

# Tag 개방식 장치를 활용한 n-Decane + n-Octanol계 및 Acetic Acid + n-Butanol계의 인화점 측정과 계산

하동명 · 이성진\*<sup>†</sup>

세명대학교 보건안전공학과, \*세명대학교 임상병리학과

## Calculation and Measurement of Flash Point for n-Decane + n-Octanol and Acetic Acid + n-Butanol Using a Tag-Open-Cup Apparatus

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee\*<sup>†</sup>

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

\*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received October 1, 2015; Revised November 25, 2015; Accepted December 10, 2015)

### 요 약

인화점은 액체 용액의 폭발과 화재의 위험성을 특징짓는 가장 중요한 성질 중 하나이다. 본 연구에서는 두개의 가연성 이성분계 혼합물인 n-decane + n-octanol계 및 acetic acid + n-butanol계의 인화점을 Tag 개방식 장치를 활용하여 측정하였다. 인화점은 그룹기여모델인 UNIFAC 식과, 최적화기법에 의해 계산되었다. 그리고 측정값과 비교하였다. 두 방법 모두 측정값을 잘 모사하였다.

### ABSTRACT

The flash point is one of the most important properties for characterizing the fire and explosion hazard of liquid solutions. In this study, a Tag open-cup apparatus was used to measure the flash points of two flammable binary mixtures, n-decane + n-octanol and acetic acid + n-butanol. The flash point temperature was estimated using the UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) group contribution model and optimization method. The experimentally derived flash point was also compared with the predicted flash point. The two methods can estimate the flash point fairly well for the n-decane + n-octanol and acetic acid + n-butanol systems.

**Keywords :** Flash point, Tag-open apparatus, n-Decane + n-octanol, Acetic acid + n-butanol, UNIFAC

## 1. 서 론

인화점은 불꽃을 가연성 액체에 가할 때 인화가 발생하는 그 액체의 가장 낮은 온도이며<sup>(1,2)</sup>, 화재와 폭발사고의 위험도를 결정하는 중요한 척도이다. 따라서 가연성 액체를 안전하게 취급하기 위해서는 인화점을 정확하게 파악하고 있어야 한다<sup>(3)</sup>.

인화점을 측정하는 장치는, 밀폐식과 개방식 장치로 나눌 수 있다. 밀폐식 장치로는 Tag 밀폐식, Seta flash 밀폐식, Small Scale 밀폐식, Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있으며, 개방식 장치로는 Tag 개방식과 Cleveland 개방식 장치 등이 있다<sup>(4)</sup>.

산업체와 대학연구소에서 취급하는 가연성 액체의 종류는 매우 많다. 이들의 인화점을 모두 측정하는 것은 너무 많은 비용과 시간이 소요된다. 따라서 실험의 대안으로 인화점을 계산하는 방법에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

Affens 등<sup>(5)</sup>은 라울의 법칙을 이용하여 가솔린과 디젤 등의 액체 혼합물의 인화점을 계산하는 방법을 제안하였으며, White 등<sup>(6)</sup>은 Affens 모델의 복잡성을 단순화시킨 계산 방법을 제시하였다.

Hanley<sup>(7)</sup>는 순수 물질의 연소열과 혼합물의 Low Flammability Limit (LFL)에 의해 액체 혼합물의 인화점을 계산하는 방법을 제시하였다.

Liaw 등<sup>(8)</sup>은 활동도계수 식을 이용하여 액체 혼합물의

<sup>†</sup>Corresponding Author, E-Mail: pappi68@hanmail.net  
TEL: +82-43-649-1286, FAX: +82-43-649-1537

인화점을 계산하는 방법을 제안하였으며, Kim과 Lee<sup>(9)</sup>는 다변수 통계 분석법을 이용하여 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 계산하였다.

n-Decane은 유기물질의 합성원료와 유기용매 등으로 사용되고 있으며, n-octanol은 화장품의 첨가제, 플라스틱의 가소제, 래커와 윤활유의 원료, 소포제 등 다양한 방면에서 활용되고 있다. 또한 n-decane의 가용성을 증진시키기 위해 n-octanol을 첨가하는 방법에 대한 연구도 진행되고 있다<sup>(10)</sup>.

