

## 경험식과 NRTL 모델의 이성분계 파라미터 최적화법에 의한 하부 인화점 예측

이성진  
 세명대학교 임상병리학과  
 (pappi68@hanmail.net)

**Lower Flash Point Prediction by Empirical Equation and  
 Optimization Method of NRTL Model's Binary Parameters**

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

## 1. 서론

액체의 표면에 시험 불꽃을 가했을 때, 인화가 발생하는 가장 낮은 온도를 인화점이라 한다[1]. 액체의 화재와 폭발 위험성을 나타내는 가장 중요한 지표가 인화점이기도 하다.

산업 현장에서 각종 액체를 취급할 때, 그 액체의 저장과 운송 과정에서의 안전을 확보하기 위해서 인화점 정보가 반드시 필요하다[2].

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 분류할 수 있다. 각종 문헌에서 일반적으로 지칭하는 인화점은 하부인화점을 의미한다[3].

인화점을 측정하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 개방식 장치를 이용하는 방법과 밀폐식 장치를 활용하는 방법이 있다. 장치의 특성에 따라 인화점은 다른 값을 나타낸다. 따라서 액체의 특성에 따라 적합한 인화점 측정 장치를 활용하는 것이 중요하다.

인화점을 효과적으로 예측하는 방법을 개발하기 위해 수많은 연구자들이 있었다. 인화점을 실험적으로 결정하는 것은 많은 시간과 비용이 발생하기 때문이다.

본 연구에서는 효과적인 이성분계 혼합물의 인화점을 예측하기 위해 두 가지 방법을 사용하고자 한다. 하나는 경험식을 통해 인화점을 예측하는 방법이다. 다른 하나는 NRTL 모델식[4]의 이성분계 파라미터를 최적화시키는 방법이다.

기존에 발표된 문헌자료[5]에 있는 2-Propanol+formic acid 계의 인화점 실험값을 사용하여, 두 예측 방법의 실험값에 대한 근접성을 비교하였다.

## 2. 본론

### 2.1. 경험식에 의한 인화점 예측

이성분계 액체 혼합물의 인화점을 계산하기 위해 다음과 같은 실험식을 이용하였다.

$$T^{fp} = a_0 + a_1bx_1 + a_2x_1^2 + a_3x_1^3 \quad (1)$$

여기서  $T^{fp}(\text{C})$ 는 삼성분계 혼합물의 인화점이며,  $x_1$ 는 성분의 액상 몰분율이다. 또한  $a_0, a_1, a_2, a_3$ 는 매개변수들이다.

식 (1)에 의한 인화점 계산값과 인화점 실험값의 차이를 가장 작게 하는 매개변수들을 구했으며, 그 때의 식 (1)의  $T^{fp}$ 를 경험식에 의해 계산한 인화점으로 결정하였다.

## 2.2. NRTL 모델식을 이용한 최적화법에 의한 인화점 예측

이성분계 혼합물이 기-액 상평형 상태에 있다면, 르샤틀리에 법칙[6]을 적용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (2)$$

여기서  $i$ 는 순수성분  $i$ 이며,  $y$ 는 기체상의 몰분율이며,  $LFL$ 는 하부인화한계이다.

또한 저압 혹은 상압 조건 하에 있으며, 기-액 상평형 상태를 다음과 같은 수정된 라울의 법칙으로 표현할 수 있다.

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

여기서  $P$ 는 기-액 상평형 상태에서의 전체 혼합물의 압력이며,  $x$ 는 액체상의 몰분율이며,  $\gamma$ 는 활동도계수이다.

$LFL$ 은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (4)$$

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

식 (3)와 식 (4)을 식 (2)에 넣고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (5)$$

식 (5)의 활동도 계수는 NRTL 식을 사용하여 계산할 수 있으며,  $i$  성분의 포화증기압 ( $P_i^{sat}$ )과  $i$  성분의 인화점에서의 포화증기압 ( $P_{i,fp}^{sat}$ )은 다음의 Antoine 식[5]을 이용하여 계산할 수 있다.

다음과 같은 목적함수 ( $F$ )를 선정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N |T_j^{\text{exp}} - T_j^{\text{cal}}| \quad (6)$$

여기서  $N$ 은 인화점 측정치의 총 개수,  $T_j^{\text{exp}}$ 는 측정된 인화점,  $T_j^{\text{cal}}$ 는 계산한 인화점이

다.

NRTL 식의 이성분계 파라미터인  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ 의 초기치를 선정하고, 최적화 알고리즘인 SIMPLEX 방법[8]을 이용하여  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ 의 초기치를 변화시켰다. 그 때마다 식 (6)를 만족하는 인화점을 계산하였고, 식 (6)의 목적함수를 최소화시키는 이성분계 파라미터를 계산하였다. 목적함수가 가장 작은 값이 되었을 때, 그때의 온도를 인화점으로 결정하였다.

