

삭카린 중간체의 열분해 특성에 관한 연구

A Study on the Thermal Decomposition Characteristics of Intermediate of Saccharin

김 관 응* · 김 영 수** · 신 창 섭**

K.E. Kim · Y.S. Kim · C.S. Shin

(1998년 4월 9일 접수, 1998년 11월 17일 채택)

ABSTRACT

The evaluation of thermal and pressure hazard of chemicals on the manufacturing, transporting and storing is important in the chemical industry for safety. In this study, the thermal decomposition characteristics of intermediate of Saccharin were investigated by using Accelerating Rate Calorimeter(ARC) and Differential Scanning Calorimeter(DSC).

Experimental results showed that decomposition temperatures in p-TSA were about 280~318 °C by DSC and 201 °C by ARC. In case of o-TSA were about 336 °C~360.8 °C by DSC and 299 °C by ARC. The decomposition temperature acquired by ARC was about 70 °C lower than that by DSC.

The exothermic runaway reaction in case of p-TSA occurred in 598 minute and o-TSA in 5 minute. For the safety in the chemical industry, we should consider the ARC data as well as DSC data in the handling and design of process.

1. 서 론

정밀화학공업의 발전과 더불어 최근에는 신종화학물질을 비롯하여 위험성이 높은 화학물질의 취급량과 그 종류가 증가하고 있으며, 부가

가치가 높은 화학물질을 생산하고자 새로운 합성방법을 개발하여 생산하거나 연구개발 중에 있다. 그러나 이들 화학제품의 열안전성, 반응위험성이나 취급하는 공정에 대한 위험성 평가등 안전을 확보할 수 있는 여러조치가 미흡한 상태

* 한국산업안전공단 안전연구원

** 충북대학교 안전공학과

에서 제조·취급시 위험화학물질을 혼합, 가열, 건조 등 과정에서 열발화, 분해등에 기인한 폭발 및 화재의 위험성이 매우 높다.

본 연구의 목적은 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter) 및 단열측정장치인 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)를 이용하여 삭카린 및 안료합성시 중간체로 사용되고 있는 p-TSA(p-Toluene Sulfonamide), o-TSA (o-Toluene Sulfonamide)를 선정하여 DSC를 이용하여 발열개시온도, 발열량등을 측정하고, ARC를 이용하여 단열조건하에서 발열개시온도, 단열온도상승, 최대자기발열속도, 최대압력상승속도 및 최대반응속도에 이르기까지의 시간(Time to maximum rate)등을 상호 측정 데이터의 비교는 물론 위험성을 평가하고자 하였다.

2. 이론적배경

열분석이나 단열측정 등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 매우 적기 때문에 단열온도상승, 최종단열온도, 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)등은 용기의 크기 및 중량에 크게 지배된다. 특히 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 측정하는 경우 시료용기속의 시료의 온도를 용기표면에 부착된 열전대를 통해 측정되기 때문에 열보정계수를 반드시 고려하여야 한다.

따라서 열보정계수 ϕ 는 식(1)으로 나타낸다.

$$\phi = 1 + M_b C_{vb} / M_s C_{vs} \quad \text{..... (1)}$$

여기서, M_b : 용기의 무게

C_{vb} : 용기의 평균비열

M_s : 시료의 무게

C_{vs} : 시료의 평균비열

시료와 시료용기에 대한 열역학적 평형식은 식(2)로 나타낼수 있다.

$$M_s C_{vs} \times \Delta T_{AB} = (M_b C_{vb} + M_s C_{vs}) \times \Delta T \quad \text{..... (2)}$$

식(2)를 정리하면 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta T_{AB} = \phi \times \Delta T \quad \text{..... (3)}$$

따라서 최대반응온도는 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$T_{max} = \Delta T_{AB} + T_0 = [(T_f - T_0) \times \phi] + T_0 \quad \text{..... (4)}$$

여기서, T_{max} : 최대반응온도

ΔT_{AB} : 시료의 단열온도상승

T_0 : 발열개시온도

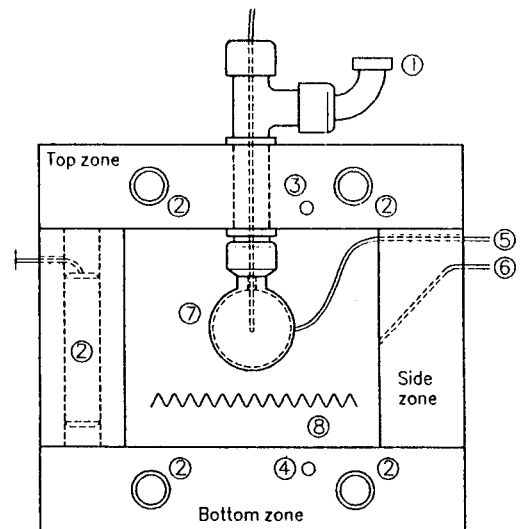
T_f : 단열도달온도

분해열 ΔH 는 식(5)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H = C_{vs} \times \phi \times \Delta T \quad \text{..... (5)}$$

3. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 단열장치인 가속속도열량계(ARC)는 Fig. 1과 같으며, 샘플용기는 Titanium(Wall thickness 0.02 in. 및 0.032 in, Bursting pressure 15,000 psi)재로서 압력측정을 위해 직경 1/8 in., 길이 1 in. 인 튜브가 부착된 직경이 1 in. Bomb를 사용하였다. 장치내부의 단열을 유지하기 위하여 상·하부 및 측면에 heater를 장착하여 단열을 유지시켰으며 이때의 온도 제어를 위하여 각지점에 thermocouple를 부착하여 사용하였다. 이 실험에 사용한 시료는 p-TSA 및 o-TSA를 사용하였으며, 시료 각각의 순도 99.85%, 99.3%의 고체(결정)로 수분함량은 0.1%정도이다.



- 1. Pressure sensor
- 2. Heater
- 3. Top zone thermocouple
- 4. Bottom zone thermocouple
- 5. Bomb thermocouple
- 6. Jacket thermocouple
- 7. Bomb
- 8. Radiant heater

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

실험방법은 단열측정장치인 ARC의 경우, 시험물질인 p-TSA와 o-TSA를 각각 1.58, 3.2g을 취하여, 질량이 6.38, 6.36g인 Titanium bomb에 주입하고, 공기분위기에서 실험하였다. 실험조건으로는 heat step temp. 5.0°C/min, slope sensitivity 0.02°C/min, wait time 15분, 측정온도범위를 50~450°C하였고, pressure sensor 및 thermocouple을 부착하여 안전용기내에 고정하였다. 단계별로 샘플온도를 상승시키면 물질자체의 분해에 기인한 열이 발생되기 시작한다. 이때, 자체발열이 0.02°C/min 이상의 온도상승이 있을 경우 발열로 간주하여 이시점에서부터 가열을 중지시키고 단열을 유지시킨다. 샘플의 자체발열이 시작되면 온도상승에 따른 발열개시온도, 폭주반응온도, 최대발열속도, 최대압력상승속도, 및 발열개시후 폭주반응까지의 시간을 측정된다. 또한 비단열 측정장치인 DSC의 경우는 시료를 0.7~1.2 mg을 aluminum pan에 넣어 밀봉시켰으며, 승온속도는 2.5, 5, 10, 20°C/min로 상승시켜 발열개시온도 및 발열량을 측정하였다. 또한 분위기가스는 질소를 사용하였으며 유속은 80 ml/min로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 승온속도의 영향

DSC를 이용하여 p-TSA와 o-TSA의 열분해시 승온속도변화에 따른 영향을 측정하고자 질소분위기에서 승온속도를 5.0, 10, 20°C/min 변화시키며 실험한 결과는 Table 1과 같다. p-TSA와 o-TSA의 승온속도를 변화시켜도 녹는점(측정값 p-TSA:137.0, o-TSA:155.3°C)은 거의 변화가 없었으며 발열개시온도(T_0) 및 반응열은 승온속도가 증가함에 따라 증가하였다. 吉田³⁾은 반응열이 71.4 cal/g을 넘으면 자기반응성 물질로 취급하고 있는데, Table 1의 결과를 볼 때 p-TSA 및 o-TSA는 비교적 안정적이라고 할 수 있다.

또한 ARC를 이용한 측정시 필요한 열보정계수 ψ 를 측정하기 위하여 p-TSA를 210°C~390°C에서 비열을 측정한 결과 평균비열은 3.2137 cal/g°C이었으며, 식(1)에 대입하면 ψ 값은 1.17

이고, o-TSA는 295°C~355°C에서 평균비열은 1.1054cal/g°C로 ψ 값은 1.25이었다.