Acetic acid와 n-butanol은 butyl acetate를 생산하기 위한 주된 원료이다. Butyl acetate는 래커와 코팅제 제조 산업에서 탈수제와 추출용매로 대량으로 사용되는 중요한 화학물질이다<sup>(11)</sup>.

이와 같은 물질들이 사용되는 산업 현장의 안전성을 확보하기 위해서는 이들로 이루어진 혼합물의 인화점 정보가 반드시 필요하다. 이에 따라 본 연구에서는 이성분계 혼합물로 n-decane + n-octanol계 및 acetic acid + n-butanol계를 선정하였다.

인화점은 Tag 개방식 장치를 이용하여 측정하였으며, 인화점을 계산하기 위해서는 두개의 방법을 사용하였다. 첫째는 그룹기여 모델인 UNIFAC 식<sup>(12)</sup>을 활용한 계산 방법이며, 둘째는 Wilson 식<sup>(13)</sup>에 기반을 둔 최적화 기법을 이용한 계산 방법이었다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 UNIFAC 식과 Wilson 식

본 연구에서 액상의 비이상성을 반영하는 활동도계수는 다음의 UNIFAC 식과 Wilson 식을 이용하여 계산하였다.

UNIFAC equation:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

위 수식에서 “ $\ln \gamma_i^C$ ”는 다음과 같으며,

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (2)$$

“ $\ln \gamma_i^R$ ”는 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \sum_{k=1}^{N_k} \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right) \quad (3)$$

여기서

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1}^N (r_j \cdot x_j)} \quad (4)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N (q_j \cdot x_j)} \quad (5)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{N_k} (v_k^{(i)} \cdot R_k) \quad (6)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{N_k} (v_k^{(i)} \cdot Q_k) \quad (7)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} \cdot Q_k}{q_i} \quad (8)$$

$$\beta_{ik} = \sum_{m=1}^{N_k} (e_{mi} \cdot \tau_{mk}) \quad (9)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i \cdot q_i \cdot e_{ki})}{\sum_{j=1}^N (x_j \cdot q_j)} \quad (10)$$

$$s_k = \sum_{m=1}^{N_k} (\theta_m \cdot \tau_{mk}) \quad (11)$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (12)$$

이다.  $i$ 는 성분을 표시하고,  $j$ 는 모든 성분들을 포함하는 지수이다.  $k$ 는 그룹이며,  $m$ 은 모든 그룹들을 포함하는 지수이다.  $N$ 은 성분들의 총 갯수이며,  $N_k$ 는 그룹의 총 개수이며,  $v_k^{(i)}$ 은  $i$ 성분의  $k$ 형태의 그룹의 개수이다.  $R_k$ 는 그룹의 부피(group volume),  $Q_k$ 는 그룹의 표면적,  $a_{mk}$ 는 그룹의 상호작용을 나타내는 매개변수들이며, 이 값들은 문헌<sup>(14)</sup>에서 얻을 수 있다.

Wilson equation:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (13)$$

여기서  $\Lambda$ 는 아래와 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}} \quad (14)$$

따라서 Wilson 식의 이성분계 파라미터( $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ )는 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\Lambda_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}, \Lambda_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (\text{cal/mol}) \quad (15)$$

### 2.2 UNIFAC 식에 의한 인화점 계산

이성분계 혼합물은 Le Chatelier의 법칙<sup>(15)</sup>에 따라 다음과 같은 관계식을 따른다.

$$\frac{y_1}{LFL_1} + \frac{y_2}{LFL_2} = 1 \quad (16)$$

여기서  $y$ 는 기체상의 물분율, LFL은 하부인화한계를 의미하며 아래 첨자 1, 2는 성분을 나타낸다.

$i$ 성분의 하부인화한계는 다음과 같다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (17)$$

여기서  $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서의  $i$ 성분의 포화증기압이며  $P$ 는 혼합물의 전체 압력이다.

혼합물의 기상을 이상기체로 가정하고 액상을 비압축성 유체로 가정하면 기-액 상평형 상태는 다음과 같다.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (18)$$

여기서  $x$ 는 액상의 물분율,  $\gamma$ 는 액상의 활동도계수,  $P^{sat}$ 는 포화증기압이다.

