

다중회귀분석법을 이용한 n-Pentanol + n-Propanol계 및 n-Pentanol + n-Heptanol계의 인화점 예측

하동명 · 이성진*[†]

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과

Estimation of the Flash Point for n-Pentanol + n-Propanol and n-Pentanol + n-Heptanol Systems by Multiple Regression Analysis

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee*[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received October 4, 2016; Revised November 22, 2016; Accepted November 28, 2016)

요 약

인화점은 가연성 액체 용액의 폭발과 화재의 위험성을 결정하는 가장 중요한 성질 중 하나이다. 본 연구에서는 2개의 가연성 이성분계 혼합물인 n-pentanol + n-propanol계 및 n-pentanol + n-heptanol계의 인화점을 Seta flash 밀폐식 장치를 사용하여 측정하였다. 인화점은 라울의 법칙을 이용한 방법과 다중회귀분석법에 의해 계산되었다. 그리고 그 결과를 측정값과 비교하였다. 라울의 법칙에 의해 계산된 결과의 절대평균오차는 n-pentanol + n-propanol계인 경우 1.3 °C이며 n-pentanol + n-heptanol계인 경우 1.3 °C이었다. 다중회귀분석법에 의해 계산된 결과의 절대평균오차는 n-pentanol + n-propanol계인 경우 0.4 °C이며 n-pentanol + n-heptanol계인 경우 0.3 °C이었다. 절대평균오차에서 알 수 있듯이 다중회귀분석법에 의한 계산값이 라울의 법칙에 의한 계산값에 비해 측정값을 잘 모사하였다.

ABSTRACT

The flash point is one of the most important properties for characterizing the fire and explosion hazard of liquid solutions. In this study, the flash points of two flammable binary mixtures, n-pentanol + n-propanol and n-pentanol + n-heptanol systems were measured using a Seta flash closed cup tester. The flash point was estimated using the methods based on Raoult's law and multiple regression analysis. The measured flash points were also compared with the predicted flash points. The absolute average errors (AAE) of the results calculated by Raoult's law were 1.3 °C and 1.3 °C for the n-pentanol + n-propanol and n-pentanol + n-heptanol mixtures, respectively. The absolute average errors of the results calculated by multiple regression analysis were 0.4 °C and 0.3 °C for the n-pentanol + n-propanol and n-pentanol + n-heptanol mixtures, respectively. According to the AAE, the calculated values based on multiple regression analysis were better than those based on Raoult's law.

Keywords : Flash point, Seta flash closed cup tester, n-Pentanol + n-propanol, n-Pentanol + n-heptanol, Multiple regression analysis

1. 서 론

인화점은 가연성 액체의 화재와 폭발 위험도의 지표이며, 가연성 액체의 표면에서 발생한 증기에 점화원을 접근시켰을 때 인화가 발생하는 가장 낮은 온도이다⁽¹⁾.

2004년 5월, 경기도 안성시의 ○○공장에서 메탄올을 저장 탱크가 폭발하는 사고가 발생하여 총 2명이 사망하였다. 메탄올은 인화점이 10 °C 정도로서, 폭발 위험성이 매우

높은 물질이다. 당시 작업자가 메탄올을 저장한 탱크를 용접하는 과정에서 탱크 내부를 불활성 가스로 치환했다면 이와 같은 폭발 사고가 발생하지 않았을 것이다. 이 사례에서 알 수 있듯이 가연성 액체의 취급자에게 정확한 인화점 정보를 제공하는 것은 안전을 위해 매우 중요한 것이다⁽²⁾.

