

[Research Paper]

# Toluene, Methylcyclohexane, *n*-heptane 그리고 Ethylbenzene 이성분 혼합계에 대한 101.3 kPa에서의 인화점 측정

황인찬 · 인세진\*<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과, \*우송대학교 소방방재학과

## Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Toluene, Methylcyclohexane, *n*-heptane and Ethylbenzene at 101.3 kPa

In Chan Hwang · Se Jin In\*<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam University

\*Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong University

(Received April 18, 2017; Revised May 17, 2017; Accepted May 23, 2017)

### 요 약

인화점은 산업현장에서 화재 및 폭발의 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 지표의 하나로 안정성 평가 시 많이 사용되고 있다. 따라서 본 연구는 고무제조 공정에서 주로 쓰이는 이성분계 혼합물 중 {toluene+ethylbenzene}, {methylcyclohexane+ethylbenzene} 그리고 {*n*-heptane+ethylbenzene} 대한 인화점을 101.3 kPa에서 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계에 대하여 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 파라미터를 이용하여 혼합물에 대한 인화점 예측하고 실험 결과와 비교하였다. 비교 결과 모든 예측값과 실험값은 유사한 값을 보였고 편차가 1.74 K이내의 결과를 보였다.

### ABSTRACT

Flammable substances are used in laboratories and industrial process. The flash point (*FP*) is one of the most important physical properties used to determine the potential for characterizing the fire and explosion hazard of liquids. The *FP* data at 101.3 kPa were measured for the binary systems {toluene+ethylbenzene}, {methylcyclohexane+ethylbenzene} and {*n*-heptane+ ethylbenzene}. The experiments were performed according to the standard test method (ASTM D 3278) using a SETA closed cup flash point tester. The measured *FP*s were compared with the values predicted using the following activity coefficient models: Wilson, Non-Random Two Liquid (NRTL), and UNiVersal QUAsiChemical (UNIQUAC). The average absolute deviation between the predicted and measured lower *FP* was less than 1.74 K.

**Keywords** : Flash Point, Seta Closed Cup Tester, Binary System, Activity Coefficient Models

## 1. 서 론

현재 타이어, 고무 밴드, 고무 장갑 및 전기 제품 몰딩과 같은 고무 제품은 현대 인류 생활의 중요한 부분을 차지한다. 이러한 타이어와 고무 제조 산업에 사용되는 인화성 물질인 toluene, ethylbenzene, methylcyclohexane 그리고 *n*-heptane은 공정 중에서 아주 유용한 물질로 사용되고 있다<sup>(1,2)</sup>. 고무 제조 공정에서는 다양한 인화성 혼합물에 열, 압력 및 촉매 등을 작용시켜 제품을 생산한다. 그러므로 화재 및 폭발 위험성에 대한 안정성 평가 시 중요한 연소특

성 중 하나인 인화점(Flash Point)에 대한 연구가 필요하다<sup>(3)</sup>. 인화점은 산업 현장에서 사용되는 가연성 물질의 화재 위험성을 나타내는 지표로 안전한 취급을 위한 중요한 정보로 활용된다. 또한, 연소하한계(lower flammable limit, *LFL*)는 연소의 기본적인 물리적, 화학적 과정을 이해하는 데 필요한 지식을 제공한다<sup>(4)</sup>. 실험을 통해 얻어진 혼합물의 인화점 데이터는 산업현장에서 인화성 물질을 안전하게 보관, 취급하는데 중요하게 사용되기 때문에 인화점을 예측하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>(5,6)</sup>.

