



노말데칸과 에틸벤젠 계의 최소자연발화온도 측정 및 예측

이재화 · 김귀주 · 홍순강* · †하동명**

세명대학교 대학원 소방방재공학과 · 초당대학교 소방행정학과* · 세명대학교 보건안전공학과**
(2015년 8월 16일 접수, 2015년 10월 22일 수정, 2015년 10월 22일 채택)

Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of n-Decane+Ethylbenzene System

Jae-Hwa Lee · Gui-Ju Kim · Soon-Kang Hong* · †Dong-Myeong Ha**

Dept. of Fire and Disaster Prevention Engineering, Graduate School, Semyung University,
Jecheon 27136, Korea

*Dept. of Fire Service Administration, Chodang University, Muangun 58530, Korea

**Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon
27136, Korea

(Received August 16, 2015; Revised October 22, 2015; Accepted October 22, 2015)

요약

최소자연발화온도는 가연성물질이 주위의 열에 의해 스스로 발화하는 최저온도이다. 최소자연발화온도는 유기혼합물중 가연성 액체혼합물의 안전한 취급을 위해서 중요한 지표가 된다. 본 연구에서는 ASTM E659 장치를 이용하여 가연성 혼합물인 노말데칸과 에틸벤젠 계의 최소자연발화온도를 측정하였다. 이성분계를 구성하는 노말데칸과 에틸벤젠의 최소자연발화온도는 각각 210 °C, 430 °C로 측정되었다. 그리고 측정된 노말데칸과 에틸벤젠 혼합물의 최소자연발화온도는 제시된 식에 의한 예측값과 약 11 °C 평균절대오차에서 일치하였다.

Abstract - The autoignition temperature (AIT) of a material is the lowest temperature at which the material will spontaneously ignite. The AIT is important index for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures. This study measured the AITs of n-decane+ethylbenzene system by using ASTM E659 apparatus. The AITs of n-decane and ethylbenzene which constituted binary system were 210 °C and 430 °C, respectively. The experimental AITs of n-decane+ethylbenzene mixture were a good agreement with the calculated AITs by the proposed equations with about 11 °C A.A.D.(average absolute deviation).

Key words : AIT(Autoignition temperature), ignition delay time(time lag), ASTM E659, n-decane+ethylbenzene system, flammable liquids

1. 서론

상업적으로 사용되는 물질의 수는 약 10만 여종이며, 우리나라에서는 5만 여종이 사용되고 있으며, 매년 500여종의 물질이 만들어지거나 도입되고 있다. 우리가 사용하고 있는 5만 여종 가운데 6천 여종에 대한 유해·위험성 평가가 이루어 졌을 뿐 나머

지 90% 정도는 평가가 이루어지지 않고 있으며, 특히 혼합물에 대한 위험성평가는 순수물질에 비해 연구는 거의 이루어 지지 않고 있다. 특히 우리나라에서도 2015년부터는 혼합물의 GHS(Global Harmonized System of classification and labelling of chemicals)를 적용하고 있기 때문에 이에 대한 연구가 반드시 필요하다.

산업 현장에서 재해를 예방하기 위해서는 사업장 내에서 제조, 취급, 저장되는 순수물질뿐만 아니라 혼합물질을 포함한 원료, 중간제품 및 완제품에 대한

†Corresponding author:hadm@semyung.ac.kr
Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

정확한 물질보건안전자료(MSDS)를 확보해야 한다.

제해의 원인 가운데 하나인 자연발화는 가연성혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상이다. 그리고 최소자연발화온도(AIT: Autoignition Temperature)는 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 말한다. 일반적으로 AIT는 농도, 용기 크기, 산소농도, 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받으므로 문헌들마다 다른 값들이 제시되고 있다. 그동안 AIT의 연구는 순수물질 가운데 탄화수소류(hydrocarbons)에 국한되어 연구가 진행되고 있으며, 혼합물에 대한 연구는 거의 없는 실정이다[1].

