

수치모사에 의한 파라핀족 탄화수소의 연소상한계의 예측

Prediction of Upper Flammability Limit of Paraffinic Hydrocarbons by Numerical Simulation

하 동 명
Dong-Myeong Ha

ABSTRACT

A new model for predicting upper flammability limits(UFL) of paraffinic hydrocarbons is developed, based on statistics and numerical simulation.

With the proposed model, UFL have been calculated for 24 compounds, and when compared with experimental data, this model produced average percent error of 2.96%. When compared to established methods published by Spakowski and Zabetakis, this model produced more accurate results.

1. 서 론

발화원이 존재할 경우라도 가연성물질과 공기의 혼합물은 항상 연소하는 것이 아니고, 가연성물질과 공기가 어느 비율의 범위내에서 혼합되었을 때 연소를 일으킨다. 연소상한계(upper flammability limit)는 발화원의 존재로 공기를 포함하는 가스 혼합물에서 화염이 전파할 수 있는 가연성 물질의 가장 높은 농도를 말하며, 연소하한계(lower flammability limit)는 화염이 전파할 수 있는 가장 적은 농도로서 정의한다. 이 두 한계의 농도범위를 연소범위라 하며, 이 연소범위는 가연성물질을 포함하는

화학공정설계에 있어 고려해야 할 중요한 변수 가운데 하나이다.

화학공정을 설계할 때 고려되는 대부분의 특성치에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, 특히 공정상 안전에 관련되는 특성치인 인화점, 발화점, 연소한계 등의 연구는 그렇치 않은 실정이다. 그 가운데 연소한계 특성에 관한 몇몇 물질에 대한 실험자료(data)와 이론 연구가 있으나, 다른 특성 연구에 비해 실험과 이론 연구가 상당히 적은 편이다. 연소한계 특성에 관한 연구로는 Spakowski¹⁾에 의해 탄화수소의 화염전파와 압력한계에 관한 연구, Zabetakis²⁾의 연소한계 특성연구, 北川徹三³⁾의 연소한계 추산 그리고 최근에는 High등⁴⁾에 의한 그룹기여법(group contribution method)을 이용

한 연소한계의 예측을 들 수 있다.

본 연구에서는 화학적으로 비슷한 물질들의 연소 하한계와 상한계가 상관관계가 있음을 알게됨에 따라, 화학공정산업에서 많이 취급하는 파라핀족 탄화수소에 대해 연소하한계를 이용하여 상한계를 예측하는 새로운 예측식을 제시하고자 한다.

2. 연소한계 및 추산식

2.1 연소한계

물질이 연소하는 데는 가연성물질, 산소공급원, 발화원(점화에너지)등의 연소의 3요소가 필요하다. 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위내에서만 연소가 이루어지는데, 이 혼합범위를 폭발한계 또는 연소범위라 한다.

연소가 계속되기 위하여 화염이 다른 곳에 전파 및 열에너지의 이동에 의하여 발생되지만 공기중에 있는 가연성 기체의 농도가 점차로 줄어들면 다른 곳에 점화되어 그 인접 기체층의 온도가 발화점에 도달하여도 화염의 전파가 일어나지 않는다.

분자 충돌론(collision theory)에 의해 기체중의 분자운동을 고려할 경우 연소는 가연성 기체의 분자와 산소분자가 자유 운동을 하고 있을 때 외부로부터 에너지가 주어지면 분자간의 충돌에 의한 화학반응이 일어난다. 이때 발열반응에 의해 열을 발생하면서 다른 기체 분자에 전달되어 반응이 계속된다.

그러나 가연성 기체의 분자가 적어지는 경우 분자의 유효충돌(effective collision) 횟수가 적어지므로 반응속도가 줄어들어 연소가 일어나지 않는다. 공기(또는 산소)에 대해서 가연성 기체 용량비를 낮추는 경우 연소가 계속되어지는 최저용량비를 연소하한계라 하며, 또한 공기에 대한 가연성 기체의 용량비가 크므로 연소가 일어나지 않는 경우가 있는데, 이것은 많은 가연성 기체가 희석제로서 작용하여 화염 전파가 억제되고 가연성 기체와 산소 분자간의 유효충돌 횟수가 감소하는 원인이 된다. 이 가연성 기체의 용량비에 의해 연소가 계속되어지는 최대용량비를 연소상한계라 한다³⁾.