본 연구는 산업에서 중요한 혼합 이성분계 중 {toluene+

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-Mail: [sjin@wsu.ac.kr](mailto:sjin@wsu.ac.kr), TEL: +82-42-629-6771, FAX: +82-42-629-6779

© 2017 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

ethylbenzene}, {methcyclohexane+ethylbenzene} 그리고 {*n*-heptane+ethylbenzene} 대한 인화점을 101.3 kPa에서 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계에 대하여 Raoult's의 법칙, Wilson<sup>(7)</sup>, NRTL<sup>(8)</sup> 및 UNIQUAC<sup>(9)</sup> 파라미터를 이용하여 혼합물에 대한 인화점 예측하고 실험 결과와 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

실험에 사용된 toluene ( $C_7H_8$ ,  $M=92.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 67-56-1, 99.9%), ethylbenzene ( $C_8H_{10}$ ,  $M=106.167 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 100-41-4, 99.9%), methcyclohexane ( $C_7H_{14}$ ,  $M=98.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 108-87-2, 99.9%) 그리고 *n*-heptane ( $C_7H_{16}$ ,  $M=100.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 142-82-5, 99.9%) 모두 Aldrich사의 시판 시약으로서, 모든 시료는 직경이 0.3 nm 인 molecular sieves를 사용하여 건조했다. 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, GC) 분석결과 모두 99.9 wt% 이상의 순도를 보였으므로 그대로 실험에 사용하였다. 주된 불순물이 되는 물이 함량은 Karl Fischer Titrator 적정 (Metrohm 684 KF-Coulometer)을 통해  $6\times 10^{-5} \text{ g/g}$  이하인 것으로 확인되었다. 순수성분의 밀도를 측정하여 문헌 값과 비교함으로써 간접적으로 순도를 한번 더 확인하였다. 사용된 각 순수성분들의 크로마토그래피에 의한 순도분석 결과와 밀도, 인화점 측정값 및 UNIQUAC 파라미터를 문헌 값<sup>(10,11)</sup>과 함께 Table 1에 비교하여 나타내었다.

### 2.2 실험 장치

SETA 밀폐식 인화점 측정기(Series 8 SETA FLASH, model 82000-0, Surrey, UK)를 사용하여 혼합물에 대한 인화점을 측정 하였다. SETA 밀폐식 인화점 측정기는 ASTM D 3278<sup>(12)</sup> 규정에 따른 표준 시험 방법으로 진행하였다. 장치의 구성은 크게 세 가지로 구성되는데 화염 조절기, 온도 조절기 그리고 시간 조절기이다. 장치에 주입되는 혼합물의 부피는 2 ml이고, 측정 가능한 온도 범위는 253.15 K에서 573.15 K까지이며  $\pm 0.1 \text{ K}$ 의 정확도로 온도를 유지시키는 온도 제어기에 의해 조절되었다. 표준 시험 용액을 사용

하여 SETA 밀폐식 인화점 측정기의 calibration을 주기적으로 수행했다. 이성분계 혼합시료는  $\pm 1\times 10^{-5} \text{ g}$ 의 정확도를 보이는 전자정밀저울(Ohaus DV215CD)을 사용하여 제조하였고, 실험과 관련된 오차는  $1\times 10^{-4}$  mole fraction 미만으로 측정된다. SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용한 측정과정은 이미 발표된 바와 같다<sup>(13,14)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

기-액 평형 상태에서 인화성 혼합물에 대한 다음과 같은 Le Chatelier's 법칙<sup>(15)</sup>이 적용된다.

$$1 = \sum_i \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

여기서  $y_i$ 는 인화성 물질  $i$ 의 기상 조성이고  $LFL_i$ 는 순수 성분  $i$ 의 연소하한계이다.  $LFL_i$ 는 인화점에서 순수 성분의 증기압  $P_{i,FP}^{sat}$ 과 기-액 평형 상태에서의 전체압력  $P$ 와 관련하여 다음과 같이 표현된다.

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

순수 성분의 인화점은 대기압에서 측정되는데 이러한 조건 하에서 기상은 대개 이상적인 거동을 나타낸다. 증기 조성의 존재 하에서 인화성 물질을 함유한 액체 혼합물의 경우, 성분  $i$ 의 기-액 평형은 다음과 같다.

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

여기서  $\gamma_i$ 는 액상의 활동도 계수이다.

Liaw<sup>(5)</sup>에 의해 고안된 방법처럼, 식 (1)에 식 (2), (3)을 대입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 정리된다.

