

연소열 및 화학양론계수를 이용한 유기산류의 폭발한계의 예측

하동명

세명대학교 보건안전공학과

Prediction of Explosion Limits of Organic Acids Using Combustion Chemical Stoichiometric Coefficients and Heats of Combustion

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering., Semyung University

(Received March 26, 2013; Revised April 30, 2013; Accepted June 14, 2013)

요 약

폭발한계는 가연성물질의 화재 및 폭발위험성을 결정하는데 주요한 특성치 가운데 하나이다. 많은 유기산류는 연소열과 폭발한계, 화학양론계수와 폭발한계가 상관관계가 있음을 보여주고 있다. 본 연구에서, 유기산류의 폭발하한계와 상한계에 대해 연소열과 화학양론계수를 이용하여 예측하였다. 제시된 예측식에 의한 예측값은 문헌값과 적은 오차범위에서 일치하였다. 제시된 방법론을 사용하여 다른 유기산류의 폭발한계 예측이 가능해졌다.

ABSTRACT

The explosion limit is one of the major combustion properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. The explosion limit of organic acids have been shown to be correlated the heat of combustion and the chemical stoichiometric coefficients. In this study, the lower explosion and upper explosion limits of organic acids were predicted by using the heat of combustion and chemical stoichiometric coefficients. 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 organic acids.

Keywords : Explosion limit, Heat of combustion, Chemical stoichiometric coefficients, Organic acids

1. 서 론

지난해와 올해 상반기 동안 10여 건의 중대화학산업사고가 발생하였다. 화학공장들의 사고가 빈번히 발생되고 있다. 사고의 형태를 보면 화재 및 폭발이 대부분이다. 공정의 위험성을 최소화하기 위해서는 취급하는 물질의 제고량을 줄이고, 위험한 물질을 덜 위험한 물질로 대체하고, 공정에서 낮은 온도와 압력을 사용해야 한다. 그러나 화학공장의 특성상 이와 같이 할 수 없는 경우가 많다. 따라서 사고 예방을 위해서는 취급하는 물질의 정확한 연소특성치의 사용이 중요하다. 특히 연소특성치 가운데 폭발한계는 공정안전 확보에 반드시 필요한 특성치인데도 불구하고 이론적 접근의 어려움과 실험의 여러 제약성 때문에 일부 물질에 대한 연구가 진행되고 있다.

사업장에서 취급하고 있는 가연성 가스 혹은 증기는 공기 중에서 어느 한정된 범위의 농도가 되었을 때에만 연소

가 일어난다. 즉 공기 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 구분한다⁽¹⁾.

안전의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰에 활용할 수 있다.

유기산류의 경우를 보면 문헌에 약 300여종의 물질에 대해 물리적 특성들이 제시되어 있는데⁽²⁾, 이는 300여종의 유기산들이 공정에서 사용되고 있다는 증거이다. 그러나

이들 유기산류의 화재 및 폭발 특성치는 물리적 특성치에 비해 약 5% 이하로 제시되어 있다. 따라서 제시되지 않은 유기산류의 연소특성치 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 산업 현장에서 유기약품, 합성연료, 에폭 시가소용, 살충제, 의약, 향료 용제 등 다양한 분야에 사용되고 있는 유기산류(Organic Acids)의 폭발한계를 연소열과 화학양론계수를 이용하여 예측할 수 있는 경험식(Empirical Equation)을 제시하고자 한다. 여기서 제시한 방법론을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 다른 유기산류의 폭발한계 연구에 도움을 주고, 유기산류의 산화, 발화, 연소의 공정의 안전을 확보하는데 목적이 있다.

2. 유기산류의 화재 및 폭발 특성

유기산은 카르복시 원자단(carboxyl group)을 가지는 물질로, 카르복시산이라고 한다. 일반식 R-COOH로 R은 탄소간의 결합이 단일결합으로만 되어있는 것(CH₃-COOH, CH₃CH₂-COOH 등), 이중결합을 가지는 것(CH₂=CH-COOH, CH₂=CHCH₂-COOH 등), 삼중결합을 가지는 것, 방향족 고리를 가지는 것(C₆H₅-COOH, C₆H₅CH₂-COOH 등) 등 다양하다. 또한 한 분자 속에 2개 또는 3개의 COOH 원자단을 가지는 유기산도 있고, COOH 원자단 이외에 OH 원자단을 함께 가지는 유기산도 있다.

