[Research Paper]

Methanol, Ethanol, 1-propanol 그리고 Toluene 이성분 혼합계에 대한 인화점 측정

황인찬 · 김선우* · 인세진*†

충남대학교 화학공학과, *우송대학교 소방방재학과

Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 1-propanol and Toluene

In Chan Hwang · Kim Seon Woo* · Se Jin In*†

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam Univ.

*Dept. of Fire and Disaster Protection Engineering, Woosong Univ.

(Received February 1, 2018; Revised February 21, 2018; Accepted February 21, 2018)

요 약

인화점은 산업현장에서 액체의 화재 및 폭발 위험을 결정하는데 사용되는 가장 중요한 변수 중 하나로써 가연성 물질의 화재 위험성을 나타내는 지표이며 안정성 평가에 많이 사용되고 있다. 따라서 본 연구는 다양한 산업에서 용매로 사용되는 이성분계 혼합물 중 {methanol+toluene}, {ethanol+toluene} 그리고 {1-propanol+toluene}에 대한 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위해 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 파라미터를 이용하였고 실험 결과와 비교하였다. Raoult's의 법칙을 제외한 비교 결과, 모든 예측값과 실험값은 유사한 값을 보였고 편차가 1.69 K이내의 결과를 보였다.

ABSTRACT

The flash point is one of the most important parameters used to characterize the ignition and explosion hazards of liquids. Flash points were measured for several binary systems containing toluene, including {methanol+toluene}, {ethanol+toluene}, and {1-propanol+toluene}. Experiments were performed according to the standard test method using a SETA closed cup flash point tester. The measured flash points were compared with the predicted values calculated using the following G^E models: Wilson, NRTL, and UNIQUAC. The average absolute deviation between the predicted and measured lower flash point was less than 1.69 K.

Keywords : Flash Point, Seta Closed Cup Tester, Binary System, Activity Coefficient Models

1. 서 론

현재 고무 제조 및 석유화학 제품공정에서는 매우 다양한 인화성 혼합물에 열, 압력 및 촉매 등을 작용시키는 공정이 핵심이다. 그러므로 사용되는 인화성 혼합물의 화재 및 폭발에 대한 안정성 평가에 중요한 특성 중 하나인 인화점(Flash Point)에 대한 연구가 반드시 필요하다.⁽¹⁾ 산업현장에서 사용되는 모든 가연성 물질의 인화점은 화재 위험성을 나타내는 지표이고 안전한 취급을 위한 중요한 정보로 활용된다. 또한 인화점과 관련된 연소하한계(lower

flammable limit, *LFL*)는 연소의 화학적 및 물리적 과정을 이해하는데 중요한 정보를 알려준다.⁽²⁾ 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점보다 낮으면 최소 인화점(Minimum flash point behaviour, *MFPB*)이 발견되는데 산업현장에서 위험성이 증가하므로 직접 실험을 통하여 확인하는 것이 매우 중요하다.

Methanol, ethanol 및 propanol은 석유 화학 공정에서 아주 중요한 용매로 사용되고 있고, BTX라 불리우는 benzene, toluene 및 xylene은 플라스틱 제조공정을 비롯하여 타이어 제조, 고무 밴드, 고무 장갑 및 가전 제품 몰딩과 같은 고무

† Corresponding Author, E-Mail: sjin@wsu.ac.kr, TEL: +82-42-629-6771, FAX: +82-42-629-6779

