

## Ethanol, 1-propanol, 2-propanol 그리고 2,2,4-trimethylpentane 이성분 혼합계에 대한 인화점 측정

황인찬, 인세진\*

우송대학교 소방방재학과

대전광역시 동구 동대전로 171 우송대학교 소방방재학과

(2019년 2월 27일 접수; 2019년 4월 9일 수정본 접수; 2019년 4월 9일 채택)

### Measurement of flash point for binary mixtures of Ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 2,2,4-trimethylpentane

In Chan Hwang, and Se Jin In\*

Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong University

Woosong University, 17 JaYang-Dong, Dong-Gu, Daejeon 34606, Republic of Korea

(Received for review February 27, 2019; Revision received April 9, 2019; Accepted April 9, 2019)

#### 요 약

산업현장에서 액체의 화재 및 폭발 위험을 결정하는데 사용되는 가장 중요한 변수 중 하나인 인화점은 가연 물질에 대한 화재 위험성을 나타내는 지표이며 위험물의 안전성 평가를 위한 중요한 정보로 활용된다. 본 연구의 목적은 석유 화학 공정에서 아주 중요한 용매로 사용되는 알킬 알코올과 함께 파라핀계 탄화수소의 대표적인 화합물인 2,2,4-trimethylpentane을 포함하는 이성분 혼합물인 {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 그리고 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 계에 대한 인화점을 Stanhope-Seta 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위해 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 파라미터를 이용하였고 실험 결과와 비교해 보았다. 비교 결과 Raoult's의 법칙을 제외하고 모든 실험값과 예측값과 실험값은 최대 편차가 1.28 K이내의 결과로 유사함을 보였다. 또한 측정된 모든 계에서 최소인화점은 발견되지 않았다.

**주제어** : 인화점, SETA 밀폐식 인화점 측정기, 이성분계, 활동도 계수

**Abstract** : Flammable substances, such as organic solvents, are commonly used in laboratories and industrial processes. The flash point of flammable liquid mixtures is a very important parameter for characterizing the ignition and explosion hazards, and the flash points of mixtures of  $C_2 \sim C_3$  alcohols and 2,2,4-trimethylpentane were measured in the present study. The 2,2,4-trimethylpentane is an important component of gasoline and is frequently used in the petroleum industry as a solvent. Lower flash point data were measured for the binary systems {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}, and {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}. The flash point measurements were carried out according to the standard test method (ASTM D3278) using a Stanhope-Seta closed cup flash point tester. The measured flash points were compared with the predicted values calculated using Raoult's law and also following  $G^E$  models: Wilson, Non-Random Two Liquid (NRTL) and UNIversal QUAsiChemical (UNIQUAC). These models were able to predict the experimental flash points for different compositions of  $\{C_2 \sim C_3 \text{ alcohols} + 2,2,4\text{-trimethylpentane}\}$  mixtures with minimal deviations. The average absolute deviation between the predicted and measured lower flash point was less than 1.28 K. A minimum flash point behaviour was observed in all of the systems as in the many observed cases for the hydrocarbon and alcohol mixtures.

**Keywords** : Flash point, Seta closed cup tester, Binary system,  $G^E$  models

\* 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.2019.25.2.138 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. 서론

화학 산업현장과 분리 정제 공정에서 사용되는 가연성 물질의 인화점은 화재 위험성을 나타내는 지표이고 위험물 관리의 안전성 확보를 위한 중요한 정보로 활용된다. 또한 인화점과 관련된 연소하한계(lower flammable limit, *LFL*)는 가연물의 연소에 대한 화학 및 물리적 성질을 이해하는데 중요한 정보를 알려준다[1]. 그러므로 사용되는 인화성 혼합물의 안전성 평가에 중요한 특성 중 하나인 인화점(flash point)에 대한 연구가 반드시 필요하다[2]. 특히, 혼합물의 인화점의 경우 순수 성분의 인화점보다 낮으면 최소 인화점(minimum flash point behaviour, *MFPB*)이 발견되는데 가연성 물질을 사용하는 산업현장 및 제조공정에서 위험성이 매우 증가하므로 직접 실험을 통하여 확인하는 것이 중요하다. 실험을 통해 얻어진 혼합물의 인화점 데이터는 산업현장에서 인화성 물질의 반응 합성 공정, 보관 그리고 취급하는데 중요하게 사용되기 때문에 휘발성 유기 용제 및 탄화수소에 대한 인화점 관련 연구가 활발히 이루어지고 있다[3-5].