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

**Table 1.** The Densities, Purities, Flash Point and UNIQUAC Parameters of Chemicals Used in This Work

Chemicals	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$ at 298.15 K		GC analysis (wt %)	Flash point (K) at 101.3 kPa		UNIQUAC	
	This work	Reference <sup>a</sup>		This work	Reference <sup>b</sup>	r-value <sup>a</sup>	q-value <sup>a</sup>
Toluene	0.86235	0.86230	> 99.9	279.95	277.15	3.9228	2.9680
Ethylbenzene	0.86253	0.86260	> 99.9	295.35	294.15	4.5972	3.5080
Methcyclohexane	0.76506	0.76510	> 99.9	268.45	269.15	4.7200	3.7760
<i>n</i> -Heptane	0.67952	0.67950	> 99.9	268.75	269.15	5.1742	4.3960

<sup>a</sup> Ref.[10], <sup>b</sup> Ref.[11]

**Table 2.** The Antoine Coefficients of the Components

Components	Antoine coefficients <sup>a</sup>		
	A	B	C
Toluene	6.95087	1342.31	219.187
Ethylbenzene	6.96580	1429.55	213.767
Methylcyclohexane	6.83900	1278.57	222.168
<i>n</i> -Heptane	7.00027	1323.62	222.918

<sup>a</sup> Ref.[10]

순수 성분 *i*에 대한 온도에 따른 포화 증기압의 변화는 Antoine 방정식<sup>(16)</sup>을 이용하여 계산된다.

$$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{C + T / ^\circ C} \quad (5)$$

Antoine 방정식의 A, B 및 C는 Table 2에 나타내었다.

이상 용액의 활동도 계수는 1이므로 식 (4)는 Raoult's의 법칙에 따라 혼합성분에서 다음과 같이 표현된다<sup>(5)</sup>.

$$\sum_i \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,FP}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,FP}^{sat}} = 1 \quad (6)$$

비이상 용액 혼합물의 경우 Wilson<sup>(7)</sup>, NRTL<sup>(8)</sup> and UNIQUAC<sup>(9)</sup> 식의 이성분 매개변수를 사용하여 활동도 계수( $\gamma_i$ )를 계산하였다.

Wilson 식 :

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (7)$$

여기서  $\Lambda_{ij}$ 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^2}{V_i^2} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)$$

NRTL 식 :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (8)$$

여기서  $\tau_{ij}$ 와  $G_{ij}$ 는 다음과 같다.

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

UNIQUAC 식 :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

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

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln S_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{S_j} \right)$$

여기서  $J_i$ ,  $L_i$ ,  $S_i$ ,  $\theta_i$  그리고  $\tau_i$ 는 다음과 같다.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad S_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \tau_{ij} = \exp \left( -\frac{(u_{ij} - u_{ii})}{RT} \right)$$

활동도 계수를 계산하기 위한 방정식의 이성분 매개변수는 문헌<sup>(17-19)</sup>에서 얻은 이성분계 기-액 평형 data값을 이

**Table 3.** The Optimized Binary Parameters of the Wilson, NRTL and UNIQUAC Equations for Each Binary System

Systems	Wilson		NRTL			UNIQUAC	
	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$\alpha$	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>
{Toluene (1) + ethylbenzene (2)} <sup>a</sup>	306.16	-327.02	-252.04	226.81	0.3035	-98.26	92.63
{Methylcyclohexane (1) + ethylbenzene (2)} <sup>b</sup>	68.80	125.96	100.68	90.90	0.3019	76.27	-25.71
{ <i>n</i> -heptane (1) + ethylbenzene (2)} <sup>c</sup>	-5.26	118.01	-56.24	169.37	0.3096	275.61	-228.75

<sup>a</sup> Ref.[17], <sup>b</sup> Ref.[18], <sup>c</sup> Ref.[19]