연소한계는 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스 등의 영향을 받는데 이들의 관계보다는 일반적으로 1atm, 298K에서 가연성가스가 부피퍼센트

(volume percent)와 부피비(volume fraction)로서 많은 연구가 이루어지고 있는데, 본 연구에서도 이 조건을 이용하였다.

2.2 연소상한계 추산식

공기중에서 연소상한계를 추산하는데 하한계를 이용하여 계산하는 식들이 제시되고 있는데, Spakowski¹⁾는 상압, 25°C에서 파라핀족 탄화수소의 공기중의 연소상한계 X_2 (vol %)는 하한계 X_1 (vol %)과 다음과 같은 관계가 있다고 하였다.

$$X_2 = 7.1 X_1^{0.56} \dots\dots\dots (1)$$

Zabetakis²⁾는 상한계 부근에서 냉염을 수반하지 않는 경우는 다음 식에 의해 연소하한계를 이용하여 상한계를 추산할 수 있다고 하였다.

$$X_2 = 6.5 X_1^{0.5} \dots\dots\dots (2)$$

北川徹三³⁾은 불완전연소 조건하에서의 연소하한계는 완전연소가 되고 있는 상한계와 일정한 관계가 있다는 조건으로 추산하는 것이 타당하지 않다고 하였다. 따라서 과거의 실험자료를 이용하여 연소상한계에서 어떤 가연성 탄화수소가스 1분자를 연소에서 필요한 산소분 원수와 가연성 가스 1분자중의 탄소수와의 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다고 하였다.

$$2n = a\alpha + b \dots\dots\dots (3)$$

여기서

- $2n$: 연소상한계에 있어서 가연성 탄화수소 1 분자의 연소에 필요한 산소원자수
- α : 가연성 탄화수소가스 1분자중의 탄소원자수
- a, b : 상수

식 (3)에서 연소에 필요한 산소분자수 n 이 계산되지만 연소한계의 상한에 있어서 가연성 가스의 농도(X_2)는 다음 식에 의해 구하여진다.

$$X_2 = \frac{1}{1+n/0.209} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

최근에 High등⁴⁾은 화학공학 분야에서 특성치 연구에 많이 사용되는 그룹기여법(group contribution method)를 이용하여 연소상한계를 예측하는

추산식을 발표하였는데 이 추산식은 다음과 같다.

$$\Phi^u = \exp(3.817 - 0.2617N_c + 0.0102N_c^2 + \sum_{i=1}^{24} h_i \phi_i) \dots\dots\dots (5)$$

$$\phi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{24} n_i} \dots\dots\dots (6)$$

여기서

- Φ^u : 연소상한계
- h_i : 그룹기여값(group contribution values)
- N_c : 탄소원자의 수
- n_i : 그룹형태 i의 수(number of group type i)

본 연구에서는 연소하한계를 이용하여 상한계를 계산하기 위해 화학산업에서 많이 사용하는 파라핀족 탄화수소 가운데 현재까지 나와있는 24개의 연소상한계 실험자료를 이용하여 연소하한계를 의한 상한계를 예측하는 새로운 예측식을 제시하고, 이 예측식과 기존의 추산식인 Spakowski식과 Zabetakis 식을 비교 검토하고자 한다.

연소하한계를 이용하여 연소상한계를 예측할 수 있는 예측식(모델)을 실험자료 분석에 의해 6 가지 제시하고, 제시한 이 모델들을 통계학적 및 수학적 방법에 의해 비교 검토하여 최적화(optimization) 된 모델을 찾고자 한다.

연소하한계(X₁)를 이용한 연소상한계(X₂)를 예측하기 위해 제시된 모델들은 다음과 같다.

Model 1 : X₂=a + bX₁ (7)

Model 2 : X₂=a + bX₁ + cX₁² (8)

Model 3 : X₂=a + bX₁ + c/X₁ (9)

Model 4 : X₂=a + bX₁ + c/X₁² (10)

Model 5 : X₂=a + bX₁ + c/X₁² + dX₁³ (11)

Model 6 : X₂=a + bX₁ + c/X₁ + dX₁² (12)

3. 연소상한계의 예측

3.1 다중회귀분석(multiple regression analysis)

공학에서는 독립변수와 종속변수 사이의 함수관계를 알아 내려고 하는 수없이 많은 문제들이 있으

며, 이런 관계를 실험자료(data)의 분석을 통하여 어느정도 규명할 수 있다면 귀중한 정보를 제공할 수 있을 것이다. 다중회귀분석이란 독립변수와 종속변수들 사이의 함수적인 관련성을 규명하기 위하여 어떤 수학적 모델을 가정하고, 이 모델을 측정 변수들의 자료로부터 추정하는 통계적인 방법을 말하며^{8),9),10)}, 일반적으로 이 추정된 모델을 사용하여 필요한 예측을 하거나 관심있는 통계적 추정과 검정을 실시하게 된다.