2,2,4-trimethylpentane은 보통 이소옥탄으로 알려진 유기 화합물로서 옥탄( $C_8H_{18}$ )의 여러 이성질체 중 한 종류이고 가솔린 연료의 anti-knocking을 판단하는 중요한 구성 요소 중 하나이다[6]. 2,2,4-trimethylpentane은 이소부탄의 산 촉매에 의한 알킬화에 의해 석유 정제 산업에서 엄청난 규모로 생산되고 있다[7]. 이 공정에서는 산소 화합물 및 탄화수소를 포함한 액상 혼합물의 열 물리적 반응을 수반하게 되는데 이 연구의 목적은 석유 화학 공정에서 아주 중요한 용매로 사용되는 알킬 알코올과 함께 파라핀계 탄화수소의 대표적인 화합물인 2,2,4-trimethylpentane을 포함하는 가연성 이성분 혼합물에 대한 인화점을 측정하였고 실험을 통해 얻어진 혼합물의 인화점에 대한 데이터는 산업현장 및 제조공정에서 인화성 물질을 안전하게 보관 및 취급하는데 중요한 정보를 제공하는데 있다. 현재는 이러한 중요성에 대한 연구의 일환으로 활동도계수를 계산하기 위하여 그룹 기여도인 UNIFAC법을 이용하여 실험값이 없이 인화점을 예측하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[8, 9].

본 연구는 산업현장 및 제조공정에서 사용되는 혼합 이성분계인 {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 그리고 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}에 대한 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정

하였다. 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위하여 Raoult's의 법칙, Wilson [10], NRTL [11] 및 UNIQUAC [12] 파라미터를 이용하였고 실험 결과와 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 ethanol ( $C_2H_6O$ ,  $M = 46.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 64-17-5), 1-propanol ( $C_3H_8O$ ,  $M = 60.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 71-23-8), 2-propanol ( $C_3H_8O$ ,  $M = 60.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 67-63-0), 그리고 2,2,4-trimethylpentane ( $C_8H_{18}$ ,  $M = 114.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CAS-RN 540-84-1)은 모두 JT Baker사의 시판 시약으로서, 가스크로마토 그래피(gas chromatography, GC) 분석결과 모든 시약에서 99.9 wt% 이상의 순도를 나타내었다. 모든 시료는 직경이 0.3 nm인 molecular sieves를 사용하여 건조한 뒤 실험에 사용하였다. 불순물 중 가장 함유량이 많은 수분은 Karl Fischer titrator 적정(Metrohm 684 KF-Coulometer)을 통해  $6 \times 10^{-5} \text{ g}$  이하인 것으로 확인되었고 순수성분의 밀도를 측정 후, 문헌과 비교하여 간접적으로 순도를 한 번 더 검증하였다. 실험에 사용된 각 시약들의 GC에 의한 순도분석 결과, 밀도, 인화점 측정값 및 계산에 필요한 UNIQUAC 파라미터를 문헌값[13, 14]과 함께 Table 1에 비교하여 나타내었다.