© 2018 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

제품에 중요한 용매로 사용되고 여러 알콜과 toluene 혼합물은 플라스틱 및 고무 제조 산업에서 매우 유용하게 사용되고 있다.^(3,4) 이 연구의 목적은 알킬 알콜과 함께 대표적인 산업 용매인 toluene을 사용하여 가연성 이성분 혼합물에 대한 인화점을 측정하는 것으로서, 실험을 통해 얻어진 혼합물의 인화점 데이터는 산업현장에서 인화성 물질을 안전하게 보관 및 취급하는데 중요하게 사용되고 이러한 중요성 때문에 최근에는 활동도계수를 계산하기 위하여 그룹 기여도인 UNIFAC법을 이용하여 실험값이 없이 인화점을 예측하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^(5,6) 본 연구는 산업에서 중요한 용매로 사용되는 혼합 이성분계인 {methanol + toluene}, {ethanol + toluene} 그리고 {1-propanol + toluene} 대한 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 측정하였다. 각 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 예측하기 위하여 Raoult's의 법칙, Wilson⁽⁷⁾, NRTL⁽⁸⁾ 및 UNIQUAC⁽⁹⁾ 파라미터를 이용하였고 실험 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용된 methanol (CH_3O , $M=32.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CAS-RN 67-56-1), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $M=46.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CAS-RN 64-17-5), 1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $M=60.096 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CAS-RN 71-23-8) 그리고 toluene (C_7H_8 , $M=92.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CAS-RN 67-56-1) 모두 Aldrich사의 시판 시약으로서, 모든 시료는 직경이 0.3 nm 인 molecular sieves를 사용하여 건조했다. 가스크로마토그래피 (Gas Chromatography, GC) 분석결과 모든 시약에서 99.9 wt% 이상의 순도를 보였으므로 그대로 실험에 사용하였다. 불순물 중 가장 함유량이 많은 성분은 Karl Fischer titrator 적정 (Metrohm 684 KF-Coulometer)을 통해 $7 \times 10^{-5} \text{ g/g}$ 이하인 것으로 확인되었다. 순수성분의 밀도를 측정 후, 문헌과 비교하여 간접적으로 순도를 한 번 더 검증하였다. 실험에 사용된 각 시약들의 GC에 의한 순도분석 결과, 밀도, 인화점 측정값 및 계산에 필요한 UNIQUAC 파라미터를 문헌값^(10,11)과 함께 Table 1에 비교하여 나타내었다.

2.2 실험 장치

SETA 밀폐식 인화점 측정기(Series 8 SETA FLASH, model

82000-0, Surrey, UK)를 사용하여 혼합물에 대한 인화점을 측정 하였다. SETA 밀폐식 인화점 측정기는 ASTM D 3278⁽¹²⁾ 규정에 따른 표준 시험 방법으로 진행하였다. 장치는 크게 세 가지로 구성되는데 화염 제어기, 온도 제어기 그리고 시간 제어기이다. 장치에 주입되는 혼합물의 부피는 2 ml이고, 가능한 온도 측정 범위는 253.15 K에서 573.15 K 까지이며 $\pm 0.1 \text{ K}$ 의 정확도로 온도를 유지시키는 온도 제어기에 의해 조절되었다. SETA 밀폐식 인화점 측정기의 calibration을 위해 표준 시험 용액을 사용하여 주기적으로 실행하였다. 이성분계 혼합물의 시료는 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g}$ 의 정확도를 보이는 전자정밀저울(Ohaus DV215CD)을 사용하여 조제하였고, 실험과 관련된 오차는 1×10^{-4} mole fraction 미만으로 측정된다. SETA 밀폐식 인화점 측정기를 이용한 측정과정에 대한 세부 내용은 이미 발표된 바와 같다.⁽¹³⁻¹⁵⁾

3. 결과 및 고찰

기-액 평형 상태에서 인화성 혼합물은 다음과 같은 Le Chatelier's 법칙⁽¹⁶⁾이 적용된다.

$$1 = \sum_i \frac{y_i}{LFL_i} \quad (1)$$

여기서 y_i 는 인화성 물질 i 의 기상의 조성이고 LFL_i 는 순수 성분 i 의 연소하한계이다. LFL_i 는 인화점에서 순수 성분의 증기압 $P_{i,FP}^{sat}$ 과 기-액 평형 상태에서의 전체압력 P 와 관련하여 다음과 같이 표현된다.

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

순수 성분의 인화점은 보통 대기압에서 측정되는데 이러한 조건 하에서 기상은 대부분 이상적인 거동을 나타낸다. 증기 조성의 존재 하에서 인화성 물질을 함유한 액체 혼합물의 경우, 성분 i 의 기-액 평형은 다음과 같이 표현된다.

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

Table 1. The Densities, Purities, Flash Point and UNIQUAC Parameters of Chemicals Used in This Work

Chemicals	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$ at 298.15 K		GC analysis (wt %)	Flash Point (K)		UNIQUAC	
	This work	Reference ^a		This work	Reference ^b	r-value ^a	q-value ^a
Methanol	0.78665	0.78660	> 99.9	283.85	284.15	1.4311	1.4320
Ethanol	0.78512	0.78500	> 99.9	284.75	286.15	2.1055	1.9720
1-propanol	0.79982	0.79970	> 99.9	297.55	296.15	2.7799	2.5120
Toluene	0.86237	0.86230	> 99.9	280.05	277.15	3.9228	2.9680

^aRef.[10], ^bRef.[11]

여기서 γ_i 는 액상의 활동도 계수를 나타낸다.