인화점을 측정하는 장치로는 밀폐식과 개방식 장치가 있다. 밀폐식 장치에는 Seta flash, Pensky-Martens, Tag 밀폐식 장치 등이 있으며, 개방식 장치에는 Tag, Cleveland

[†]Corresponding Author, E-Mail: pappi68@hanmail.net
TEL: +82-43-649-1286, FAX: +82-43-649-1537

ISSN: 1738-7167
DOI: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2016.30.6.031>

개방식 장치 등이 있다⁽³⁾. 일반적으로 개방식 장치에 의해 측정된 인화점이 밀폐식 장치에 의한 인화점 보다 다소 높은 값을 보인다. 이는 장치의 특성에 기인한다. 개방식 장치는 점화원을 접근시키기 전에 휘발성이 높은 가연성 액체 성분이 주변 대기로 이탈할 수 있는 반면, 밀폐식 장치는 가연성 액체와 주변 대기를 차단할 수 있기 때문이다⁽³⁾.

본 연구에서는 Seta-flash 밀폐식 장치를 사용하였다. 이 장치는 소량(2 ml)의 액체 용액으로 인화점을 측정할 수 있고 측정 시간이 비교적 짧으므로, 인화점 측정에 투여되는 시약과 시간 비용을 절약할 수 있다는 장점이 있다.

순수 성분의 인화점은 material safety data sheet (MSDS), national fire protection Association (NFPA) 등의 자료로부터 비교적 쉽게 확보할 수 있다.

반면에 이성분계와 삼성분계를 포함한 다성분계 혼합물의 인화점은 다양한 조성에 따라 인화점을 측정하기에 많은 비용과 시간이 필요함으로⁽⁴⁾ 혼합물의 인화점을 확보하는 것은 용이하지 않다.

그 대안으로 계산을 통해 인화점을 확보하고자 하는 많은 연구자들이 있었다.

Affens 등⁽⁵⁾은 휘발유와 경유의 인화점을 계산하기 위하여 기상은 이상기체로 액상은 이상용액으로 가정한 계산 모델을 제시하였다. White 등⁽⁶⁾은 Affens 등의 모델을 수정하여 등유의 인화점을 계산하는 방법을 개발하였다.

Liaw 등⁽⁷⁾은 가연성 액체 혼합물의 인화점을 계산하는 효과적인 방법을 개발하였으며, 기상을 이상기체로 가정하였고, 액상의 비이상성을 반영하는 활동도 계수를 구하기 위해 Margules식, Wilson식, NRTL식과 UNIQUAC식 등⁽⁸⁾을 사용하였다. 그 후 Liaw 등은 최소 인화점 거동을 보이는 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하는 방법을 새로이 발표하였다⁽⁹⁾.

Ha 등⁽¹⁰⁾은 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 계산하기 위해 최적화 기법을 적용하였으며, 활동도 계수식인 van Laar식⁽⁸⁾의 이성분계 파라미터와, 인화점 측정값을 상호 연관시켜 인화점을 계산하였다. 이 방법을 사용하면 기-액 혹은 액-액 상평형 데이터가 없는 이성분계 액체 혼합물의 경우에도 인화점을 계산할 수 있다.

Catoire 등^(11,12)은 자신들에 의해 이미 제시했던 순수 성분의 인화점 계산법을 확장시켜, 가연성 액체 혼합물의 인화점을 예측하는 방법을 개발하였다. 이들은 가연성 액체 혼합물의 증기압, 표준 증발 엔탈피와 평균 탄소수를, 가연성 액체 혼합물의 인화점에 영향을 미치는 결정적인 변수로 판단하였다. 이에 따라 가연성 혼합물의 증기압, 표준 증발 엔탈피, 평균 탄소수를 독립변수로, 가연성 혼합물의 인화점 측정값을 종속변수로 결정하고 이들을 상관시켜 가연성 혼합물의 인화점을 계산하였다.

Kim 등은 다중선형회귀분석법인 multiple linear regression (MLR) 법을 이용하여 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 회귀분석하여 예측하였다⁽⁴⁾.

n-Pentanol, n-propanol과 n-heptanol은 각종 화학 공장에서 다양한 용도의 용매로 사용되고 있으며 특히 화장품 산업에서는 주요한 원료로 활용되고 있다. 또한 석탄을 이용하여 합성된 혼합 알콜은 석유의 대체 연료로 사용되는데, n-Pentanol, n-propanol과 n-heptanol은 이 혼합 알콜의 주요한 성분이다.