혼합물의 자연발화연구를 위해서는 순수물질 AIT의 고찰이 필요하다. 순수물질의 AIT는 문헌에 따라 상당히 차이를 보이고 있다. 한 예로서 아세트알데히드는 약 300 °C, 아닐린은 100 °C정도의 차이를 나타내고 있다. 순수물질의 AIT는 혼합물질의 AIT 연구에 중요한 기반이 되므로 그 계를 구성하는 순수물질의 AIT 연구가 선행되어야 한다[2].

혼합물의 AIT 연구로 Zabetakis 등[3]은 노말헵탄과 이소옥탄 계의 AIT를 측정하였고, Vanhove[4] 등은 노말헵탄과 톨루엔 등 5개의 혼합물에 대해 양론 조성에서 AIT를 측정하였다. 최근 Ha[5]는 노말프로판올과 노말옥탄 혼합물의 AIT를 측정하여 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다.

본 연구에서는 화학산업에서 석유화학 제품으로 널리 사용되고 있는 노말데칸과 에틸벤젠 혼합물을 선정하였다. 혼합물을 구성하는 노말데칸은 가솔린의 한 성분으로서 용매와 다른 화학제품을 만드는데 석유화학의 중간 제품으로 사용되고 있으며, 에틸벤젠은 석유화학산업에서 스티렌을 생산하는데 중간물질로서 희석제, 합성 고무의 제조, 용매, 자동차와 항공 연료의 구성성분, 페인트, 살충제, 안료, 약품 등으로 사용되고 있다. 본 실험은 ASTM E659(Koehler사)[6] 장치를 사용하여 노말데칸과 에틸벤젠 혼합물의 5개의 혼합조성에서 AIT를 측정하였다. 그리고 이성분계를 구성하는 노말데칸과 에틸벤젠의 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였고, 측정된 순수물질의 AIT는 문헌값들과 비교하였다. 또한 측정된 노말데칸과 에틸벤젠 계의 AIT를 이용하여 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 실험자료 및 예측 모델은 이들 물질을 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 자료로 제시하고자 한다.

II. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

본 연구에서는 Semenov이론을 보강한 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 관계를 제시하고자 한다[5,7]. 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, A는 반응물의 차원, r_0 는 반응물의 차원, T_0 는 주위온도, Q는 연소열, ρ 는 밀도, E는 활성화에너지, k는 열전도도, R는 기체상수이다.

발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발)사이의 경쟁 때문에 절연물질 안에 가연성의 증발유체에 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 선형최소승법(Least Square Method)을 사용하여 매개변수 b와 a를 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.

III. 자연발화온도 실험

3.1 실험장치 및 방법(ASTM E659)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정장치로서 ASTM E659(Koehler 사)를 사용하여 자연발화온도를 측정하였으며, 장치는 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 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 °C 낮게 설정하고 3~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다[5,7].

3.2 실험재료

사용된 시약은 노말테칸은 Lancaster사, 에틸벤젠은 Acros사로 순도는 각각 99%의 시약을 사용하였으며, 혼합물의 발화온도 측정은 순수물질을 각각 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

IV. 발화지연시간 및 혼합물의 최소자연발화온도의 예측 모델

4.1 다중회귀분석

본 연구에서는 순수물질인 경우는 발화온도에 따른 발화지연시간의 관계를 분석하고, 혼합물에서는 조성변화에 의한 최소자연발화온도의 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 방법은 그 동안 최적조건(Optimum Condition)을 구하는 방식 또는 최적화(Optimization)에 널리 이용되어 왔다[8].

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 발화지연시간 예측 모델

대부분의 가연성 물질에 대해 자연발화온도와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 선형 식을 사용하여 AIT에 의한 발화지연시간과의 관계를 고찰하였다[9].

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

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

본 연구에서는 실험에서 얻은 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 식 (5)를 사용하여 실험값과 예측값을 비교하였다.

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

식 (4)를 이용하면 활성화에너지(E)의 계산이 가능하다.

활성화에너지(E)는 Semenov[10]가 제시한 식 (6)을 이용하면 계산할 수 있다.

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

4.3 혼합물의 최소자연발화온도 예측 모델

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과, 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성에 의한 최소자연발화온도 예측 모델을 제시할 수 있다고 판단되어 다음과 같은 모델을 제시하여 최적화 된 예측 모델을 찾고자 한다.