### 3. 결론

계산값과 실험값의 차이를 최소화시키는 경험식의 매개변수를 구한 결과, 다음과 같다.

$$T^{fp} = 50.14 - 105.34 x_1 + 171.97 x_1^2 - 95.26 x_1^3 \quad (7)$$

위 경험식에 의한 인화점 계산값과, 기존에 발표된 2-propanol+formic acid 계의 실험값[4]을 비교한 결과를 다음의 Table 1 과 Fig. 1 에 제시하였다.

또한 NRTL 모델식을 이용한 최적화법에 의해 예측한 인화점을 Table 1 과 Fig. 1 에 제시하였다.

경험식에 의해 계산값과 실험값의 평균 차이인 AAE(Absolute average error)는  $1.51^\circ\text{C}$  이었다. NRTL 모델식을 이용한 최적화법에 의한 계산값과 실험값의 AAE는  $0.85^\circ\text{C}$  였다.

NRTL 모델식을 이용한 최적화법에 의한 계산 방법이 경험식에 비해 보다 실험값에 근접했음을 확인할 수 있다.

Table. 1. The experimental data(from Ha et al[4]) and the calculated values for the system, 2-propanol( $x_1$ )+formic acid( $x_2$ )

Mole fractions		Flash points ( $^\circ\text{C}$ )		
$x_1$	$x_2$	Exp.	NRTL	Empirical Eq.
1.000	0.000	22.0	-	21.51
0.902	0.098	25.0	23.20	25.13
0.703	0.297	26.0	26.00	27.98
0.494	0.506	31.0	29.36	28.59
0.299	0.701	32.0	32.81	31.48
0.101	0.899	38.0	37.99	41.16
0.000	1.000	52.0	-	50.14
AAE	-	-	0.85	1.51

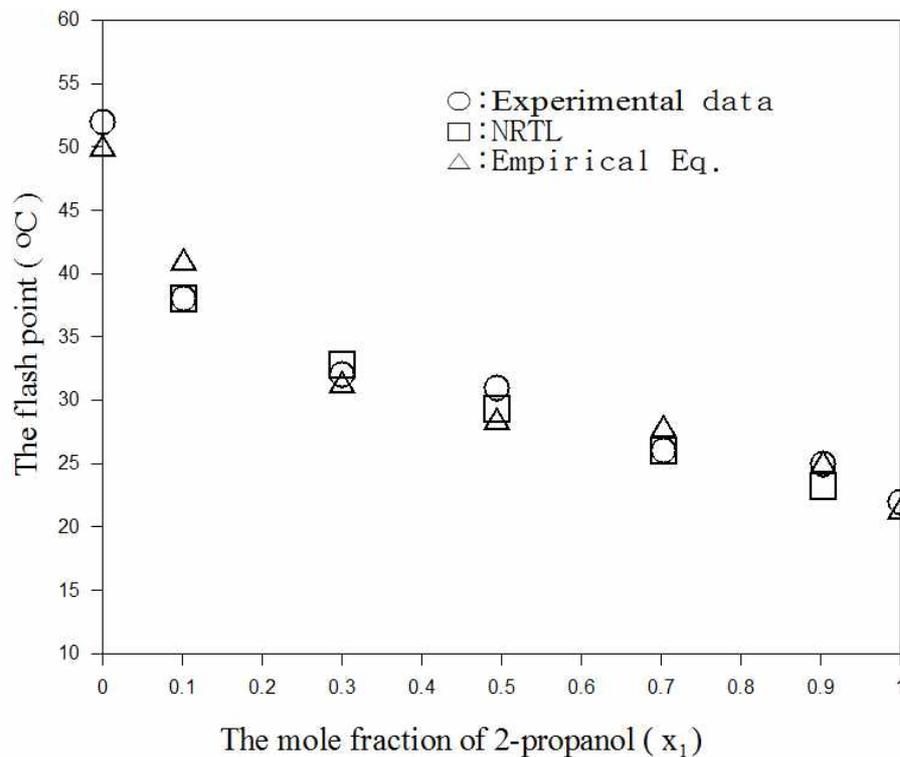


Fig. 1. The experimental data(from Ha and Lee[4]) and the calculated values for the system, 2-propanol( $x_1$ )+formic acid( $x_2$ )

### 참고 문헌

- [1] T. Khalili and A. Z. Moghaddam, "Measurement and Calculation of Flash Point of Binary Aqueous-Organic and Organic-Organic Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 312, 101-105 (2006).
- [2] D.A. Crowl and J.F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall (1990).
- [3] E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)
- [4] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [5] S.J. Lee and D.M. Ha, "The Measurement and Calculation of the Low Flash Points of Binary Systems Using Cleveland Open Cup Tester", *Journal of the KOSOS*, 23(5), 67-72, (2008)
- [6] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minnes*, 19, 388-392
- [7] J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol. 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [8] J.L. Kuester and J.H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, 1973.