

## 라울의 법칙과 UNIQUAC 모델에 의한 인화점 계산

이성진  
세명대학교 임상병리학과  
(pappi68@hanmail.net)

### The Flash Point Calculation by Raoult's Law and UNIQUAC Model

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

#### 1. 서론

인화점은 가연성 용액의 표면에서 인화에 필요한 증기가 발생할 때, 그 용액의 가장 낮은 온도를 의미한다[1]. 인화점은 보통 하부인화점과 상부인화점으로 나눌 수 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다[2].

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 판단하는데 중요한 물성 중 하나이므로, 가연성 액체의 안전한 취급, 저장, 운반을 위해서는 인화점 정보를 파악하는 것이 중요하다[3].

본 연구에서는 이성분계 혼합물인 o-xylene+propionic acid 계의 인화점을 계산하였다. O-xylene+propionic acid 계의 인화점 측정값은 기존에 발표된 문헌치[4]를 사용하였다. 인화점을 계산하기 위해서 UNIQUAC 모델[5]과 라울의 법칙을 이용하였고, 두 방법 간의 측정값에 대한 모사 능력을 비교해 보았다.

#### 2. 본론

가연성 혼합물이 기-액 평형 상태라고 가정하면, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙[6]을 적용할 수 있다.

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

여기서  $i$  는 순수성분  $i$  이며,  $y$  는 기상 몰분율이며, LFL는 하부인화한계이다.

가연성 혼합물의 압력이 상압 상태이면, 다음과 같은 수정된 라울의 법칙을 적용할 수 있다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2)$$

여기서,  $P$  는 기-액 평형 상태에서의 전체압력이며,  $x$  는 액상 몰분율이며,  $\gamma$  는 활동도 계수이다.

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.

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

여기서  $x$  는 실험값으로부터 구해지며, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[5]으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 A, B 및 C 는 Antoine 상수이며 문헌[5]으로부터 얻을 수 있으며,  $t$  의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

본 연구에서는 UNIQUAC 모델을 이용하여 활동도 계수를 구했으며, 이를 통해 식 (4)를 만족하는 인화점을 계산하였다.

가연성 혼합물이 이상용액이라 가정하면 라울의 법칙에 의해 활동도 계수는 1이 되어, 식 (4)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\sum_{i=A}^B \frac{x_i P_i^s}{P_{i,T_f}^s} = 1 \quad (6)$$

식 (6)을 만족하는 인화점을 계산하였다.

### 3. 결론

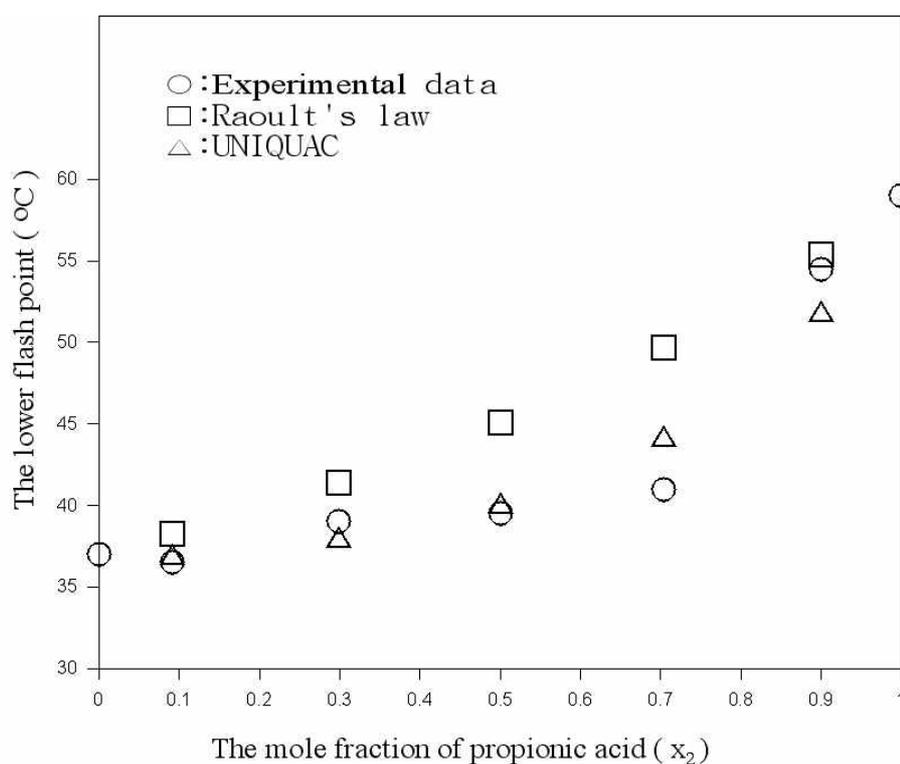
기준에 발표된 o-xylene+propionic acid 계의 인화점 측정값[4]과, UNIQUAC 모델과 라울의 법칙에 의해 계산된 인화점을 비교하였다. 그 결과를 다음의 Table 1 과 Fig. 1 에 제시하였다.

Raoult의 법칙에 의한 계산값은 실험값과 많은 차이를 보였다. 실험값과 계산값의 평균 차이인 AAE(Absolute average error)가 3.85°C 였다. 이는 본 연구의 가연성 혼합물의 인화점을 계산하는데 있어서, 이상용액으로 가정한 Raoult의 법칙이 적합하지 않음을 의미한다.

한편 UNIQUAC 모델에 의해 계산된 인화점은 비교적 실험값에 근접하였다. AAE는 1.5 9°C 이었다. 이로써 UNIQUAC 모델에 의한 인화점 계산 방법이, Raoult의 법칙에 근거한 계산 방법 보다 효율적임을 확인할 수 있었다.

Table. 1. The experimental data(from Ha and Lee[4]) and the calculated values for the system, o-xylene( $x_1$ )+propionic acid( $x_2$ )

Mole fractions		Flash points (°C)		
$x_1$	$x_2$	Exp.	Raoult's Law	UNIQUAC
0.000	1.000	37.0	-	-
0.092	0.908	36.5	38.24	37.01
0.298	0.702	39.0	31.37	38.02
0.501	0.499	39.5	45.08	40.13
0.703	0.297	41.0	49.66	44.23
0.900	0.100	54.5	55.4	51.89
1.000	0.000	59.0	-	-
AAE	-	-	3.85	1.59

Fig. 1. The experimental data(from Ha and Lee[4]) and the calculated values for the system, o-xylene( $x_1$ )+propionic acid( $x_2$ )

### 참 고 문 헌

- [1] T. Khalili and A. Z. Moghaddam, "Measurement and Caluation of Flash Point of Binary Aqueous-Organic and Organic-Organic Solutions", Fluid Phsae Equilibria, 312, 101-105 (2006).
- [2] E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)
- [3] D.A. Crowl and J.F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall (1990).
- [4] 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)
- [5] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [6] Le Chatelier, "Esimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minmes, 19, 388-392, (1891)