Liaw⁽⁵⁾에 의해 고안된 방법으로 식 (1)에 식 (2), (3) 식을 대입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 만들어진다.

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

순수 성분 i 에 대한 온도에 따른 포화 증기압의 변화는 Antoine 방정식⁽¹⁷⁾을 이용하여 계산된다.

$$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{C + T / ^\circ C} \quad (5)$$

Antoine 방정식의 A, B 및 C는 Table 2에 나타내었다.

이상 용액의 활동도 계수는 항상 1이므로 식 (4)는 Raoult's의 법칙에 따라 혼합성분에서 다음과 같이 정리된다.⁽⁵⁾

$$\sum_i \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,FP}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,FP}^{sat}} = 1 \quad (6)$$

Wilson⁽⁷⁾, NRTL⁽⁸⁾ and UNIQUAC⁽⁹⁾ 식의 이성분 매개변수를 이용하여 비이상 용액 혼합물의 활동도 계수 (γ_i)를 계산하였다.

Wilson 식 :

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (7)$$

여기서 Λ_{ij} 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^2}{V_i^2} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right)$$

NRTL 식 :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (8)$$

여기서 τ_{ij} 와 G_{ij} 는 다음과 같다.

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

UNIQUAC 식 :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln S_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{S_j} \right)$$

여기서 J_i , L_i , S_i , θ_i 그리고 τ_i 는 다음과 같다.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad S_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \tau_{ij} = \exp \left(-\frac{(u_{ij} - u_{ii})}{RT} \right)$$

활동도 계수 γ_i 를 계산하기 위하여 문헌⁽¹⁸⁻²⁰⁾에서 얻은 이성분 매개변수를 이용하여 얻은 이성분계 기-액 평형 매개변수 값을 이용하였고 Table 3에 나타내었다.

인화점 측정기 통하여 얻어진 이성분 혼합물 {methanol

Table 2. The Antoine Coefficients of the Components

Components	Antoine Coefficients ^a		
	A	B	C
Methanol	7.20587	1582.27	239.726
Ethanol	8.11220	1592.86	226.184
1-propanol	7.74887	1440.74	198.800
Toluene	6.95087	1342.31	219.187

^aRef.[10]

Table 3. The Optimized Binary Parameters of the Wilson, NRTL and UNIQUAC Equations for Each Binary System

Systems	Wilson		NRTL			UNIQUAC	
	$A_{12}/J \cdot mol^{-1}$	$A_{21}/J \cdot mol^{-1}$	$A_{12}/J \cdot mol^{-1}$	$A_{21}/J \cdot mol^{-1}$	a	$A_{12}/J \cdot mol^{-1}$	$A_{21}/J \cdot mol^{-1}$
{Methanol (1)+toluene (2)} ^a	7424.54	705.59	3380.89	4666.50	0.4749	-416.73	4986.21
{Ethanol (1)+toluene (2)} ^b	359.06	11.64	120.49	252.74	0.5116	-46.06	210.24
{1-propanol (1)+toluene (2)} ^c	5608.21	81.88	1795.14	4308.37	0.6200	-957.05	3072.90

^aRef.[18], ^bRef.[19], ^cRef.[20]

