

에스테르류의 연소열을 이용한 폭발한계의 예측 Estimation of Explosion Limits by Using Heats of Combustion for Esters

하동명

Dong-Myeong Ha

세명대학교 보건안전공학과
(2010. 4. 1. 접수/2010. 6. 11. 채택)

요 약

화학공정에서의 안전하고 최적화된 조작과 내재되어 있는 화재 및 폭발 위험성 평가를 위해서 연소 특성치를 알아야 한다. 폭발한계는 가연성물질의 화재 및 폭발위험성을 결정하는데 주요한 특성치 가운데 하나이다. 본 연구에서, 에스테르류의 폭발하한계와 상한계에 대해 연소열을 이용하여 예측하였다. 제시된 예측식에 의한 예측값은 문헌값과 적은 오차범위에서 일치하였다. 제시된 방법론을 사용하여 다른 가연성 에스테르류의 폭발한계 예측이 가능해졌다.

ABSTRACT

In order to evaluate the fire and explosion involved and to ensure the safe and optimized operation of chemical processes, it is necessary to know combustion properties. Explosion limit is one of the major combustion properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. In this study, the lower explosion and upper explosion limits of esters were predicted by using the heat of combustion. The values calculated by the proposed equations agreed with literature data within a few percent. From the given results, using the proposed methodology, it is possible to predict the explosion limits of the other ester flammable substances.

Key words : Explosion limit, Heat of combustion, Estimation, Esters, Combustion properties

1. 서 론

MSDS(Material Safety Data Sheet)에서 제시되고 있는 가연성물질의 연소특성치로는 폭발한계(Explosion Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(Auto-ignition Temperature)를 들 수 있다. 위험물질을 취급하는 사업장에서는 연소특성치를 반드시 알아야한다. 그러나 사업장에서 널리 사용되고 있는 물질인데도 불구하고 취급물질의 연소특성치가 제시되지 않은 물질들이 허다하다. 이는 이들 물질의 연소특성을 고찰하기 위한 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성으로 한정된 연구가 이루어지기 때문이다.¹⁾

사업장에서 취급하는 가연성 가스 혹은 증기는 공기 또는 산소 중에서 어느 한정된 범위의 농도가 되었을

때에만 연소가 일어난다. 즉 공기나 산소 중 가연성가스나 증기의 혼합비율이 너무 낮으면 폭발을 일으키지 않으며, 또한 너무 높아도 폭발을 일으키지 않는다. 이 농도의 범위를 폭발범위(연소범위)라 하고, 그 한계를 폭발한계라고 한다. 폭발한계는 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)와 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)로 나누어진다. 일반적으로 가연성혼합가스의 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다.²⁾

가연성물질의 연소특성치 가운데 폭발한계의 연구로 Britton³⁾는 메탄의 폭발한계를 고찰하기 위해 1816년 Davy에서부터 2000년 Cashdollar 등이 연구한 수십 편의 문헌을 고찰하여 유용한 폭발한계값을 제시하였다. Ha⁴⁻⁶⁾는 메탄과 프로판 그리고 수소에 대한 폭발 특성

† E-mail: hadm@semyung.ac.kr

치를 연구하였다. 또한 Suzuki⁷⁾는 유기화합물에 대해 연소열을 이용하여 폭발한계 예측식을 제시하였으며, Hanley⁸⁾는 폭발한계와 폭굉한계의 관계를 해석하기 위해 연소열에 의한 폭발한계의 예측식을 제시하였다. Hshieh⁹⁾는 유기 실리콘 화합물에 대해 연소열과 끓는 점을 이용하여 폭발한계의 예측식을 제시하였고, 최 등¹⁰⁾은 에스테르류의 연소열과 폭발한계의 관계를 연구한 바 있다.

본 연구에서는 산업현장에서 용제 및 냉매로 사용되고 있는 에스테르류에 대해 연소열과 폭발한계 및 상한계의 관계를 규명하여, 연소열에 의한 폭발한계를 예측할 수 있는 경험식(Empirical Equation)을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자하는 다른 에스테르류의 폭발한계 자료에 도움을 주고, 에스테르류의 산화, 발화, 연소의 공정의 안전 자료로 사용되도록 하고, 또한 다른 에스테르류의 화재 및 폭발 특성치를 예측하는 방법으로 이용하는데 목적이 있다.

