

Ethylbenzene+n-hexanol 계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계의 최소자연발화온도의 측정

Measurement of Autoignition Temperature of Ethylbenzene+n-hexanol and Ethylbenzene+n-propionic Acid Systems

하동명[†] · 이성진*

Dong-Myeong Ha[†] · Sung-Jin Lee*

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2007. 4. 18. 접수/2007. 9. 18. 채택)

요 약

화재 및 폭발을 방호하기 위해서 최소자연발화온도는 제시된 낮은 값을 사용하는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 ASTM E659-78 장치를 이용하여 가연성 혼합물인 ethylbenzene+n-hexanol 계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계의 발화지연시간과 AIT 관계를 측정하였다. 2성분계를 구성하는 순수물질인 ethylbenzene, n-hexanol, n-propionic acid의 측정된 최소자연발화온도는 각각 475 °C, 275 °C and 511 °C였다. 그리고 두 개의 2성분계에서 측정된 발화지연시간은 제시된 식에 의한 예측된 발화지연시간과 적은 평균절대오차에서 일치하였다.

ABSTRACT

The values of the AITs(Autoignition temperatures) for fire and explosion protection are normally the lowest reported. This study measured the AITs of ethylbenzene+n-hexanol and ethylbenzene+n-propionic acid Systems from ignition delay time(time lag) by using ASTM E659-78 apparatus. The AITs of ethylbenzene, n-hexanol and n-propionic acid which constituted binary systems were 475 °C, 275 °C and 511 °C, respectively. The experimental ignition delay time of ethylbenzene+n-hexanol and ethylbenzene+n-propionic acid systems were a good agreement with the calculated ignition delay time by the proposed equations with a few A.A.D.(average absolute deviation).

Keywords : AITs(Autoignition temperatures), Ignition delay time(time lag), ASTM E659-78, Fire and explosion prevention, Ethylbenzene+n-hexanol system, Ethylbenzene+n-propionic acid system

1. 서 론

최소자연발화온도(AIT, Autoignition temperature)는 개시온도, 증기 농도, 용기 크기, 산소농도, 계의 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받는다. 따라서 손실예방을 위해서는 공정 조건과 유사한 조건에서 측정하는 것이 바람직하다. 그러나 다양한 장치 및 실험조건에 의해서 측정되고 있으므로 문헌들마다 다른 값들이 제시되고 있다.¹⁾

최근 새로운 공정과 물질의 개발로 인해 발생할 수 있는 화재 및 폭발을 방호하기 위해 공정에서 취급하

는 가연성물질의 자연발화온도 연구는 꾸준히 진행되고 있다. 과거에는 최소자연발화온도를 측정하기 위해서는 대부분 ASTM D2155 장치를 이용하였으며,²⁾ 최근에는 다양한 장치를 이용하여 발화온도를 측정하고 있다. 관련 연구를 살펴보면, Kong 등³⁾은 bombe(Bomb)를 이용하여 LPG인 프로판과 부탄의 자연발화온도를 측정하였고, Smyth 등⁴⁾은 짧은 발화시간을 이용 고온 금속표면을 발화원으로 하여 탄화수소의 자연발화온도를 연구한 바 있다. Hshieh 등⁵⁾은 최근에 개발된 표준장치인 ASTM E659-78 장치⁶⁾를 이용하여 반도체 공업에서 취급하고 있는 trichlorosilanes에 대한 자연발화온도를 측정하였다. 최근 Ha⁷⁻⁹⁾ 역시 ASTM E659-78 장치 사용하여 알코올류, 산류 그리고 BTX(benzene,

[†]E-mail: hadm@semyung.ac.kr

toluene, xylenes)에 대해 최소자연발화온도와 발화지연 시간을 측정을 연구하였다. 따라서 발화온도는 다양한 장치와 조건에서 실험적 연구가 이루어지고 있다.