Table 1 Variations of decomposition temp. and heat of reaction by heat rate

Sample	Sample mass [mg]	Heat rate [°C/min]	Decomposition temp. [°C]	Heat of reaction [cal/g]
p-TSA	0.85	5.0	280.7	35.4
	0.76	10	290.9	46.9
	0.87	20	318.0	56.8
o-TSA	1.21	5.0	336.3	26.1
	1.19	10	348.5	38.6
	1.02	20	360.8	40.0

4.2 발열개시온도 및 압력곡선

가속속도열량계(ARC)를 이용한 p-TSA와 o-TSA의 열분해에 대한 단열측정결과, 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선은 Fig. 2, 3과 같다. p-TSA의 경우는 200°C에서 반응이 시작되어 24분후 201°C에서 발열개시하여 자기발열속도가 가장 빠른 294°C에서 반응속도가 최대였으며, 발열개시후 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 약 15시간 47분이었으며, 압력은 201°C에서 상승하기 시작하여 최대압력은 310.3 psi로

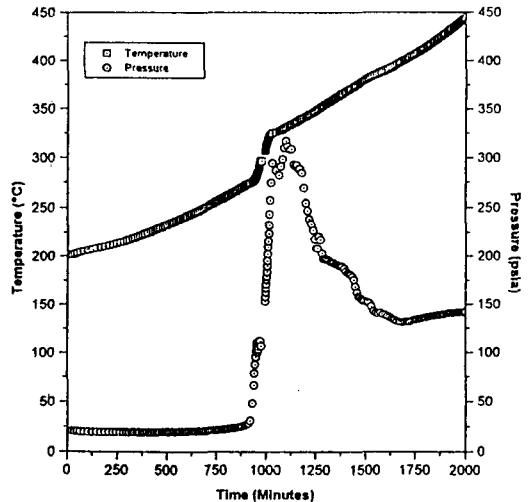


Fig. 2 Variations of temperature and pressure in case of p-TSA

나타났고, o-TSA는 299°C에서 압력이 상승하기 시작하여 368°C에서 최대압력은 919 psi로 나타났으며, 발열개시후 최대반응속도에 이르기까지의 시간은 약 39분이었다. 따라서 단열하에서의 분해반응에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 는 p-TSA의 경우, 열보정하면 $\psi = 1.17$ 이므로 220.9°C이고, 이를 식(5)에 대입하면 반응열(ΔH)은 715.1 cal/g, 최대온도(T_{max})는 422.1°C이고, o-TSA의 경우는 $\psi = 1.49$ 이므로 100.3°C, 반응열(ΔH)은 110.9 cal/g, 최대온도(T_{max})는 399.4°C이었다.

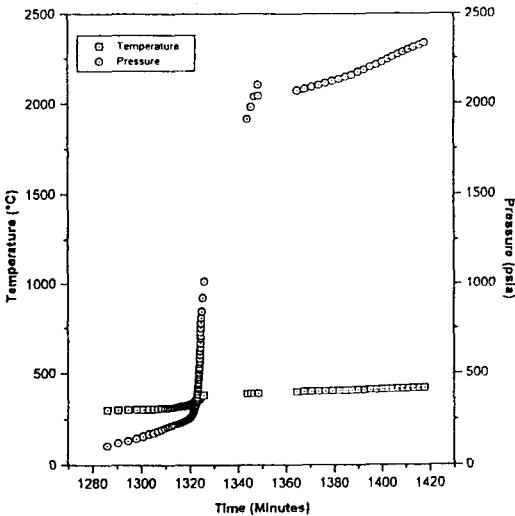


Fig.3 Variations of temperature and pressure in case of o-TSA

4.3 자기발열속도 및 압력발생속도

Fig. 4, 5와 같이 p-TSA와 o-TSA의 온도변화에 따른 자기발열속도 및 압력발생속도를 ARC를 이용하여 측정하였다. p-TSA는 201°C에서 자기발열속도 0.105°C/min로 발열이 시작되어 15시간 47분후 294°C에서 최대자기발열속도 1.35°C/min를 나타냈으며, 최대압력상승속도는 317°C에서 5.15 psi/min으로 나타났다. o-TSA는 299°C에서 0.188°C/min로 발열이 시작되어 39분후 368.4°C에서 최대자기발열속도 20°C/min를 나타냈으며, 최대압력상승속도는 358.3 psi/min로 나타났다. 위의 실험결과로부터 p-

TSA보다 o-TSA의 경우가 최대반응온도(T_{max})에서의 발열속도가 더 크며, 최대압력상승속도 또한 o-TSA가 더 크다. 이러한 결과를 고려한다면, 화학구조측면에서 불매 톨루엔의 메틸(Methyl)기와 파라(Para) 및 오르토(Ortho) 위치에 있는 술폰아미드(Sulfonamide)기의 입체적 및 전자적 배치 효과의 차이에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