### 2.2. 실험 장치

SETA 밀폐식 인화점 측정기(Series 8 SETA FLASH, model 82000-0, Surrey, UK)를 사용하여 혼합물에 대한 인화점을 측정 하였다. SETA 밀폐식 인화점 측정기는 ASTM D 3278 규정에 따른 표준 시험 방법에 진행하였다[15]. 장치의 구성은 크게 세 가지로 구분되는데 화염 제어기, 온도 제어기 그리고 시간 제어기이다. 장치에 주입되는 혼합물의 부피는 2 mL이고, 가능한 온도 측정 범위는 253.15 K에서 573.15 K까지이며  $\pm 0.1 \text{ K}$ 의 정확도로 온도를 유지시키는 온도 제어기에 의해 조절된다. SETA 밀폐식 인화점 측정기의 calibration을 위해 표준 시험 용액을 사용하여 주기적으로 실행하였다. 이성분계 혼합물의 시료는  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g}$ 의 정확도를 보이는 전자정밀저울(Ohaus DV215CD)을 사용하여 조제하였고, 실험과 관련된 오차는  $1 \times 10^{-4}$  mole fraction 미만으로 측정된다. SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용한 측정과정에 대한 세부 내용은 이미 발표된 바와 같다[16-19].

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

Chemicals	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^3$ 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>
Ethanol	0.78515	0.78500	> 99.9	284.75	286.15	2.1055	1.9720
1-Propanol	0.79989	0.79970	> 99.9	297.55	296.15	2.7799	2.5120
2-Propanol	0.78136	0.78130	> 99.9	287.05	285.15	2.7791	2.5080
2,2,4-trimethylpentane	0.68783	0.68774	> 99.9	266.45	268.65	5.8462	4.9240

<sup>a</sup> Ref. [13], <sup>b</sup> Ref. [14]

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

Components	Antoine coefficients <sup>a</sup>		
	A	B	C
Ethanol	8.11220	1592.86	226.184
1-Propanol	7.74887	1440.74	198.800
2-Propanol	8.00308	1505.52	211.600
2,2,4-trimethylpentane	6.96602	1339.49	229.033

<sup>a</sup> Ref. [13]

### 3. 결과 및 고찰

인화성 혼합물은 기-액 평형 상태에서 다음과 같은 Le Chatelier's의 법칙[20]이 적용된다.

$$1 = \sum_i \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

여기에  $y_i$ 는 인화성 물질  $i$ 의 기상 조성이고  $LFL_i$ 는 순수 성분  $i$ 의 연소하한계를 나타낸다.  $LFL_i$ 는 인화점에서 순수 성분의 증기압인  $P_{i,FP}^{sat}$  과 기-액 평형 상태에서의 전체압력  $P$ 와 연관하여 다음과 같이 표현된다.

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

순수 성분의 인화점은 대개 대기압에서 측정되는데 이러한 대기압 조건 하에서 기상의 대부분은 이상적인 거동을 나타내며, 증기의 조성 존재 하에서 인화성 물질을 함유한 액상 혼합물인 경우, 기-액 평형에서 성분  $i$ 는 다음과 같이 표현된다.

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

여기서  $\gamma_i$ 는 액상의 활동도 계수를 나타낸다.

Liaw [8]에 의해 고안된 방법으로 Equation (1)에 Equation (2), (3) 식을 대입하여 다음과 같이 정리하면 다음 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[21]을 이용하여 계산된다.

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

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

이상 용액에서 활동도 계수는 항상 1이 되므로 Equation (4)는 Raoult's의 법칙에 적용하면 혼합성분에서 다음 식이 정리된다[8].

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

Wilson [10], NRTL [11] 그리고 UNIQUAC [12] 식의 이성분에 대한 매개변수를 이용하여 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수  $\gamma_i$ 를 계산을 다음과 같이 하였다.

Wilson Equation :

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (7)$$

여기서  $\Lambda_{ij}$ 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^2}{V_i^2} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right)$$

NRTL Equation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (8)$$

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 Equation :

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

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

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

여기서  $J_i, L_i, S_i, \theta_i$  그리고  $\tau_i$ 는 다음과 같다.