대부분 발화온도연구는 순수물질에 국한되어 연구되어지고 있으나, 공정에서 공정에서는 대부분 혼합물 취급하는 경우가 많음에도 불구하고 혼합물에 관한 연구가 거의 없는 편이다. 대표적 연구로 Zabetakis 등¹⁰⁾은 n-Heptane과 iso-Octane 혼합물의 자연발화온도에 대한 실험적 연구를 하였으며, Cullis 등¹¹⁾은 n-decane과 2,2,5-trimethylhexane 혼합물의 자연발화온도를 연구하였다. 최근 Ha 등¹²⁾은 오토자일렌과 노말펜탄을 혼합물에 대한 최소자연발화온도 측정 연구를 하였다.

지금까지 자연발화온도에 관한 문헌들을 고찰하면, 동일 물질인데도 불구하고 문헌들에 따라 다른 최소발화온도 값들이 제시되고 있다. 따라서 화재 방호(fire protection) 목적을 위해서는 작은 자연발화온도를 사용하는 것이 바람직하나, 문헌에 제시된 자료들은 대부분 과거 표준 장치 및 자체 제작된 장치 등을 사용해서 얻은 결과이므로 안전을 위해서 최근에 널리 사용되고 있는 표준 장치에 의한 결과를 얻을 필요가 있다.

본 연구에서는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals) 장치⁶⁾를 사용하여 ethylbenzene+n-hexanol계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계에 대한 자연발화온도를 측정하였다. 우선 2성분계를 측정하기 2성분계를 구성하는 순수성분인 ethylbenzene, n-hexanol 그리고 n-propionic acid의 발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하였으며, 측정된 최발화온도를 과거 표준 장치를 사용하여 얻은 자료들과 비교 고찰하였다. 또한 ethylbenzene+n-hexanol계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계에 대해 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하여 발화온도에 의한 발화지연시간을 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 실험자료 및 예측 모델은 이들 물질을 생산, 취급, 처리, 수송 및 저장하는 공정에서 화재 및 폭발을 방호 자료로 제공하고자 한다.

2. 자연발화이론 및 자연발화온도의 적용

2.1 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연 시간

열발화 이론은 여러 문헌^{1,12,13)}에 소개되었을 뿐만 아니라, 과거 순수물질 연구를 위해 열발화 이론을 전개한 바 있어 여기서는 간략히 소개한다.

일반적으로 열발화 이론은 두 가지로 대별할 수 있다. 하나는 발열과 방열의 관계를 정상상태라고 가정

한 Semenov 이론이며, 다른 하나는 Semenov 이론을 보강한 것으로 실제 착화는 계의 한 장소에서 온도 상승이 계속되면 이곳에 착화가 일어난다. 이러한 경우를 고려하여 비교적 간단한 모델을 이용하여 착화를 설명한 Frank-Kamenetskii 이론이다.

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내고자 한다. 계의 크기 변화와 발화임계 주위 온도 관계로 Frank-Kamenetskii 매개변수로 다음과 같이 사용한다.

$$\delta = \frac{x_0^2 Q_p \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{k \frac{RT_a^2}{E}} \quad (1)$$

여기서 x_0 는 시료의 특성 차원의 반이고, T_a 는 주위온도이다.

활성화에너지(E)는 식 (1)으로부터 얻는 대수온도곡선 대 $1/T_a$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다.

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 역수의 배치(Plot)를 이용한다.

이를 간략히 설명하면 다음과 같다. 일반적으로 실험에서 측정된 값들을 발화지연시간 $\ln t$ 와 초기온도의 관계로 표현할 수 있다.

$$\ln t \approx a \left(\frac{1000}{TG_0} \right) + b \quad (2)$$

따라서 식 (2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계에서 선형최소자승법 사용하여 매개변수인 a와 b를 결정할 수 있다.