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

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

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

4.4 실험값과 예측값의 비교 방법

측정값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해서 A.A.D.(Average Absolute Deviation)와 결정계수(r^2)를 사용하였다[5,6].

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

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

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

여기서 τ_{est} 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, τ_{exp} 는 실험값이며, AIT_{est} 는 예측된 자연발화온도, AIT_{exp} 는 실험에서 얻은 자연발화온도이며, N은 자료수, r^2 은 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

V. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 최소자연발화온도 고찰

5.1.1 노말데칸의 자연발화온도

본 실험에서는 초기설정온도를 230 °C로 하여 실험한 결과 24.45 sec에서 발화가 일어나서, 초기온도보다 30 °C 낮게 200 °C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 다시 5 °C 씩 상승 시킨 205 °C와 210 °C에서도 역시 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5 °C 상승 시킨 215 °C에서 실험한 결과 71.59 sec에서 발화가 되어서, 3 °C내린 결과 212 °C, 80.57 sec에서 최소자연발화온도를 찾았다. 최소자연발화온도 212 °C 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과, 240 °C에서는 13.78 sec, 255 °C에서는 6.4 sec 그리고 275 °C에서는 1.51 sec에 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간을 식 (5)을 이용하여 회귀분석한 결과 발화시간 예측식은 다음과 같다.

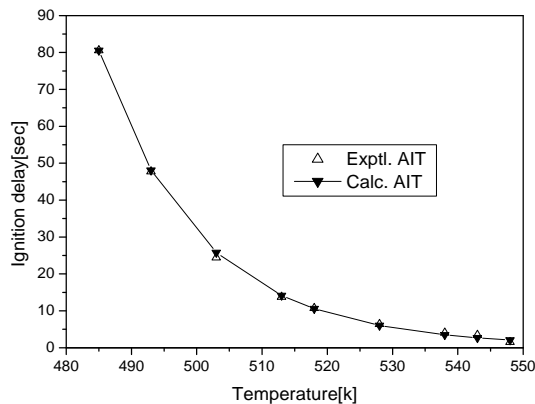


Fig. 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for n-decane.

$$\ln \tau = -27.49 + 15465.13 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

식 (13)을 $\log \tau$ 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 로 나타내면 식 (14)과 같다.

$$\log \tau = -11.94 + 6716.67 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

Semenov가 제시한 식 (6)을 식 (14)에 대입한 결과 활성화에너지(E)는 약 127.8 kJ/mol로 계산되었다.

식 (13)에 의한 실험값과 예측값의 평균오차는 1.26 sec, 결정계수(r^2)는 0.99로써 모사성이 크게 나타났다. 노말데칸의 자연발화온도와 발화지연시간의 측정값과 식 (13)에 의한 예측값을 비교하여 Fig. 1에 나타내었다.

노말데칸의 최소자연발화온도 측정값은 212 °C로서, NFPA[11], Sigma[12], Hilado[13]의 문헌값보다는 2 °C 높게 측정되었으나, Ignition[14]과 Jackson[15] 보다는 20 °C, Scott[16]의 문헌값 보다는 38 °C 낮게 측정되었다. 그러나 기존 문헌들이 대부분 210 °C로 제시되고 있으므로, 본 실험에서 얻은 자료는 타당하다고 본다.

5.1.2 에틸벤젠의 자연발화온도

에틸벤젠의 최소자연발화온도는 문헌에 따라 432 °C ~ 477 °C로 제시되고 있다. 따라서 본 실험에서는 초기설정온도를 390 °C로 하여 실험한 결과 비발화되어, 다시 30 °C를 상승 시켜 420 °C에서 실험한 결과 역시 비발화되었다. 다시 30 °C 상승시킨 450 °C에서 실험한 결과 13.49 sec에서는 발화되었다. 다시 2~5 °C 낮추어 실험한 결과 430 °C에서 최소발화온도를 찾았다. 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 440 °C에서는 17 sec, 470 °C에서는 8.41 sec, 490 °C에서는 7.75 sec, 510 °C에서는 5.36 sec 그리고 525 °C에서는 1.69 sec에서 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간을 식 (5)를 이용하여 회귀분석한 결과 발화시간 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -15.90 + 13490.75 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15)$$

