한국화재소방학회 논문지, 제23권 제5호, 2009년
[논 문]

J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.
Vol. 23, No. 5, 2009

개방식 장치를 이용한 tert-Pentanol + Propionic Acid 및 p-Xylene + Propionic Acid 계의 하부인화점 측정 및 예측

The Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for tert-Pentanol + Propionic Acid and p-Xylene + Propionic Acid Systems Using Open-Cup Apparatus

하동명† · 이성진*

Dong-Myeong Ha† · Sungjin Lee*

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2009. 9. 3. 접수/2009. 10. 9. 채택)

요 약

본 연구에서는 tert-pentanol + propionic acid 및 p-xylene + propionic acid계의 하부인화점을 Tag 개방식장치(ASTM D1310-86)를 이용하여 측정하였다. 실험값은 Raoult의 법칙, van Laar 모델식과 NRTL 모델식에 의해 계산된 값들과 비교 되었다. 그 결과, van Laar 모델식과 NRTL 모델식에 의한 예측값이 Rauolt의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근접하였다. 이는 tert-pentanol + propionic acid 및 p-xylene + propionic acid계와 같은 비이상 용액의 활동도 계수값을, van Laar 및 NRTL 모델식이 Raoult의 법칙보다 정확하게 계산하기 때문이다. 또한, NRTL 모델식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 모델식의 그것 보다 우수하였다.

ABSTRACT

The lower flash points for the tert-pentanol + propionic acid and p-xylene + propionic acid systems were measured by Tag open-cup apparatus. The experimental data were compared with the values calculated by the Raoult's law, the van Laar equation and the NRTL equation. The calculated values based on the van Laar and NRTL equations were found to be better than those based on the Raoult's law. It was concluded that the van Laar and NRTL equations were more effective than the Raoult' law at describing the activity coefficients for non-ideal solution such as the tert-pentanol + propionic acid and p-xylene + propionic acid systems. The predictive curve of the flash point prediction model based on the NRTL equation described the experimentally-derived data more effectively than was the case when the prediction model was based upon the van Laar equation.

Key words : Flash point, Tag open-cup apparatus, tert-Pentanol + propionic acid, van Laar equation, NRTL equation

1. 서 론

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 구분하며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성 물질의 화재와 폭발 가능성을 분석하기 위해 활용되는 중요한 물성치이다. 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서는 인화점에 대한 정확한 정보를 파악하는 것은 매우 중요하다.[1)]

인화점 측정 장치는 두 종류로 분류할 수 있다. 하나는 밀폐식 장치이며, 다른 하나는 개방식 장치이다. 밀폐식 장치로는 Tag(ASTM D56), Setaflash(ASTM D3278), Small Scale((ASTM D3828) 및 Pensky-Martens (ASTM D93) 장치 등이 있다. 개방식 장치로는 Tag (ASTM D1310) 및 Cleveland(ASTM D92) 장치 등이 있다.

인화점은 여러 변수(Parameter)에 의존하며, 변수로

† E-mail: hadm@semyung.ac.kr

는 용기형태, 시료량, 발화원, 온도조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다.[2)]

Affens 등[3)]은 이성분계 혼합물의 액상을 이상 용액으로 가정한 모델식을 제안하였고, Gmehling 등[4)]은 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점을 UNIFAC 모델식을 이용하여 예측하였다. 그러나, 이들의 모델식은 실제 혼합물에 적용할 경우 많은 오차를 발생되었다. Ha 등[5,6)]은 밀폐식 장치를 이용하여 2성분계 혼합물의 인화점을 측정하였고, 그 예측 모델을 제시하였다. 또한, Vidal 등[7)]은 기존의 인화점 연구들을 비교·고찰였으며, Liaw 등[8)]은 2성분 혼합물의 인화점 측정과 예측 방법을 연구하였다.

개방식 장치를 이용한 인화점 연구로 Walsham[9)]은 Tag 개방식의 인화점을 예측하기 위한 방법을 제시하였으며, Ellis[10)]는 Tag 개방식 인화점의 문헌자료를 이용한 예측 방법을 연구하였다. White 등[11)]은 항공연료의 화염전파 연구를 위해 인화점을 연구한 바 있다. 최근 Ha 등[12,13)]은 Tag 개방식 장치를 사용하여, 비가연성 물질인 물이 포함된 이성분계 혼합물과 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 활동도 계수 모델식을 활용하여 예측하였다.

본 연구에서는 Tag 개방식 장치의 인화점에 대한 정보가 없는 tert-pentanol + propionic acid 및 p-xylene + propionic acid 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 인화점을 측정하였고, 그 측정값을 Raoult의 법칙, van Laar 모델식과 NRTL(non random two liquids) 모델식[14)]을 토대로 계산된 값들과 비교하였다. 본 연구에서 얻은 자료는 가연성 혼합물을 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 다른 혼합물의 인화점을 예측하는 방법론으로 활용되기를 기대한다.