2.2 최소자연발화온도의 적용

공정 장치분야에서는 화학공정의 반응용기에서 증류탑이나 열교환기의 유체는 때로 공기가 존재하는 곳에서 이들 유체의 최소자연발화온도 이상으로 과열되는 경우가 있다. 이 유체들의 누출사고로 이들이 공기와 접촉하자마자 자연스럽게 발화할 수 있다. 또한 저장 및 수송에서 과잉 온도가 발생하는 경우 취급물질의 최소자연발화온도에 관한 지식은 화학공정의 위험성평가와 예방 방법을 강구하는데 도움을 줄 수 있다. 특히 발화온도 대한 발화지연시간 연구에서 발화지연시간이 μ sec인 경우는 엔진의 연소 연구에 이용되며, 1~5 sec는 공정의 안전 연구에 이용되고, 10 sec 혹은 그 이상의 시간은 화재의 방호 목적에 적용되고 있다.

3. 실험

3.1 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 최근에 널리 사용되고 있는 장치인 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 Furnance, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun 등으로 구성되어 있다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM E659-78 규정에 맞추어 실험하였다.

- 1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
- 2) 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다.
- 3) 설정된 온도에 도달하면 플라스크 내부에 피하주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다.
- 4) 시료를 넣는 순간 Timer 작동한다.
- 5) 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비한다.
- 6) 만일 10분전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30°C 낮게 설정하고, 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정하였다.
- 7) 발화 시간을 2초미만까지 측정한다.
- 8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

3.2 실험재료

본 실험에 사용된 시약은 ethylbenzene, n-hexanol, n-propionic acid는 순정화학(純正化學) 주식회사(99%)의 시약을 사용하였으며, 혼합물의 발화온도 측정은 순수 물질을 각 각 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 자연발화온도와 발화지연시간 예측 모델

지금까지 대부분의 가연성 물질에 대해 AIT와 발화

지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 선형 식을 사용하여 AIT에 의한 발화지연시간과의 관계를 고찰하였다.

$$\log \tau = \left(\frac{A}{T}\right) + B \quad (3)$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T는 자연발화온도[K], 그리고 A와 B는 상수이다.

본 연구에서는 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간의 관계를 선형(Linear) 형태로 표현될 경우 다음과 같이 나타내었고,

$$\ln \tau = A + \left(\frac{E}{RT}\right) = \left(A + B\left(\frac{1}{T}\right)\right) \quad (4)$$

식 (4)를 이용하면 활성화 에너지(E)를 계산할 수 있다. AIT와 발화지연시간의 관계를 비선형(Non-linear) 형태로 고찰할 필요가 있다고 판단되는 경우는 다음과 같은 예측 모델 형태로 나타낼 수 있다.

$$\ln \tau = A + B\left(\frac{1}{T}\right) + C\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (5)$$

4.2 순수물질의 최소자연발화온도 고찰

본 연구에서 연구하고자 한 ethylbenzene+n-hexanol 계와 ethylbenzene+n-propionic acid 계를 구성하는 3개의 순수물질에 대하여 최소자연발화점을 측정하였으며, 측정된 실험값을 기존의 문헌값들과 비교하여 Table 1에 나타내었다.¹⁴⁻²⁰⁾

n-Hexanol의 실험값은 275°C로서 기존에 제시된 문헌값들 보다 약 10°C~25°C 정도 낮게 측정되었으므로 사업장에서 안전을 확보하기 위해서는 기존 자료를 사용 것 보다 본 연구에서 제시한 자료를 사용하는 것이 화재 방호에 바람직하다고 본다.

Ethylbenzene의 실험값은 475°C로서 다른 문헌값들과 약 15°C~45°C 정도 높게 측정되었고, n-propionic acid의 경우 실험값은 511°C로서 문헌값과 -2°C~76°C의 차이를 보이고 있다. 따라서 이들 물질에 대한 다른

Table 1. Comparison of autoignition temperature (AIT) between experimental data and several reported data for pure substance

Compounds	AIT (°C)							
	This study	NFPA	Sigma	SFPE	Jackson	Egolf	Hilado	Yagy
Ethylbenzene	475	432	432.2	430	460	432	432	-
n-Hexanol	275	-	293	300	-	-	-	285
n-Propionic acid	511	465	513	466	-	-	475	435

제조사의 시료 및 장치에 의한 연구가 필요하다고 본다.