이와 같은 n-Pentanol, n-propanol과 n-heptanol을 취급하는 산업 현장의 안전을 담보하기 위해서 혼합물의 인화점 정보가 반드시 필요하다. 이에 따라 본 연구에서는 n-pentanol + n-propanol계 및 n-pentanol + n-heptanol계의 이성분계 혼합물을 선택하였다.

인화점은 Seta flash 밀폐식 장치에 의해 측정하였다. 또한 다중회귀분석법을 이용하여 인화점을 계산하였으며, 이 결과를 기존의 라울의 법칙에 의거한 예측 결과와 비교하였다.

2. 이성분계 혼합물의 인화점 측정

n-Propanol (99.0%)는 CARLO사, n-pentanol (99.0%)은 ACROS사, n-heptanol (99.0%)은 Junsei사에서 각각 구입하였다. 이 시약들은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

미국의 Kochler사에서 제작한 Seta flash 밀폐식 장치를 사용하여 n-pentanol + n-propanol계 및 n-pentanol + n-heptanol계의 인화점을 측정하였다. 이 장치는 시료컵, 온도조절기, 항온조, 시험열 발생 장치, 온도계, 배수로, 레벨 게이지 등으로 구성되어 있으며, 그 기본 구조도는 앞서 발표한 논문⁽¹³⁾에 제시되어 있다. 또한 시약들은 다른 물분율로 혼합하여 ASTM D1310-86⁽¹⁴⁾의 방법에 따라 인화점을 측정하였다.

3. 이성분계 혼합물의 인화점 예측

3.1 라울의 법칙에 의한 이성분계 혼합물의 인화점 예측

Le Chatelie의 법칙⁽¹⁵⁾에 의하면, 이성분계 혼합물의 기상 물분율과 하부폭발한계인 lower explosive limit (LEL)의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{y_1}{LEL_1} + \frac{y_2}{LEL_2} = 1 \quad (1)$$

여기서 y 는 기상의 물분율, LEL (vol%)은 하부폭발한계이다. 또한 아래 첨자 1, 2는 각각의 성분을 의미한다.

또한 i 성분의 하부폭발한계는 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2)$$

여기서 P 는 전체 압력이며, $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서의 i 성분의 포화증기압이다.

Table 1. The Antoine Coefficients and Lower Explosive Limits (LEL) for Pure Substances

Properties Components	A	B	C	LEL (vol%)
n-Propanol	8.37895	1788.02	227.438	2.2
n-Pentanol	7.3982	1435.57	179.798	1.2
n-Heptanol	5.47587	686.53	111.817	0.9

이성분계 혼합물의 기상을 이상기체로 가정하고 액상을 이상용액으로 가정하면, 기-액 상평형 상태에서는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (3)$$

여기서 x_i 는 i 성분의 액상 몰분율, P_i^{sat} 는 i 성분의 포화증기압이다.

Liaw 등⁽⁷⁾의 제안에 따라, 식(2)와 식(3)을 식(1)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

여기서 i 성분의 포화증기압(P_i^{sat})과 i 성분의 인화점에서의 포화증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 아래의 Antoine 식⁽¹⁶⁾을 이용해 계산한다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad (5)$$

여기서 t 의 단위는 섭씨 온도(°C)이며 A_i , B_i 와 C_i 는 i 성분의 Antoine 상수이다. 본 연구에서 사용한 시약들의 Antoine 상수는 기존 문헌⁽¹⁷⁾에서 얻었으며, 하부폭발한계는 역시 기존 자료⁽¹⁸⁻²⁰⁾에서 확보하였으며 그 결과를 Table 1에 제시한다.