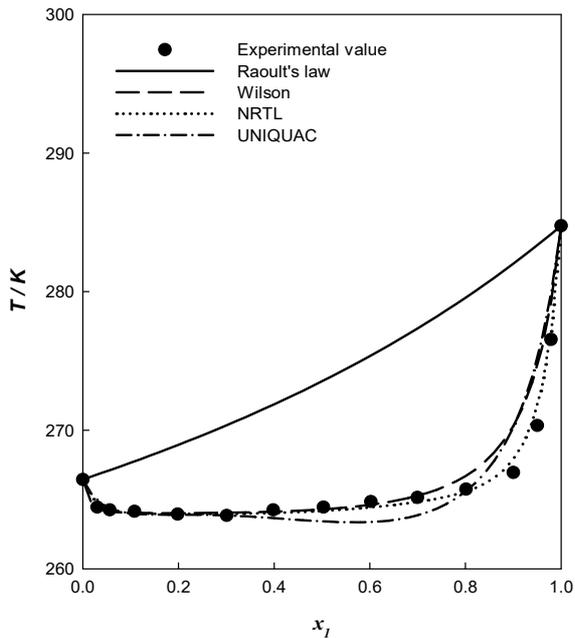
$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad S_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}$$

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

활동도 계수  $\gamma_i$ 를 계산하기 위하여 문헌[22-24]에서 얻은

**Table 3.** The Optimized Binary Parameters of the Wilson, NRTL and UNIQUAC Equations for Each Binary System

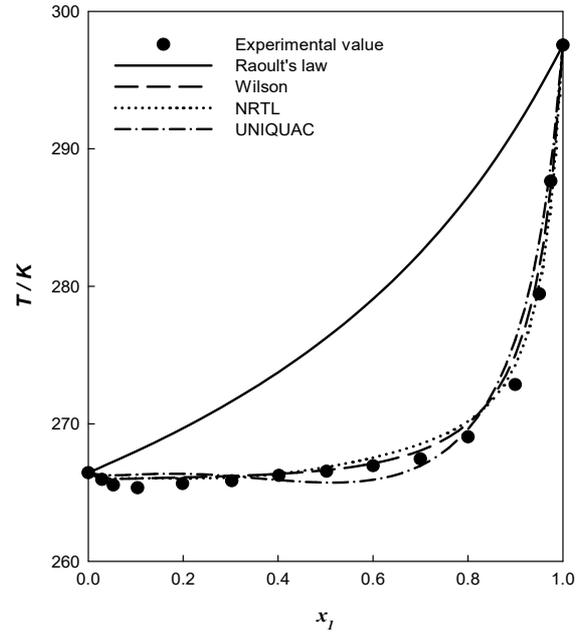
Systems	Wilson		NRTL			UNIQUAC	
	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$\alpha$	$A_{12}$ /J·mol <sup>-1</sup>	$A_{21}$ /J·mol <sup>-1</sup>
{Ethanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)} <sup>a</sup>	9101.84	880.55	4026.58	5510.53	0.4649	-832.78	4784.08
{1-Propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)} <sup>b</sup>	478.05	42.65	197.73	342.55	0.5024	-53.15	222.30
{2-Propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)} <sup>c</sup>	6822.54	580.65	3677.93	5047.51	0.5870	-989.68	3734.44

<sup>a</sup> Ref. [22]<sup>b</sup> Ref. [23]<sup>c</sup> Ref. [24]**Figure 1.** The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {ethanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}.

이성분계 매개변수를 이용하여 얻은 이성분계 기-액 평형 매개변수 값을 이용하였고 Table 3에 나타내었다.

SETA 밀폐식 인화점 측정기를 사용하여 얻어진 이성분 혼합물 {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 그리고 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 계의 인화점 측정 결과와 더불어 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 모델의 활동도 계수를 사용하여 예측된 값을 Table 4에 각각 나타내었다. 각 모델 방정식의 이성분 매개변수는 실험 조건과 동일한 조성의 활동도 계수를 계산하는데 사용되었고, 계산에 사용된 초기 값은 각 혼합물의 산술 평균값을 계산한 후에 Le Chatelier's 법칙을 만족시킨 값으로 계산하였다. 여기서 사용된 목적 함수(objective function, OF) Equation은 다음과 같다.