4.3 Ethylbenzene+n-hexanol계의 자연발화온도 고찰

4.3.1 Ethylbenzene(0.7)+n-hexanol(0.3)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 310 °C에서 3번의 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 2 °C~3 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정 한 결과 320 °C에서 최초 발화가 되었는데, 그때 발화 지연시간은 19.73 sec였다. 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 2 sec 미만까지 측정 한 결과 410 °C에서 1.75 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여 발화온도에 의한 발화 지연시간의 관계를 선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)으로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -13.44885 + 9572.21059 \left(\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

$$\ln \tau = 45.34832 - 65442.89742 \left(\frac{1}{T}\right) + 2.3878419 \times 10^7 \left(\frac{1}{T}\right)^2 \tag{7}$$

식 (6)와 식 (7)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 2에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.882이며, 실험값과 예측값의 평균시간차이는 0.98 sec로서 일치하고 있으나, 비선형 형태의 결과는 결정계수가 0.980이며, 평균시간

Table 2. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.7)+n-hexanol(0.3) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	593.15	19.73	2.98214	14.72	17.94
2	613.15	7.65	2.03471	8.69	8.42
3	618.15	7.17	1.96991	7.66	7.17
4	623.15	5.29	1.66582	6.77	6.18
5	643.15	3.97	1.37877	4.20	3.75
6	653.15	3.34	1.20597	3.34	3.08
7	663.15	2.91	1.06815	2.68	2.61
8	673.15	2.45	0.89609	2.16	2.28
9	683.15	1.75	0.55962	1.76	2.05
A.A.P.E.	-	-	-	11.07	9.25
A.A.D.	-	-	-	0.98	0.52

차이는 0.52 sec로서 실험값은 예측값과 일치하고 있다.

4.3.2 Ethylbenzene(0.5)+n-hexanol(0.5)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 300 °C에서 3번의 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 2 °C 상승시켜 발화온도를 측정 한 결과 310 °C에서 최초 발화가 되었는데, 그때 발화 지연시간은 19.22 sec였으며, 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정 한 결과 390 °C에서 1.72 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여 발화온도에 의한 발화 지연시간의 관계를 선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)으로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -17.29364 + 11765.10969 \left(\frac{1}{T}\right) \tag{8}$$

$$\ln \tau = 33.91819 - 51933.51529 \left(\frac{1}{T}\right) + 1.977342 \times 10^7 \left(\frac{1}{T}\right)^2 \tag{9}$$

식 (8)과 식 (9)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 3에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.978이며, 실험값과 예측값의 평균시간차이는 0.68 sec로서 일치하고 있으나, 비선형 형태의 결과는 결정계수가 0.984이며, 평균시간차이는 0.50 sec로서 실험값은 예측값과 거의 일치하고 있다.

Table 3. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.5)+n-hexanol(0.5) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	583.15	19.22	2.95595	17.84	20.24
2	593.15	13.49	2.60195	12.70	13.00
3	603.15	10.35	2.33699	9.14	8.74
4	613.15	5.17	1.64287	6.65	6.14
5	623.15	4.37	1.47476	4.89	4.48
6	633.15	3.31	1.19695	3.63	3.38
7	643.15	2.84	1.04380	2.72	2.65
8	653.15	2.17	0.77473	2.05	2.13
9	663.15	1.72	0.54232	1.56	1.76
A.A.P.E.	-	-	-	10.39	6.57
A.A.D.	-	-	-	0.68	0.50

4.3.3 Ethylbenzene(0.3)+n-hexanol(0.7)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 290 °C에서 3번의 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 2 °C~3 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과 305 °C에서 최초발화가 되었는데, 그때 발화지연시간은 25.38 sec였다. 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 370 °C에서 1.93 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -20.51338 + 13672.86056 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

$$\ln \tau = -5.55204 - 4552.56444 \left(\frac{1}{T} \right) + 5.5431846 \times 10^6 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (11)$$

식 (10)와 식 (11)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 4에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.982, 비선형 형태의 결과는 결정계수가 0.986로서 선형식이나 비선형 식이 비슷한 결과를 보이지만, 비선형 식에 의한 예측값이 실험값과 더 일치하고 있다.