Table 4. The Experimental and Predicted Flash Points for Each Binary System

Mole Fractions	Flash Points (K)				
x_1	Exp.	Raoult's law	Wilson	NRTL	UNIQUAC
{Methanol (1)+Toluene (2)}					
0.0000	280.05	-	-	-	-
0.0473	275.25	280.21	274.99	275.36	275.56
0.0986	274.15	280.38	274.01	273.93	274.01
0.2027	273.25	280.74	273.56	273.31	273.25
0.2990	272.95	281.07	273.46	273.21	273.18
0.3986	272.75	281.43	273.43	273.18	273.17
0.4997	272.55	281.81	273.46	273.20	273.18
0.6006	272.65	282.20	273.61	273.31	273.25
0.7000	272.85	282.59	273.98	273.56	273.54
0.7976	273.15	282.99	274.79	274.15	274.33
0.8983	274.65	283.41	276.88	275.92	276.53
0.9488	277.55	283.63	279.17	278.22	278.95
1.0000	283.85	-	-	-	-
A.A.D	-	8.06	0.95	0.59	0.68
{Ethanol (1)+Toluene (2)}					
0.0000	280.05	-	-	-	-
0.0467	276.65	280.26	276.81	276.81	277.05
0.0988	276.05	280.49	275.76	275.74	275.89
0.1986	275.35	280.93	275.20	275.24	275.31
0.3004	275.15	281.40	275.06	275.14	275.21
0.4002	274.95	281.86	275.05	275.14	275.21
0.4999	275.05	282.32	275.14	275.25	275.31
0.6012	275.25	282.80	275.38	275.54	275.59
0.6994	275.45	283.27	275.87	276.10	276.21
0.8009	276.35	283.77	276.90	277.20	277.47
0.8999	278.75	284.25	279.10	279.39	279.85
0.9506	281.75	284.50	281.22	281.45	281.86
1.0000	284.75	-	-	-	-
A.A.D	-	5.92	0.26	0.34	0.42
{1-propanol (1)+Toluene (2)}					
0.0000	280.05	-	-	-	-
0.0505	278.95	280.65	279.34	279.29	279.39
0.1061	278.65	281.34	279.14	279.15	279.24
0.1985	278.35	282.55	279.18	279.22	279.30
0.2992	278.15	283.96	279.35	279.45	279.47
0.3992	278.65	285.47	279.61	279.84	279.77
0.4977	278.95	287.07	279.98	280.45	280.29
0.5994	279.65	288.86	280.58	281.39	281.23
0.7010	280.75	290.80	281.61	282.80	282.81
0.8009	281.85	292.87	283.49	285.01	285.36
0.8993	286.15	295.09	287.30	288.86	289.58
0.9482	290.55	296.26	290.87	292.10	292.78
1.0000	297.55	-	-	-	-
A.A.D	-	5.75	0.89	1.54	1.69

+toluene}, {ethanol+toluene} 그리고 {1-propanol+toluene} 계의 인화점 측정값과 더불어 Raoult's의 법칙, Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC 모델을 사용하여 예측된 값과 함께 Table 4

에 비교하여 나타내었다. 각 모델 방정식의 이성분 매개변수는 실험 조건과 동일한 조성의 활동도 계수를 계산하는데 사용되었으며, 계산에 사용된 초기 값은 각 혼합물의 산

Figure 1. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {methanol (1)+toluene (2)}.

Figure 3. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {1-propanol (1)+toluene (2)}.

Figure 2. The comparison of the flash point prediction curves with the experimental data for the binary system {ethanol (1)+toluene (2)}.

술 평균값으로 구한 후 Le Chatelier's 법칙을 만족시킨 값으로 계산하였다. 사용된 목적 함수(objective function, OF)는 다음과 같다.

$$OF = \min \left[\left(\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,FP}^{sat}} \right) - 1 \right] \quad (10)$$

실제 측정값과 계산된 예측값을 비교하기 위하여 평균 절대 편차 (average absolute deviation, $A.A.D$)을 이용하였고 함께 Table 4에 나타내었다.

$$A.A.D = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}|}{N} \quad (11)$$

여기서 T_i^{exp} 는 실제 측정으로 얻은 성분 i 의 인화점이고, T_i^{cal} 는 계산으로 예측된 성분 i 의 인화점이며, N 은 데이터 수이다.

각각의 이성분계 혼합물의 결과를 쉽게 볼 수 있도록 Figure 1에서 Figure 3까지 나타내었다. 모든 계의 인화점 데이터는 Figure 1에서 Figure 3까지 나타낸 결과와 같이 비교적 계산으로 얻어진 예측 값과 잘 일치하였다. {Methanol+toluene} 계에서는 모델식 중 NRTL이 가장 좋은 결과를 보였고 실험값과 예측값의 차이가 0.59 K 이하로 유사함을 확인할 수 있었고 {ethanol+toluene} 계와 {1-propanol+toluene} 계에서는 각각 0.26 K와 0.89 K 이하의 결과를 나타내었고 모델식 중 Wilson식에서 가장 좋은 결과를 보였다. A.A.D 분석 결과 이상적인 Raoult's의 법칙보다는 활동도계수의 모델식(Wilson, NRTL 및 UNIQUAC)이 1.69 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다.

측정된 모든 계에서 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점보다 낮은 *MFPB*이 발견되었다. 가장 좋은 결과를 나타낸 모델식을 이용하여 계산한 결과, {methanol+toluene} 계에서는 $x_1=0.416$, $T=273.18$ K, {ethanol+toluene} 계에서는 $x_1=0.358$, $T=275.04$ K 그리고 {1-propanol+toluene} 계에서는 $x_1=0.160$, $T=279.14$ K의 결과를 각각 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과와 방법이 인화성 혼합용매를 사용하는 제조공정 및 산업현장에서 화재 위험성을 나타내는 지표로써 보다 안전한 취급을 위한 중요한 정보로 활용되길 기대한다.

