

황산의 첨가에 따른 Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 열분해 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Pyrolysis of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Sulfuric Acid

정두균 · 최재욱*[†] · 이인식**

Doo-Kyun Jung · Jae-Wook Choi*[†] · In-Sik Lee**

한국소방안전협회, *부경대학교 안전공학과, **부경대학교 안전공학과 대학원
(2004. 8. 30. 접수/2004. 10. 12. 채택)

요 약

Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 열분해 특성을 파악하기 위하여 TG-DTA의 실험장치를 사용하여 공기 분위기 중에서 실험을 하였다. 그 결과 MEKPO에 98% H₂SO₄의 첨가량이 증가할수록 분해개시온도는 낮아졌으며, MEKPO의 열분해 최대온도는 116.8°C였다. 미분법에 의하여 얻어진 값으로부터 구한 활성화 에너지는 MEKPO와 MEKPO에 98% H₂SO₄ 1%, 3%, 5%를 첨가했을 경우에 각각 0.576 kcal/mol, 0.355 kcal/mol, 0.284 kcal/mol 및 0.258 kcal/mol을 구하였다.

ABSTRACT

An experiment to examine the characteristics of pyrolysis of Methyl Ethyl Ketone Peroxide was conducted in an air-present environment, using TG-DTA. Decomposition starting temperature was decreased as the increase of 98% concentrated H₂SO₄ to the MEKPO and the maximum decomposition temperature of MEKPO was 116.8°C. The activated energy calculated from differential method of pure MEKPO, MEKPO with 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt% of H₂SO₄ were 0.576 kcal/mol, 0.355 kcal/mol, 0.284 kcal/mol and 0.258 kcal/mol respectively.

Keywords : Methyl Ethyl Ketone Peroxide, Air-present environment, Pyrolysis, Decomposition, Activated energy

1. 서 론

산업이 고도로 발전함에 따라 유기화합물의 소비는 매년 증가하고 있으며 특히 국내에서는 유기과산화물의 유통량이 증가하고 있다. 유기화합물은 제조과정에서 매우 복잡하여 이에 따른 위험성이 매우 높지만 대부분이 생활필수품의 원료로서 반드시 필요한 산업분야이다. 유기과산화물 중에서 메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl Ethyl Ketone Peroxide - 이하 MEKPO라 한다)는 국내에서 약 1200톤이 제조되고 있으며, 이런 유기과산화물질은 물질 그 자체로서도 분해폭발 등의 위험성이 있지만, 제조공정중에서 열이나 미량의 불순물이 혼

입될 경우에 격렬한 반응으로 분해폭발을 일으켜 심각한 피해를 발생시킬 수 있다.¹⁾

MEKPO는 메틸에틸케톤(MEK)과 과산화수소(H₂O₂)가 반응하여 생성되는 과산화물의 일반적인 명칭이다. MEKPO는 불포화 폴리에스테르수지(Unsaturated Polyester Resin)를 제조할 때 촉매로 사용된다. 이 수지는 주로 경화제, 탱크의 내외장제, 인조대리석, 욕조 등으로 매우 광범위하게 사용되고 있으며 건설관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있어서 유통량은 건설경기에도 연동되어 있다고 할 수 있으나, 화학공업에서 매우 광범위하게 사용하고 있다. MEKPO는 강력한 산화제임과 동시에 가연성물질로서 화기에 의해 쉽게 인화하여 격렬하게 연소할 뿐만 아니라, 순수물질은 충격, 마찰 등에 의하여 매우 민감하여 직사광선, 수은, 철, 납, 구리

[†] E-mail: jwchoi@pknu.ac.kr

합금과 접촉시 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있다.

대만에서 1978~1996년 사이에 발생한 유기과산화물에 의한 열폭발사고 10건중에서 4건이 MEKPO에 의한 폭발사고로 156명의 부상자와 55명이 사망하였고, 일본·미국 등에서 발생한 유기과산화물로 인한 24건의 사고사례중 11건이 MEKPO에 의한 사고였다.²⁾ 국내에서 발생한 대표적인 예는 2000년 8월에 여천 산업단지내 H. 케멕스(주)의 폭발사고로서 사망 6명, 부상 19명 그리고 공장건물과 공정설비가 완전 소손되었으며 약 60억원의 재산피해로 사회적으로 큰 물의를 일으킨 사고사례가 있다.