Figure 1에서 알 수 있듯이 순수물질의 AIT에 비교하여 혼합물의 AIT는 이상용액의 특성보다 낮은 온도에서 발화되었으며, ethylbenzene이 많은 섞여 있는 부분인 조성 1~0.7까지 발화온도가 급격히 떨어지는 경향을 보이고 있다. 따라서 이런 경향을 통해 사업장에서 화재 및 폭발을 예방하기 위한 중요한 자료가 될

Table 4. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.3)+n-hexanol(0.7) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	578.15	25.38	3.23396	23.01	23.50
2	583.15	17.60	2.86790	18.79	18.94
3	593.15	12.84	2.55257	12.65	12.53
4	603.15	7.90	2.06686	8.63	8.48
5	613.15	5.35	1.67710	5.97	5.86
6	623.15	4.69	1.54543	4.17	4.13
7	633.15	3.33	1.20297	2.95	2.96
8	643.15	1.93	0.65752	2.11	2.16
A.A.P.E.	-	-	-	8.76	8.66
A.A.D.	-	-	-	0.77	0.72

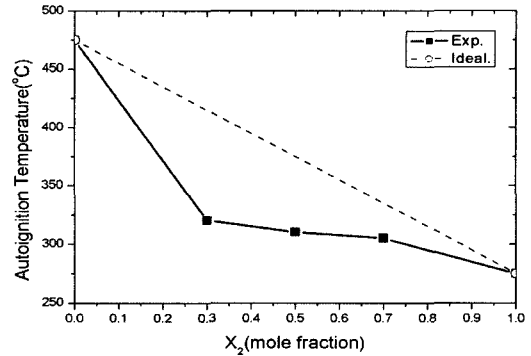


Figure 1. Experimental AIT of ethylbenzene+n-hexanol system.

수 있다고 본다.

4.4 Ethylbenzene+n-propionic acid계의 자연발화 온도 고찰

4.4.1 Ethylbenzene(0.7)+n-propionic acid(0.3)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 480 °C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 2 °C~3 °C 상승시켜 490 °C에서 최초 발화가 시작되었으며, 그 때 발화지연시간은 19.71 sec였다. 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 540 °C에서 1.46 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여 선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -40.82395 + 33505.53133 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

$$\ln \tau = -70.05793 + 79588.52856 \left(\frac{1}{T} \right) - 1.8153021 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (13)$$

식 (12)와 식 (13)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 5에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.913이고, 비선형 식에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수가 0.918를 나타내었다. 따라서 선형 식이나, 비선형식이나 큰 차이는 없지만 비선형 식에 의한 예측값이 실험값과 약간 더 일치함을 보인다.

4.4.2 Ethylbenzene(0.5)+n-propionic acid(0.5)계의 자연발화 온도

본 실험에서는 490 °C에서 3번의 실험결과 발화가

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.7)+n-propionic acid(0.3) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	763.15	19.71	2.98113	21.77	21.37
2	773.15	16.59	2.80880	12.34	12.36
3	778.15	7.45	2.00821	9.34	9.41
4	783.15	7.44	2.00687	7.09	7.17
5	793.15	4.04	1.39624	4.14	4.18
6	803.15	2.46	0.90016	2.44	2.45
7	813.15	1.46	0.37844	1.46	1.44
A.A.P.E.	-	-	-	9.90	9.88
A.A.D.	-	-	-	1.24	1.19

일어나지 않았으며, 2°C~3°C 상승시켜 502°C에서 최초 발화가 시작되었으며, 그때 발화지연시간은 20.83sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정된 결과 540°C에서 1.90 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여 선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -52.63912 + 43245.78165 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

$$\ln \tau = 7.50034 - 52176.71911 \left(\frac{1}{T} \right) + 3.7840914 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (15)$$

Table 6. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.5)+n-propionic acid(0.5) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	775.15	20.83	3.03639	23.36	23.73
2	778.15	20.13	3.00221	18.84	18.95
3	783.15	15.51	2.74148	13.21	13.12
4	793.15	6.26	1.83418	6.59	6.48
5	798.15	4.13	1.41828	4.68	4.61
6	803.15	3.53	1.26130	3.34	3.32
7	808.15	2.19	0.78390	2.39	2.40
8	813.15	1.90	0.64185	1.72	1.76
A.A.P.E.	-	-	-	9.49	9.22
A.A.D.	-	-	-	0.95	0.97

식 (14)와 식 (15)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 6에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.970이고, 비선형 형태의 결과는 결정계수가 0.966로서 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 선형식이 비선형식에 비해 평균시간차이가 0.02 sec로서 실험값과 일치하고 있다.

