

## 2-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane, Methylcyclohexane 그리고 Toluene 이성분 혼합계에 대한 101.3 kPa에서의 인화점 측정

황인찬, 인세진\*

우송대학교 소방안전학부

34606 대전광역시 동구 동대전로 171 우송대학교 소방방재학과

(2020년 6월 16일 접수; 2020년 7월 16일 수정본 접수; 2020년 7월 16일 채택)

### Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of 2-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane, Methylcyclohexane, and Toluene at 101.3 kPa

In Chan Hwang, and Se Jin In\*

Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong University

171 JaYang-Dong, Dong-Gu, Daejeon, 34606 Republic of Korea

(Received for review June 16, 2020; Revision received July 16, 2020; Accepted July 16, 2020)

#### 요 약

가연성 물질을 사용하는 화학공정 산업에서 저장 안전성을 높이고 화재 및 폭발 예방 조치를 설계하려면 신뢰할 수 있는 인화점에 대한 정보가 필요하다. 본 연구는 석유화학 공정에서 중요한 용매와 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용되는 방향족, 나프텐 및 파라핀계 탄화수소 화합물과 알킬알코올에 대한 이성분 혼합물의 인화점 데이터를 얻는 것이다. 그래서 이성분 혼합물인 {2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {2-butanol + methylcyclohexane} 그리고 {2-butanol + toluene} 계에 대한 최소인화점을 Stanhope-Seta 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위해 이상성인 라울의 법칙(Raoult's law)과 비이상성인 Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 매개변수를 이용하였고 실험 결과와 비교해 보았다. 이상성을 나타내는 라울의 법칙(Raoult's law)보다 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수 모델에서 2.36 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다. 본 연구의 결과는 가연성 혼합물을 함유한 석유화학 용매의 안전한 저장 및 공정 설계에 적용할 수 있다.

주제어 : 인화점, SETA 밀폐식 인화점 측정기, 이성분계, 활동도 계수, 가연성 액체

**Abstract :** For the design of the prevention and mitigation measures in process industries involving flammable substances, reliable safety data are required. An important property used to estimate the risk of fire and explosion for a flammable liquid is the flash point. Flammability is an important factor to consider when developing safe methods for storing and handling solids and liquids. In this study, the flash point data were measured for the binary systems {2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {2-butanol + methylcyclohexane} and {2-butanol + toluene} at 101.3 kPa. Experiments were performed according to the standard test method (ASTM D 3278) using a Stanhope-Seta closed cup flash point tester. A minimum flash point behavior was observed in the binary systems as in the many cases for the hydrocarbon and alcohol mixture that were observed. The measured flash points were compared with the predicted values calculated via the following activity coefficient (GE) models: Wilson, Non-Random Two-Liquid (NRTL), and UNiVersal QUAsiChemical (UNIQUAC) models. The predicted data were only adequate for the data determined by the closed-cup test method and may not be appropriate for the data obtained from the open-cup test method because of its deviation from the vapor liquid equilibrium. The predicted results of this work can be used to design safe petrochemical processes, such as the identification of safe storage conditions for non-ideal solutions containing flammable components.

**Keywords :** flash point, SETA closed cup flash point tester, binary mixtures, activity coefficient models, flammable liquid

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjin@wsu.ac.kr; Tel: +82-42-629-6771; Fax: +82-42-629-6779

doi: 10.7464/ksct.2020.26.3.161 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

화학공정에서 가연성은 고체와 액체를 안전하게 저장하고 취급하기 위한 방법을 개발할 때 가장 먼저 고려해야 할 중요한 요소이다[1]. 인화성 물질이 포함된 공정 산업에서 화재 예방 및 안전성이 확보된 설계하려면 신뢰할 수 있는 인화점 (flash Point)의 정보가 반드시 필요하고, 가연성 물질의 화재 및 폭발의 위험성을 추정하고 위험물 관리의 안전성 확보를 위한 중요한 정보로 활용된다[2,3].