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

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

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

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

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

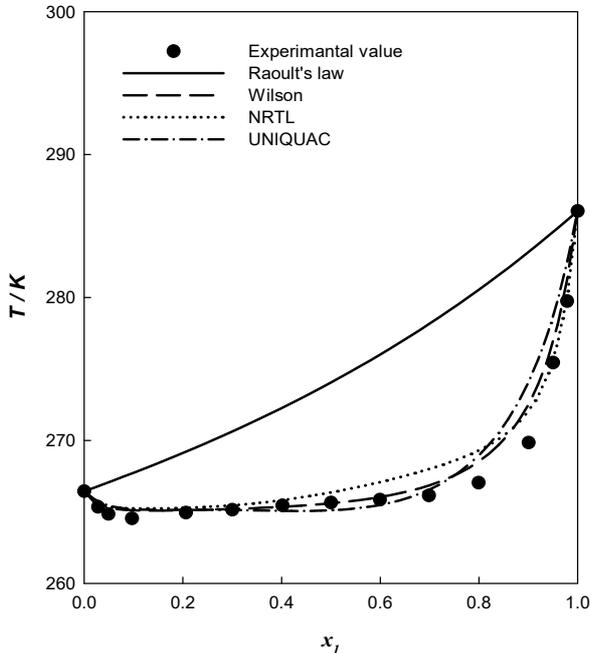
이성분계 혼합물의 결과는 쉽게 볼 수 있도록 각각 Figure 1에서 Figure 3까지 나타내었다. 모든 계에서 인화점의 차이는 31.1 K 이내 이므로 이들 이성분계에서 휘발도의 차이는 크지 않음을 확인할 수 있다. 또한 인화점은 ethanol, 1-propanol 그리고 2-propanol의 조성이 높은 곳에서는 급격한 증가를 보였고 2,2,4-trimethylpentane의 농도가 높은 조성

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

Mole fractions $x_1$	Flash points (K)				
	Exp.	Raoult's law	Wilson	NRTL	UNIQUAC
{Ethanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}					
0.0000	266.45	-	-	-	-
0.0301	264.45	266.80	264.34	264.73	264.96
0.0564	264.25	267.12	264.12	264.24	264.37
0.1081	264.15	267.75	264.03	264.00	263.97
0.1984	263.95	268.93	264.02	263.98	263.90
0.3008	263.85	270.36	264.05	263.98	263.84
0.3980	264.25	271.84	264.13	264.03	263.65
0.5032	264.45	273.58	264.30	264.18	263.42
0.6021	264.85	275.39	264.63	264.44	263.38
0.6996	265.15	277.34	265.27	264.82	263.86
0.8012	265.75	279.59	266.72	265.58	265.60
0.8999	266.95	282.01	270.29	267.89	270.19
0.9500	270.35	283.35	274.57	271.70	275.14
0.9789	276.55	284.15	279.17	276.93	279.80
1.0000	284.75	-	-	-	-
A.A.D	-	8.40	0.95	0.36	1.28
{1-propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}					
0.0000	266.45	-	-	-	-
0.0289	265.95	266.88	266.02	266.07	266.27
0.0527	265.55	267.24	265.99	266.02	266.25
0.1039	265.35	268.05	266.02	266.04	266.30
0.1985	265.65	269.66	266.10	266.03	266.36
0.3024	265.85	271.64	266.20	266.10	266.18
0.4017	266.25	273.78	266.36	266.36	265.90
0.5021	266.55	276.27	266.63	266.85	265.72
0.6001	266.95	279.08	267.12	267.54	265.93
0.6997	267.45	282.45	268.05	268.52	266.94
0.8000	269.05	286.52	270.01	270.18	269.60
0.8995	272.85	291.44	274.96	274.23	276.06
0.9503	279.45	294.37	281.24	279.98	283.13
0.9745	287.65	295.88	286.88	285.70	288.66
1.0000	297.55	-	-	-	-
A.A.D	-	9.13	0.66	0.68	1.08
{2-propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}					
0.0000	266.45	-	-	-	-
0.0281	265.35	266.80	265.54	265.60	265.73
0.0492	264.85	267.06	265.29	265.38	265.45
0.0968	264.55	267.68	265.11	265.24	265.18
0.2060	264.95	269.18	265.12	265.28	265.15
0.3001	265.15	270.59	265.21	265.46	265.13
0.4020	265.45	272.24	265.36	265.82	265.07
0.5002	265.65	273.99	265.60	266.36	265.11
0.5993	265.85	275.92	266.03	267.08	265.49
0.6987	266.15	278.06	266.85	267.99	266.54
0.7994	267.05	280.46	268.52	269.29	268.93
0.9007	269.85	283.14	272.52	272.06	274.07
0.9502	275.45	284.55	276.85	275.63	278.64
0.9789	279.75	285.41	281.17	280.02	282.43
1.0000	286.05	-	-	-	-
A.A.D	-	7.35	0.72	0.86	1.19