2. 연소열과 폭발한계의 자료 및 기존 연구

2.1 자료 선택

연소열은 일반적으로 총연소열(Gross Heat of Combustion)과 순연소열(Net Heat of Combustion)로 나뉠 수 있다. 총 연소열과 순 연소열의 차이는 물의 응축열이다. 화재 및 폭발 안전의 관점에서는 순 연소열이 총 연소열 보다 중요하다. 이는 화재에서 형성된 물이 수증기 상태이기 때문이다. 일반적으로 연소열의 자료는 「Perry's Chemical Engineers' Handbook」¹¹⁾과 「Handbook of Chemistry and Physics」¹²⁾에서 얻을 수 있으나, 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 추산식을 이용하여 얻을 수 있다. 이런 경우는 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 Cardozo 방식¹³⁾이 있다.

화재·폭발 위험성의 경우 UN IMDG(United Nations International Maritime Dangerous Goods) 및 UNRTDG(United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods) 등을 참고하여 GHS의 범위에서 분류 내용과 그 근거를 확보가 가능하다. 그러나 근거가 없는 경우 유해물질의 자료 조사는 HSDB (Hazardous Substances Data Bank), IUCLID(International Uniform Chemical Information Database) 등에서도 얻을 수 있다.^{14,15)} 그리고 최근 널리 이용되는 자료로는 NFPA, SFPE, Sigma Handbook, Ignition Handbook 등을 들 수 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾

2.2 폭발한계의 예측 연구

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소화합물 등에서 약 1200°C가 된다. 이와 같은 단열화염온도(Adiabatic Flame Temperature)의 한계가 생기는 것은 탄화수소의 폭발한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler법칙으로 설명이 가능하다.^{20,21)} 이 법칙은 즉 두 값(폭발한계와 연소열)의 곱은 일정하고 폭발한계의 단위를 Vol%, 연소열의 단위를 kcal/mol로 표시하면, 그 값은 약 1050이 된다고 고려하면 쉽게 이해할 수 있다.

이 법칙은 폭발한계에 있어서 발생하는 열량은 연료의 종류에 관계없이 동일하다. 따라서 그것에 관계되는 화염온도는 일정하고 동시에 최저가 되기 때문이다. 따라서 Burgess-Wheeler 법칙에 의한 연소열과 폭발한계의 관계는 다음과 같다.

$$(\Delta H_c) \times (\text{LEL}) = 1050 \quad (1)$$

Suzuki⁷⁾는 Burgess-Wheeler 법칙을 근거로 유기화합물에 적용할 수 있는 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$\text{LEL}(\text{vol}\%) = 1.80 - 3.42 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569\Delta H_c + 0.0538\Delta H_c^2 \quad (2)$$

Hanley⁸⁾는 폭발한계와 폭굉한계의 관계를 연구하기 위해 폭발한계의 예측을 다음과 같은 제시하였다.

$$\text{LEL}(\text{vol}\%) = 11.2(\Delta H_c)^{-1} \quad (3)$$

$$\text{UEL}(\text{vol}\%) = 54.24(\Delta H_c)^{-1} \quad (4)$$

Hshieh⁹⁾는 유기화합물 및 실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발한계의 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{LEL}(\text{vol}\%) = -0.3822 + 11456.2246(-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (5)$$

3. 연소열에 의한 폭발한계 예측 모델

3.1 다중회귀분석

변수와 응답의 관계를 보다 정량적으로 표시하기 위해서 사용된 방법으로 수학과 통계학적인 방식에 의해서 종속변수와 독립변수의 관계식을 구하는 방법을 다중회귀(Multiple Regression)이라 하며, 이 방법론은 그 동안 최적조건(Optimum Condition)을 구하는 방식 또는 최적화(Optimization)에 널리 이용되어 왔다. 변수들에 의한 화재 위험성 평가를 위한 상관관계를 나타낼 수 있는 추산 모델들 가운데 최적화된 예측 모델을

찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다.^{22,23)}

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같다.

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + dx^4 + \dots + px^p + \dots \quad (6)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, ...을 추산하기 위해 최소화 방법을 이용하였다. 이 방법은 S.S.D.(Sum of Square of Deviation)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(Zero)으로 두어서 얻어지는 정규식(Normal Equation)의 해를 구하면 된다.