**Table 4.** The Experimental and Predicted Flash Points for Each Binary System at 101.3 kPa

Mole fractions	Flash points (K)				
$x_1$	Exp.	Raoult's law	Wilson	NRTL	UNIQUAC
{Toluene (1) + ethylbenzene (2)}					
0.0000	295.35	-	-	-	-
0.0563	294.25	294.06	294.13	294.09	294.10
0.1072	293.35	292.96	293.07	293.01	293.03
0.2003	291.45	291.10	291.25	291.16	291.19
0.3023	289.65	289.24	289.40	289.30	289.34
0.4007	287.95	287.60	287.76	287.66	287.70
0.5037	286.35	286.02	286.16	286.08	286.12
0.6034	284.75	284.62	284.73	284.67	284.70
0.7002	283.25	283.36	283.44	283.39	283.41
0.8020	281.95	282.12	282.17	282.14	282.16
0.9017	280.75	280.99	281.01	281.00	281.01
0.9473	280.35	280.50	280.51	280.51	280.51
1.0000	279.95	-	-	-	-
A.A.D	-	0.26	0.19	0.23	0.21
{Methylcyclohexane (1) + ethylbenzene (2)}					
0.0000	295.35	-	-	-	-
0.0607	291.35	292.07	291.80	291.78	291.72
0.1015	288.55	290.10	289.73	289.71	289.62
0.1991	283.75	286.04	285.58	285.53	285.43
0.3018	279.95	282.52	282.07	282.01	281.93
0.4001	277.65	279.68	279.30	279.24	279.18
0.5002	275.45	277.19	276.89	276.84	276.80
0.5999	273.55	275.03	274.82	274.77	274.75
0.6969	271.95	273.16	273.03	273.00	272.98
0.8001	270.45	271.39	271.32	271.30	271.30
0.8924	269.35	269.96	269.93	269.93	269.92
0.9444	268.85	269.21	269.20	269.20	269.20
1.0000	268.45	-	-	-	-
A.A.D	-	1.41	1.17	1.13	1.09
{n-heptane (1) + ethylbenzene (2)}					
0.0000	295.35	-	-	-	-
0.0577	290.85	292.15	292.02	291.99	291.90
0.0982	287.65	290.16	289.98	289.93	289.82
0.2083	282.75	285.61	285.38	285.31	285.17
0.2971	279.75	282.61	282.39	282.32	282.18
0.3989	277.05	279.71	279.52	279.46	279.34
0.4966	275.25	277.33	277.18	277.13	277.04
0.5980	273.45	275.18	275.07	275.04	274.97
0.6984	272.15	273.30	273.23	273.21	273.17
0.8001	270.55	271.61	271.57	271.56	271.53
0.8988	269.45	270.13	270.11	270.11	270.10
0.9481	269.15	269.44	269.44	269.43	269.43
1.0000	268.75	-	-	-	-
A.A.D	-	1.74	1.62	1.59	1.51

용하여 계산한 후, Table 3에 나타내었다.

실험을 통하여 얻어진 이성분 혼합물 {toluene+ethylbenzene}, {methylcyclohexane+ethylbenzene} 그리고 {n-heptane+ethylbenzene} 계의 인화점 측정값을 Table 4에 나타내었고, 인화점 측정값과 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 식을 사용하여 예측된 값을 비교하였다. 각 모델 방정식의 이성분 매개변수는 실험 조건과 동일한 조성의 활동도 계수를 계산하는데 사용되었으며, 계산에 사용된 초기값은 각 혼합물의 산술 평균값으로 구한 후 Le Chatelier's 법칙을 만

족시킨 값으로 구하였다. 사용된 목적 함수(objective function, OF)는 다음과 같다.

$$OF = \min \left[ \left( \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} \right) - 1 \right] \quad (10)$$

실험값과 예측값을 비교하기 위하여 평균 절대 편차 (average absolute deviation, A.A.D)을 이용하였고 Table 4에 나타내었다.

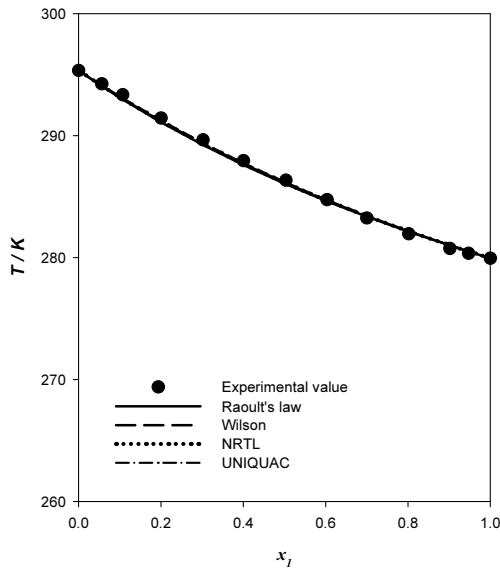


Figure 1. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {toluene (1)+ethylbenzene (2)} at 101.3 kPa.