앞 장에서 제시한 연소상한계 예측 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위한 다중회귀(multiple regression) 과정을 설명하면 다음과 같다.

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같은데,

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \dots\dots (13)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, ...을 추산하기 위한 방법으로 최소화(minimization) 방법을 이용하였다. 이 방법은 sum of square of deviation (S. S. D.)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(zero)으로 두어서 얻어지는 정규방정식(normal equation)의 해를 구하면 된다.

최소화 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} S. S. D. &= \sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots + px^p + \dots - y_i) = 0 \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

여기서 Y_i는 예측값이고, y_i는 실험값이다.

$$\frac{\partial (S. S. D.)}{\partial a} = \sum_{i=1}^n 2(a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots + px^p + \dots - y_i) = 0$$

$$\frac{\partial (S. S. D.)}{\partial b} = \sum_{i=1}^n 2x(a + bx + cx^2 + \dots + px^p + \dots - y_i) = 0$$

$$\frac{\partial (S. S. D.)}{\partial p} = \sum_{i=1}^n 2x^p(a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots + px^p + \dots - y_i) = 0 \dots\dots\dots (15)$$

여기서 얻어지는 정규방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Sigma Y &= an + b \Sigma x + c \Sigma x^2 + d \Sigma x^3 + \dots \\ &\quad + p \Sigma x^p + \dots \\ \Sigma Yx &= a \Sigma x + b \Sigma x^2 + c \Sigma x^3 + d \Sigma x^4 + \dots \\ &\quad + p \Sigma x^{p+1} + \dots \\ \Sigma Yx^2 &= a \Sigma x^2 + b \Sigma x^3 + c \Sigma x^4 + d \Sigma x^5 + \dots \\ &\quad + p \Sigma x^{p+2} + \dots \\ \Sigma Yx^3 &= a \Sigma x^3 + b \Sigma x^4 + c \Sigma x^5 + d \Sigma x^6 + \dots \\ &\quad + p \Sigma x^{p+3} + \dots \\ \Sigma Yx^p &= a \Sigma x^p + b \Sigma x^{p+1} + c \Sigma x^{p+2} + d \Sigma x^{p+3} \\ &\quad + \dots + p \Sigma x^{2p} + \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

이 계산과정에서 매개변수를 구하는 방법으로 Abbreviated Doolittle법과 Gauss-Jordan 소거법이 있는데, 본 연구에서는 Gauss-Jordan 소거법¹¹⁾¹²⁾을 이용하여 계산하였다. 이와같은 방법으로 연소하한계에 의한 상한계를 가장 잘 예측하는 모델을 computer simulation을 이용하여 구한다.

3.2 연소상한계 예측 모델의 최적화

Table 1 Summary of A. P. E and A. A. D of estimating the upper flammability limits(UFL) by models

Parameters	a	b	c	d	A. P. E.	A. A. D.
Model 1	3.96539	2.41649			4.7618	0.3541
Model 2	2.31909	4.23380	-0.33645		2.9552	0.2090
Model 3	6.81658	1.80337	-2.34076		2.9592	0.2218
Model 4	5.35198	2.03377	-1.06545		3.0791	0.2333
Model 5	3.01685	3.07153	0.19965	-0.06676	2.9966	0.2042
Model 6	2.14087	4.32275	0.10028	-0.34808	2.9653	0.2093

본 연구에서 제시한 방법론에 의해 파라핀족 탄화수소에 대한 연소하한계를 이용하여 상한계를 추산하는 각 모델에서 얻어진 예측값과 실험값의 vol% 차이는 평균 0.35~0.20정도이고, 또한 A. P. E. 는 4.76~2.95% 정도를 나타내고 있다. 각 모델을 통계학적으로 분석한 결과 최적화된 모델은 A. P. E. 가 가장 작은 두번째 모델을 선정하였는데, 이는 다음과 같다.

$$X_2 = 2.31909 + 4.2338X_1 - 0.33645X_1^2 \dots \dots (19)$$

이 모델을 이용하여 연소하한계에 의해 상한계를 예측하고자 한다.

