UNIFAC과 UNIQUAC 식에 의한 인화점 계산의 비교

이성진 세명대학교 임상병리학과 (pappi68@hanmail.net)

Comparison of Flash Point Values Calculated by UNIFAC and UNIQUAC Equations

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

1. 서 론

가연성 액체 용액의 표면 위에 인화에 필요한 량의 증기가 있을 때, 그 액체 용액의 가장 낮은 온도를 인화점이라 한다[1].

인화점은 2가지 종류로 구분할 수 있다. 하나는 하부인화점, 다른 하나는 상부인화점이다. 일반적으로 인화점이라 하면, 하부인화점을 지칭한다.[2].

인화점은 액체 혼합물의 화재와 폭발의 가능성을 판단하는 데 중요한 성질 중 하나이다. 따라서 액체 혼합물의 안전한 사용, 저장과 운송 시설의 안전을 확보하기 위해서는 인화점 정보가 반드시 필요하다[3].

인화점 측정은 많은 시간과 비용이 발생한다. 따라서 많은 연구자들은 인화점을 효과적으로 계산하는 방법에 대해 고찰해 왔다.

본 연구에서는 이성분계 액체 혼합물인 n-butanol+propionic acid 계의 인화점을 계산하는 방법을 제시한다. n-Butanol+propionic acid 계의 인화점 실험값은 기존에 발표된 문헌 자료[4]를 그대로 활용하였으며, UNIFAC과 UNIQUAC 모델[5]을 이용하여 활동도 계수를 계산하여 인화점을 예측하였다. 또한 측정값에 대해 두 모델의 모사 능력을 비교해 보았다.

2. 본 론

다음 식의 르샤틀리에 법칙[6]은 이성분계 혼합물이 기-액 상평형 상태라고 가정했을 때 적용할 수 있다.

여기서 i 는 순수성분 i 이며, y 는 기체상의 몰분율이며, LFL는 하부인화한계이다. 가연성 혼합물의 기상을 이상기체로 가정하고 액상을 비압축성 유체로 가정할 수 있다면, 기-액 상평형 상태는 아래와 같은 수정된 라울의 법칙으로 표현할 수 있다.

여기서 P는 기-액 상평형 상태에서의 전체 혼합물의 압력이며, x는 액체상의 몰분율이며, x는 활동도계수이다.

하부인화한계인 LFL은 다음과 같다.

여기서 ^{정값절} 는 인화점에서의 i성분의 포화증기압이다.

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 넣고 정리하면 아래와 같다.

식 (4)에서 i 성분의 포화증기압($g^{\chi \chi a}$)과 i 성분의 인화점에서의 포화증기압($g^{\chi \chi a}_{\gamma g}$)은 다음과 같은 Antoine 식[5]을 이용하여 계산하였다.

$$l \circ g \stackrel{Q \circ Z}{ \mathcal{J}} \stackrel{\mathcal{J}}{ \mathcal{J}} \stackrel{\mathcal{J}}{ \mathcal{J}} \stackrel{\mathcal{J}}{ \mathcal{J}} \stackrel{\mathcal{J}}{ \mathcal{J}}$$
 (5)

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 문헌 자료[7]에서 얻었으며, t 의 단위는 섭씨온도 (\mathbb{C})이다.

식 (4)의 활동도 계수(y)를 계산하기 위해서 본 연구에서는 UNIFAC과 UNIQUAC 식을 사용하였다. 두 식은 다음과 같다.

UNIQUAC equation:

UNIFAC equation:

$$l n_{78} l n_{78} l n_{78}$$
 (7)

여기서 "l n 개"과 "l n 개"는 다음과 같다.

화학공학의 이론과 응용 제21권 제2호 2015년

식 (4)를 만족하는 온도를 계산하였고, 이 온도를 하부인화점으로 결정하였다.

3. 결 론

기존에 발표된 n-butanol+propionic acid 계의 인화점 실험값[4]과, UNIFAC과 UNIQUAC 식에 의해 계산된 인화점을 비교하였다. 그 결과를 다음의 Table 1 과 Fig. 1 에 제시하였다.

UNIFAC 모델에 의한 계산값과 실험값의 평균 차이인 AAE(Absolute average error)는 1.1 3℃ 였다. 한편 UNIQUAC 모델에 의해 계산값과 실험값의 AAE는 0.69℃ 이었다. 두 식 모두 측정값을 비교적 잘 모사함을 확인 할 수 있었다. 다만 UNIQUAC 식에 비해 UNIFAC 식에 의한 방법은 활동도계수 식의 이성분계 파라미터의 문헌 자료가 없는 경우에도 인화점을 예측할 수 있다는 장점이 있다.

Table. 1. The experimental data(from Ha et al[4]) and the calculated values for the system, n-butanol(x_1)+propionic acid(x_2)

Mole fractions		Flash points (°C)		
X ₁	X2	Exp.	UNIFAC	UNIQUAC
1.000	0.000	42.5	-	-
0.916	0.084	42.5	43.31	43.57
0.824	0.176	45.0	44.26	44.88
0.714	0.286	47.0	45.51	46.60
0.507	0.493	50.0	48.29	50.14
0.306	0.694	53.0	51.76	53.75
0.081	0.919	56.0	56.84	57.68
0.000	1.000	59.0	-	-
AAE	-	-	1.13	0.69

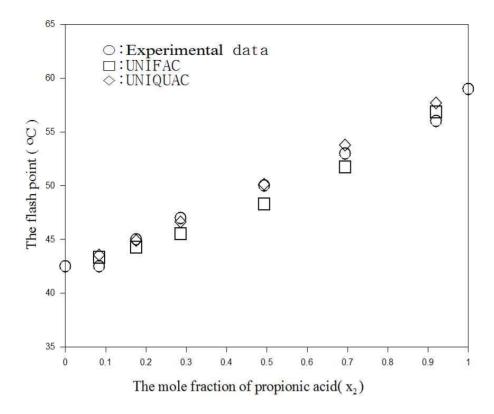


Fig. 1. The experimental data(from Ha and Lee[4]) and the calculated values for the system, n-butanol(x_1)+propionic acid(x_2)

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, S.J. Lee and Y.H. Song, "Measurement and Prediction of the Flash Point for the Flammable Binary Mixtures Using Tag Open-Cup Tester", Korean Chem. Eng. Res., 43(1), 181-185, (2005)
- [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
- [7] J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol. 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)