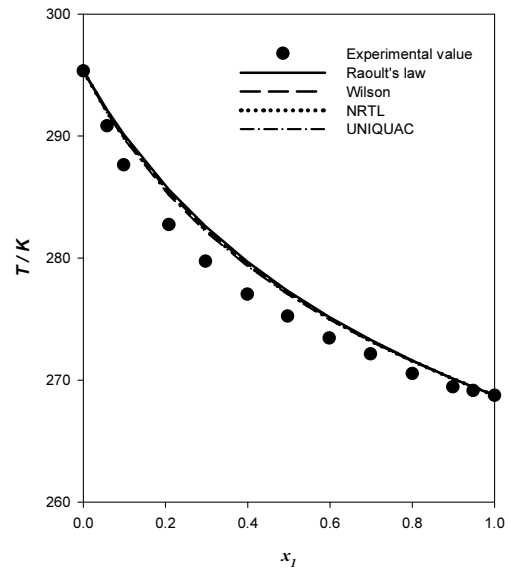


Figure 3. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {n-heptane (1) + ethylbenzene (2)} at 101.3 kPa.

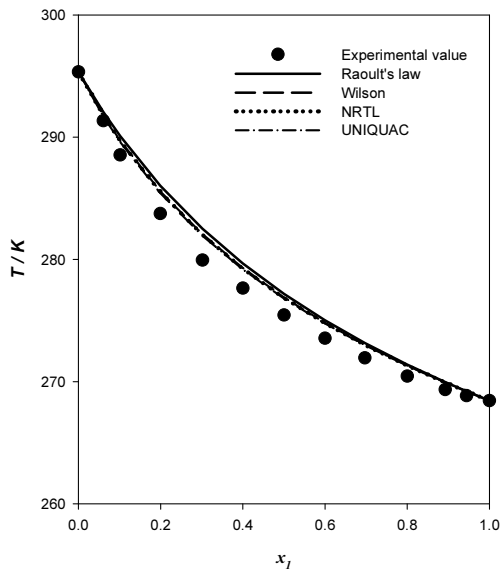


Figure 2. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {methylcyclohexane (1)+ethylbenzene (2)} at 101.3 kPa.

$$A.A.D = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (11)$$

여기서  $T_i^{exp}$  는 실험으로 얻은 성분  $i$ 의 인화점이고,  $T_i^{cal}$  는 계산된 성분  $i$ 의 인화점이며,  $N$ 은 데이터 수이다.

각각의 이성분계 혼합물의 결과를 쉽게 볼 수 있도록 Figure 1에서 Figure 3까지 나타내었고, 측정된 실험값과 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 모델에 의한

예측값 사이의  $A.A.D$ 를 Table 4에 나타내었다. 모든 계의 인화점 데이터는 Figure 1에서 Figure 3까지 나타난 결과와 같이 비교적 예측값과 잘 일치하였다. 모든 계에서 최소 인화점(Minimum flash point behavior)은 관찰되지 않았다.

{Toluene+ethylbenzene} 계에서는 실험값과 예측값의 차이가 0.26 K 이하로 유사함을 확인할 수 있었고, 그 중 Wilson 모델이 가장 좋은 결과를 보였다. {Methylcyclohexane+ethylbenzene}계와 {n-heptane+ethylbenzene}계에서는 각각 1.41 K과 1.74 K 이하의 결과로 실험값이 예측값보다 낮은 온도에서 측정되었고, 모델식 중 UNIQUAC에서 가장 좋은 결과를 보였다. 본 연구의 방법과 결과가 다양한 인화성 혼합 용제를 사용하는 제조공정 및 산업에서 안전한 취급을 위한 중요한 정보로 활용되길 기대한다.