4.4.3 Ethylbenzene(0.3)+n-propionic acid(0.7)계의 자연발화온도

본 실험에서는 495°C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 2°C~3°C 상승시켜 510°C에서 최초 발화가 일어났으며, 그때 발화지연시간은 20.63 sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정된 결과 550°C에서 1.49 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 이용하여 선형 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)로 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \tau = -51.92843 + 42940.52892 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (16)$$

$$\ln \tau = 214.70846 - 384997.97101 \left(\frac{1}{T} \right) + 1.71663 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (17)$$

식 (16)과 식 (17)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 7에 나타내었다.

선형 식에 의한 결정계수는 0.962로서 예측값과 실험값의 평균시간차이는 0.94 sec로 일치하고 있으나, 비

Table 7. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AITs for ethylbenzene(0.3)+n-propionic acid(0.7) system

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	Linear ($\tau_{est.}$)	Non-linear ($\tau_{est.}$)
1	783.15	20.63	3.02675	18.21	20.01
2	788.15	11.32	2.42657	12.86	13.13
3	793.15	10.31	2.33311	9.12	8.86
4	798.15	5.69	1.73871	6.50	6.13
5	803.15	5.28	1.66393	4.65	4.36
6	808.15	2.87	1.05431	3.34	3.17
7	813.15	2.13	0.75612	2.41	2.37
8	823.15	1.49	0.39878	1.27	1.41
A.A.P.E.	-	-	-	13.42	10.68
A.A.D.	-	-	-	0.94	0.73

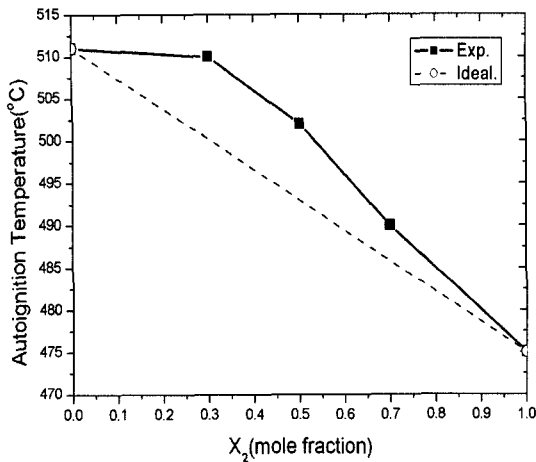


Figure 2. Experimental AIT of ethylbenzene+n-propionic acid system.

선형 형태의 결과는 결정계수가 0.976이며, 평균시간차이는 0.73 sec로서 비선형식에 의한 예측값이 실험값과 더 일치하고 있다.

Figure 2에서 볼 수 있듯이 ethylbenzene+n-propionic acid계의 AIT는 이상용액의 특성보다 높은 온도를 보이는 것으로 나타났다. 특히 n-propionic acid의 조성이 1~0.8 사이에서는 약 510 °C로서 n-propionic acid 순수 물질의 최소발화온도와 거의 일정하므로 이를 취급하는 공정 안전에 도움을 줄 것으로 본다.