식(4)를 아래의 목적함수(F_1)와 같이 변화시켰으며, 목적함수(F_1)를 최소화시키는 온도를 계산하였다. 그 온도를 라울의 법칙에 의거한 인화점으로 결정하였다.

$$F_1 = \text{ABS} \left(\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} - 1 \right) \quad (6)$$

여기서 ABS는 절대값을 의미한다.

3.2 다중회귀분석법에 의한 이성분계 혼합물의 인화점 예측

순수 물질의 인화점은 정상 끓는점, 표준 증발 엔탈피, 탄소수, 하부폭발한계 등과 밀접한 연관성이 있다^(12,21).

Catoire 등^(11,12)은 이와 같은 상관성을 이성분계와 삼성분계 혼합물의 인화점 예측으로 확장하였다. Catoire 등은 혼합물의 정상 끓는점, 혼합물의 표준 증발 엔탈피 그리고 혼

합물의 평균 탄소수와, 혼합물의 인화점 측정값과의 상관성을 이용하여 혼합물의 인화점을 계산하였다. 또한 Catoire 등은 액상의 비이상성을 반영하여 활동도 계수 식을 활용하였다.

본 연구에서는 이성분계 혼합물에 한정하여, 이성분계 혼합물의 인화점, 하부폭발한계, 정상 끓는점, 표준 증발 엔탈피 간의 상관성을 이용하여, 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하기 위해 다음과 같은 식을 제시한다.

$$FP_m = a \cdot LEL_m^b \cdot T_{nb,m}^c \cdot \Delta H_{vap,m}^d \quad (7)$$

여기서 FP_m 는 이성분계 혼합물의 인화점, LEL_m 은 이성분계 혼합물의 하부폭발한계, $T_{nb,m}$ 는 이성분계 혼합물의 정상 끓는점, $\Delta H_{vap,m}$ 는 이성분계 혼합물의 표준 증발 엔탈피이다. 또한 a , b , c , d 는 식(7)에 제시된 각 물성치 간의 상관성을 맺어주는 매개 변수들이다.

식(7)의 양변에 로그를 취하여 다음과 같은 관계식을 유도하였다.

$$\log(FP_m) = \log(a) + b \cdot \log(LEL_m) + c \cdot \log(T_{nb,m}) + d \cdot \log(\Delta H_{vap,m}) \quad (8)$$

식(8)의 이성분계 혼합물의 하부폭발한계(LEL_m)는, Ha⁽²²⁾의 제안에 따라 아래의 식에 의해 계산할 수 있다.

$$LEL_m = \frac{x_1 \cdot P_1^{sat} + x_2 \cdot P_2^{sat}}{\frac{x_1 \cdot P_1^{sat}}{LEL_1} + \frac{x_2 \cdot P_2^{sat}}{LEL_2}} \quad (9)$$

여기서 하부폭발한계의 온도 의존성은 고려하지 않았으며, 기상은 이상기체로 가정했고 액상은 이상용액으로 가정하였다. 또한 i 성분의 포화증기압(P_i^{sat})은 앞서 제시한 식(5)에 의해 계산하였으며, LEL_1 과 LEL_2 는 각각 순수 성분 1, 2의 하부폭발한계로서 Table 1에 제시된 값을 그대로 사용하였다.

Catoire 등⁽¹²⁾의 제안과 이성분계 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정함에 따라, 식(8)의 이성분계 혼합물의 정상 끓는점($T_{nb,m}$)은 다음의 목적함수(F_2)를 최소화시키는 온도로 결정하였다.

$$F_2 = (x_1 \cdot P_1^{sat} + x_2 \cdot P_2^{sat}) - 760 = \left(x_1 \cdot 10^{\left(A_1 - \frac{B_1}{t + C_1} \right)} + x_2 \cdot 10^{\left(A_2 - \frac{B_2}{t + C_2} \right)} \right) - 760 \quad (10)$$

여기서 A_i , B_i 와 C_i 는 앞서 제시한 바와 같이 순수 성분 i 의 Antoine 상수이다.