에서는 인화점의 변화가 약하게 나타냄을 보였다. 이는 2,2,4-trimethylpentane에 ethanol, 1-propanol 그리고 2-propanol을 조성을 증가할수록 혼합물의 휘발도가 크게 향상됨을 알 수 있

다. 모든 이성분계의 데이터는 Figure 1에서 Figure 3까지 보는 바와 같이 측정된 결과 값과 활동도 계수에 의해 얻은 예측 값과 비교적 잘 일치하였다. {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}



**Figure 3.** The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {2-propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}.

계에서는 NRTL 모델에서 가장 좋은 결과를 보였고 실험값과 예측값의 차이가 각각 0.36 K 이하로 유사함을 확인할 수 있었으며 {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}과 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}계에서는 각각 0.66 K과 0.72 K이하의 결과를 나타내는 Wilson식에서 가장 좋은 결과를 보였다. A.A.D 계산 결과에서는 이상성인 Raoult's의 법칙보다는 비 이상 용액 혼합물의 활동도 계수 모델식인 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC이 1.28 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다. 4가지 모델 중 Raoult's 법칙이 다른 3개의 모델에 비해서 비교적 실험 결과와 많은 차이를 보였는데 이는 측정된 이성분계 혼합물의 휘발성은 매우 높는데, 끓는점은 이상적인 혼합물의 계산된 값보다 낮은 결과를 나타내어 혼합물에서 분자간의 척력이 인력보다 강하게 작용함을 나타낸다. 이러한 결과는 알코올 및 가연성 물질로 이루어진 공비 혼합물에서 자주 관찰되는 결과이다.

측정한 모든 이성분계에서 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점보다 낮은 MFPB가 발견되었다. 가장 좋은 결과를 얻은 모델식을 이용하여 MFPB를 계산한 결과, {ethanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}계에서는  $x_1 = 0.265$ ,  $T = 263.97$  K, {1-propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}계에서는  $x_1 = 0.055$ ,  $T = 265.99$  K 그리고 {2-propanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)}계에서는  $x_1 = 0.136$ ,  $T = 265.09$  K의 결과를 각각 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과와 방법이 인화성 혼합용매를 취급하는 제조공정 및 산업현장에서 화재와 폭발의 위험성을 나타내는 중요한 정보로 활용되고 더욱 안전성을 높인 공정설계를 위한 기초 자료로 사용될 것 기대한다.

## 4. 결과

SETA 밀폐식 인화점 측정기를 사용하여 산업현장에서 자주 사용되는 혼합물인 {ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}, {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 그리고 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane} 이성분계에 대한 인화점을 측정하여 이상성인 Raoult's의 법칙과 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수 모델식인 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC을 활용하여 인화점을 예측하여 비교하였다. 측정된 결과 값은 활동도 계수에 의해 얻은 예측 값과 비교적 잘 일치하였다.