취급하는 가연성 액체에 대한 인화점은 공기와 가연성 물질이 혼합되어 가연성 증기를 형성하는 온도이며, 화재 및 폭발에 대한 안전성을 판단하는 지표 중 하나이다. 일반적으로 가연성 물질은 실험연구실 및 공정 산업에서 사용되는데, 안전성을 확보하기 위해 화학적, 물리적 특성을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 인화점과 관련된 연소하한계(lower flammable limit, *LFL*)는 연소에 대한 화학 및 물리적 성질을 대한 기본 정보를 제공한다. 특히, 혼합물의 인화점의 경우 순수 성분의 인화점보다 낮으면 최소 인화점(minimum flash point behaviour, *MFPB*)이 발견되는데 가연성 혼합물의 저장 및 공정 산업에서 위험성이 매우 증가하므로 직접 실험을 통하여 확인하는 것이 중요하다. 실험으로 얻은 인화점 정보는 가연성 물질의 안전한 반응 공정, 저장 그리고 취급하는데 중요한 요소가 되고 있고, 이러한 이유로 순수성분 및 혼합물의 인화점을 예측하는 연구가 점점 중요해지고 있다. 최근에는 순수 성분 및 혼합물에 대한 *LFL* 예측 및 추정을 위한 여러 방법이 개발되고 있다[4-6].

보통 이소옥탄으로 알려진 2,2,4-trimethylpentane은 코팅 및 접착제의 용매로 사용되고 항공 연료와 가솔린 연료의 anti-knocking을 판별하는 중요한 구성 요소 중 하나이고 이소부탄의 산 촉매에 의한 알킬화에 의해 석유 정제 산업에서 대부분이 생산되고 있다[7,8]. 또한 methylcyclohexane, toluene 및 이들의 혼합물은 타이어, 고무 및 폴리머 제조 산업에서 매우 유용한 용매로 사용된다[9,10]. 본 연구의 목적은 석유화학 산업에서 주로 사용되는 방향족, 나프텐 및 파라핀계 탄화수소의 대표적 화합물인 3종류의 탄화수소(toluene, methylcyclohexane, 2,2,4-trimethylpentane)와 2-butanol을 포함한 이성분 혼합물 계의 인화점 데이터를 얻는 것이다. 혼합 이성분계인 {2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {2-butanol + methylcyclohexane}

그리고 {2-butanol + toluene}에 대한 인화점을 Stanhope-Seta (SETA) 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였고 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위하여 Raoult's의 법칙, Wilson [11], NRTL [12] 및 UNIQUAC [13] 파라미터를 이용하였고 실험 결과와 비교해 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 시약은 2-butanol ( $C_4H_{10}O$ ,  $M = 74.12 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS-RN 78-92-2, 99.9%)와 2,2,4-trimethylpentane ( $C_8H_{18}$ ,  $M = 114.23 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS-RN 540-84-1, 99.9%)은 J. T. Baker사의 시판 제품을 사용하였고 methylcyclohexane ( $C_7H_{14}$ ,  $M = 98.19 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS-RN 108-87-2, 99.9%)와 toluene ( $C_7H_8$ ,  $M = 92.14 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS-RN 67-56-1, 99.9%)은 Aldrich사의 시판 시약을 사용하였다. 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC) 분석결과, 실험에 사용된 모든 시약은 99.9 wt% 이상의 순도를 나타내었고 모든 시료는 직경이 0.3 nm인 molecular sieves를 사용하여 건조한 후에 사용하였다. Karl Fischer titrator 적정 (Metrohm 684 KF-Coulometer)을 통해 불순물 중 가장 함유량이 많은 수분은  $7 \times 10^{-5} \text{ g g}^{-1}$  이하인 것으로 확인되었다. 순수 성분의 밀도를 측정 후 문헌값과 비교하여 간접적으로 순도를 한 번 더 검증하였다. 실험에 사용된 각 시약들의 밀도, GC에 의한 순도 분석 결과, 순수 성분의 최소인화점 측정값 그리고 계산에 필요한 UNIQUAC 파라미터를 문헌값[14,15]과 함께 비교하여 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험 장치

