

# 유통법 장치를 이용한 Butylacetate와 2-Propanol계의 하부 및 상부 인화점

하동명 · 최재욱\* · 목연수\*

세명대학교 안전공학과 · \*부경대학교 안전공학과

## 1. 서 론

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부 인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다<sup>1)</sup>.

인화점 측정 방법으로는 Abel방식, Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식, Setaflash방식 등이 있다. 일반적으로 인화점이 80℃ 이하인 경우에는 Tag밀폐식이 사용되고, 80℃ 이상인 경우에는 Cleveland개방식이 사용되고 있다<sup>2)</sup>. 柳生昭三<sup>3)</sup>은 Tag밀폐식 인화점 측정에 있어서는 인화점 시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화농도에 도달하지 않는다는 것, 용기중에 균일농도가 되지 않는다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하양전파로 된다는 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 지적하였다. 이 때문에 유통법의 인화점 측정 장치를 사용하는 것이 가연성액체의 기액평형(vapor-liquid equilibrium) 상태를 만족시키는 하부인화점과 상부인화점을 얻을 수 있다고 보고되고 있으며, 이 방법은 증발관의 건조 증기를 유통시키기 때문에 유통법이라고 한다. 특히 이 방법은 기존의 장치들이 하부인화점만 측정할수 있는데 비해 상부인화점 까지 측정할 수 있는 것이 특징이다.

본 연구에서는 Butylacetate+2-Propanol 계의 인화점을 유통법에 의해 하부인화점과 상부인화점을 측정하고, 이 실험자료의 타당성을 검토하기 위해서 이상용액과 비이상용액 개념에 의해 이론 계산식에 의한 이론값과 측정된 실험값을 비교하였다. 또한 혼합물의 인화점 예측 모델 연구를 통하여 앞으로 실험에서 찾고자 하는 인화점에 도움을 주고자 하는데 목적이 있다.

## 2. 가연성혼합용액의 인화점 예측

가연성혼합물을 이상용액(ideal solution)의 개념을 도입한 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으나, 비이상용액(nonideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient)를 추산한 후 이를 이용하여 인화점 예측이 가능하다.

본 연구에서는 얻어진 실험자료의 타당성을 살펴보기 위해 먼저 이상용액으로 간주하여 폭발한계와 증기압의 관계를 이용하여 인화점을 예측할 경우 다음과 같은 식에

의해 예측할 수 있다<sup>4,5)</sup>.

$$\frac{P_i^s}{L_i} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{P_i^s}{U_i} = 1 \quad (2)$$

이들이 혼합물인 경우 Le Chatelier식에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i} = 1 \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{U_i} = 1 \quad (4)$$

여기서  $P_i$ 는 이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있고,

$$P_i = x_i P_i^s \quad (5)$$

비이상성용액의 개념을 도입한 경우 보정계수인 활동도계수를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (6)$$

한편 인화점 계산에 필요한 증기압 계산식으로는 널리 사용되는 Antoine식이 있으며, 이는 다음과 같다<sup>6)</sup>.

$$\log P^s = A - \frac{B}{t+C} \quad (7)$$

여기서 압력은 mmHg이고, 온도는 °C이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 지식뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식이 필요로 하고 있다. 폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발

범위가 변하는데 Zabetakis<sup>7)</sup>는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t - 25)/\Delta H_{ci} \quad (8)$$

$$U_i(t) = U_i(25) + 0.182(t - 25)/\Delta H_{ci} \quad (9)$$

이성분계 혼합용제에 적용할 경우 van Laar식에 의한 활동도계수 추산식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{12}x_2}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (10)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (11)$$

본 연구에서는 Butylacetate+2-Propanol 계의 인화점을 측정하고, 여기서 얻어진 실험자료와 이상용액 개념인 Raoult식과 비이상용액에 활동도계수식인 van Laar식을 이용한 추산값을 비교하여 실험자료의 타당성을 검토하고자 한다. 이 계산을 위해서 필요한 각 순수물질의 Antoine상수<sup>6)</sup>, 폭발한계<sup>8)</sup> 그리고 연소열<sup>9)</sup>을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants, flammability limits and heats of combustion for Butylacetate+2-Propanol System

Properties Components	A	B	C	LFL	UFL	$\Delta H_{ci}$
Butylacetate	7.02845	1368.50	204.00	1.38	7.6	3590.4
2-Propanol	8.87829	2010.33	252.636	2.5	12	2051.1

### 3. 실험

본 실험에 사용된 실험장치는 냉동장치, 항온조, 폭발통(연소통) 등으로 구성되어있다. 냉동장치는 항온조내의 온도를 -35℃까지 냉각시킬 수 있는 냉동기로서 냉매는 R-502를 사용하였고, 압축 냉각된 R-502의 냉매의 유량을 조절하여 냉각관 내의 압력을 조절함으로써 임의의 저온을 유지할 수 있도록 하였다. 항온조는 35cm×35cm×35cm의 크기로서 내부에 냉각용 코일과 전열기를 설치하고, 완전한 단열이 되도록 제작하였으며, 액매(液媒)로는 50%의 에틸렌글리콜 수용액을 사용하였다. 항온조 내의 가열은 2 kW의 밀폐형 전열기를 사용하였고, 온도의 조절은 비례 전류제어 방식으로 하였다. 폭발

통은 혼합용제와의 접촉 면적을 최대로 하기 위해 스테인레스 거즈로 충전된 포화기를 통과한 포화증기를 항온조에서 등온시키고, 99.999%-Pt전극간에 아크방전을 일으켜 폭발이 일어나도록 하였다.