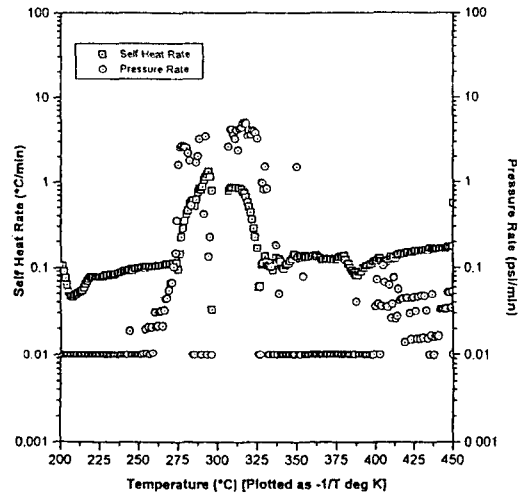


Fig.4 Variations of self heat rate and pressure rate in case of p-TSA

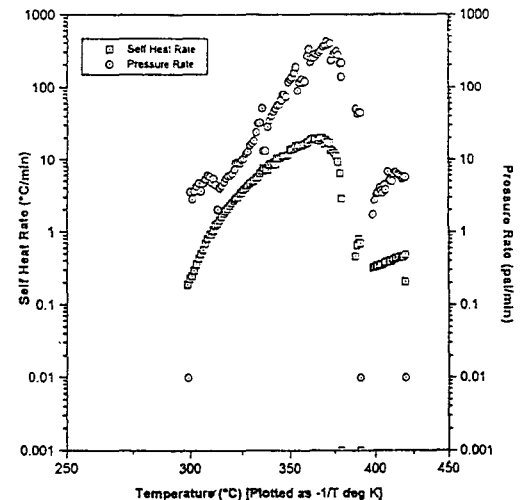


Fig.5 Variations of self heat rate and pressure rate in case of o-TSA

4.4 최대반응속도에 이르는 시간

Fig. 6, 7과 같이 $\psi = 1.17$ 인 p-TSA는 자기발열속도가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상일 때 발열개시온도로 추정하므로 201°C 에서 발열을 시작하여 자기발열속도가 가장 큰 온도 294°C 에서 반응속도가 최대였으며, 발열개시후 최대반응속도까지 이르는