2. 가연성 혼합물의 인화점 계산

이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 Le Chatelier의 법칙[15)]이 적용된다.

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \tag{1}$$

여기서, i는 혼합물 속의 단일성분 i, y는 기상 몰분율, LFL는 폭발하한계를 의미한다. 또한, LFL_i는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \tag{2}$$

온도 T 및 압력 P의 조건 하에서 혼합물 속의 성분 i가 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 식이 성립한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \tag{3}$$

여기서, Φ는 퓨가서티 계수, γ는 활동도계수, f는 퓨가서티이다.

한편, 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서 퓨가서티 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi_i = 1 \tag{4}$$

또한, 액상상태의 순수성분 i는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \tag{5}$$

여기서, P_i^{sat}는 온도 T에서의 성분 i의 증기압이다. 따라서, 식(3)에 식(4)와 (5)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \tag{6}$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \tag{7}$$

식(1)에 식(2)와 식(7)을 대입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \tag{8}$$

여기서, x는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[16)]으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \tag{9}$$

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 T의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C는 문헌[16)]으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시한다.

인화점에서의 순수성분 i의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 순수성분 i의 인화점($T_{i,fp}$)을 식(9)에 대입함으로써 구할 수 있다.

또한, 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해

Table 1. The Antoine Coefficients of the Components

Components \ Coefficients	A	B	C
tert-Pentanol	8.3767	1821.9	230.0
p-Xylene	6.99053	1453.43	215.31
Popionic acid	7.99064	1929.3	236.43

서 van Laar 식 및 NRTL 식[14]을 활용하였으며, 다음의 식(10)과 식(11)에 각각 제시한다.

van Laar 식:

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$$

$$\ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 \quad (10)$$

NRTL 식:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{m}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{l=1}^{m}G_{li}x_l} + \sum_{j=1}^{m}\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{l=1}^{m}G_{lj}x_l}\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^{m}x_r\tau_{rj}G_{rj}}{\sum_{l=1}^{m}G_{lj}x_l}\right) \quad (11)$$

여기에서,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})(\alpha_{ji} = \alpha_{ij})$$

van Laar 식 및 NRTL 식의 이성분계 파라미터는 문헌[16]으로부터 구했으며, 다음의 Table 2에 제시한다.

이상과 같이 식(8)을 만족하는 온도를 계산함으로써 활동도계수 모델식을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

또한, 혼합물의 액상이 이상용액이라고 가정한다면, Raoult의 법칙이 적용되어 활동도계수(γ_i)는 1이 되고, 식(8)은 다음과 같이 정리된다.

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{x_iP_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (12)$$

따라서, 식(12)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙에 기반한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

3. 실 험

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 Tag 개방식 장치는 시료컵(sample cup), 온도조절기(temperature controller), 물항온조(water bath), 시험염 발생 장치(test flame device), 온도계(thermometer), 배수로(overflow path) 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨 게이지(level gauge)가 있다.

3.2 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 tert-pentanol, propionic acid 그리고 p-xylene 등을 대상으로 실험하였다. tert-pentanol(99.0%)는 Acros 회사, propionic acid(99.0%)는 Acros 회사, p-xylene(99.0%)는 Lancaster 회사의 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며,

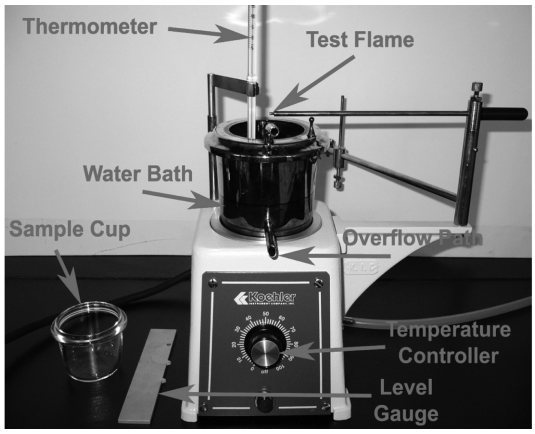

Figure 1. The basic system configuration of the Tag open-cup tester.

Table 2. The Binary Parameters of the van Laar and NRTL Equations for Each Binary System

Systems \ Parameters	van Laar		NRTL		
	A12	A21	A12	A21	α_{12}
tert-Pentanol(1) + propionic acid(2)	−0.3641	−0.6142	101.5638	−416.4843	0.3075
p-Xylene(1) + propionic acid(2)	0.6223	1.4021	1032.8658	154.5890	0.7918

NRTL: $A_{12} = g_{12} - g_{11}$, $A_{21} = g_{21} - g_{22}$ (cal/mol)

별도의 정제 과정은 거치지 않았다.