본 실험에서는 석유화학공업에서 널리 사용되고 있는 Butylacetate와 2-Propanol을 대상으로 하였으며, 각 시료는 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 1급을 사용하였다. 이들 시약을 각각 몰비(mole fraction)로 혼합 용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였으며, 비이상성용액의 개념에 적용하는 경우에는 비이상성용의 성질을 표현하는 활동도계수에 대한 추산식들 가운데 van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 다음 인화점을 추산하여 실험자료와 비교하였다. van Laar을 적용하기 위해서는 기액평형자료가 반드시 있어야 한다.

본 실험에서 얻은 실험값과 이론식인 Raoult식과 van Laar식에 의한 추산값을 비교하여 Table 2와 3에 나타내었다. 실험값과 추산값의 차이의 정도를 알기 위해 통계학에서 사용하는 A.A.D.(average absolute deviation)를 이용하였다<sup>10,11</sup>.

$$A.A.D. = \frac{\sum |L_{est.} - L_{exp.}|}{N} \quad (12)$$

Table 2. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for butylacetate( $X_1$ )+2-propanol( $X_2$ ) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
0.0	1.0	14.0	11.91	11.91
0.1	0.9	15.0	12.74	12.21
0.2	0.8	14.0	13.63	12.46
0.3	0.7	16.0	14.57	12.91
0.4	0.6	19.0	15.57	13.47
0.5	0.5	19.0	16.66	14.17
0.6	0.4	20.0	17.83	15.07
0.7	0.3	20.0	19.11	16.25
0.8	0.2	20.0	20.51	17.87
0.9	0.1	22.0	22.06	20.20
1.0	0.0	26.0	23.80	23.80
A.A.D		-	1.61	3.16

Table 3. Comparison of experimental and calculated upper flash points by Raoult's law and van Laar equation for butylacetate( $X_1$ )+2-propanol( $X_2$ ) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
0.0	1.0	36.0	37.96	37.96
0.1	0.9	38.0	39.08	38.40
0.2	0.8	38.0	40.28	38.97
0.3	0.7	39.0	41.59	39.65
0.4	0.6	38.0	43.00	40.47
0.5	0.5	40.0	44.56	41.48
0.6	0.4	42.0	46.27	42.75
0.7	0.3	46.0	48.20	44.43
0.8	0.2	47.0	50.37	46.77
0.9	0.1	52.0	52.89	50.21
1.0	0.0	57.0	55.86	55.86
A.A.D		-	2.67	1.22

Butylacetate+2-propanol계에서는 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에서는 실험값의 평균온도 차이가 1.61°C이며, 비이상성용액의 개념에 의한 van Laar식에 의한 온도 차이는 3.16°C 로써 역시 Raoult의 법칙에 잘 따르고 있다. 한편 상부인화점에서는 Raoult의 법칙에서는 실험값의 평균온도 차이가 2.67°C이며, van Laar식에 의해서는 1.22°C로써 van Laar식에 더 일치함을 보여주고 있다.

하부인화점은 이상용액개념을 이용한 예측식에 잘 일치하고, 상부 인화점은 비이상성용액 개념에 의한 예측식과 잘 일치하고 있으나, 실험값과 이론값의 차이 정도로 보아 예측 모델 전개의 다당성은 충분히 있다고 사료된다. 그러나 인화점 예측에 도입한 이론에 의한 계산 결과  $L_i(t)$ 는  $L_i(25)$ 에 강하게 의존하므로 이 의존성이 계산 결과에 영향을 미칠 것으로 보며, 또한 Antoine식의 사용에 있어서 적용온도 범위가 벗어난 범위에서 계산된 값이므로 이 역시 계산 결과에 약간의 영향이 있는 것으로 사료되므로 이에 대한 연구도 계속되어야 한다고 본다.

### 참고문헌

1. 이수경, 하동명, "최신화공안전공학", 동화기술, 1997.
2. 하동명, 최용찬, 이성진, "밀폐계 측정장치를 이용한 물과 노말프로판올 계의 인화점", 한국산업안전학회지, 제 17권, 제 4호, pp.140~145, 2002.
3. S. Yagy, "Diagram Relationship Between the Flash Point and Flammability

- Limit", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 24, No. 3, pp. 152~158, 1985.
4. J. Gmehling and P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 2, pp. 186~188, 1982.
  5. D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi,, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
  6. J. Gmehling, U. Onken and Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1,Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA), 1980.
  7. M.G. Zabetakis, U. S. Bureau of Mines Bulletin 627, U. S. Dept. of Interior, Washington, D.C., 1965.
  8. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, " The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I ~Vol. III ", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
  9. D.R. Lide, "CRC Handbook Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press Inc.(1994).
  10. D.M Ha and M.G. Kim, "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 12, No. 1, pp. 76~82, 1997.
  11. D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Material", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93-100, 1999.