#### 4. 결 론

고무제조 공정에서 주로 쓰이는 이성분계 혼합물 중 {toluene+ethylbenzene}, {methylcyclohexane+ethylbenzene} 그리고 {n-heptane+ethylbenzene} 대한 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 사용하여 하였고 Raoult's의 법칙과 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 모델식을 활용하여 인화점을 예측하여 비교하였다.

{Toluene+ethylbenzene} 계에서는 실험값과 예측값의 차이가 0.26 K 이하로 유사함을 확인할 수 있었고, 그 중 Wilson 모델이 가장 좋은 결과를 보였다. {Methylcyclohexane+ethylbenzene}계와 {n-heptane+ethylbenzene}계에서는 각각

1.41 K과 1.74 K 이하의 결과로 실험값이 예측값보다 낮은 온도에서 측정되었고, 모델식 중 UNIQUAC에서 가장 좋은 결과를 보였다. 또한 모든 계에서 예측값과 측정된 인화점 값 사이의 *A.A.D*는 1.74 K 미만이었으며, 모든 계에서 최소 인화점은 관찰되지 않았다. *A.A.D*를 분석한 결과 이상성에 가까운 Raoult's의 법칙보다는 활동도계수의 모델식 (Wilson, NRTL 및 UNIQUAC)이 좋은 결과를 나타내었다.

## References

1. L. Fishbein, "Chemicals Used in the Rubber Industry", In *Anthropogenic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 45-95 (1990).
2. H. J. Manuel and W. Dierkes, "Rapra Review Report on Recycling of Rubber", Vol. 9, report 99 (1997).
3. D. A. Crowl and J. F. Louvar, "Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1990).
4. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K. (1996).
5. H. J. Liaw, C. L. Tang and J. S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid", *Combust Flame*, Vol. 138, No. 4, pp. 308-319 (2004).
6. M. Vidal, W. J. Rogers and M. S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures", *Process Safety and Environment Protection*, Vol. 84, No. 1, pp. 1-9 (2006).
7. G. M. Wilson and C. H. Deal, "Activity Coefficients and Molecular Structure", *Ind. Chem. Fundam.* Vol. 1, pp. 20-23 (1962).
8. H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE J.*, Vol. 14, No. 1, pp. 135-144 (1968).
9. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, pp. 116-128 (1975).
10. Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP), Version 2006 Professional, Software and Separation Technology GmbH (<http://www.ddbst.de>).
11. National Fire Protection Association, Batterymarch Park, Quincy, MA. *National Fire Codes*, Vol. 7 (1985).
12. American Society for Testing Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 6 (1999).
13. I. S. Oh and S. J. In, "The Measurement and Prediction of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Propanol and 1-Butanol at 101.3 kPa", *Journal of Korean Institute Fire & Eng.*, Vol. 29, No. 5, pp. 1-6 (2015).
14. S. J. In, "Flash Point for Binary Mixtures of Methylcyclohexane, *n*-Heptane and *p*-Xylene", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 32, pp. 327-331 (2015).
15. H. Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", *Ann Mines*, Vol. 19, pp. 388-395 (1891).
16. B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Edition, McGraw-Hill, N.Y. (2001).
17. M. Kuus, H. Kirss, E. Siimer and L. Kudryavtseva, "Thermodynamics of Ternary Liquid Mixtures Containing Toluene, Ethylbenzene, and Chlorobenzene", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 48, No. 4, pp. 898-903 (2003).
18. N. Asmanovat and M. Goral, "Vapor Pressures and Excess Gibbs Energies in Binary Mixtures of Hydrocarbons at 313.15 K. 1. Methylcyclohexane-Benzene, -Toluene, -*o*-Xylene, *p*-Xylene, -Ethylbenzene, and -Propylbenzene", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 25, No. 2, pp. 159-161 (1980).
19. C. Díaz and J. Tojo, "Phase Equilibria Behaviour of *n*-Heptane with *o*-Xylene, *m*-Xylene, *p*-Xylene and Ethylbenzene at 101.3 kPa", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 34, No. 12, pp. 1975-1984 (2002).