4. 결과 및 고찰

연소하한계를 이용하여 상한계를 예측하기 위해 제시한 여러가지 모델 가운데 최적화된 모델을 선정하여야 한다. 최적화된 모델을 선정하기 위해서 통계학에서 많이 이용하는 A. P. E. (average percent error)와 A. A. D. (average absolute deviation)를 사용하였는데⁹⁾¹⁰⁾ 구하는 식은 다음과 같다.

$$A. P. E. = \frac{\Sigma \left| \frac{X \text{ pred.} - X \text{ exp.}}{X \text{ exp.}} \right|}{N} \times 100 \dots \dots \dots (17)$$

$$A. A. D. = \frac{\Sigma |X \text{ pred.} - X \text{ exp.}|}{N} \dots (18)$$

여기서 X pred. 는 예측식에 의해 예측된 연소상한계이고, X exp. 는 실험값이며, N 은 자료(data) 수이다.

다중회귀분석에 의해 얻어진 각 모델의 매개변수 값과 통계학적 고찰을 위해 얻어진 A. P. E. 와 A. A. D. 를 Table 1. 에 나타내었다.

본 연구에서 제시한 방법론에 의해 연소하한계를 이용하여 상한계를 예측하는 최적화된 예측식과 기존의 추산식인 Spakowski식과 Zabetakis식을 비교 고찰하고자 하며, 이 식들을 비교하기 위해 앞서 통계학에서 사용하는 A. P. E. 와 A. A. D. 방법을 이용하였다.

파라핀족 탄화수소 24개의 실험자료를 이용하여 본 연구에서 제시한 예측식과 기존의 추산식을 실험값과 비교하여 Table 2에 나타내었으며, 예측값과 실험값의 편차정도를 알기 위해 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2에 나타나고 있듯이 최적화된 예측식을 이용하여 파라핀족 탄화수소의 하한계에 의한 상한계를 예측한 결과 실험값과 예측값의 vol% 차이가

Table 2 Comparison of Spakowski, Zabetakis and proposed method for upper flammability limit(X_2 , vol%)

No.	Compounds	X_1	X_2	Spakowski	Zabetakis	This study
1	methane	5	15.0	17.49	14.53	15.08
2	ethane	3	12.5	13.14	11.26	11.99
3	propane	2.1	9.5	10.76	9.42	9.73
4	n-butane	1.8	8.5	9.87	8.72	8.85
5	iso-butane	1.8	8.4	9.87	8.72	8.85
6	n-pentane	1.51	7.8	8.94	7.99	7.94
7	2-methyl butane	1.4	7.6	8.57	7.69	7.59
8	2,2-dimethyl propane	1.4	7.5	8.57	7.69	7.59
9	n-hexane	1.2	7.5	7.86	7.12	6.92
10	2-methyl pentane	1.2	7.0	7.86	7.12	6.92
11	3-methyl pentane	1.2	7.0	7.86	7.12	6.92
12	2,2-dimethyl butane	1.2	7.0	7.86	7.12	6.92
13	2,3-dimethyl butane	1.2	7.0	7.86	7.12	6.92
14	n-heptane	1.05	6.7	7.30	6.66	6.39
15	2-methyl hexane	1.0	6.0	7.10	6.50	6.22
16	3-methyl hexane	1.0	6.0	7.10	6.50	6.22
17	2,2-dimethyl pentane	1.05	6.7	7.30	6.66	6.39
18	2,3-dimethyl pentane	1.1	6.7	7.49	6.82	6.60
19	n-octane	0.95	6.0	6.90	6.34	6.04
20	2-methyl heptane	0.95	6.0	6.90	6.34	6.04
21	n-nonane	0.85	5.6	6.48	5.99	5.67
22	3,3-diethyl pentane	0.85	5.7	6.48	5.99	5.67
23	2,2,3,3,-tetra-methyl pentane	0.80	4.9	6.27	5.81	5.49
24	n-decane	0.75	5.6	6.04	5.63	5.31
average percent errors(A. P. E.)				13.58	4.19	2.96
average absolute deviations(A. A. D.)				0.99	0.30	0.21

평균 0.21정도이며, 기존의 추산식인 Spakowski 식은 0.99였고, Zabetakis 식은 0.30정도였으며, 또한 예측식의 A. P. E. 는 2.96%였으며, Spakowski 식은 13.58% 그리고 Zabetakis 식은 4.19%로 나타났다. 이 결과로 보아 본 연구에서 제시한 새로운 예측식이 기존의 추산식 보다 A. P. E. 값과 A. A. D. 값이 훨씬 작은 값을 가지므로 기존의 추산식 보다는 이용가치가 높은 타당한 식이라 할 수 있겠다. 또한 Fig. 1에서 보듯이 실험값과 예측값이 거의 일치함을 알 수 있다.