{Ethanol + 2,2,4-trimethylpentane}계에서는 NRTL 모델에서 가장 좋은 결과를 보였고 {1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}과 {2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane}계에서는 Wilson식에서 가장 좋은 결과를 보였다. 측정된 모든 이성분계에서 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점보다 낮은 최소인화점이 발견되어 취급 및 공정에서 안전에 유의해야 하고 A.A.D 분석 결과, Raoult's의 법칙보다는 활동도계수의 모델식인 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC에서 1.28 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다.

## References

1. Lees, F. P., "Loss Prevention in the Process Industries," 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K. (1996).
2. Crowl, D. A., and Louvar, J. F., "Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications," Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1990).
3. 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).
4. Carareto, N. D., Kimura, C. Y., Oliveira, E. C., Costa, M. C., Meirelles, A. J., "Flash Points of Mixtures Containing Ethyl Esters or Ethylic Biodiesel and Ethanol," *Fuel*, **96**, 319-326 (2012).
5. Kim, A. N., You, Y., and Kim, S. C., "Synthesis and Evaluation of New Nonflammable Cleaning Agents," *Clean. Technol.*, **19**(2), 184-188 (2013).
6. Dabelstein, W., Reglitzky, A., Schütze, A., and Reders, K., "Automotive Fuels," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH (2007).
7. Vora, B. V., Kocal, J. A., Barger, P. T., Schmidt, R. J., and Johnson, J. A., "Alkylation," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2003).
8. 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**, 308-319 (2004).
9. Vidal, M., Rogers, W. J., and Mannan, M. S., "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures," *Process Saf. Environ. Protect.*, **84**, 1-9 (2006).
10. Wilson, G. M., and Deal, C. H., "Activity Coefficients and Molecular Structure," *Ind. Chem. Fundam.*, **1**, 20-23 (1962).

11. Renon, H., and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968).
12. Abrams, D. S., and Prausnitz, J. M., "A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975).
13. Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP), version 2006 professional, Software and Separation Technology GmbH. (<http://www.ddbst.de>).
14. National Fire Protection Association, Batterymarch Park, Quincy, MA. *National Fire Codes*, **7** (1985).
15. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **6** (1999).
16. Oh, I. S., and In, S. J., "The Measurement and Prediction of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Propanol and 1-Butanol at 101.3 kPa," *J. Korean Institute Fire Eng.*, **29**(5), 1-6 (2015).
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., and In, S. J., "The Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Toluene, Methylcyclohexane, *n*-heptane and Ethylbenzene at 101.3 kPa," *J. Korean Institute Fire Eng.*, **31**(3), 1-6 (2017).
19. Hwang, I. C., Kim, S. W., and In, S. J., "Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 1-propanol and Toluene," *J. Korean Institute Fire Eng.*, **32**(1), 1-6 (2018).
20. Le Chatelier, H., "Estimation of Firedamp by Flammability Limits," *Ann Mines*, **19**, 388-395 (1891).
21. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. P., "The Properties of Gases and Liquids," 5th Edition, McGraw-Hill, N.Y. (2001).
22. Oh, J. H., Hwang, I. C., and Park, S. J., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium at 333.15 K and Excess Molar Volumes and Refractive Indices at 298.15 K for the Mixtures of Di-methyl Carbonate, Ethanol and 2,2,4-trimethylpentane," *Fluid Phase Equilib.*, **276**, 142-149 (2009).
23. Hwang, I. C., Jo, M. Y., Kwak, H.Y., Park, S. J., and Han, K. J., "Isothermal VLE and  $V^E$  at 303.15 K for the Binary and Ternary Mixtures of Di-isopropyl ether (DIPE) + 1-propanol + 2,2,4-trimethylpentane," *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 2503-2508 (2007).
24. Hiaki, T, Tsuji, T., and Hongo, M., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for 2-propanol + octane and 2-propanol + 2,2,4-trimethylpentane at 348.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, **125**, 79-87 (1996).