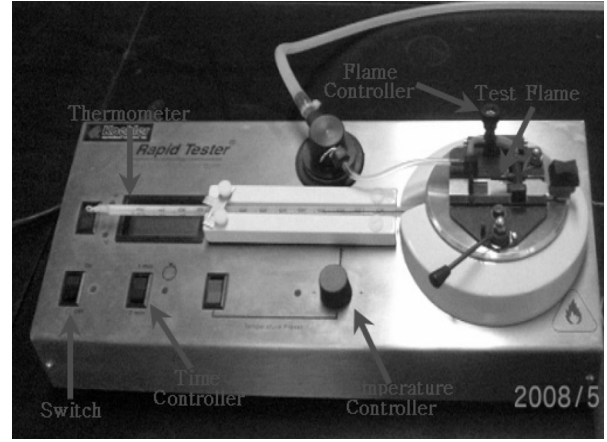


Fig. 1. The basic system configuration of the Seta-flash closed cup tester.

- 5) 인화가 발생하는 가장 낮은 온도를 인화점으로 결정하였다.

3. 인화점 예측

3.1 최적화 기법에 의한 인화점 계산

이성분계 가연성 액체 용액의 인화점은, Le Chatelier의 법칙¹²⁾을 적용하면 다음 수식을 만족하는 온도이다.

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

여기서 i 는 순수 성분, y 는 기체상의 몰분율, x 는 액체상의 몰분율, LFL 은 하부인화한계를 나타낸다.

또한 i 성분의 하부인화한계(LFL_i)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

여기서 P 는 혼합물의 전체 압력이며, $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서 i 성분의 포화증기압을 의미한다.

기체상은 이상기체로 가정하고 액체상을 비압축성 유체로 가정하면, i 성분의 기-액 상평형 상태는 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

여기서 γ_i 는 i 성분의 액체상 활동도 계수, P_i^{sat} 는 i 성분의 포화증기압을 나타낸다.

Liaw 등⁷⁾의 제안에 따라, 식 (1)에 식 (2)와 식 (3)을 삽입하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

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

식 (4)에 나타난 i 성분의 액체상 활동도 계수는 다음의 van Laar 식과 NRTL 식 등으로 계산할 수 있다.

van Laar 식 :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

NRTL 식 :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (6)$$

여기서 τ_{ji} 와 G_{ji} 는 다음과 같다.

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (7)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (8)$$

식 (4)에서 제시된 i 성분의 포화증기압(P_i^{sat})과 인화점에서의 i 성분의 포화증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은, 다음의 Antoine 식¹³⁾을 이용하여 계산하였다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (9)$$

여기서 A_i , B_i 와 C_i 는 i 성분의 Antoine 상수들이고, t는 온도이며 그 단위는 섭씨온도(°C)이다.

본 연구에서 인화점을 측정하기 위해 사용한 시약들의 Antoine 상수는 문헌 자료¹⁴⁾에서 확보하였고 Table 1에 제시한다.

Table 1. The antoine coefficients of each component

Components	A	B	C
n-Butanol	7.4768	1362.39	178.73
n-Hexanol	7.9058	1819.57	205.00
Propionic Acid	7.9906	1929.30	236.43
n-Butyric Acid	7.7399	1764.68	199.89

인화점 계산을 위해 목적함수(F)를 아래와 같이 설정하였다¹⁵⁾.

$$F = \sum_{i=1}^N |T_{i,fp}^{exp} - T_{i,fp}^{cal}| \quad (10)$$

여기서 N은 인화점 측정치의 총 개수, $T_{i,fp}^{exp}$ 는 측정된 인화점을 의미한다. $T_{i,fp}^{cal}$ 는 식 (4)를 만족시키는 온도로서 예측한 인화점이다.

van Laar 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터(A_{12} , A_{21})는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{van Laar} : A_{12}, A_{21}$$

$$\text{NRTL} : A_{12}(=g_{12} - g_{11}), A_{21}(=g_{21} - g_{22})$$

이성분계 파라미터, A_{12} 와 A_{21} 의 초기치를 임의로 설정하였고, SIMPLEX 방법¹⁶⁾에 의거해 초기치에 일정한 값을 더하기도 하고 감하기도 하였다. 그 때마다 식 (4)를 만족시키는 인화점을 계산하였고, 동시에 식 (10)의 목적함수를 최소화시키는 이성분계 파라미터가 결정되었다. 목적함수가 가장 작은 값이 되었을 때의 온도를 최적화된 인화점으로 선정하였다.