본 연구에서 제시한 방법론에 의해 어느정도 좋은 결과를 얻었으므로 앞으로 파라핀족 탄화수소와 다른족 화합물에 대한 연구도 이루어져야 하며, 다성분계 혼합물에 대한 연소한계 연구도 이루어져야 할 것이다. 또한 이 방법론에 의해 연소하한계만

실험 측정으로 얻을 수 있다면 상한계에 대한 실험의 번거러움을 덜 수 있는 방도가 마련된다고 할 수 있으며, 하한계 역시 실험에 의존하지 않고 정확하게 추산할 수 있는 타당한 식이 나온다면 이 방법론은 사용면에 있어서 보다 확장할 수 있다고 본다.

5. 결 론

파라핀족 탄화수소의 연소하한계를 이용하여 연소상한계를 예측하기 위해 제시한 방법론을 수학적 및 통계학적 분석에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

파라핀족 탄화수소에 대한 연소하한계(X_1 , vol%)에 의한 상한계(X_2 , vol%) 예측식은 다음과 같다.

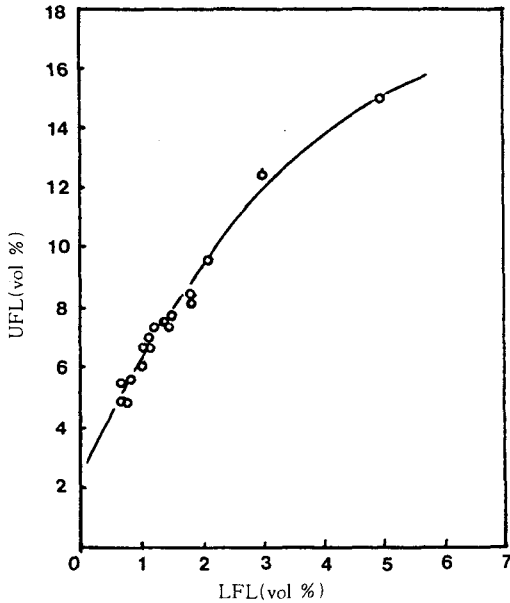


Fig. 1 Comparison experimental and predicted upper flammability limit(UFL) for paraffinic hydrocarbons : (o) experimental; (—)predicted

$$X_2 = 2.31909 + 4.2338X_1 - 0.33645X_1^2$$

이 예측식에 의해 추산된 연소상한계의 예측값과 실험값의 평균편차는 0.21vol% 정도였으며, 본 연구에서 제시한 예측식은 기존의 추산식은 Spakowski식과 Zabetakis식보다 훨씬 향상된 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) Spakowski, A. E., Natl. Advis. Comm. Aeronaut. Res. Mem., E52H15(1952).
- 2) Zabetakis, M. G., U. S. Bur. Mines Bull., 627 (1965).
- 3) 北川徹三, “化學安全工學”, 日刊工業新聞社 (1971).
- 4) High, M. S. and Danner, R. P., I & E C Res., 26, 1395(1987).
- 5) Haessler, W. M., “Fire Fundamentals and Control,” Marcel Dekker Inc. (1989).
- 6) Bretherick, L., “Handbook of Reactive Chemical Hazard,” Butterworths(1979).
- 7) 安全工學協會編(日本), “安全工學講座 2, 爆發”, 海文堂(1983).
- 8) Hill, W. J. and Hunter, W. G., Technometrics, 8, 4, 571(1966).
- 9) Ha, D. M. and Park, J. C., J. of the Korean Inst. of Chem. Engrs., 29, 3, 284(1991).
- 10) 하동명, 이수경, 김문갑, 한국산업안전학회지, Vol. 8, No. 2, 39(1993).
- 11) Kou, s., “Computer Application of Numerical Methods,” Addison-Wesley(1972).
- 12) Constantinides, A., “Applied Numerical Methods with Personal Computers,” McGraw-Hill(1988).