실험에서 각 순수 성분과 혼합물에 대한 인화점은 SETA 밀폐식 인화점 측정기(Series 8 SETA FLASH, model 82000-0, Surrey, UK)를 사용하여 측정 하였다. ASTM D 3278 규정에 따른 표준 시험 방법에 따라 SETA 밀폐식 인화점 측정을 진행 하였다[16]. 장치는 크게 세 가지로 구성이 되는데 화염 제어, 온도 제어 그리고 시간 제어기이다. 장치에 주입되는 혼합물의 부피는 약 2 mL이고, 가능한 온도 측정 범위는 253.15 K에서 573.15 K까지이며  $\pm 0.1 \text{ K}$ 의 정확도로 온도를 유지시키는 온도 제어기에 의해 조절이 되며, 표준 시험 용액을 사용하여 SETA 밀폐식 인화점 측정기의 calibration을 주기적으로 실행

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

Chemicals	$\rho \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ at 298.15 K		GC analysis (wt%)	Flash Point (K)		UNIQUAC	
	This work	Reference <sup>a</sup>		This work	Reference <sup>b</sup>	r-value <sup>a</sup>	q-value <sup>a</sup>
2-Butanol	0.80264	0.80260	> 99.9	302.95	297.15	3.4535	3.0480
2,2,4-trimethylpentane	0.68785	0.68774	> 99.9	266.35	268.65	5.8462	4.9240
Methylcyclohexane	0.76504	0.76510	> 99.9	268.65	269.15	4.7200	3.7760
Toluene	0.86235	0.86230	> 99.9	280.15	277.15	3.9228	2.9680

<sup>a</sup> Ref. [14], <sup>b</sup> Ref. [15]

하였다. 이성분계 혼합물의 시료의 조제는  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g의 정확도를 보이는 전자정밀저울(Ohaus DV215CD)을 사용하였고, 실험과 관련된 오차는  $1 \times 10^{-4}$  mole fraction 미만으로 측정된다. SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용한 측정과정에 대한 세부 내용은 이미 발표된 바와 같다[17-19].

### 3. 결과 및 고찰

인화성을 지닌 혼합물은 기-액 평형 상태에서 다음의 르 샤틀리에의 법칙(Le Chatelier's principle)[20]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 연소 하한계를 표현한다.  $LFL_i$ 는 인화점에서 순수 성분의 증기압인  $P_{i,FP}^{sat}$  과 기-액 평형 상태에서의 전체압력  $P$ 와 연관하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

순수 성분의 인화점은 주로 대기압 상태에서 측정되는데 이러한 대기압 조건 하에서 기상의 대부분은 이상적인 거동을 보이며, 증기의 조성 존재 하에 인화성 물질을 함유한 액상의 혼합물인 경우, 기-액 평형에서 다음과 같이 성분  $i$ 를 나타낼 수 있다.

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

여기서  $\gamma_i$ 는 액상의 활동도 계수를 표현한다.

Liaw et al. [21]에 의해 고안된 방법으로 Equation (1)에 Equation (2), (3)을 대입하여 다음과 같이 정리하면 새로운 수식이 만들어진다.

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

순수 성분  $i$ 에 대한 온도에 따른 포화 증기압의 변화는 Antoine 방정식[22]을 이용하여 계산이 가능하다.

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

Antoine 방정식의 A, B 및 C에 대한 정보는 Table 2에 나타내었다.

이상 용액에서 활동도 계수는 언제나 1이므로 Equation (4)를 라울의 법칙(Raoult's law)에 적용하면 혼합성분에서 다음과 같은 식이 정리된다[21].

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

비이상 용액 혼합물의 활동도 계수  $\gamma_i$ 를 계산은 Wilson [11], NRTL [12] 그리고 UNIQUAC [13]의 이성분에 대한 매개변수를 이용하였고 계산식은 다음과 같다.

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 :

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

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

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

Components	Antoine coefficients <sup>a</sup>		
	A	B	C
2-Butanol	7.47430	1314.19	186.510
2,2,4-trimethylpentane	6.96602	1339.49	229.033
Methylcyclohexane	6.83900	1278.57	222.168
Toluene	6.95087	1342.31	219.187

<sup>a</sup> Ref. [14]

**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>
{2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)} <sup>a</sup>	5875.0	401.4	1829.0	4383.0	0.508	-1135.00	3269.0
{2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)} <sup>a</sup>	6902.0	490.7	2326.0	5966.0	0.508	-987.40	3112.0
{2-butanol (1) + toluene (2)} <sup>a</sup>	3145.0	1059.0	1519.0	2710.0	0.508	85.16	942.7

<sup>a</sup> Ref. [23]

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

여기서  $J_i$ ,  $L_i$ ,  $S_i$ ,  $\theta_i$  그리고  $\tau_{ij}$ 는 다음과 같다.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad S_i = \sum_j \theta_j \tau_{ij}$$

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

활동도 계수  $\gamma_i$ 를 계산하는데 사용된 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 모델에 대한 최적의 이성분계 기-액 평형 매개변수는 문헌[23]에서 얻었으며 Table 3에 나타내었다.

SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}, {2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)} 그리고 {2-butanol (1) + toluene (2)}계의 이성분 혼합물을 전체 조성 범위에 걸쳐 측정하였다. Table 4에는 인화점 측정을 통해 얻은 이성분 혼합물계의 최소 인화점 측정값과 라울의 법칙(Raoult's law), Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 모델의 활동도 계수를 사용하여 예측된 값을 각각 비교하여 나타내었다. 각각의 모델 방정식에 대한 이성분 매개변수를 사용하여 실험에서 사용된 동일한 조건 하에 활동도 계수를 계산한다. 계산에 사용된 초기 온도 값은 각 혼합물의 산술적 평균 온도 값으로 계산한 후에 르 샤틀리에의 법칙(Le Chatelier's principle)을 만족시킨 수치로 계산하였고 여기서 사용된 목적 함수(objective function, OF)는 식은 다음과 같다.

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

실제 측정값과 계산된 예측값을 비교하기 위하여 평균 절대 편차(average absolute deviation, A.A.D)를 이용하였고 Table 4에 함께 나타내었다.

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

여기서  $T_i^{exp}$ 는 실제 측정으로 얻은 성분  $i$ 의 인화점이고,  $T_i^{cal}$ 는 이성분 매개변수를 통해 예측된 성분  $i$ 의 인화점이며,  $N$ 은 데이터 수이다.

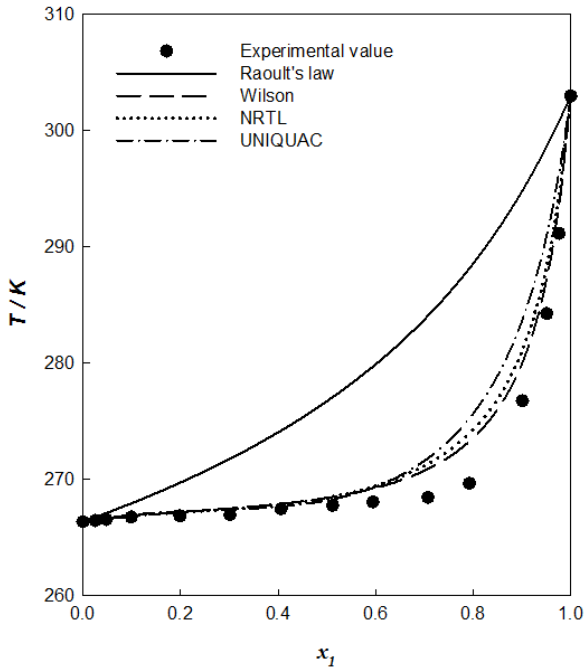
Table 4의 A.A.D 결과에서 알 수 있듯이 모든 이성분계의 데이터는 측정된 결과와 활동도 계수에 의해 얻은 예측이 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다. A.A.D 분석 결과 이상성을 나타내는 라울의 법칙(Raoult's law)보다 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수 모델인 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC에서 2.36 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다. 각 혼합물의 결과는 {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}계에서 실험값과 예측값의 차이가 1.35 K으로 Wilson모델이, {2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)}계는 0.29 K으로 NRTL모델이, 마지막으로 {2-butanol (1) + toluene (2)}계는 0.82 K의 결과로 UNIQUAC 모델이 가장 좋은 결과를 보였다.