식(8)에 제시된 이성분계 혼합물의 표준 증발 엔탈피($\Delta H_{vap,m}$)를 계산하기 위하여, Catoire 등⁽¹²⁾의 제안에 따라 Clausius-Clapeyron식⁽²³⁾을 활용하였다.

액상을 이상용액으로 가정하고 20 °C, 30 °C, 35 °C에서의 이성분계 혼합물의 증기압은 다음의 식으로 계산하였다.

$$P = \sum_{i=1}^2 (x_i \cdot P_i^{\text{sat}}) \quad (11)$$

여기서 i 성분의 포화증기압(P_i^{sat})은 식(5)에 의해 계산하였다.

식(11)에 의해 계산한 온도에 따른 $\ln(P)$ 와 $1/T(K)$ 를 회귀 분석하여 기울기를 계산하였다. 그 기울기와 이성분계 혼합물의 표준 증발 엔탈피 간의 관계는 Clausius-Clapeyron식⁽²³⁾에 따르면 다음과 같다.

$$\text{기울기} = \frac{-\Delta H_{\text{vap},m}}{R} \quad (12)$$

여기서 R 은 기체상수이며 그 단위는 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 이다.

식(9), 식(10)과 식(12)에 의해 각각 계산한 이성분계 혼합물의 하부폭발한계(LEL_m), 정상 끓는점($T_{\text{nb},m}$), 표준 증발 엔탈피($\Delta H_{\text{vap},m}$)를 Table 2과 Table 3에 각각 제시하였다.

Table 2과 Table 3에 제시된 이성분계 혼합물의 하부폭발한계(LEL_m), 정상 끓는점($T_{\text{nb},m}$), 표준 증발 엔탈피($\Delta H_{\text{vap},m}$)를 식(8)에 대입하여 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하였다. 이와 같이 계산한 인화점과 측정된 인화점 간의 차이를 최소화시키는 식(8)의 매개 변수를 다중회귀

Table 2. The Calculated Lower Explosive Limit (LEL_m), Normal Boiling Point ($T_{\text{nb},m}$) and Standard Enthalpy of Vaporization ($\Delta H_{\text{vap},m}$) for n-Pentanol (1) + n-Propanol (2) System

Mole Fractions		LEL _m (vol%)	$T_{\text{nb},m}$ (°C)	$\Delta H_{\text{vap},m}$ (kJ/mol)
x_1	x_2			
1.000	0.000	1.20	137.50	57.91
0.900	0.100	1.48	129.96	53.11
0.700	0.300	1.82	118.63	49.98
0.499	0.501	2.00	110.75	48.80
0.300	0.700	2.11	104.69	48.17
0.100	0.900	2.18	99.86	47.78
0.000	1.000	2.20	97.20	47.64

Table 3. The Calculated Lower Explosive Limit (LEL_m), Normal Boiling Point ($T_{\text{nb},m}$) and Standard Enthalpy of Vaporization ($\Delta H_{\text{vap},m}$) for n-Pentanol (1) + n-Heptanol (2) System

Mole Fractions		LEL _m (vol%)	$T_{\text{nb},m}$ (°C)	$\Delta H_{\text{vap},m}$ (kJ/mol)
x_1	x_2			
1.000	0.000	1.20	137.50	57.91
0.900	0.100	1.15	138.93	58.33
0.700	0.300	1.08	141.03	59.12
0.499	0.501	1.02	143.51	59.86
0.300	0.700	0.96	146.52	60.55
0.100	0.900	0.92	150.35	61.21
0.000	1.000	0.90	175.80	61.52

Table 4. The Parameters of Equation (8) for n-Pentanol + n-Propanol and n-Pentanol + n-Heptanol Systems

System	log(a)	b	c	d
n-Pentanol + n-propanol	-13.92973	2.09282	3.67304	4.31701
n-Pentanol + n-heptanol	-83.01694	8.88732	0.34135	47.24743

분석법을 이용하여 구하였다. 그 결과를 다음의 Table 4에 제시하였다.