Liaw 등<sup>(16)</sup>의 제안에 따라, 식(18)와 식(17)을 식(16)에 대입하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^2 \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (19)$$

식(19)의  $i$ 성분의 액상 활동도계수( $\gamma_i$ )는 앞서 제시한 그룹기여 모델인 UNIFAC 식에 의해 계산된다.

또한  $i$ 성분의 포화증기압( $P_i^{sat}$ )과  $i$ 성분의 인화점에서의 포화증기압( $P_{i,fp}^{sat}$ )은 다음의 Antoine 식<sup>(17)</sup>을 이용해 계산한다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (20)$$

여기서  $t$ 는 온도(°C)이며  $A_i$ ,  $B_i$ 와  $C_i$ 는  $i$ 성분의 Antoine 상수이다. 본 연구에서 사용한 시약들의 Antoine 상수는 문헌<sup>(18)</sup>에서 얻었으며 “Table 1”에 제시한다.

식(19)을 만족시키는 온도를 계산하였으며 그것을 인화점으로 결정하였다.

### 2.3 최적화 기법을 이용한 인화점 예측

인화점을 계산하기 위해 다음과 같은 목적함수(F)를 설정하였다.

**Table 1.** The Antoine Coefficients of the Components

Components	Coefficients		
	A	B	C
n-Decane	7.44	1843.12	230.22
n-Octanol	7.0845	1457.76	151.58
Acetic acid	7.5596	1644.048	233.524
n-Butanol	7.838	1558.19	196.881

$$F = \sum_{j=1}^N |T_j^{exp} - T_j^{cal}| \quad (21)$$

여기서  $N$ 은 인화점 측정치의 총 개수,  $T_j^{exp}$ 는 측정된 인화점,  $T_j^{cal}$ 는 계산된 인화점이다.

식(19)를 만족시키는 온도가  $T_j^{cal}$ 이며, 식(19)의 활동도계수는 앞서 제시한 Wilson 식에 의해 구할 수 있다.

Wilson 식의 이성분계 파라미터인  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ 의 초기치를 임의로 결정하였으며, SIMPLEX 방법<sup>(19)</sup>을 이용하여 일정한 값을  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ 의 초기치에 더하거나 빼주었다. 그 때마다 식(19)를 만족하는 인화점을 계산하였고, 목적함수를 최소화시키는 이성분계 파라미터를 계산하였다. 목적함수가 최소값이 되었을 때의 온도를 인화점으로 결정하였다.

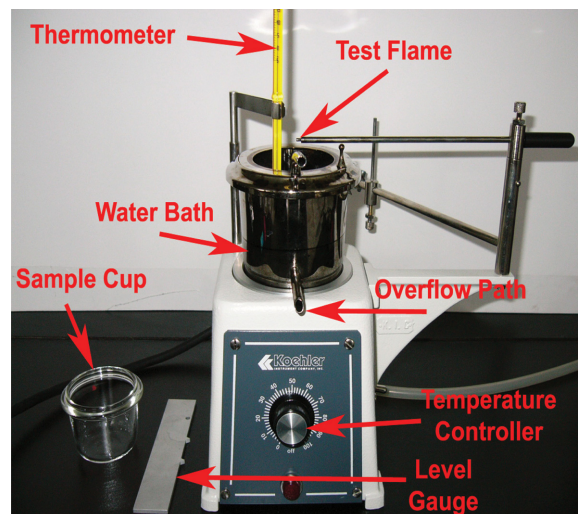
## 3. 실험

n-Decane (99.0%)는 Acros 사, n-octanol (99.0%)는 Lancaster 사, acetic acid (99.0%)와 n-butanol (99.7%)는 Junsei사에서 각각 구입하였으며, 이들은 별도의 정제 과정 없이 그대로 실험에 사용하였다.

n-Decane + n-octanol계 및 acetic acid + n-butanol계의 인화점을 측정하기 위해 Tag 개방식 장치를 사용하였다. 이는 미국의 Koehler사에서 제작되었다. 장치는 시료컵, 온도조절기, 항온조, 시험염 발생 장치, 온도계, 배수로 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료컵의 액체 수위를 조절할 수 있는 레벨 게이지가 있다. 기본 구조도<sup>(20)</sup>는 다음과 같다.