각 이성분 혼합계의 결과로부터 인화점 데이터를 쉽게 알아 볼 수 있도록 Figure 1에서 Figure 3까지 나타내었다. 측정된 모든 이성분계에서 36.6 K 이내의 인화점의 차이로 이는 두 성분 간의 휘발도 차이가 크지 않다는 것을 확인할 수 있다. 2-Butanol의 조성이 증가할수록 인화점의 급격한 증가를 보였고 적은 농도에서는 인화점의 변화가 약하게 나타남을 알 수 있다. 이는 2,2,4-trimethylpentane, methylcyclohexane 그리고 toluene에 2-butanol의 조성이 증가할수록 혼합물의 휘발도도 크게 증가한다고 판단할 수 있다. 이상적인 라울의 법칙이 비이상성의 모델에 비해 실험결과와 비교적 많은 차이를 보이는데 이러한 결과는 알코올 및 가연성 액체로 이루어진 공비 혼합물에서 자주 관찰되는 결과이다. 이는 이성분 혼합계의 휘발성은 매우 높는데, 끓는점은 이상적인 혼합물의 계산된 값보다 낮아 두 성분의 분자 간 척력이 인력보다 강하게 작용하여 나타난다. 이러한 결과는 앞서 발표한 자료를 보고 확인이 가능하다.

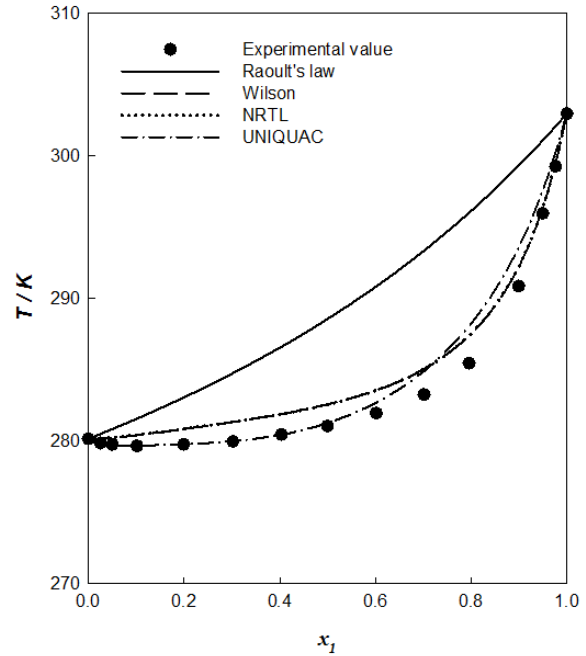
측정한 이성분계 중 {2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)}계와 {2-butanol (1) + toluene (2)}계에서 순수 성분의 인화점보다 혼합물의 인화점이 낮은 MFPB가 발견되었다. 가장 좋은 결과를 나타낸 모델 식으로 MFPB를 계산해 본 결과, {2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)}계에서는  $x_1 = 0.034$ ,  $T = 268.48$  K이고 {2-butanol (1) + toluene (2)}계에서는  $x_1 = 0.074$ ,  $T =$