일반적으로 유기산의 증기는 공기보다 무거우므로 낮은 곳에 체류하며, 점화원에 의해 인화나 폭발을 할 수 있다. 특히 탄소수가 적은 유기산은 K 및 Na 등 알칼리금속과 반응하여 수소를 발생하며, 발열하는 위험성을 지니고 있다. 그리고 알카리, 산화성물질, 과산화물, 크롬산과 반응하므로 접촉을 피해야 한다. 소화방법으로는 물분무, 건조

분말, CO₂, 알코올형 포가 유효하며, 용기의 외벽은 물분무로 냉각한다.

3. 유기산류의 연소특성치 및 폭발한계 연구

3.1 유기산류의 연소특성치

Table 1에 유기산류에 대해 연소열을 비롯하여 폭발한계, 폭발상한계 그리고 양론계수관계를 나타내었다⁽³⁾.

연소열은 반응성 화학물질의 안전한 취급에 필요한 파라미터이다. 일반적으로 연소열은 "Perry's Chemical Engineers' Handbook"⁽⁴⁾과 "Handbook of Chemistry and Physics"⁽⁵⁾에서 얻을 수 있다. 그러나 이들 문헌에서도 연소열 값을 얻지 못할 경우 예측식을 이용하여 얻을 수 있다. 모든 유기화합물에 널리 적용될 수 있는 추산식으로 Cardozo 방식⁽⁶⁾이 있다. 이를 간략히 소개하면 다음과 같다.

$$N = N_c + \sum_i \Delta N_i \quad (1)$$

여기서 N_c 는 화합물의 총 탄소수이고, $\sum_i \Delta N_i$ 는 화합물 구조에 따른 보정값이다. 따라서 식(1)에 의해 N 값이 계산되면, N 값을 식(2)에 대입하여 연소열을 예측할 수 있다.

$$\Delta H_c(g) = -198.42 - 615.14N \quad (2)$$

Table 1에서 화합물질 위에 (*)를 표시한 물질의 연소열은 Cardozo 방식을 이용한 예측값이다.

Table 1에서 LEL/ C_{st} 의 범위는 0.37~0.61, UEL/ C_{st} 의 범위는 1.93~5.45이다. 따라서 이를 회귀 분석한 결과 LEL과 C_{st} 의 결정계수(r^2)는 0.98이었고, UEL과 C_{st} 의 결정계수는 0.90으로서 UEL과 C_{st} 의 상관관계는 LEL과 C_{st} 의

Table 1. Several Characteristics of Organic Acids

No.	Nomenclatures	Molecular Formula	Heats of Combustion	LEL (Vol%)	UEL (Vol%)	C_{st} (Vol%)	LEL/ C_{st}	UEL/ C_{st}
1	Formic acid	CH ₂ O ₂	255	18.0	57.0	29.54	0.61	1.93
2	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	874	4.0	19.9	9.49	0.42	2.10
3	Propionic acid	C ₃ H ₆ O ₂	1527	2.9	14.8	5.65	0.51	2.62
4	n-Butyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	2184	2.0	10.0	4.02	0.50	2.49
5	iso-Butyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	2059*	2.0	9.0	4.02	0.50	2.29
6	Pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	2837	1.6	7.6	3.12	0.51	3.08
7	iso-Pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	2674*	1.5	-	3.12	0.48	-
8	Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	4145	1.1	10.1	2.16	0.51	4.68
9	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	5454	0.8	9.0	1.65	0.48	5.45
10	Acrylic acid	C ₃ H ₄ O ₂	1454*	2.4	20.2	6.53	0.37	3.09
11	Crotonic acid	C ₄ H ₆ O ₂	2059*	2.2	15.1	4.46	0.49	3.39
12	Adipic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	3234*	1.6	9.6	3.12	0.51	3.08
13	Salicylic acid	C ₇ H ₆ O ₃	3894*	1.1	-	2.91	0.38	-
14	2-Ethylhexanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	4800	1.04	8.64	1.87	0.57	4.62

상관관계 보다 적었다.

3.2 폭발한계의 예측 연구

3.2.1 연소열에 의한 폭발한계의 예측

일반적으로 화염에는 그 이하의 온도는 없다고 하는 최저온도가 있고, 그 값은 탄화수소화합물 등에서는 약 1200°C가 된다. 이와 같은 단열화염온도(Adiabatic Flame Temperature)의 한계가 생기는 것은 탄화수소의 폭발한계와 연소열에 관계를 이용한 Burgess-Wheeler법칙으로 설명이 가능하다^(1,7).