시약들을 각각 다른 물분율로 혼합하여 ASTM D1310-86<sup>(21)</sup>의 방법으로 인화점을 측정하였으며, 그 절차는 다음과 같다.

(1) 시료를 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로



**Figure 1.** The basic system configuration of the Tag open-cup tester.

혼합하였다.

(2) 혼합시료(70 ml)를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20 °C 낮은 온도부터 가열하였다.

(3) 온도는 적절한 속도로 상승되도록 조절하였다.

(4) 온도가 조금씩 상승할 때 마다 시험염을 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.

(5) 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 인화점으로 결정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 인화점 측정 결과

n-Decane + n-octanol계 및 acetic acid + n-butanol계의 인화점을 Tag 개방식 장치에 의해 측정하였으며, 그 결과를 “Table 2와 Table 3”에 그리고 “Figure 2와 Figure 3”에 제시하였다.

n-Decane + n-octanol계는 알콜류인 n-octanol의 몰분율이 커질수록 인화점이 증가하는 경향을 보였으며, 반대로 acetic acid + n-butanol계는 알콜류인 n-butanol의 몰분율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 특이점은 acetic acid + n-butanol계에서 n-butanol의 몰분율이 0.1 근방에서

**Table 2.** The Experimental and Calculated Flash Points for n-Decane (1) + n-Octanol (2)

Mole Fractions		Flash points (°C)		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	Exp.	UNIFAC	Optimization
1.000	0.000	54.0	-	-
0.903	0.097	55.5	54.83	55.36
0.708	0.292	58.0	55.98	57.82
0.505	0.495	60.5	57.51	60.49
0.301	0.699	63.5	61.49	64.61
0.096	0.904	76.0	74.63	76.00
0.000	1.000	94.0	-	-
AAE (°C)		-	1.81	0.29

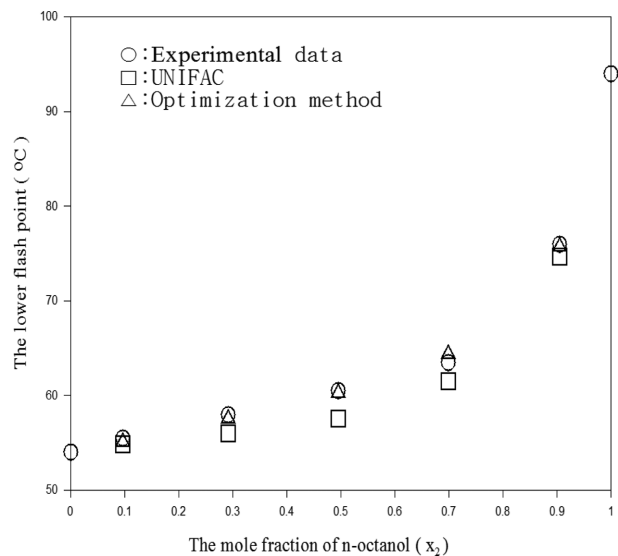
**Table 3.** The Experimental and Calculated Flash Points for Acetic Acid (1) + n-Butanol (2)

Mole Fractions		Flash points (°C)		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	Exp.	UNIFAC	Optimization
0.000	1.000	42.5	-	-
0.098	0.902	43.0	42.77	43.23
0.498	0.502	46.0	44.23	46.03
0.700	0.300	46.5	45.26	46.90
0.902	0.098	47.5	46.45	47.13
1.000	0.000	47.0	-	-
AAE (°C)		-	1.07	0.24