식 (15)를 \log 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

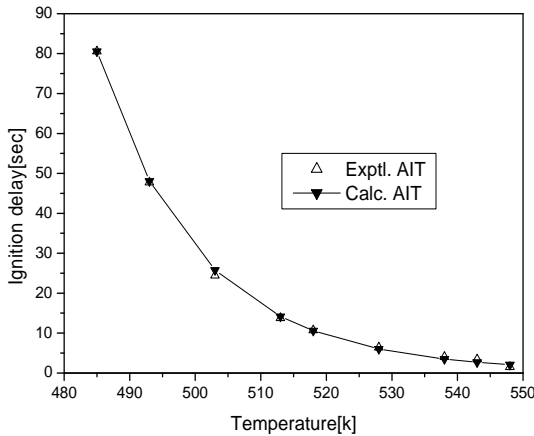


Fig. 2. A comparison between the experimental and calculated delay times for ethylbenzene.

$$\log \tau = -6.91 + 5858.97 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (16)$$

식 (15)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 식 (15)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 2.02 sec이며, 상관계수(r)는 0.94로서 실험값과의 모사성은 크다.

식 (16)을 식 (6)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 111.49 kJ/mol이다.

본 연구에서 측정된 최소자연발화온도인 430 °C는 NFPA[11], Sigma[12] 문헌에서 제시한 432 °C 보다 약 2 °C 낮은 온도이고, Ignition[14]과 Scott[16]에서 제시한 477 °C보다는 47 °C 낮게 측정되었다.

5.2 노말데칸과 에틸벤젠 계의 자연발화온도 측정 및 고찰

5.2.1 노말데칸(0.9)과 에틸벤젠(0.1)계의 자연발화온도 측정

본 실험에서 측정된 노말데칸의 최소자연발화온도(AIT) 212 °C를 근거로 하여 실험을 진행하였다. 180 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 30 °C 상승시킨 210 °C에서도 역시 비발화되었다. 다시 10 °C 상승시켜 220 °C에서 시험한 결과 54.31 sec에서 발화하였다. AIT를 찾기 위해 1~2 °C내려 실험한 결과 218 °C, 83.31 sec에 AIT를 찾았다. AIT인 218 °C를 시작점으로 하여 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 230 °C에서는 25.72 sec, 260 °C에서는 4.87 sec, 270 °C에서는 3.13 sec 그리고 280 °C에서는 1.84 sec에서 발화되었다.

5.2.2 노말데칸(0.7)과 에틸벤젠(0.3)계의 자연발화온도 측정

노말데칸(0.9)과 에틸벤젠(0.1)계의 AIT 218 °C를 근거로 하여 실험을 진행하였다. 220 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 10 °C 상승시킨 230 °C에서도 역시 비발화되었다. 다시 10 °C 상승시켜 240 °C에서 시험한 결과 52 sec에서 발화하였다. AIT를 찾기 위해 1~2 °C내려 실험한 결과 235 °C, 63 sec에 AIT를 찾았다. AIT인 235 °C를 시작점으로 하여 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 260 °C에서는 11.15 sec, 270 °C에서는 7.19 sec, 280 °C에서는 4.89 sec, 290 °C에서 3.28 sec 그리고 300 °C에서는 1.89 sec에서 발화되었다.

5.2.3 노말데칸(0.5)과 에틸벤젠(0.5)계의 자연발화온도 측정

노말데칸(0.7)과 에틸벤젠(0.3)계의 AIT 235 °C를 근거로 하여 실험을 진행하였다. 210 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 20 °C 상승시킨 230 °C에서도 역시 비발화되었다. 다시 20 °C 상승시켜 250 °C에서 시험한 결과 43.95 sec에서 발화하였다. AIT를 찾기 위해 1~2 °C내려 실험한 결과 240 °C, 95.31 sec에 AIT를 찾았다. AIT인 240 °C를 시작점으로 하여 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 260 °C에서는 20.86 sec, 270 °C에서는 10.01 sec, 280 °C에서는 7.31 sec, 290 °C에서 4.98 sec, 300 °C에서 3.61 sec 그리고 310 °C에서는 1.39 sec에서 발화되었다.