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

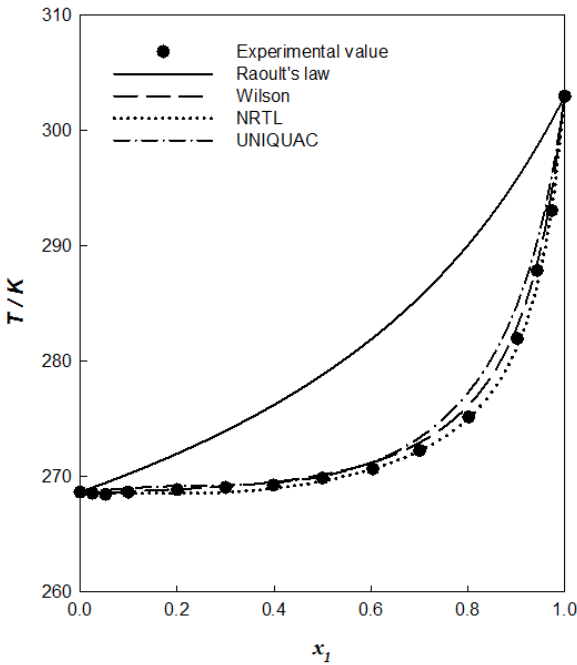
Mole fractions	Flash points (K)				
	$x_1$	Exp.	Raoult's law	Wilson	NRTL
{2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}					
0.0000	266.35	-	-	-	-
0.0254	266.45	266.74	266.46	266.48	266.51
0.0479	266.55	267.09	266.58	266.60	266.66
0.0993	266.75	267.93	266.82	266.84	266.93
0.1989	266.85	269.70	267.17	267.15	267.24
0.3014	266.95	271.76	267.50	267.41	267.40
0.4062	267.45	274.18	267.89	267.81	267.66
0.5118	267.75	277.05	268.48	268.50	268.29
0.5943	268.05	279.68	269.20	269.35	269.27
0.7071	268.45	284.04	270.87	271.31	271.79
0.7924	269.65	288.14	273.24	273.94	275.23
0.9011	276.75	294.82	279.99	281.04	283.67
0.9508	284.25	298.62	287.09	288.18	290.87
0.9761	291.15	300.77	293.37	294.23	296.20
1.0000	302.95	-	-	-	-
A.A.D	-	8.73	1.35	1.68	2.36
{2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)}					
0.0000	268.65	-	-	-	-
0.0252	268.55	269.03	268.56	268.49	268.71
0.0526	268.45	269.46	268.60	268.49	268.81
0.0994	268.65	270.21	268.70	268.54	268.98
0.2003	268.85	271.98	268.90	268.54	269.17
0.3002	269.05	273.96	269.14	268.63	269.24
0.3987	269.25	276.17	269.52	268.96	269.45
0.5002	269.85	278.81	270.14	269.60	270.02
0.6041	270.65	282.00	271.22	270.66	271.26
0.7005	272.25	285.56	272.92	272.21	273.37
0.8018	275.15	290.13	276.17	275.05	277.31
0.9020	281.95	295.82	282.96	281.19	284.87
0.9430	287.85	298.59	288.32	286.46	290.24
0.9735	293.05	300.85	294.56	293.11	295.97
1.0000	302.95	-	-	-	-
A.A.D	-	7.62	0.48	0.29	1.07
{2-butanol (1) + toluene (2)}					
0.0000	280.15	-	-	-	-
0.0252	279.85	280.49	280.17	280.18	279.79
0.0500	279.75	280.83	280.23	280.24	279.68
0.1016	279.65	281.57	280.41	280.42	279.67
0.1992	279.75	283.05	280.83	280.84	279.77
0.3020	279.95	284.75	281.32	281.33	279.98
0.4034	280.45	286.60	281.89	281.88	280.44
0.4997	281.05	288.54	282.56	282.54	281.26
0.6017	281.95	290.83	283.55	283.53	282.70
0.7016	283.25	293.35	285.05	285.04	284.90
0.7956	285.45	296.00	287.37	287.38	288.04
0.8994	290.85	299.30	292.17	292.20	293.55
0.9496	295.95	301.07	296.29	296.33	297.52
0.9766	299.25	302.06	299.43	299.46	300.20
1.0000	302.95	-	-	-	-
A.A.D	-	5.48	1.08	1.09	0.82



**Figure 1.** The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}.



**Figure 3.** The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {2-butanol (1) + toluene (2)}.



**Figure 2.** The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {2-butanol (1) + methylcyclohexane (2)}.

279.65 K의 결과를 각각 확인할 수 있었다.

인화점 측정으로 얻어진 결과는 close cup 방법으로 밀폐계에 적용해 볼 수 있으며 기-액 평형 데이터와의 편차로 인해 개방계에서는 적합하지 않을 수 있다. 본 연구의 방법과 결과가 가연성 혼합용매를 취급하는 화학 공정산업의 안전한 저장 및 공정 설계에서 화재와 폭발의 위험성을 나타내는 중요한 정

보로 활용되고 더욱 안전성을 높이기 위한 기초 자료로 사용되길 기대해 본다.