4. 결과 및 고찰

Seta flash 밀폐식 장치를 사용하여 n-pentanol + n-propanol 계 및 n-pentanol + n-heptanol계의 인화점을 측정하였다. 그 결과를 Table 5와 Table 6에, 그리고 Figure 1와 Figure 2에 제시하였다.

인화점 측정 결과를 보면, n-pentanol + n-propanol계는 n-pentanol의 몰분율이 커질수록 혼합물의 인화점이 증가

Table 5. The Experimental and Calculated Flash Points for n-Pentanol (1) + n-Propanol (2)

Mole Fractions		Flash points (°C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	Multiple Regression Analysis
1.000	0.000	50.0	-	50.1
0.900	0.100	44.0	43.7	43.5
0.700	0.300	36.0	35.3	36.9
0.499	0.501	32.0	29.7	31.5
0.300	0.700	27.0	25.6	27.0
0.100	0.900	24.0	22.4	23.4
0.000	1.000	21.0	-	21.4
AAE (°C)		-	1.3	0.4

Table 6. The Experimental and Calculated Flash Points for n-Pentanol (1) + n-Heptanol (2)

Mole Fractions		Flash points (°C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	Multiple Regression Analysis
1.000	0.000	50.0	-	50.4
0.900	0.100	51.0	51.2	50.4
0.700	0.300	52.0	54.0	51.9
0.500	0.500	55.5	57.4	55.7
0.300	0.700	60.5	62.0	61.1
0.100	0.900	68.0	68.8	67.5
0.000	1.000	74.0	-	74.0
AAE (°C)		-	1.3	0.3

하였으며, 반대로 n-pentanol + n-heptanol계는 n-pentanol의 몰분율이 증가할수록 혼합물의 인화점은 감소하였다. 또한 최소인화점 혹은 최대인화점 현상을 보이지 않았다.

본 연구에서 제시한 다중회귀분석법을 이용한 인화점 계산식은 다음과 같다.

n-Pentanol + n-propanol system:

$$\log(FP_m) = -13.92973 + 2.09282 \cdot \log(LEL_m) + 3.67303 \cdot \log(T_{nb,m}) = 4.31701 \cdot \log(\Delta H_{vap,m}) \quad (13)$$

n-Pentanol + n-heptanol system:

$$\log(FP_m) = -83.01694 + 8.88732 \cdot \log(LEL_m) + 0.34135 \cdot \log(T_{nb,m}) + 47.24743 \cdot \log(\Delta H_{vap,m}) \quad (14)$$

식(13)와 식(14)에 의해 결정된 이성분계 혼합물의 인화점과 기존의 라울의 법칙에 의거한 인화점을 Table 5와 Table 6에 그리고 Figure 1와 Figure 2에 제시하였다.

본 연구의 다중회귀분석법에 의한 계산 결과의 신뢰성을 검토하기 위해, 다음과 같은 absolute average error (AAE)⁽²⁴⁾를 이용하였다. 절대평균오차(AAE)는 인화점 계산치와 측정치 간의 일치 정도를 나타내는 척도로 다음과 같다.

$$AAE = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (15)$$

여기서 T_i^{exp} 는 i번째의 인화점 측정값, T_i^{cal} 는 i번째의 인화점 계산치, N은 측정치의 총 개수이다.

기존 계산 방법인 “3.1절”의 라울의 법칙을 활용하여 인화점을 계산한 결과, n-pentanol + n-propanol계의 경우 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 1.3 °C이었으며, n-pentanol + n-heptanol계의 경우 절대평균오차는 1.3 °C이

