

UNIQUAC 식과 NRTL 식을 활용한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 계산

이성진
 세명대학교 임상병리학과
 (pappi68@hanmail.net)

The Calculation of Flash Point for Flammable Binary Mixture
 Using UNIQUAC and NRTL Equations

Sungjin Lee
 Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University
 (pappi68@hanmail.net)

1. 서론

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 구분할 수 있으며, 하부인화점을 일반적으로 인화점이라 한다[1,2]. 인화점은 가연성 액체의 화재와 폭발 가능성을 분석하기 위해 활용하는 중요한 물성치들 중 하나이다. 가연성 액체의 안전한 취급을 위해서 인화점에 대한 정확한 정보를 파악하는 것은 중요하다.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens과 McLaren[3]은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Gmehling과 Rassmussen[4]은 가연성 3성분계에 대해 UNIFAC 모델식을 이용하여 인화점을 계산하였고, Walsham[5]은 Tag식 개방계 장치에 적용되는 인화점 예측 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 이성분계 가연성 액체 혼합물인 n-propanol+ethylbenzene 계의 인화점을 계산하였다. n-propanol+ethylbenzene 계의 인화점은 이미 발표된 문헌값[6]을 사용하였다. 활동도 계수를 계산하기 위해서 UNIQUAC 식과 NRTL 식을 사용하였고[7], UNIQUAC 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터를 최적화시킴으로써 인화점을 각각 계산하였다. 그리고 이 계산값과 라울의 법칙에 기초한 계산값을 비교하였다.

2. 본론

2.1 활동도계수 모델식을 활용한 인화점 계산

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그리고, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙[8]을 적용한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (1)$$

여기서, i 는 혼합물 속의 단일성분 i 를 의미하며, y 는 기상 몰분율을 의미한다. 또한, LFL는 하부인화한계를 의미한다.

기상과 액상이 기-액 상평형 상태에 있다고 가정하고 시스템의 압력 조건이 상압상태 이이면, 다음과 같은 수정된 라울의 법칙을 적용시킬 수 있다.

$$y_i P = x_i P_i^s \gamma_i \quad (2)$$

여기서, P 는 기-액 평형 상태에서의 전체압력이며, x 는 액상 몰분율을 의미하며, γ 는 활동도계수이다.

또한, LFL은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,T_f}^s}{P} \quad (3)$$

여기서, P_{i,T_f}^s 는 i 성분의 인화점에서의 i 성분의 포화 증기압이다.

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=A}^B \frac{x_i P_i^s \gamma_i}{P_{i,T_f}^s} = 1 \quad (4)$$

여기서, x 는 실험값으로부터 구해진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[7]으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^s = A + \frac{B}{C+t} \quad (5)$$

여기서 A , B 및 C 는 Antoine 상수이며 문헌[4]으로부터 얻을 수 있다. 그리고 t 의 단위는 섭씨온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

식 (4)를 만족하는 혼합물의 인화점을 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수를 설정하였다.

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{ABS}(T_{j,\text{exp}}^f - T_{j,\text{cal}}^f) \quad (6)$$

여기서, N 은 실험 데이터 갯수를 의미하며, ABS 는 절대값을 나타낸다. 또한, $T_{j,\text{exp}}^f$ 는 측정된 인화점이며, $T_{j,\text{cal}}^f$ 은 계산된 인화점이다. 또한, 식 (4)의 각 성분의 활동도 계수는 UNIQUAC 식과 NRTL 식으로부터 구했다.

UNIQUAC 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법[9]으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때마다 식 (4)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (6)의 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다.

2.2 라울의 법칙을 이용한 인화점 계산

혼합물이 라울의 법칙을 따른다고 가정하면 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$y_i P = x_i P_i^s \quad (7)$$

식 (7)을 식(4)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=A}^B \frac{x_i P_i^s}{P_{i,T_f}^s} = 1 \quad (8)$$

식 (8)을 만족하는 인화점을 계산하였다.

3. 결론

본 연구에서는 이미 발표된[6] n-propanol+ethylbenzene 하부 인화점을 계산하였다. 그 결과를 다음의 Fig. 1 에 제시하였다.