3.3 실험방법

본 연구에서의 실험은 ASTM D1310-86의 규정에 따라 진행했으며, 그 절차는 다음과 같다.

1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.

2) 혼합물 시료 70ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.

3) 승온속도는 1 ± 0.25°C/min 이 되도록 조절하였다.

4) 온도가 0.5°C 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.

5) 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 하부 인화점으로 결정하였다.

6) 이와 같은 과정을 여러 차례 반복하여 최적값을 선정하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 tert-pentanol + propionic acid 계와 p-xylene + propionic acid계의 하부 인화점을 Tag 개방식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙, van Laar 식과 NRTL 식을 활용하여 하부 인화점을 계산하였다. 그 결과를 Table 3과 Table 4에 제시하였다. 또한, 실험값과 계산값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다.

Table에서는 실험값과 계산값을 비교해 나타내었고, 실험값과 계산값의 차이는 A.A.D.(average absolute deviation)를 이용해 나타내었다.[17]

$$\text{A.A.D.} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|T_i^{exp} - T_i^{cal}\right|}{N} \tag{13}$$

여기서, T_i^{exp}는 실험을 통해 측정된 하부 인화점이고, T_i^{cal}는 계산된 하부 인화점이다. 그리고 N은 실험값의 개수이다.

Table 3에서 살펴보면, tert-pentanol + propionic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.14°C(A.A.D.)이고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.43°C, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.37°C이다. Table 4를 살펴보면, p-xylene + propionic acid계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 6.11°C(A.A.D.)이고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.65°C, NRTL 식에 의

Table 3. Experimental and Predictive Flash Points of tert-Pentanol-propionic Acid System

Mole Fractions (tert-Pentanol:Propionic acid)	Exp. [°C]	Raoult's Law	van Laar	NRTL
1.000:0.000	26.0	-	-	-
0.916:0.084	27.0	27.16	27.34	27.35
0.705:0.295	32.0	30.58	31.73	31.83
0.505:0.495	38.0	34.80	37.06	37.45
0.304:0.696	44.0	40.73	43.78	44.52
0.096:0.904	53.5	50.86	53.14	53.76
0.000:1.000	59.0	-	-	-
A.A.D.	-	2.14	0.43	0.37

Table 4. Experimental and Predictive Flash Points of p-Xylene + Propionic Acid System

Mole Fractions (o-Xylene:Propionic acid)	Exp. [°C]	Raoult's Law	van Laar	NRTL
1.000:0.000	35.0	-	-	-
0.702:0.298	35.5	39.66	36.38	35.79
0.499:0.501	36.5	43.66	38.58	38.12
0.297:0.703	42.5	48.65	42.88	42.50
0.100:0.900	48.0	54.98	51.26	50.89
0.000:1.000	59.0	-	-	-
A.A.D.	-	6.11	1.65	1.20

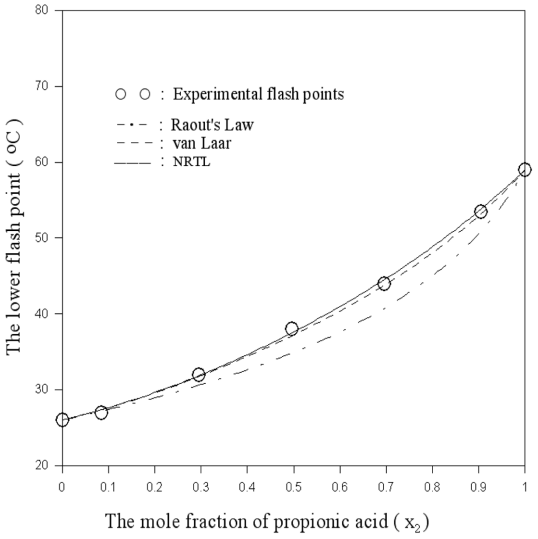

Figure 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the tert-pentanol(1) + propionic acid(2) system.

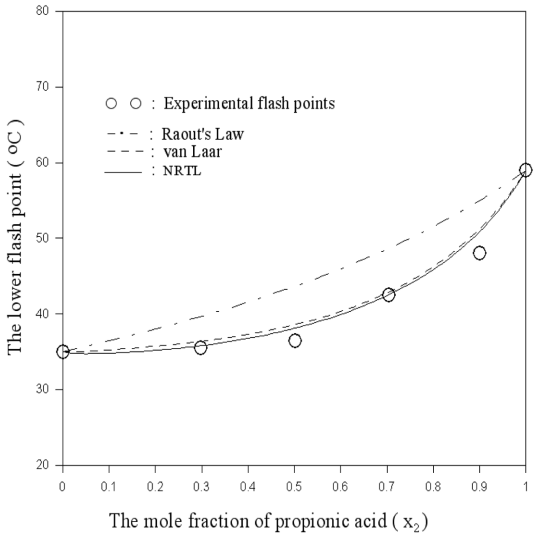

Figure 3. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the p-xylene(1) + propionic acid(2) system.