4. 결 론

다양한 산업에서 용매로 사용되는 이성분계 혼합물 중 {methanol+toluene}, {ethanol+toluene} 그리고 {1-propanol+toluene} 계에 대한 인화점을 SETA 밀폐식 인화점 측정기를 사용하여 Raoult's의 법칙과 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 모델식을 활용하여 인화점을 예측하여 비교하였다.

{Methanol+toluene} 계에서는 실험값과 예측값의 차이가 0.59 K 이하의 유사한 결과를 확인할 수 있었고, 모델식 중 NRTL 모델이 가장 좋은 결과를 확인할 수 있었다. {ethanol+toluene} 계와 {1-propanol+toluene} 계에서는 각각 0.26 K 과 0.89 K 이하의 결과를 나타내었고 모델식 중 Wilson식에서 가장 좋은 결과를 보였다. 모든 계에서 혼합물의 인화점이 순수 성분의 인화점보다 낮은 최소인화점이 발견되었다. A.A.D 분석 결과 이상성인 Raoult's의 법칙보다는 활동도계수의 모델식 (Wilson, NRTL 및 UNIQUAC)이 1.69 K 이하의 좋은 결과를 나타내었다.

References

1. D. A. Crowl and J. F. Louvar, "Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y. (1990).
2. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K. (1996).
3. F. Lawrence, "Chemicals Used in the Rubber Industry", Springer Berlin Heidelberg, pp. 45-95 (1990).
4. H. J. Manuel and W. Dierkes, "Rapra Review Report on Recycling of Rubber", Vol. 9, Report 99 (1997).
5. H. J. Liaw, C. L. Tang and J. S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid", Combust Flame, Vol. 138, pp. 308-319 (2004).
6. M. Vidal, W. J. Rogers and M. S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures", Process Safety and Environment Protection, Vol. 84, pp. 1-9 (2006).
7. G. M. Wilson and C. H. Deal, "Activity Coefficients and Molecular Structure", Ind. Chem. Fundam. Vol. 1, pp. 20-23 (1962).
8. H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J. Vol. 14, pp. 135-144 (1968).
9. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AIChE J., Vol. 21, pp. 116-128 (1975).
10. Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP), "Version 2006 Professional", Software and Separation Technology GmbH (<http://www.ddbst.de>).
11. National Fire Protection Association, "National Fire Codes, Vol. 7", Batterymarch Park, Quincy, MA (1985).
12. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 6 (1999).
13. I. S. Oh and S. J. In, "The Measurement and Prediction of Flash Point for Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Propanol and 1-Butanol at 101.3 kPa", J. of Korean Institute Fire & Eng., Vol. 29, No. 5, pp. 1-6 (2015).
14. S. J. In, "Flash Point for Binary Mixtures of Methylcyclohexane, n-Heptane and p-Xylene", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 32, pp. 327-331 (2015).
15. I. C. Hwang and S. J. In, "The Measurement of Flash Point for Binary Mixtures of Toluene, Methylcyclohexane, n-heptane and Ethylbenzene at 101.3 kPa", J. of Korean Institute Fire & Eng., Vol. 31, No. 3, pp. 1-6 (2017).
16. H. Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", Ann Mines, Vol. 19, pp. 388-395 (1891).
17. B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'connell, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Edition, McGraw-Hill, N.Y. (2001).
18. J. H. Oh, K. J. Han, D. B. Won and S. J. Park, "Vapor-liquid Equilibria for the Ternary Systems of Methyl Tert-Butyl Ether+Methanol+Benzene and Methyl Tert-butyl ether+Methanol+Toluene and Onstituent Binary Systems at 313.15 K", Fluid Phase Equilib, Vol. 209, pp. 215-228 (2003).
19. J. H. Oh and S. J. Park, "Isothermal vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Ethyl Tert-Butyl Ether, Ethanol, Benzene and Toluene at 313.15 K", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 3, pp. 456-464 (2005).
20. I. C. Hwang, S. J. Park, S. Y. Lee and H. S. Ahn, "Isothermal Vapor-liquid Equilibrium at 333.15 K and Excess Molar Volumes at 298.15 K for the Ternary System di-iso Propyl Ether+ n-propyl Alcohol+Toluene and Its Binary Subsystems", Fluid Phase Equilib, Vol. 270, pp. 103-108 (2008).