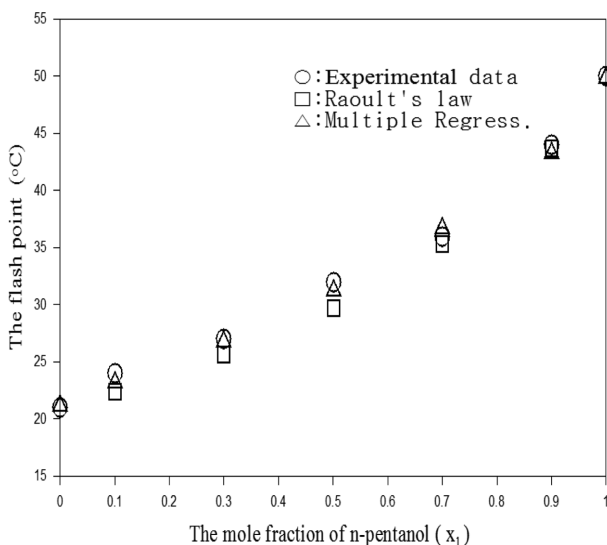


Figure 1. The comparison of calculated flash points with experimental data for n-pentanol (1) + n-propanol (2).

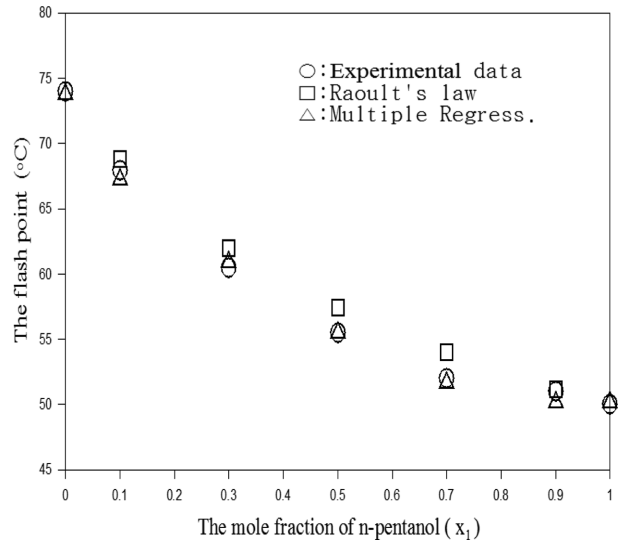


Figure 2. The comparison of calculated flash points with experimental data for n-pentanol (1) + n-heptanol (2) system.

었다.

본 연구의 다중회귀분석법에 의해 인화점을 계산한 결과, n-pentanol + n-propanol계의 경우 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.4 °C이었으며, n-pentanol + n-heptanol계의 경우 절대평균오차는 0.3 °C이었다.

n-Pentanol, n-propanol과 n-heptanol은 공통적으로 알코올 작용기를 가지고 있으며 탄소와 탄소 간 결합이 단일 결합인 알케인 작용기를 가지고 있다. 또한 탄소수도 큰 차이가 없다. 따라서 서로 간 인력 차이가 크지 않아 이 물질들의 이성분계 혼합물은 이상 용액에 가까우므로 액상을 이상용액으로 가정한 라울의 법칙을 적용한 계산값이 비교적 실험값에 근접할 수 있다.

또한 절대평균오차에서 확인되었듯이, 다중회귀분석법에 의한 계산 방법이 라울의 법칙에 의거한 방법 보다 상대적으로 실험값을 잘 모사한다고 판단할 수 있다. 따라서 다중회귀분석법에 의해 얻어진 식(13)과 식(14)를 이용하면, 측정값이 없는 혼합물의 조성에서 기존 라울의 법칙에 비해 보다 정확한 인화점을 확보할 수 있다.

5. 결 론

Seta flash 밀폐식 장치를 이용하여 n-pentanol + n-propanol계 및 n-pentanol + n-heptanol계의 인화점을 측정하였다. 다중회귀분석법을 이용하여 인화점을 계산하였고, 그 것을 기존의 라울의 법칙에 의한 계산값과 비교하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) n-Pentanol + n-propanol계는, 라울의 법칙에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 1.3 °C이었다. 다중회귀분석법에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.4 °C이었다.

(2) n-Pentanol + n-heptanol계는, 라울의 법칙에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 1.3 °C이었다. 다중회귀분석법에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.3 °C이었다.