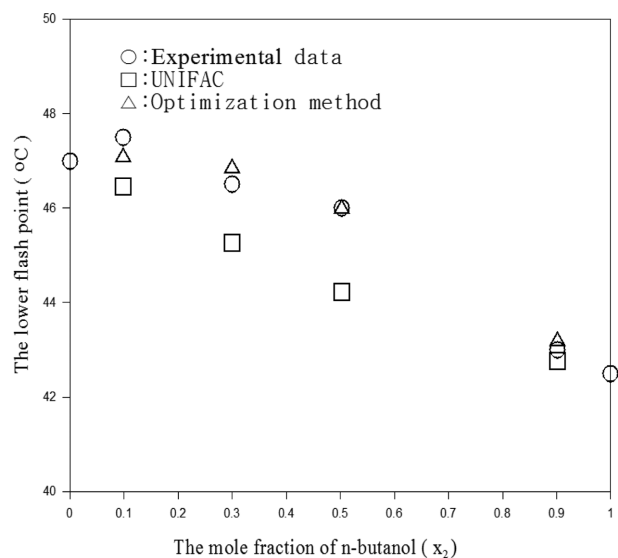
최대인화점 거동이 발생했다는 점이다. 최대인화점 거동은 액체 혼합물의 인화점이 개별 성분의 인화점 보다 높은 값을 보이는 것을 의미한다. 이와 같은 현상을 보이는 액체 혼합물은 특정 조성 조건에서 개별 성분에 비해 화재와 폭발 사고의 위험성이 상대적으로 감소한다<sup>(22)</sup>. 따라서 이에 대한 정보를 확보한 것은 안전 차원에서 매우 중요한 것이다.

#### 4.2 인화점 계산 결과

본 연구의 인화점 계산 결과는 “Table 2와 Table 3”에 그리고 “Figure 2와 Figure 3”에 제시하였다. 또한 Table에 제시된 절대평균오차(AAE)<sup>(23)</sup>는 인화점 계산치과 측정치 간의 일치 정도를 나타내는 척도로 다음과 같다.



**Figure 2.** The comparison of calculated flash points with experimental data for n-decane (1) + n-octanol (2).



**Figure 3.** The comparison of calculated flash points with experimental data for acetic acid (1) + n-butanol (2) system.

**Table 4.** UNIFAC Group Volume ( $R_k$ ), Surface Area ( $Q_k$ ), and Interaction Parameters ( $a_{mn}$ )

	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	-COOH	$R_k$	$Q_k$
-CH <sub>3</sub>	0	0	737.5	663.5	0.9011	0.848
-CH <sub>2</sub>	0	0	737.5	663.5	0.6744	0.540
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	-87.93	-87.93	0	77.61	1.878	1.66
-COOH	315.3	315.3	-17.59	0	1.3013	1.224

**Table 5.** The Optimized Binary Parameter of Wilson Equation for n-Decane (1) + n-Octanol (2) and Acetic Acid (1) + n-Butanol (2) Binary Systems

Systems	Parameters	
	$A_{12}$	$A_{21}$
n-Decane (1) + n-octanol (2)	327.40	559.91
Acetic acid (1) + n-butanol (2)	-411.94	187.17

$$AAE = \sum_{j=1}^N \frac{|T_j^{\text{exp}} - T_j^{\text{cal}}|}{N} \quad (22)$$

여기서  $T_i^{\text{exp}}$ 는  $i$ 번째의 인화점 측정값,  $T_i^{\text{cal}}$ 는  $i$ 번째의 인화점 계산치,  $N$ 은 측정치의 총 개수이다.

“2.2”절의 인화점 계산 방법에서 활동도계수를 계산하기 위한 UNIFAC 식의  $R_k$ ,  $Q_k$ ,  $a_{mk}$ 는 문헌<sup>(14)</sup>에서 얻었으며 다음의 “Table 4”에 제시한다.

인화점을 UNIFAC 식에 의한 방법으로 계산한 결과, n-decane + n-octanol계의 경우 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 1.81 °C이었으며, acetic acid + n-butanol계의 경우 절대평균오차는 1.07 °C이었다.

“2.3”절에서 제시한 최적화 기법에 의한 인화점 계산에서, 최적화된 이성분계 파라미터는 다음의 “Table 5”에 제시한다.

인화점을 최적화 기법에 의해 계산한 결과, n-decane + n-octanol계의 경우 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 0.29 °C이었으며, acetic acid + n-butanol계의 경우 절대평균오차는 0.24 °C이었다.

절대평균오차에서 알 수 있듯이, UNIFAC 식에 의한 계산 방법은 1.81 °C 이하, 최적화기법에 의거한 계산 방법은 0.29 °C 이하의 절대평균오차를 나타냄으로써 본 연구의 계산 방법이 비교적 실험값을 잘 모사한다고 판단할 수 있다<sup>(24)</sup>.

