

## 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. 서론

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 문헌자료[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. 본론

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

$$p_i = p_i^* \gamma_i \quad (1)$$

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.

$$P \sum_{k=1}^n x_k \gamma_k = \sum_{k=1}^n x_k P^s \gamma_k^s \quad (2)$$

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

하부인화한계인 LFL은 다음과 같다.

$$P = \sum_{i=1}^n x_i P_i^s \gamma_i^s \quad (3)$$

여기서  $P_i^s \gamma_i^s$ 는 인화점에서의 i성분의 포화증기압이다.

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 넣고 정리하면 아래와 같다.

$$\sum_{k=1}^n x_k \gamma_k = \sum_{k=1}^n x_k \frac{P^s \gamma_k^s}{P} \quad (4)$$

식 (4)에서 i 성분의 포화증기압( $P_i^s \gamma_i^s$ )과 i 성분의 인화점에서의 포화증기압( $P_i^s \gamma_i^s$ )은 다음과 같은 Antoine 식[5]을 이용하여 계산하였다.

$$\log \frac{P_i^s \gamma_i^s}{P_i^s \gamma_i^s} = \frac{A}{t + C} - B \quad (5)$$

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 문헌 자료[7]에서 얻었으며, t의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

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

UNIQUAC equation :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{z_i}{z} + \frac{z_i}{z} \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) + \frac{z_i}{z} \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) \quad (6)$$

UNIFAC equation :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{z_i}{z} + \frac{z_i}{z} \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) + \frac{z_i}{z} \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right) \quad (7)$$

여기서 “ $\ln \frac{z_i}{z}$ ”과 “ $\frac{z_i}{z} \left( \frac{z}{z_i} - 1 \right)$ ”는 다음과 같다.



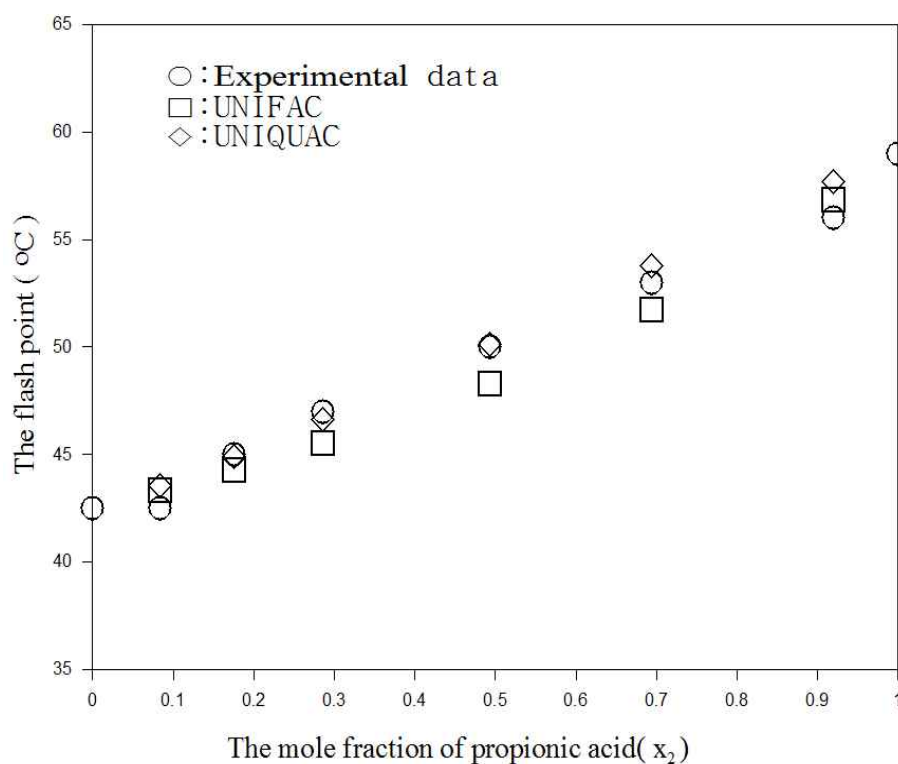


Fig. 1. The experimental data(from Ha and Lee[4]) and the calculated values for the system, n-butanol( $x_1$ )+propionic acid( $x_2$ )

### 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)