(3) 절대평균오차를 비교한 결과, 라울의 법칙에 의한 인화점 계산값에 비해 본 연구의 다중 회귀 분석법에 의한 계산값이 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 잘 예측하였다.

References

1. L. Y. Phoon, A. A. Mustafa, H. Hashim and R. Mat, "A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, pp. 12553-12565 (2014).
2. D. A. Crowl and J. F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall (1990).
3. R. C. Lance, A. J. Barnard and J. E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications", *J. of Hazardous Materials*, Vol. 3, pp. 107-119 (1979).
4. S. Y. Kim and B. S. Lee, "Multivariate Statistical Analysis and Prediction for the Flash Points of Binary Systems Using Physical Properties of Pure Substances", *KIGAS*, Vol. 11, No. 3, pp. 13-18 (2007).
5. W. A. Affens and G. W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, Vol. 17, No. 4, pp. 482-488 (1972).
6. D. White, C. L. Beyler and C. Fulper, "Flame Spread on Aviation Fuels", *Fire Safety Journal*, Vol. 28, pp. 1-31 (1997).
7. H. J. Liaw, Y. H. Lee, C. L. Tang, H. H. Hsu and J. H. Liu, "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 15, pp. 429-438 (2002).
8. C. R. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York (1998).
9. H. J. Liaw, T. P. Lee, J. S. Tsai, W. H. Hsiao, M. H. Chen and T. T. Hsu, "Binary Liquid Solutions Exihibition Minimum Flash-Point Behavior", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 16, pp. 173-186 (2003).
10. D. M. Ha and S. J. Lee, "The Estimation of Lower Flash Point for n-Pentanol + n-Propionic Acid and n-Pentanol + n-Butyric Acid Systems Using Optimization Method", *KIGAS*, Vol. 11, No. 4, pp. 73-78 (2007).
11. L. Caoire, S. Paulmier and V. Naudet, "Experimental Determination and Estimation of Closed Cup Flash Points of Mixtures of Flammable Solvents", *Process Saf. Prog.*, Vol. 25, No. 1, pp. 33-39 (2006).
12. L. Caoire, S. Paulmier and V. Naudet, "Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends", *J. Phy. Chem. Ref. Data*, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14 (2006).
13. D. M. Ha and S. J. Lee, "The Measurement and Prediction of Maximum Flash Point Behavior for Binary Solution", *Fire Sci. Eng.*, Vol. 27, No. 5, pp. 1-5 (2013).
14. In 2011 Annual Book of ASTM Standards, "Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus (ASTM D1310)", West Conshohocken, PA (2007).
15. H. L. Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", *Ann. Minnes*, Vol. 19, No. 8, pp. 388-395 (1891).
16. B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, New York (2001).
17. J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA (1980).
18. National Institute for Occupational Safety and Health, "NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards", #0533.
19. R. J. Lewis, "Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials", 9th ed., Vol. 1-3, New York, NY: Van Nostrand Reinhold, p. 224 (1996).
20. Laboratory Chemical Safety Summary, PubChem CID, 8129.
21. S. Y. Kim, B. S. Lee, C. B. Chung and S. H. Choi, "Prediction of Flash Point of Binary Systems by Using Multivariate Statistical Analysis", *KIGAS*, Vol. 10, No. 4, pp. 29-33 (2006).
22. D. M. Ha and S. J. Lee, "Prediction of Lower Explosive Limits of Binary Liquid Mixtures by Means of Solution Thermodynamics", *KIGAS*, Vol. 13, No. 5, pp. 20-24 (2009).
23. M. Vidal, W. J. Rogers, J. C. Holste and M. S. Mannan, "A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits", *Process Safety Progress*, Vol. 23, No. 1, pp. 47-55 (2004).
24. D. M. Ha and S. J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol + Acetic Acid and n-Propanol + n-Propionic Acid Systems", *J. of the Korean Society of Safety*, Vol. 22, No. 4, pp. 37-42 (2007).