3.2 연소열에 의한 폭발한계 예측 모델

에스테르류의 연소열과 폭발한계의 문헌 자료를 분석 고찰한 결과 연소열과 폭발한계가 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열에 의한 폭발한계의 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다.

본 연구에서 제시된 연소열에 의한 폭발한계 예측 모델들은 다음과 같다.

$$LEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c\Delta H_c + d\Delta H_c^2 \quad (7)$$

$$LEL = a + b\Delta H_c + c\Delta H_c^2 + d\Delta H_c^3 \quad (8)$$

$$LEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c\Delta H_c + d\Delta H_c^2 + \Delta H_c^3 \quad (9)$$

그리고 연소열에 의한 폭발상한계 예측 모델들을 다음과 같이 제시한다.

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} \quad (10)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c\Delta H_c \quad (11)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c \frac{1}{\Delta H_c^2} \quad (12)$$

$$UEL = a + b \frac{1}{\Delta H_c} + c\Delta H_c + d\Delta H_c^2 \quad (13)$$

$$UEL = a + b\Delta H_c + c\Delta H_c^2 + d\Delta H_c^3 \quad (14)$$

3.3 문헌값과 추산값의 비교 방법

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.P.E.(Average Absolute Percent Error)와 A.A.D.(Average

Absolute Deviation)을 사용하였다.²³⁾

$$A.A.P.E. = \sum \frac{\left| \frac{EL_{est.} - EL_{exp.}}{EL_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (15)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|EL_{est.} - EL_{exp.}|}{N} \quad (16)$$

여기서 $EL_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 폭발한계 및 상한계 값이고, $EL_{exp.}$ 는 문헌에 의한 폭발한계 및 상한계 값이며, 그리고 N은 자료수이다.

4. 연소열에 의한 폭발한계 고찰

4.1 연소열에 의한 폭발한계 예측

에스테르류의 연소열과 폭발한계의 관계를 규명하기 위해 Graphical 방법에 의해 여러 모델을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 모델을 얻었으며, 예측식은 다음과 같다.

$$LEL = 3.0532 + 2248.969 \frac{1}{\Delta H_c} - 1092.34(\Delta H_c) + 1.4724 \times 10^{-7}(\Delta H_c)^2 - 6.7557 \times 10^{-12}(\Delta H_c)^3 \quad (17)$$

식 (17)에 의해 예측된 폭발한계를 문헌값과 Suzuki 식과 Hshieh 식에 의한 예측값을 비교하여 Table 1에 나타내었고, Figure 1에는 문헌값과 예측값의 차이 정도를 쉽게 볼 수 있도록 나타내었다. 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 예측값과 문헌값의 차이는 0.14Vol%로서 Suzuki 식에 의한 0.22Vol% 그리고 Hshieh 식에 의해 0.18Vol% 보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭발한계의 예측이 가능하다. 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 에스테르류의 폭발한계 예측 방법으로 이용할 수 있다.

4.2 연소열에 의한 폭발상한계 예측

연소열에 의한 폭발상한계의 관계를 예측할 수 있는 최적화된 예측식을 다음과 같이 얻었다.

$$UEL = 50.672 - 13204 \frac{1}{\Delta H_c} - 2.060 \times 10^{-2} \Delta H_c + 2.680 \times 10^{-6} \Delta H_c^2 \quad (18)$$

식 (18)에 의해 예측된 폭발상한계를 문헌값과 Hanley 식에 의한 예측값을 비교하여 Table 2에 나타내었고, Figure 2에는 문헌값과 예측값의 차이 정도를 쉽게 볼 수 있도록 나타내었다. 본 연구에서 제시한 예측식에

Table 1. Comparison between Reported and Predicted LEL by Means of Heats of Combustion Using Several Correlation for Esters