또한 기-액 상평형 데이터로부터 유도된 이성분계 파라미터가 없는 경우에도 본 연구의 계산 방법은 인화점을 예측할 수 있다는 점에서 다양한 이성분계 액체 혼합물의 인화점 계산에 활용되길 기대한다.

## 5. 결 론

Tag 개방식 장치를 이용하여 n-decan + n-octanol계 및

acetic acid + n-butanol계의 인화점을 측정하였다. 또한 UNIFAC 식을 이용하여 인화점을 예측하였고, Wilson 식을 활용한 최적화 기법에 의해 인화점을 계산하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Decane + n-octanol계의 경우 그룹기여 모델인 UNIFAC 식에 의한 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 1.81 °C이었다. 최적화기법에 의한 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 0.29 °C이었다.

(2) Acetic acid + n-butanol계의 경우 그룹기여 모델인 UNIFAC 식에 의한 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 1.07 °C이었다. 최적화기법에 의한 계산치와 측정치 간의 절대평균오차는 0.24 °C이었다.

(3) 절대평균오차에서 알 수 있듯이, UNIFAC 식과 최적화기법에 의거한 계산 방법이 이성분계 액체 혼합물(n-decan + n-octanol, acetic acid + n-butanol)의 인화점을 잘 예측하였다.

(4) 본 연구에서 제시한 계산 방법은 기-액 상평형 데이터로부터 유래한 이성분계 파라미터가 없는 경우에도 인화점을 예측할 수 있으므로, 제시한 방법을 가연성 이성분계 액체 혼합물의 인화점 예측에 활용하기를 기대한다.

## References

1. 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).
2. L. Y. Phoon, A. A. Mustaffa, H. Hashim and R. Mat, “A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, pp. 12523-12565 (2014).
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. Hooyman, “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. B. Hanley, “A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures”, *Process Saf. Prog.*, Vol. 17, No. 2, pp. 86-97 (1998).
  8. 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).
  9. S. Y. Kim and B. A. Lee, “A Prediction Model for Flash Point of Binary Liquid Mixtures”, *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 23, No. 1, pp. 166-169 (2010).
  10. M. J. Bae, D. W. Kim, S. Y. Cho and J. C. Lim, “Effect of Cosurfactant on Solubilization of Hydrocarbon Oils by Pluronic L64 Nonionic Surfactant Solution”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 2, pp. 219-225 (2015).
  11. G. Mitran, T. Yuzhakov, I. Popescuc and I. C. Marcua, “Study of the Esterification Reaction of Acetic acid with n-Butanol over Supported WO<sub>3</sub> Catalysts”, *J. of Molecular Catalyst A : Chemical*, Vol. 396, pp. 275-281 (2015).
  12. A. Fredenslund, R. Jones and R. L. Prausnitz, “Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures”, *AICHE J.*, Vol. 21, No. 6, pp. 1086-1099 (1975).
  13. G. M. Wilson, “Vapor Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 86, pp. 127-130 (1964).
  14. A. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, “Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC”, Elsevier (1977).
  15. H. L. Chatelier, “Estimation of Firedamp by Flammability Limits”, *Ann. Minnes.*, Vol. 19, No. 8, pp. 388-395 (1891).
  16. 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).
  17. B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O’Connell, “The Properties of Gases and Liquids”, 5th Ed., McGraw-Hill, New York (2001).
  18. J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, 1, Part1-Part7, DECHEMA (1980).
  19. J. L. Kuester and J. H. Mize, “Optimization Techniques with Fortran”, McGraw-Hill, New York (1973).
  20. 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).
  21. In 2011 Annual Book of ASTM Standards; ASTM International, “Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus (ASTM D1310)”, West Conshohocken, PA (2007).
  22. H. J. Liaw and S. C. Lin, “Binary Mixtures exhibiting Maximum Flash-Point Behavior”, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 140, pp. 155-164 (2007).
  23. D. M. Ha and S. J. Lee, “The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol + Acetic acid and n-Propanol + n-Propionic acid Systems”, *J. of the Korean Society of Safety*, Vol. 22, No. 4, pp. 37-42 (2007).
  24. L. Y. Phoon, A. A. Mustaffa, H. Hashim and R. Mat, “A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, pp. 12523-12565 (2014).