한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.20°C이다. A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 계산값은 실험값과 상당한 차이가 있었다. 이는 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정한 Raoult의 법칙이 본 실험 시스템에 적용될 수 없음을 말해 준다.

활동도 계수 모델식인 van Laar 식과 NRTL 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근사하였다.

또한, NRTL 식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 식의 그것 보다 우수함을 확인하였다. 이는 NRTL 모델식이 3개의 파라미터를 이용하고 van Laar 모델식은 2개의 파라미터를 이용하기 때문이라고 사료된다.

따라서, 본 연구에서 제시한 예측방법을 통해 여러 가연성 혼합 용제의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다. 이와 같은 예측 방법론이 산업현장의 안전 확보 자료로 활용되기를 기대한다.

5. 결 론

tert-Pentanol + propionic acid 및 p-xylene + propionic acid계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하고, Raoult의 법칙, van Laar 식과 NRTL 식에 의한 계산값을 확보하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) tert-Pentanol + propionic acid계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.14°C (A.A.D.)이었고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.43°C, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.37°C이었다.

(2) p-Xylene + propionic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 6.11°C이었고, van Laar 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.65°C, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.20°C이었다.

(3) 활동도 계수 모델식인 van Laar 식과 NRTL 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근사하였다. 또한, NRTL 식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 식의 그것 보다 우수함을 확인하였다.

참고문헌

1. D.A. Crowl and J.F. Louver, “Chemical Process Safety Fundamentals with Applications”, Prentice-Hall(1990).
2. R.C. Lance, A.J. Barnard, and J.E. Hooymanm, “Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications”, J. of Hazardous Materials, Vol.3, pp.107-119(1979).
3. W.A. Affens and G.W. Mclaren, “Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air”, J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data, Vol.17, No.4,

pp.482-488(1972).
4. J. Gmehling and P. Rassmussen, “Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC”, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.21, No.2, pp.186-188 (1982).
5. D.M. Ha, Y.C. Choi, and S.J. Lee, “The Lower Flash Point of the n-Butanol+n-Decane System”, J. of Korean Institute of Fire & Eng., Vol.17, No.2, pp.50-55(2003).
6. D.M. Ha, Y.C. Choi, J.G. Han, S.J. Lee, and S.K. Lee, “Measurement and Estimation of the Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-flammable Component by Closed Cup Tester”, Proceedings of the Sixth Asia-Oceania Symposium of Fire Science and Technology, pp.394-399, Daegu, Korea(2004).
7. M. Vidal, W.J. Rogers, J.C. Holste, and M.S. Mannan, “A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits”, Process Safety Propress, Vol.23, No.1, pp.47-55(2004).
8. H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, “A General Model for Predicting the Flash Point of Miscible Mixtures”, J. of Hazardous Material, Vol.137, pp.38-46(2006).
9. J.G. Walsham, “Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures”, Advan. Chem. Ser. Publ. 73 Ser. 124, American Chemical Society, Washington, DC, pp.56-59(1973).
10. W.H. Ellis, “Solvent Flash Points -Expected and Unexpected-”, J. of Coating Technology, Vol.48, pp.44-57(1976).
11. D. White, et al., “Flame Spread on Aviation Fuels”, Fire Safety Journal, Vol.28, pp.1-31 (1997).
12. D.M. Ha, S.J. Lee, and Y.H. Song, “Measurement and Prediction of the Flash Point for the Flammable Binary Mixtures using Tag Open-Cup Apparatus”, Korean Chem. Eng. Res., Vol.43, No.1, pp.181-185 (2005).
13. D.M. Ha and S.J. Lee, “The Measurement and Prediction of the Flash Points for the Water + 2-Propanol System Open-Cup Apparatus”, J. of Korean Institute of Fire & Eng., Vol.21, No.2, pp. 48-53(2007).
14. C.R. Reid, J.M. Prausnitz, and P.E. Poling, “The Properties of Gases and Liquids”, 4th Ed., McGraw-Hill, New York(1998).
15. H. Le Chatelier, “Estimation of Firedamp by Flammability Limits”, Ann. Mines, Vol.19, p.388 (1891).
16. J. Gmehing, U. Onken, and W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, 1, Part1-Part7, DECHEMA(1980).
17. D.M. Ha and S.J. Lee, “The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol + Acetic Acid and n-Propanol + n-Propionic acid Systems”, J. of the Korean Society of Safety, Vol.22, No.4, pp.37-42(2007).