3.2 Raoult의 법칙을 이용한 인화점 계산

이성분계 가연성 혼합물의 기체상과 액체상을 각각 이상기체와 이상용액으로 가정하면, i 성분의 기-액 상 평형 상태는 Raoult의 법칙이 적용되어 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (11)$$

식 (11)을 식 (4)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^2 \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (12)$$

식 (12)을 만족시키는 온도를 계산하여 인화점으로 결정하였다⁷⁾.

4. 결과 및 고찰

Seta-flash 밀폐식 방법을 이용하여 n-hexanol+n-butyric acid 계와 n-butanol+propionic acid 계의 인화점을 측정하였고, 그 결과는 Table 2-3와 Fig. 2-3에 각각 제시하였다.

Raoult의 법칙에 의거한 방법에 의해 인화점을 계산하였고, 최적화 기법을 통해서 인화점을 예측하였다. 그 결과는 다음의 Table 2~3와 Fig. 2~3에 각각 제시하였다. 또한 목적함수를 최소화시킨 이성분계 파라미터는 Table 4에 나타내었다.

Table 2~3에 제시된 A.A.E.(average absolute error)¹⁷⁾는 인화점 측정치와 계산치 간의 평균 차이를 의미하며 다음과 같다.

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

여기서 T_i^{exp} 는 i 성분의 인화점 측정치, T_i^{cal} 는 i 성분의 인화점 계산치, N은 인화점 측정치의 총 개수이다.

Table 2. The experimental and the calculated flash points for the n-hexanol(1)+n-butyric acid(2) system

Mole Fractions		Flash points (°C)			
x ₁	x ₂	Exp.	Raoult's law	van Laar	NRTL
1.000	0.000	61.5	-	-	-
0.896	0.104	61.0	61.99	62.08	62.23
0.700	0.300	63.5	62.96	63.25	63.50
0.500	0.500	64.5	64.01	64.54	64.50
0.300	0.700	66.0	65.14	65.96	65.20
0.102	0.898	66.0	66.34	66.00	66.01
0.000	1.000	67.0	-	-	-
A.A.E.		-	0.64	0.28	0.41

Table 3. The experimental and the calculated flash points for the n-butanol(1)+propionic acid(2) system

Mole Fractions		Flash points (°C)			
x ₁	x ₂	Exp.	Raoult's law	van Laar	NRTL
1.000	0.000	36.0	-	-	-
0.900	0.100	36.0	36.80	36.88	36.91
0.698	0.302	39.0	38.62	38.91	38.99
0.499	0.501	41.0	40.75	41.32	41.32
0.301	0.699	45.0	43.37	44.32	43.93
0.102	0.898	47.0	46.78	46.99	47.00
0.000	1.000	49.0	-	-	-
A.A.E.		-	0.66	0.39	0.46

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

Systems	van Laar		NRTL*	
	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₂	A ₂₁
n-Hexanol(1)+n-butyric acid(2)	1.4280	-0.0719	-505.232	832.973
n-Butanol(1)+propionic acid(2)	3.8805	-0.1203	-691.889	931.975

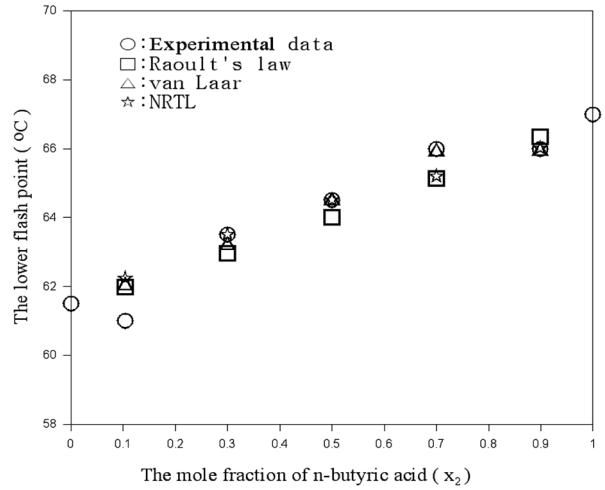


Fig. 2. The comparison of calculated flash points with experimental flash points for the n-hexanol(1)+n-butyric acid(2) system.