이 법칙은 폭발한계에 있어서 발생하는 열량은 연료의 종류에 관계없이 동일하다. 따라서 그것에 관계되는 화염온도는 일정하고 동시에 최저가 되기 때문이다. 따라서 Burgess-Wheeler법칙에 의한 연소열과 폭발한계의 관계는 다음과 같다. 여기서 폭발한계의 단위를 Vol%, 연소열의 단위를 kJ/mol이다.

$$(\Delta H_c) \times (LEL) = 4390 \quad (3)$$

Suzuki⁽⁸⁾는 Burgess-Wheeler법칙을 근거로 유기화합물에 적용할 수 있는 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$LEL(\text{vol}\%) = 1.80 - 3.42 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) + 0.569 \Delta H_c + 0.0538 \Delta H_c^2 \quad (4)$$

Hanley⁽⁹⁾는 폭발한계와 폭발한계의 관계를 연구하기 위해 폭발한계의 예측을 다음과 같이 제시하였다.

$$LEL(\text{vol}\%) = 4686 (\Delta H_c)^{-1} \quad (5)$$

$$UEL(\text{vol}\%) = 22694 (\Delta H_c)^{-1} \quad (6)$$

Hshieh⁽¹⁰⁾는 유기화합물 및 실리콘화합물에 대해 연소열에 의한 폭발한계의 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$LEL(\text{vol}\%) = -0.3822 + 1145.2246 (-\Delta H_c)^{-0.7972} \quad (7)$$

Ha⁽¹¹⁾는 에테르류에 대해 연소열에 의한 폭발한계의 예측식을 제시하였다.

$$LEL = 7.483 - 4.280 \times 10^{-3} \Delta H_c - 1.008 \times 10^{-6} \Delta H_c^2 + 7.993 \times 10^{-11} \Delta H_c^3 \quad (8)$$

3.2.2 양론계수를 이용한 폭발한계 예측

폭발한계를 예측하기 위한 연구는 꾸준히 진행되고 있으며, 이 가운데 화학양론 계수(C_{st})를 이용한 폭발한계의 추산식들을 살펴보면, Jones⁽¹²⁾는 탄화수소류에 대해 다음과 같은 추산식을 제시하였다.

$$LEL = 0.55 C_{st} \quad (9)$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

$$C_{st} = \frac{\text{연료몰수}}{\text{연료몰수} + \text{공기몰수}} \times 100 \quad (10)$$

Hilado⁽¹³⁾는 C, H, O를 포함하는 물질에 대한 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$LEL = 0.537 C_{st} \quad (11)$$

그러나 최근의 문헌⁽¹⁴⁾을 보면, C, H, O로 구성된 탄화수소 및 비탄화수소 화합물에 대해 폭발한계 예측을 위해 보정계수를 0.5(Half Stoichiometric Rule)로 제시한 연구도 있다.

$$LEL = 0.5 C_{st} \quad (12)$$

폭발상한계의 예측식으로 Jones⁽¹²⁾는 역시 화학양론계수(C_{st})를 이용한 탄화수소류에 적용할 수 있는 폭발상한계 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL = 3.5 C_{st} \quad (13)$$

Mullin 등⁽¹⁵⁾은 다음과 같은 관계식을 제시하였고,

$$UEL = 3.3 C_{st} \quad (14)$$

Ha⁽¹¹⁾는 에테르류에 대해 화학양론계수에 의한 폭발상한계의 예측식을 제시하였다.

$$UEL = -12.944 + 13.572 C_{st} - 1.109 C_{st}^2 \quad (15)$$

4. 연소열과 화학양론계수에 의한 폭발한계 예측 모델

4.1 연소열과 화학양론계수에 의한 폭발한계 예측 모델

유기산류의 연소열과 화학양론계수에 의한 폭발한계를 위해서 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다^(11,16). 다중회귀분석이란 독립변수와 종속 변수 간의 관련성을 수학적 모형(모델)을 이용하여 측정된 변수들의 자료로부터 추정하고 분석하는 통계적인 방법으로 추정된 모델을 사용하여 필요한 예측을 하거나 관심있는 통계적 추정과 검정을 실시하는 방법이다. 이 방법에 대해서는 이미 여러 문헌^(11,16,17)을 통하여 소개되었으므로 생략하고 폭발한계 예측 모델을 제시하고자 한다.