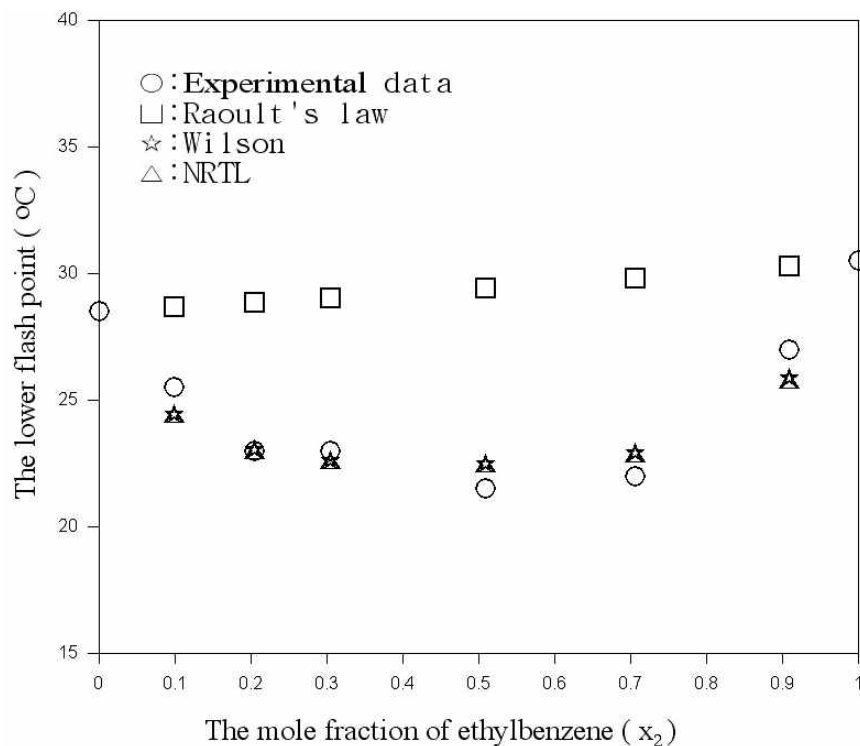


Fig. 1. The experimental data(from Ha et al.[6]) and the calculated values for the system, n-propanol(x_1)+ethylbenzene(x_2)

그림을 살펴보면, 이성분계 혼합물의 인화점이 순수 물질의 인화점 보다 낮은 영역이 발견된다. 이와 같은 현상을 최소 인화점 현상(minimum flash point behavior)이라 부른다[10]. 이는 n-propanol+ethylbenzene 계를 취급할 때 세심한 주의가 필요함을 말해 준다.

그림에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 기초한 계산값은 실험값과 상당한 오차가 있었다. A.A.D.(Absolute average deviation)을 계산하면 5.68°C 이었다. 이는 최소 인화점 현상을 보이는 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는, Raoult의 법칙을 적용하는데 한계가 있음을 말

해 준다. 반면, 활동도 계수 모델식인 UNIQUAC 식과 NRTL 식을 활용한 최적화법에 의한 계산값은 Raoult의 법칙에 의한 것보다 실험값에 상당히 근접함을 확인하였다. 계산된 A.A.D. 는 각각 0.75°C와 0.76°C 이었다.

참 고 문 헌

- [1] E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)
- [2] S.K. Lee, and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Dong-hwagisul Press, Seoul, (1997)
- [3] Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, **17**(4), 482-488(1972).
- [4] Gmehling, J. and Rasmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**(2), 86-188(1982).
- [5] Walsham, J.G., "Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures", Advan. Chem. Ser. Publ. 73 Ser. 124, American Chemical Society, Washington, DC, 56-59(1973).
- [6] D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Systems Using a Tag Open-Cup Tester", Korean J. Chem. Eng., **24**(4), 551-555, (2007)
- [7] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [8] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minnes, **19**, 388-392, (1891)
- [9] J.L. Kuester and J.H. Mize, " Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).
- [10] M. Vidal, W.J. Rogers and M.S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures", Process Safety and Environmental Protection, **84**, 1-9, (2006).