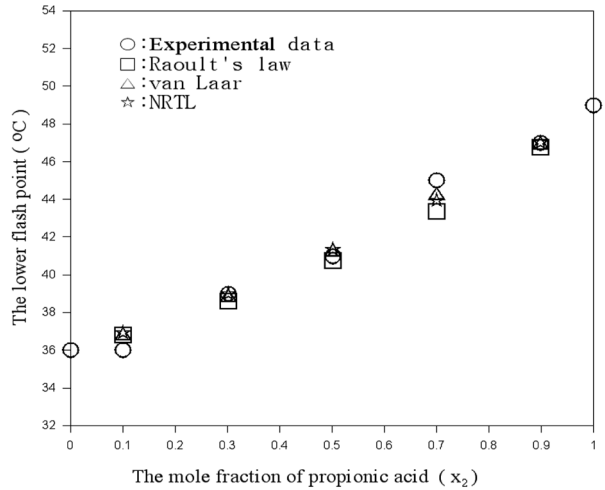


Fig. 3. The comparison of calculated flash points with experimental flash points for the n-butanol(1)+propionic acid(2) system

n-Hexanol+n-butyric acid 계에서 Raoult의 법칙에 의거한 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이(A.A.E.)는 0.64°C이었다. 최적화 기법에서는, 활동도 계수를 계산하기 위해 van Laar 식을 이용한 경우 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.28°C이었고, NRTL식을 이용한 경우 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.41°C 이었다.

n-Butanol+propionic acid 계에서 Raoult의 법칙을 이용한 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이(A.A.D.)는 0.66°C이었다. 최적화 기법에서는, 활동도 계수를 계산하기 위해 van Laar 식을 이용한 경우 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.39°C이었

고, NRTL 식을 이용한 경우 인화점 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.46°C이었다.

A.A.E.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙을 이용한 계산치는 최적화 기법의 계산치와 비교할 때, 측정치와 다소 차이가 있었다. 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 이용한 계산치가 보다 인화점 측정치에 근접하였다.

기존의 Liaw의 모델⁷⁾에서 식 (4)을 만족하는 온도의 계산은, 문헌을 통해 이성분계 파라미터를 얻었을 때만 가능하였다. 한편 본 연구에서 제시한 최적화 기법은 이성분계 파라미터 자료가 없는 경우에도 인화점을 계산할 수 있다는 장점이 있다.

5. 결론

혼화성 이성분계 혼합물인, n-hexanol+n-butyric acid 계와 n-butanol+propionic acid 계의 인화점을 실험적으로 결정하였다. 측정에 사용된 방법은 Seta-flash 밀폐식 방법이었다.

Raoult의 법칙에 의해 인화점을 예측하였고, 최적화 기법을 통해서도 인화점을 계산하였다. 이 두 방법에 의한 인화점 계산치와 측정치 간 차이를 비교해 보았다. 그 결과, 최적화 기법에 의한 계산치가 측정치에 보다 근접하였다.

본 논문의 인화점 예측 방법인, 최적화 기법이 van Laar 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터 자료가 없는 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 예측에 활용되기를 기대한다.

감사의 글: 이 논문은 소방방재청(2014년)의 지원을 받아서 수행된 연구임

References

- 1) Jones and J. Godefroy, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 15, pp. 245-247, 2002.
- 2) T. Khalili and A. Z. Moghaddam, "Measurement and Calculation of Flash Point of Binary Aqueous-Organic and Organic-Organic Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 312, pp.101-105, 2006.
- 3) D. A. Crowl and J. F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall, 1990.
- 4) 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.

- 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) D. White, C.L. Beyler and C. Fulper, "Flame Spread on Aviation Fuels", *Fire Safety Journal*, Vol. 28, pp.1-31, 1997.
- 7) H. J. Liaw, Y. H. Lee, C. L. Tang, H. H. Hsu and J. H. Liu, "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 15, pp. 429-438, 2002.
- 8) D. M. Ha, S. J. Lee and M. H. Back, "The Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Systems Using Tag Open-Cup Tester", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 4, pp. 551-555, 2007.
- 9) 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.
- 10) H. J. Liaw and T. P. Tsai, "Flash-point Estimation for Binary Partially Miscible Mixtures of Flammable Solvents by UNIFAC Group Contribution Methods", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 375, pp. 275-285, 2014.
- 11) C. R. Reid, J. M. Prausnitz, and P. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1998.
- 12) American Society for Testing Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 06.01, 1999.
- 13) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- 14) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA, 1980.
- 15) D. M. Ha and S. J. Lee, "Prediction and Measurement of the Lower Flash Points for Flammable Binary Solutions by Using a Setaflash Closed Cup Tester", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 28, No. 5, pp. 1161-1165, 2011.
- 16) J. L. Kuester and J. H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, 1973.
- 17) J. Lim, S. Jang, H. Kim, H. K. Cho and M. S. Shin, "Solubility of Triclocarban in Pure Alkanols at Different Temperatures", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 30, No. 1, pp. 181-186, 2013.