5. 결 론

본 연구는 최근에 이용되고 있는 자연발화온도 측정 장치(ASTM E659-78)를 사용하여 2성분계 혼합물의 자연발화온도를 측정하였다. 2성분계를 측정하기 앞서, 2성분계를 구성하는 순수성분인 ethylbenzene, n-hexanol 그리고 n-propionic acid의 자연발화온도를 측정하여 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 가연성혼합물인 ethylbenzene+n-hexanol 계, ethylbenzene+n-propionic acid계에 대해 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 순수물질 5개의 최소자연발화온도를 측정한 결과 ethylbenzene은 475 °C, n-hexanol은 275 °C 그리고 propionic acid는 511 °C로 나타났다. 특히 n-hexanol의 경우 측정값은 기존의 문헌값 보다 약 10~15 °C 정도 낮게 측정되었으므로 안전을 위해서는 기존 자료를 사용 것보다 본 연구에서 제시한 자료를 사용하는 것이 타당하다.

2) Ethylbenzene+n-hexanol계의 각 혼합조성에서 최

소자연발화온도는, ethylbenzene(0.7)+n-hexanol(0.3)에서 320 °C, ethylbenzene (0.5)+n-hexanol(0.5)에서 310 °C 그리고 ethylbenzene(0.3)+n-hexanol(0.7)에서 305 °C로 나타났다.

3) Ethylbenzene+Propionic acid계의 각 혼합조성에서 최소자연발화온도는, ethylbenzene(0.7)+n-propionic acid(0.3)에서 490 °C, propionic acid(0.5)+ethylbenzene (0.5)에서 502 °C 그리고 ethylbenzene(0.3)+n-propionic acid(0.7)에서 510 °C로 나타났다.

4) 지금까지는 일반적으로 발화지연시간과 발화온도의 관계는 선형적으로 표현되어 왔으나, 본 연구 결과로 보아 선형에 국한된 연구 범위를 벗어나서 비선형 예측 식에 대한 연구도 계속 이루어져야 한다.

참고문헌

1. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE(2003).
2. American Society for Testing Materials, "ASTM D2155-69", ASTM Std., 17, Nov., pp.724-727(1970).
3. D. King, R.K. Eckhoff and F. Alfert, "Auto-ignition of CH₄/air, C₃H₈/air, CH₄/C₃H₈/air and CH₄/CO₂/air using 1L Ignition Bomb", J. of Hazardous Materials, Vol. 40, pp.68-84(1995).
4. K.C. Smyth and N.P. Bryner, "Short-Duration Autoignition Temperature Measurement for Hydrocarbon Fuels Near Heated Metal Surfaces", Combustion Sci. and Tech., Vol. 126, pp.225-253(1997).
5. F.-Y. Hsieh, D.B. Hirsh and J.H. Willams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes", Fire and Materials, Vol. 26, pp.289-290(2002).
6. ASTM, "Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA(1994).
7. D.M. Ha, "Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances - Methanol and Ethanol -", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 2, pp.54-60(2004).
8. D.M. Ha, "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids", T. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 18, No. 2, pp.27-33(2004).
9. D.M. Ha, "Measurement of Autoignition Temperature (AIT) and Time Lag of BTX(benzene, toluene, xylenes)", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 21, No. 3, pp.45-52(2004).

10. M.G. Zabetakis, A.L. Furno and G.W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46, No. 10, pp.2173-2178(1954).
11. C.F. Cullis and C.D. Foster, "Studies of the Spontaneous Ignition in the Air of Binary Hydrocarbon Mixtures", Combustion and Flame, Vol. 23, pp.347-356(1974).
12. D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement of Autoignition Temperature of o-Xylene+n-pentanol System", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 21, No. 4, pp.66-72(2006).
13. D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., Jone WileyI & Sons, 1998.
14. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA(1991).
15. R.E. Lenga 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).
16. A.M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd ed., SFPE(1995).
17. J.L. Jackson, "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp.2869-2870(1951).
18. L. M. Egolf and P. C. Jurs, "Estimation of Autoignition Temperature of Hydrocarbons, Alcohols and Ester from Molecular Structure", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp.1798-1807(1992).
19. C.J. Hilado and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80(1972).
20. S. Yagyu, "Systematization of Spontaneous Ignition Temperature of Organic Compounds-Spontaneous Ignition Temperature of Alkyl Alcohols-", Research Report of the Research Institute of Industrial Safety(RIIS-RR-26-5), Japan(1978).