유기산류의 폭발한계는 연소열 및 화학양론계수와 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 연소열 및 화학양론계수에 의한 폭발한계 예측이 가능하므로 본 연구에서 제시된 연소열과 화학양론 계수에 의한 폭발한계 및 폭발상한계의 예측 모델들은 다음과 같이 제시하였다.

$$LEL(\text{or } UEL) = a C_{st} \quad (16)$$

$$LEL(\text{or } UEL) = a + b C_{st} \quad (17)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=1+b C_{st}+cC_{st}^2 \quad (18)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right) \quad (19)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right) \quad (20)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)+c\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2 \quad (21)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)+c\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2+d\left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^3 \quad (22)$$

$$\text{LEL(or UEL)}=a+b\Delta H_c+c\Delta H_c^2+d\Delta H_c^3 \quad (23)$$

4.2 문헌값과 예측값의 비교 방법

예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D. (Average Absolute Deviation)을 사용하였다^(11,16).

$$\text{A.A.D.}=\sum \frac{|\text{EL}_{\text{est.}}-\text{EL}_{\text{ref.}}|}{N} \quad (24)$$

여기서 $\text{EL}_{\text{est.}}$ 는 예측식에 의해 계산된 폭발하한계 및 상한계 값이고, $\text{EL}_{\text{ref.}}$ 는 문헌에 의한 폭발하한계 및 상한계 값이며, 그리고 N은 자료수이다.

5. 폭발한계 예측의 결과 및 고찰

5.1 유기산류의 폭발하한계 예측

유기산류의 폭발하한계를 예측하기 위해 Graphical 방

법을 사용하여 연소열 및 화학양론계수와와의 상관관계를 살펴보았다. 앞서 제시한 식(16)에서 식(23)을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 Fitting한 결과 폭발하한계를 예측할 수 있는 최적화된 모델은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{LEL} &= -5.98 \times 10^{-3} + 5166 \left(\frac{1}{\Delta H_c}\right) \\ &\quad - 1.96 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^2 + 4.678 \times 10^8 \left(\frac{1}{\Delta H_c}\right)^3 \end{aligned} \quad (25)$$

식(25)에 의해 예측된 폭발하한계를 문헌값과 Suzuki식, Hanley식 그리고 Hshieh 식에 의한 예측값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 예측값과 문헌값의 결정계수(r^2)는 0.99이고, A.A.D.는 0.11 Vol%로서, Suzuki 식은 0.57 Vol%, Hanley식은 0.22 Vol% 그리고 Hshieh 식은 0.51 Vol%보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 본 연구에서 제시한 방법론과 예측식을 활용하여 다른 가연성물질의 연소특성 연구가 가능하다고 본다.

5.2 유기산류의 폭발상한계의 예측

유기산류에 대해 연소열 및 화학양론계수와 폭발상한계의 관계를 규명하기 위해 앞서 제시한 식(16)에서 식(23)을 이용하여 수학적 및 통계적인 방법으로 Fitting한 결과 폭발상한계의 예측식은 다음과 같다.

$$\text{UEL}=4.95+1.72 C_{st}+1.56 \times 10^{-3} C_{st}^2 \quad (26)$$

식(26)에 의해 예측된 폭발상한계를 문헌값과 Hanley 식에 의한 예측값을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 제시

Table 2. Comparison between Reported and Predicted LEL by Means of Heats of Combustion for Organic Acids

No.	Nomenclatures	LEL (Vol%)	LEL (Suzuki)	LEL (Hanley)	LEL (Hshieh)	This work
1	Formic acid	18.0	15.06	18.38	13.43	18.01
2	Acetic acid	4.0	5.18	5.36	4.79	3.98
3	Propionic acid	2.9	3.30	3.07	2.93	2.63
4	n-Butyric acid	2.0	2.38	2.15	2.11	1.97
5	iso-Butyric acid	2.0	2.52	2.28	2.26	2.07
6	Pentanoic acid	1.6	1.82	1.65	1.64	1.57
7	iso-Pentanoic acid	1.5	1.94	1.75	1.74	1.66
8	Heptanoic acid	1.1	1.19	1.13	1.11	1.12
9	Nonanoic acid	0.8	0.92	0.86	0.82	0.87
10	Acrylic acid	2.4	3.44	3.22	3.07	2.74
11	Crotonic acid	2.2	2.52	2.28	2.23	2.07
12	Adipic acid	1.6	1.58	1.45	1.44	1.4
13	Salicylic acid	1.1	1.28	1.20	1.19	1.19
14	2-Ethylhexanoic acid	1.04	1.02	0.98	0.95	0.99
A.A.D.			0.57	0.28	0.51	0.11