No.	Nomenclatures	Molecular Formulas	Heats of Combustion [kJ/mol]	LEL _{rep.} [Vol%]	LEL [Suzuki]	LEL [Hshieh]	LEL [This Work]
1	Methyl Formate	C ₂ H ₄ O ₂	972.6	4.5	4.81	4.37	4.44
2	Methyl Acetate	C ₃ H ₆ O ₂	1592.2	3.1	3.17	2.82	3.07
3	Methylacrylate	C ₄ H ₆ O ₂	2069.3	2.8	2.50	2.22	2.45
4	Vinyl Acetate	C ₄ H ₆ O ₂	2151.4	2.6	2.41	2.14	2.36
5	Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	2238.1	2.0	2.32	2.06	2.27
6	Isopropyl Acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2877.8	1.8	1.80	1.62	1.75
7	Diethyl Phthalate	C ₂₁ H ₁₄ O ₄	5946.3	0.7	0.89	0.74	0.72
8	Dibutyl Phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	8597.7	0.5	1.28	0.45	0.51
9	Ethyl Formate	C ₃ H ₆ O ₂	1536	2.8	3.28	2.92	3.16
10	Butyl Formate	HCOOHC ₄ H ₉	2721	1.7	1.91	1.71	1.86
11	Propyl Acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2721	1.7	1.91	1.71	1.86
12	Butyl Acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	3286	1.7	1.55	1.42	1.50
13	Isobutyl Acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	3294	1.3	1.55	1.41	1.49
14	Amyl Acetate	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	4060	1.1	1.22	1.14	1.15
15	Methyl Propionate	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	2068	2.5	2.51	2.22	2.45
16	Ethyl Propionate	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	2700	1.9	1.92	1.72	1.88
17	Methyl Lactate	C ₂ H ₄ OHCOOCH ₃	2516	2.2	2.07	1.82	2.02
18	Benzyl Bezoate	C ₆ H ₅ COOC ₇ H ₇	6688	0.7	0.91	0.64	0.65
Average Absolute Percent Error (A.A.P.E.)					19.1	8.9	7.0
Average Absolute Deviation (A.A.D.)					0.22	0.18	0.14

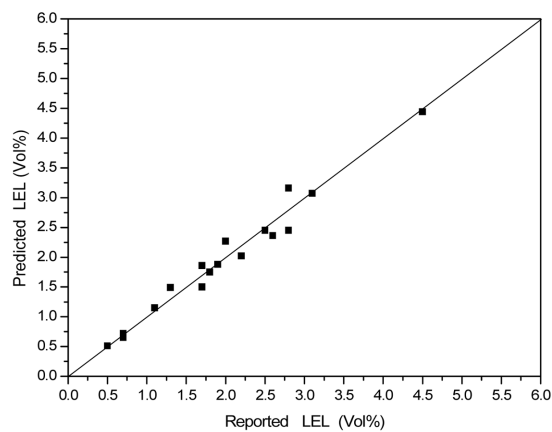


Figure 1. Comparison between reported and predicted lower explosion limits (LEL) for esters.

의한 예측값과 문헌값의 차이는 0.99Vol%로서 Hanley 식에 의한 1.75Vol% 보다 문헌값과 일치함을 보여주

고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 폭발상한계의 예측이 가능하다. 또한 실험에서조차 찾기 어려운 다른 에스테르류의 폭발상한계를 예측할 수 있는 자료로 이용할 수 있다.

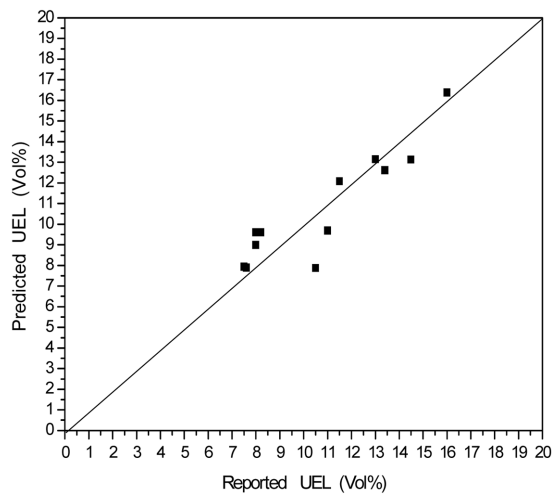
5. 결 론

에스테르류에 대해 연소열과 폭발하한계의 관계를 규명하고, 연소열에 의한 폭발하한계 및 상한계를 예측할 수 있는 새로운 추산식을 제시하고, 기존의 예측식과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 에스테르류의 연소열에 의한 폭발하한계 및 상한계 예측식은 다음과 같다.
- 2) 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 폭발하한계의 문헌값과 예측값의 차이가 평균 0.14Vol%, 폭발상한계의 문헌값과 예측값은 평균 0.99Vol%로서 기존의 예측식 보다 향상된 결과를 보였다.
- 3) 본 연구에서 제시한 예측식을 사용하여 실험에서