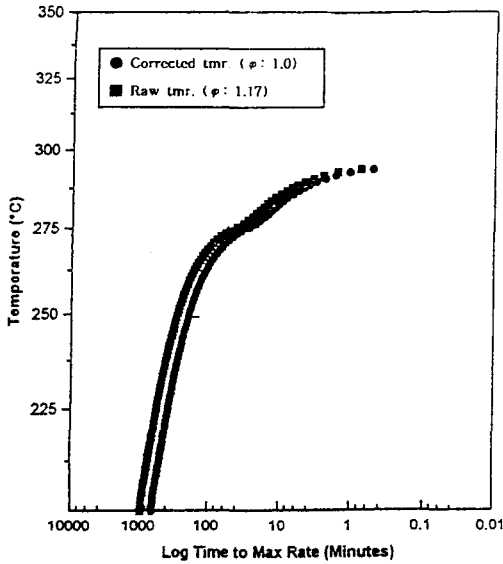


Fig. 6 Variations of time to max. rate in case of p-TSA

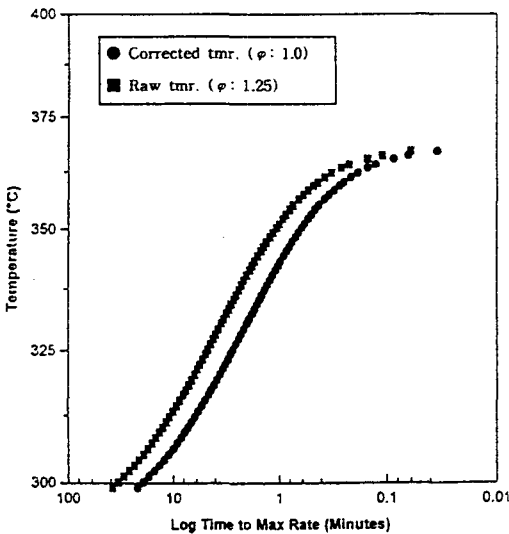


Fig. 7 Variations of time to max. rate in case of o-TSA

는 시간(tmr)은 약 15시간 47분이었다. 또한 o-TSA는 299°C 에서 발열개시하여 368°C 에서 반응속도가 최대였으며 발열개시후 최대반응속도까지 이르는 시간(tmr)은 약 39분이었다. 따라서 최대반응속도에 이르는 시간은 p-TSA($\psi = 1.17$)의 경우 250°C 에서 700분이나 $\psi = 1.0$ 으로 보정할 경우 598분이고, o-TSA($\psi = 1.25$)의 경우 325°C 에서 6분이나 $\psi = 1.0$ 으로 보정할 경우 5분 이내에 폭주반응이 일어날 수 있다. 따라서 최대반응속도에 도달하면 폭주반응으로 이어져 사고발생이 예상된다면, $(p\text{-TSA})_{\text{tmr}} = 598$ 분, $(o\text{-TSA})_{\text{tmr}} = 5\sim 6$ 분을 고려한다면 반응기수리시간, 비상조치시간 등을 고려할 때, p-TSA보다 o-TSA가 훨씬 위험하다. 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 p-TSA와 o-TSA의 열분해에 대한 단열측정결과를 종합하면 Table 2와 같다.

Table 2 Results of accelerating rate calorimeter of p-TSA and o-TSA

Parameter \ Sample	p-TSA	o-TSA
Decomposition temp. [$^\circ\text{C}$]	201	299
Heat of reaction [cal/g]	715.1	110.8
Max. pressure [psi]	310.3	919
Max. pressure rate [psi/min]	5.15	358.3
Max. self heat rate [$^\circ\text{C}/\text{min}$]	1.35	20
Time to max. rate [$\varphi = 1$, min.]	598	5

4. 결 론

비단열장치인 DSC와 단열장치인 ARC를 이용하여 p-TSA와 o-TSA의 열분해 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) DSC로 발열개시온도를 측정할 경우, p-TSA는 $280.7\sim 318^\circ\text{C}$, o-TSA는 $336\sim 360.8^\circ\text{C}$ 이었으나, ARC의 경우는 p-TSA는 201°C , o-TSA는 299°C 로, ARC의 경우가 약 70°C 이상 낮게 나타났다. 따라서 화학공정 설계시 DSC 측정결과 뿐만 아니라 ARC 측정결과를 고려한다면 보다 안전이 확보된 설계가 될 것이다.
- 2) 반응열은 DSC의 경우 p-TSA, o-TSA는 평균 46.4 cal/g , 34.9 cal/g , ARC의 경우는 715.1

cal/g, 110.8 cal/g로 ARC의 경우가 매우 크게 나타나, 단열조건의 영향이 큰 것을 알 수 있다.

- 3) 최대압력 및 압력상승속도는 p-TSA의 경우 310.3 psi, 5.15 psi/min이었고, o-TSA는 919 psi, 358.3 psi/min로 나타나 o-TSA가 반응 위험성이 큼을 알 수 있다.
- 4) 최대반응온도는 p-TSA의 경우 $\phi = 1.17$ 에서 294°C이었으며, o-TSA의 경우 $\phi = 1.25$ 에서 368°C로 나타났다.
- 5) 최대반응속도에 도달하기까지의 시간(tmr)을 측정한 결과 p-TSA는 $\phi = 1.17$ 인 경우 250°C에서 700분, $\phi = 1.0$ 인 경우는 598분, o-TSA는 $\phi = 1.25$ 인 경우 325°C에서 6분, $\phi = 1.0$ 인 경우는 5분이내에 최대반응속도에 도달함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) L.F. Whiting and J.C. Tou, "Thermal Hazard Evaluation of Styrene Polymerization by Accelerating Rate Calorimetry", J. Thermal Anal., Vol. 24, pp. 111~132, 1982.
- 2) M.R. Ottaway, "Thermal Hazard Evaluation by Accelerating Rate Calorimetry", Analytical Proc., Vol. 23, pp. 116, 1986.
- 3) 村上邦利 등, "ARC 測定結果の 安全對策への應用", 安全工學, Vol. 28, No. 5, pp. 304~311, 1989.
- 4) 大内傳史 등, "混合危險の豫測評價", 安全工學, Vol. 19, No. 6, pp. 398~403, 1980.
- 5) 吉田忠雄 등, "反應性化學物質と 火工品の 安全", 大成出版社, 1988.
- 6) 渡辺正俊 등, "自己反應性物質熱分解の危險性評價試驗", 安全工學, Vol. 27, No. 5, pp. 274~281, 1988.
- 7) 森崎繁, "斷熱測定による化學物質の反應危險性", 勞動省産業安全研究所, 1989.
- 8) 板垣晴彦 등 "反應性物質の 危險性評價實驗による 問題點" 産業安全研究所研究報告, pp. 89~96, 1991.

- 1) L.F. Whiting and J.C. Tou, "Thermal Hazard Evaluation of Styrene Polymerization