#### 4. 결과

화학 산업에서 자주 사용되는 용매 혼합물인 {2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {2-butanol + methylcyclohexane} 그리고 {2-butanol + toluene} 이성분계에 대한 최소 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 사용하여 측정하였다. 이상성인 라울의 법칙과 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수 모델인 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC을 활용하여 인화점을 예측하여 비교하였다. 비이상성을 고려하여 측정된 인화점 데이터는 혼합물의 활동도 계수 모델에 의한 예측 값과의 비교에서 2.36 K 이하 결과로 잘 일치함을 알 수 있었다. {2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane}계는 Wilson모델에서, {2-butanol + methylcyclohexane}계는 NRTL모델에서, 그리고 {2-butanol + toluene}계는 UNIQUAC 모델이 각각 가장 좋은 결과를 보였다. 또한, 분석 결과 중 {2-butanol + methylcyclohexane}계와 {2-butanol + toluene}계에서 순수 성분의 인화점보다 혼합물의 인화점이 낮은 최소인화점이 발견되어 취급 및 저장 시 화재와 폭발에 주의해야 한다.

#### 감사

이 연구는 2020년도 우송대학교 교내학술연구조성비 지원에 의해 이루어진 것임.

## References

1. Lees, F. P., "Loss Prevention in the Process Industries," Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1996).
2. Liaw, H. J., Gerbaud, V., and Wu, H. T., "Flash-Point Measurements and Modeling for Ternary Partially Miscible Aqueous-Organic Mixtures," *J. Chem. Eng. Data.*, **55**(9), 3451-3461 (2010).
3. Liaw, H. J., and Chiu, Y. Y., "A General Model for Predicting the Flash Point of Miscible Mixtures," *J. Hazard. Mater.*, **137**(1), 38-46 (2006).
4. Poor, H. M., and Sadrameli, S. M., "Calculation and Prediction of Binary Mixture Flash Point Using Correlative and Predictive Local Composition Models," *Fluid Phase Equilib.*, **440**, 95-102 (2017).
5. Cunha, S. D., Liaw, H. J., and Gerbaud, V., "On the Relation Between Azeotropic Behavior and Minimum / Maximum Flash Point Occurrences in Binary Mixtures of Flammable Compounds," *Fluid Phase Equilib.*, **452**, 113-134 (2017).
6. Liaw, H. J., Lee, Y. H., Tang, C. L., Hsu, H. H., and Liu, J. H., "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions," *J. Loss Prev. Process Ind.*, **15**, 429-438 (2002).
7. Dabelstein, W., Reglitzky, A., Schütze, A., and Reders, K., "Automotive Fuels," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2007).
8. Vora, B. V., Kocal, J. A., Barger, P. T., Schmidt, R. J., and Johnson, J. A., "Alkylation," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2003).
9. Lawrence, F., "Chemicals Used in the Rubber Industry," Springer, Berlin, 45-95 (1990).
10. Manuel, H. J., and Dierkes, W., "Rapra Review Report on Recycling of Rubber," 9, report 99 (1997).
11. Wilson, G. M., and Deal, C. H., "Activity Coefficients and Molecular Structure," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**(1), 20-23 (1962).
12. Renon, H., and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1), 135-144 (1968).
13. Abrams, D. S., and Prausnitz, J. M., "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975).
14. Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP), version 2006 professional, Software and Separation Technology GmbH. (<http://www.ddbst.de>)
15. National Fire Protection Association, Batterymarch Park, Quincy, MA. *National Fire Codes*, **7** (1985).
16. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **6** (1999).
17. In, S. J., "Flash Point for Binary Mixtures of Methylcyclohexane, *n*-Heptane and *p*-Xylene," *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 327-331 (2015).
18. Hwang, I. C., Kim, S. W., and In, S. J., "Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 1-Propanol and Toluene," *Fire Sci. Eng.*, **32**(1), 1-6 (2018).
19. Hwang, I. C., and In, S. J., "Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol and 2,2,4-Trimethylpentane," *Clean Technol.*, **25**(2), 140-146 (2019).
20. Le Chatelier, H., "Estimation of Firedamp by Flammability Limits," *Ann Mines*, **19**, 388-395 (1891).
21. Liaw, H. J., Tang, C. L., and Lai, J. S., "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid," *Combust. Flame*, **138**(4), 308-319 (2004).
22. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition, McGraw-Hill, N.Y. (2001).
23. Martinez-Soria, V., Pilar-Pena, M., and Monton, J. B., "Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems Isobutyl Alcohol + Toluene, + Isooctane, and + Methylcyclohexane at 101.3 kPa," *J. Chem. Eng. Data*, **44**(3), 608-612 (1999).