Table 2. Comparison between Reported and Predicted UEL by Means of Heats of Combustion Using Several Correlation for Ester

No.	Nomenclatures	Molecular Formulas	Heats of Combustion [kJ/mol]	UEL _{rep.} [Vol%]	UEL [Hanley]	UEL [This Work]
1	Methyl Acetate	C ₃ H ₆ O ₂	1592.2	16.0	14.24	16.37
2	Methylacrylate	C ₄ H ₆ O ₂	2069.3	14.5	10.96	13.13
3	Vinyl Acetate	C ₄ H ₆ O ₂	2151.4	13.4	10.54	12.61
4	Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	2238.1	11.5	10.13	12.08
5	Isopropyl Acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2877.8	8.0	7.88	8.99
6	Butyl Formate	HCOOHC ₄ H ₉	2721	8.2	8.33	9.60
7	Propyl Acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	2721	8.0	8.33	9.60
8	Butyl Acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	3286	7.6	6.9	7.89
9	Isobutyl Acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	3294	10.5	6.88	7.87
10	Amyl Acetate	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	4060	7.5	5.59	7.94
11	Methyl Propionate	CH ₃ COOCH ₃	2068	13.0	10.97	13.14
12	Ethyl Propionate	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	2700	11.0	8.4	9.69
Average Absolute Percent Error (A.A.P.E.)					15.5	9.98
Average Absolute Deviation (A.A.D.)					1.75	0.99

**Figure 2.** Comparison between reported and predicted upper explosion limits (UEL) for esters.

조차 찾기 어려운 다른 에스테르류의 폭발하한계 및 상한계의 예측이 가능하다.

참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. D. Bjerketvedt, J.R. Bakke, and K. van Wingerden, "Gas Explosion Handbook", J. of Hazardous Materials, Vol.52, pp.1-150(1997).
3. L.G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol.12, No.1, pp.1-11(2002).
4. 하동명, "메탄의 화재 및 폭발 위험성평가", 한국가스학회지, Vol.9, No.2, pp.1-7(2005).
5. 하동명, "프로판가스의 화재 및 폭발 특성에 관한 연구", 한국가스학회지, Vol.10, No.2, pp.33-39(2006).
6. 하동명, "안전한 수소 이용을 위한 연소특성치 고찰", 한국가스학회지, Vol.12, No.2, pp.1-6(2008).
7. T. Suzuki, "Empirical Relationship Between Lower Flammability Limits and Standard Enthalpies of Combustion of Organic Compounds", Fire and Materials, Vol.18, pp.333-336(1994).
8. B.F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol.17, No.2, pp.86-97(1998).
9. F.-Y. Hsieh, "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol.23, pp.79-89(1999).
10. 최용찬, 지성환, 오종민, 김해동, 이성희, 하동명, "에

- 스테르류의 연소열과 폭발한계 관계”, 화학공학의 이론과 응용, Vol.7, No.1, pp.689-692(2001).
11. R.H. Perry and G.W. Green, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, 7th ed., McGraw-Hill, New York(1997).
 12. D.R. Lide, “Handbook of Chemistry and Physics”, 76th ed., CRC Press, Boca Raton(1995).
 13. R.D. Cardozo, “Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds”, AIChE Journal, Vol.32, No.5, pp.844-847(1986).
 14. HSDB (Hazardous Substances Data Bank), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
 15. IUCLID (International Uniform Chemical Information Database), <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>.
 16. NFPA, “Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids”, NFPA 325M, NFPA(1991).
 17. SFPE, “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering”, 2nd ed., SFPE(1995).
 18. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, “The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I~III”, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
 19. V. Babrauskas, “Ignition Handbook”, Fire Science Publishers, SFPE(2003).
 20. F.P. Lees, “Loss Prevention in the Process Industries Vol.1”, 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann (1996).
 21. 이수경, 하동명, “최신 화공안전공학”, 동화기술(1997).
 22. G.E.P. Box and N.R. Draper, “Empirical Model-Building and Response Surface”, John-Wiley & Sons, Inc.(1987).
 23. 하동명, “Prediction of Explosion Limits Using Normal Boiling Points and Flash Points of Alcohols Based on a Solution Theory”, 한국화재소방학회 논문지, Vol.19, No.4, pp.26-31(2005).