

이성분계 파라미터 최적화법을 이용한 Water+Propionic acid 계의 하부인화점 예측

이성진
세명대학교 임상병리학과
(pappi68@hanmail.net*)

The Prediction of the Lower Flash Point for Water+Propionic acid System Using Binary Parameter Optimization method

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

1. 서론

인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 연소 특성치이다[1]. 인화점은 안전과 수송 등의 규제를 위해 가연성물질의 구분에 대해 정부나 산업에서 안전, 환경 및 보건의 모든 조직에서 실질적으로 사용되고 있다. 공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 중요한 안전특성 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다.

이성분계 혼합물의 인화점을 예측하는 방법은 Affens[2], Wu[3], Liaw[4] 등에 의해 제시되었다. 이들 인화점 예측법의 한계는 기-액 상평형 데이터에 의해 얻어진 이성분계 파라미터가 없으면 활동도계수 모델식을 활용한 인화점 예측이 불가능하다는 점이다.

본 연구에서는 water+propionic acid 계의 하부인화점을 이성분계 파라미터 최적화법에 의해 예측하고자 한다. water+propionic acid 계의 하부인화점은 이미 발표된 문헌값[5]을 활용하였다. 활동도 계수를 계산하기 위해 van laar 식[6]을 이용하였고, van Laar 식의 이성분계 파라미터를 최적화시킴으로써 하부 인화점을 예측하였다. 또한 이를 라울의 법칙에 의한 예측값과 비교하였다.

2. 이성분계 파라미터 최적화법을 이용한 Water+Propionic acid 계의 하부인화점 예측

이성분계 혼합물이 기-액 상평형 상태 하에 있고, 부분압은 수정된 Raoult의 법칙이 적용된다고 가정하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$p_i = p_i^0 \alpha_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (1)$$

여기서, p_i 는 i 성분의 부분압[mmHg]이고, p_i^0 는 i 성분의 포화증기압[mmHg], γ_i 는 i 성분의 활동도계수, x_i 는 i 성분의 몰분율[mole fraction], α_i 는 i 성분의 활동도이다.

또한, Clausius-Clapeyron 식을 이성분계 혼합물에 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$d \left(\frac{\ln p_i}{dT} \right) = \frac{\Delta H_i}{(RT^2)} \quad (2)$$

식 (2)를 적분하면 다음과 같다.

$$\ln \left(\frac{p_i}{p_{i0}} \right) = \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (3)$$

이를 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0}) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (4)$$

식 (1)를 식 (4)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0} \alpha_i) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (5)$$

여기서, R 은 기체상수, p_{i0} 는 i 성분의 기준 포화증기압, ΔH_i 는 혼합물의 인화점에서 예측된 증발엔탈피[kJ/mol], T_0 는 순수 가연성물질의 인화점[K], T 는 혼합물의 인화점[K]이 된다.

액상이 주변 열에 의해 증기가 발생될 때 첨가제가 없는 상태에서 불꽃(flash)이 폭발한계에서 발생하였다면, 부분압과 순수물질의 기준 증기압은 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$p_i = p_{i0} \quad (6)$$

따라서, 식 (6)을 식 (5)에 대입하여 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \alpha_i) \quad (7)$$

식 (7)의 활동도를 활동도계수와 액상 몰분율로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \gamma_i x_i) \quad (8)$$

여기서, T^L 은 혼합물의 인화점, T_0^L 은 순수 가연성 물질의 인화점이다.

또한, 이성분계 혼합물의 인화점을 예측을 위해서는 혼합물의 증발엔탈피(ΔH_i)를 필요로 한다. 증발엔탈피는 온도의 함수로서 다음과 같은 Watson식[6]을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta H_{vf} = \Delta H_{vb} \left(\frac{1 - \frac{T_f}{T_c}}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \right)^n \quad (9)$$

여기서 ΔH_{vf} 은 인화점 온도에서의 증발엔탈피[KJ/mol]이고, ΔH_{vb} 는 정상끓는점에서의 증발엔탈피[KJ/mol]이고, T_b 는 정상끓는점[K]이고, T_c 는 임계 온도[K]이고, T_f 는 인화점[K]이고, n 은 0.375 를 적용했다.

비가연성 성분이 포함된 이성분계 혼합물의 하부 인화점을, 최적화 기법을 활용하여 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수(F)를 설정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,exp}^f - T_{j,cal}^f) \quad (10)$$

여기서, N 은 실험값의 갯수이며, ABS 는 절대값을 나타낸다. 또한, $T_{j,exp}^f$ 는 측정된 하부 인화점이며, $T_{j,cal}^f$ 는 추산된 하부 인화점이다.

$T_{j,exp}^f$ 는 기존 문헌데이터[5]를 사용하였고, $T_{j,cal}^f$ 은 식 (8)을 만족시키는 온도(T^L)를 계산함으로써 얻어진다. 식 (8)의 각 성분의 활동도 계수는 van Laar 식으로부터 구했다.

van Laar 식의 이성분계 파라미터, A_{12} , A_{21} 의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법[7]으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때 마다 식 (8)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 식 (10)의 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그 결과를 다음의 "table 1" 에 제시하였다.

Table 1. The optimized binary parameters of the van Laar equation

Parameters System	Van Laar	
	A_{12}	A_{21}
Water+ Propionic acid	1.1654	1.2426

또한, 이상용액일 경우 식 (8)는 다음과 같다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln x_i) \quad (11)$$

식 (11)을 만족하는 온도는 라울의 법칙에 기반한 하부인화점이다.

3. 결과

최적화 기법을 활용하여 계산된 하부 인화점은 "table 2"에 제시하였다. 또한, 문헌값과

예측값의 차이는 A.A.D.(Absolute Average Deviation)를 활용하였다. A.A.D. 를 비교해 보면, 본 연구의 최적화법이 라울의 법칙 보다 측정값을 잘 모사하고 있음을 확인할 수 있다.

Table 2. The experimental data(from Lee and Ha [5]) and the calculated values for the system, water(x_1)+propionic acid(x_2)

Mole fraction		Flash point (C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's Law	Opt. Method
0.690	0.310	62.	74.52	61.96
0.596	0.404	59.	68.49	59.57
0.513	0.487	58.	64.42	58.04
0.306	0.694	55.	57.09	54.98
0.220	0.780	54.	54.77	53.71
0.136	0.864	53.	52.78	52.39
0.000	1.000	50.	-	-
A.A.D.	-	-	5.25	0.26

4. 결 론

Water+propionic acid 계의 하부인화점을 계산하기 위해 이성분계 파라미터 최적화법을 활용하였다. 본 연구의 예측법은 라울의 법칙에 의한 예측법 보다 측정값을 잘 모사하였다.

참 고 문 헌

- [1] E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
- [2] 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.
- [3]. D.T. Wu. and R. Finkelman, "A Mathematical Model for the Prediction Closed Cup Flash Points ", American Chemical society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, pp. 61~67, 1978.
- [3] Hanley, B.F., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, **17**(2), 86-97(1998).
- [4] H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "The Prediction of the Flash Point for Binary Aqueous-Organic Solution", J. of Hazardous Material, Vol. A101, pp. 83~106(2003).
- [5] Lee, S.J. and Ha, D.M., "The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-flammable Component", Korean J. Chem. Eng., **20**(5), 799-802(2003).
- [6] C. R. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill(1988).
- [7] J.L. Kuester and J.H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran ", McGraw-Hill, New York(1973).