5.2.4 노말데칸(0.3)과 에틸벤젠(0.7)계의 자연발화온도 측정

노말데칸(0.5)과 에틸벤젠(0.5)계의 AIT 240 °C를 근거로 하여 실험을 진행하였다. 230 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 30 °C 상승시킨 260 °C에서도 역시 비발화되었다. 다시 20 °C 상승시켜 280 °C에서 시험한 결과 16.12 sec에서 발화하였다. AIT를 찾기 위해 1~2 °C내려 실험한 결과 270 °C, 36.49 sec에 AIT를 찾았다. AIT인 270 °C를 시작점으로 하여 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 290 °C에서는 9.20 sec, 300 °C에서는 6.46 sec, 310 °C에서는 4.58 sec, 320 °C에서 4.47 sec, 330 °C에서 3.24 sec 그리고 340 °C에서는 1.73 sec에서 발화되었다.

5.2.5 노말데칸(0.1)과 에틸벤젠(0.9)계의 자연발화온도 측정

노말데칸(0.3)과 에틸벤젠(0.7)계의 AIT 270 °C와 에틸벤젠의 AIT 430 °C를 근거로 하여 실험을 진행하였다. 이는 에틸벤젠의 조성의 0.9이기 때문이다.

Table 1. Experimental and the predicted AITs for n-decane+ethylbenzene system

Mole fractions		AITs(°C)		
X1	X2	Exp.	Eqn.(17)	Eqn.(18)
0	1	212	223	214
0.1	0.9	218	213	219
0.3	0.7	235	214	226
0.5	0.5	240	243	243
0.7	0.3	270	300	287
0.9	0.1	408	384	378
1	0	430	436	445
A.A.D.		-	13.24	11.13

270 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 30 °C 상승시킨 300 °C에서도 역시 비발화되었고, 다시 60 °C 상승시켜 360 °C에서 비발화되었다. 다시 40 °C 상승시킨 400 °C에서도 비발화되어, 다시 30 °C 상승시킨 430 °C에서 시험한 결과 4.47 sec에서 발화하였다. AIT를 찾기 위해 1~2 °C내려 실험한 결과 408 °C, 13.03 sec에 AIT를 찾았다. AIT인 408 °C를 시작점으로 하여 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 420 °C에서는 9.38 sec, 440 °C에서는 3.50 sec, 460 °C에서는 2.56 sec, 470 °C에서 2.23 sec, 480 °C에서 2.184 sec, 490 °C에서는 2.03 sec 그리고 500 °C에서는 1.87 sec에서 발화되었다.

5.2.6 조성 변화 의한 노말데칸과 에틸벤젠 계의 AIT 예측

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성에 의한 최소자연발화온도 예측 모델을 제시할 수 있다고 판단되어, 식 (7)과 식 (8)을 회귀분석한 결과 다음과 같은 최적화된 식을 얻었다.

$$T_{AIT, MX} = 222.94 - 132.83X_1 + 346.17X_1^2 \quad (17)$$

$$T_{AIT, MX} = 213.51 + 72.16X_1 - 212.19X_1^2 + 372.22X_1^3 \quad (18)$$

여기서 X_1 은 에틸벤젠의 조성이다.

노말데칸과 에틸벤젠 계에서 각각의 혼합조성에서 얻은 최소자연발화온도 실험값을 예측식에 의한

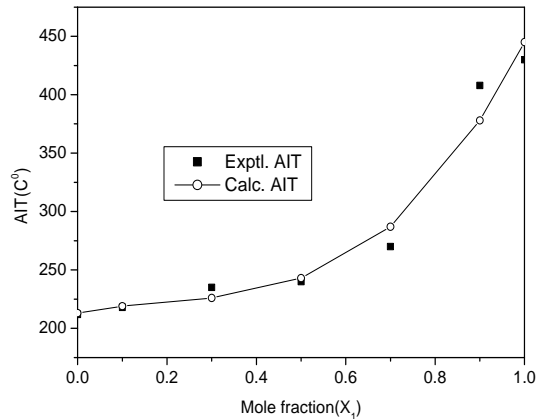


Fig. 3. Comparison of AIT prediction curves with experimental data for n-decane(X_1)+ethylbenzene(X_2) system.