Table 3. Comparison between Reported and Predicted UEL by Means of Chemical Stoichiometric Coefficients for Organic Acids

No.	Nomenclatures	UEL (Vol%)	UEL (Hanley)	This work
1	Formic acid	57.0	88.93	56.99
2	Acetic acid	19.9	25.95	21.37
3	Propionic acid	14.8	14.85	14.70
4	n-Butyric acid	10.0	10.38	11.88
5	iso-Butyric acid	9.0	11.01	11.88
6	Pentanoic acid	7.6	7.99	10.32
7	iso-Pentanoic acid	-	-	-
8	Heptanoic acid	10.1	5.47	8.67
9	Nonanoic acid	9.0	4.16	7.79
10	Acrylic acid	20.2	15.60	16.22
11	Crotonic acid	15.1	11.01	12.64
12	Adipic acid	9.6	7.01	10.32
13	Salicylic acid	-	-	-
14	2-Ethylhexanoic acid	8.64	4.72	8.17
A.A.D.			5.46	1.61

된 추산식에 폭발한계의 결정계수는 0.98 그리고 A.A.D.는 1.61 Vol%로서 기존의 추산식을 이용한 것보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 따라서 새로운 예측식을 사용하여 다른 유기산의 폭발한계 예측이 가능해졌다.

6. 결 론

연소열과 화학양론계수를 이용하여 유기산류의 폭발한계를 예측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유기산류의 폭발한계는 연소열과 화학양론계수와 상관관계가 있었다.
- 2) 연소열과 화학양론계수를 이용한 유기산류의 폭발한계와 상한계의 예측식은 다음과 같다.

$$\text{LEL} = -5.98 \times 10^{-3} + 5166 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right) - 1.96 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right)^2 + 4.678 \times 10^8 \left(\frac{1}{\Delta H_c} \right)^3$$

$$\text{UEL} = 4.95 + 1.72 C_{st} + 1.56 \times 10^{-3} C_{st}^2$$

- 3) 본 연구에서 제시한 폭발한계의 예측식에 의한 예측값과 문헌값은 평균 0.11 Vol%, 폭발상한계의 예측값과 문헌값은 평균 1.61 Vol%의 차이를 보였으며, 이는 기존의 예측식 보다 향상된 결과를 보였다.

References

1. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann (1996).
2. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume ~", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc. (1997).
3. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
4. R. H. Perry and G. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, McGraw-Hill, New York (1997).
5. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC Press, Boca Raton (1995).
6. R. D. Cardozo, "Prediction of the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds", AIChE Journal, Vol. 32, No. 2, pp. 844-847 (1986).
7. D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons (1985).
8. 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).
9. B. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86-97 (1998).
10. F. Y. Hsieh, "Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds", Fire and Materials, Vol. 23, pp. 79-89 (1999).
11. D. M. Ha, "Prediction of Explosion Limits of Esters by Using Heats of Combustion and Stoichiometric Coefficients", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 15, No. 4, pp. 44-50 (2011).
12. G. W. Jones, "Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operation", Chemical Review, Vol. 22, No.1, pp. 1-26 (1938).
13. C. J. Hilado, "A Method for Estimating Limits of Flammability", Journal of Fire and Flammability, Vol. 6, pp. 130-139 (1975).
14. J. C. Jones, "Reid Vapour Pressure as a Route to Calculating the Flash Points of Petroleum Fractions", Journal of Fire Sciences, Vol. 16, No. 3, pp. 222-227 (1998).
15. B. P. Mullins, "Bubble-points, Flammability-limits and Flash-points of Petroleum Products", Combustion Researches and Reviews, Butterworths, London (1957).
16. G. E. P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John Wiley and Sons, Inc. (1987).
17. D. M. Ha, "Prediction of Explosion Limits of Organic Halogenated Hydrocarbons by Using Heat of Combustions", Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 26, No. 4, pp. 63-69 (2012).