예측값과 비교하여 Table 1과 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식 (18)에 의한 실험값과 예측값의 평균오차는 11.13 sec, 결정계수(r^2)는 0.97로써 모사성이 크게 나타났다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 다른 조성에서도 최소자연발화온도 예측이 가능해 졌다.

VI. 결론

본 연구는 자연발화온도 측정 장치(ASTM E659)를 사용하여 노말데칸과 에틸벤젠 혼합물의 최소자연발화온도를 측정하였다. 혼합물을 구성하는 노말데칸과 에틸벤젠의 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 5개의 혼합 조성에서 측정된 최소자연발화온도를 이용하여 다른 조성에서도 최소자연발화온도를 예측할 수 있는 모델을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이성분계를 구성하는 2개의 순수물질의 최소자연발화온도를 측정한 결과, 노말데칸은 212 °C, 에틸벤젠은 430 °C로 측정되었다.

2) 노말데칸과 에틸벤젠 혼합물의 최소자연발화온도를 측정한 결과, 노말데칸(0.9)과 에틸벤젠(0.1)계에서는 218 °C, 노말데칸(0.7)과 에틸벤젠(0.3)계에서는 235 °C, 노말데칸(0.5)과 에틸벤젠(0.5)계에서는 240 °C, 노말데칸(0.7)과 에틸벤젠(0.3)계에서는 270 °C, 노말데칸(0.1)과 에틸벤젠(0.9)계에서는 408 °C로 나타났다.

3) 본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을

보이고 있다. 노말데칸과 에틸벤젠 계의 최소자연발화온도를 예측식하는 식을 다음과 같이 제시하였다.

$$T_{AIT, MX} = 213.51 + 72.16X_1 - 212.19X_1^2 + 372.22X_1^3$$

여기서 X_1 은 에틸벤젠의 조성이다.

4) 본 연구에서 제시한 노말데칸과 에틸벤젠 계의 AIT 예측식으로 다른 조성에서도 AIT의 예측이 가능해 졌다.

REFERENCES

- [1] Crowl, D.A. and J.F. Louvar, *Chemical Process Safety Fundamentals with Application*, 2nd ed., Pearson Education Inc., (2002)
- [2] Ha, D.M., "The Study on Measurement and Prediction of Combustion Properties for Aniline", *J. of the Korean Institute of Gas*, **28**(4), 44-505, (2014)
- [3] Zabetakis, M.G., A.L. Furno and G.W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air", *Industrial and Engineering Chemistry*, **46**(10), 2173-2178, (1954)
- [4] Vanhove, G., G. Petit and R. Minetti, "Experimental Study of the Kinetic Interaction in the Low-temperature Autoignition of Hydrocarbon Binary mixtures and a Surrogate Fuel" *Combustion and Flame*, **145**, 521-532, (2006)
- [5] Ha, D.M., "Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture", *Journal of the Korean Institute of Gas*, **17**(2), 21-27, (2013)
- [6] Ha, D.M. "Prediction of Autoignition Temperature of n-Decane and sec-Butanol Mixture", *Journal of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, **26**(3), 85-90, (2012)
- [7] Goldfrab, J. and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", *Physics Letter, A* **311**, 491-500, (2003)
- [8] Box. G.E.P. and N.R. Draper, *Empirical Model-Building and Response Surface*, John Wiley and Sons, Inc., (1987)
- [9] Kanury, A.M., *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels*, 2nd ed., SFPE, (1995)
- [10] Semenov, N.N., *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, N.J, (1959)
- [11] NFPA, *Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids*, NFPA 325M, NFPA, (1991)
- [12] Lenga, R.E. 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)
- [13] Hilado, C.J. and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", *Chemical Engineering*, **4**, 75-80, (1972)
- [14] Babrauskas, V., *Ignition Handbook*, Fire Science Publishers, SFPE, (2003)
- [15] Jackson, J.L., "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", *Industrial and Engineering Chemistry*, **43**(12), 2869-2870. (1951)
- [16] Scott, G.S., G.W. Jones and F.E. Scott, "Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases", *Analytical Chemistry*, **20**(3), 238-241, (1948)