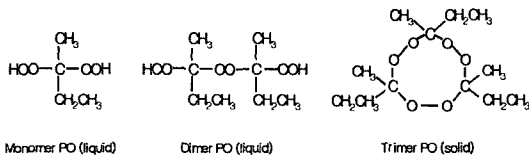
유기과산화물질을 취급하는 회사에서는 그 물질의 열안정성 및 분해폭발성에 관한 위험성 평가시험을 행하고 그 자료를 확보함으로써 공정안전에 반영하여 안전하고 안정된 조업이 행해질 수 있도록 하여야 하나, 아직 이런 실험적 자료를 자체적으로 확보하지 못한 상태에서 가동되고 있으며 이에 대한 연구도 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자기반응성 물질인 MEKPO에 강산인 H₂SO₄을 첨가시켰을 경우 열안정성 및 분해폭발의 위험성을 평가하여 MEKPO의 폭발사고 등을 방지하는 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론 및 해석

2.1 MEKPO의 성질

MEKPO는 다음의 3가지의 주된 구조를 가지는 여러 가지 이성체의 혼합물이다.



모든 이성체는 2가의 -O-O- 결합을 갖고 있으며 분자와 그들의 음이온은 강력한 친핵성을 띠고 있으며, 라디칼은 과산화물의 분해로부터 생성되어 열, 금속 및 금속이온이나 산 등에 의해 활성화될 수 있고 모든 분해반응은 격렬한 발열반응으로 다음의 3가지 형태를 가지고 있다.^{3,4)}

(1) 열분해반응 : MEKPO의 열분해반응(Thermal decomposition reaction)은 unimolecular homolysis, molecularly assisted homolysis, 자유라디칼 분리 및 O-O 결합의 자유치환과 같은 4가지 형태의 균일분해반응을 포함하는

복잡한 분해를 일으키며, 일반적으로 MEKPO의 분해는 극소수의 unimolecular homolysis이며, 하이드로 퍼옥사이드, 알코올, 케톤, 카르복실산 등의 다른 분자와 아주 빠르게 molecularly assisted homolysis를 일으킨다.

(2) 산화환원분해반응 : 산화환원분해반응(Redox decomposition reaction)은 금속 또는 금속이온의 혼입에 의한 산화-환원분해와 관계된다.

(3) 산분해반응 : MEKPO의 산분해반응(Acid decomposition reaction)은 하이드로 퍼옥사이드에 대한 산촉매 불균일 분해반응과 유사한 반응을 다음과 같이 일으킨다.

2.2 열중량법에 의한 해석(미분법)⁵⁻⁹⁾

고분자 물질의 고체-기체 불균일계 분해반응의 반응 속도식은 식 (1)과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \tag{1}$$

반응속도상수는 Arrhenius식에 의하여 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \tag{2}$$

식 (1)과 (2)로부터 식 (3)이 된다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \tag{3}$$

식 (3)의 양변에 대수를 취하면 식 (4)가 된다.

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \tag{4}$$

반응차수(n)를 알고 있으면 식 (4)의 각 온도에 대하여

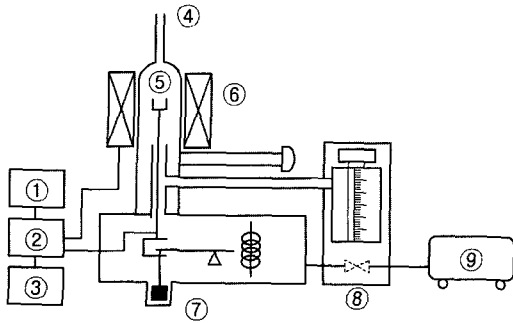
$\left[\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) - n \ln(1-c) \right]$ 와 1/T를 도시하여 직선의 기울기에서 활성화에너지 E를 구하여 절편에서 빈도계수 A를 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 실험장치

MEKPO의 분해반응에 의한 물질의 특성치를 파악하기 위하여 열분해실험에 사용된 열분석 장치는 일본 이화학전기(주)의 TAS100형 TG-DTA를 이용하였다.

MEKPO와 98% H₂SO₄을 첨가시켜 5°C/min의 승온 속도로 가열하여 물질의 혼합에 따른 온도변화와 시료



- ① TG-DTA unit
- ② Temperature controller
- ③ Pen recorder
- ④ Gas flow attachment
- ⑤ Sample holder
- ⑥ Electric furnace
- ⑦ Balance weight adjusting mechanism
- ⑧ Atmosphere control unit
- ⑨ Drying bottle

Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

의 분해위험성을 평가하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 주요 장치의 전체구성은 TG-DTA 장치, 온도조절장치, 기록계, sample 홀더, 전기로, 공기 조절장치 등으로 구성되어 있다.

3.2 실험방법

혼합물질의 열적특성을 파악하기 위하여 MEKPO에 순도 98%인 H₂SO₄을 1 wt%, 3 wt% 및 5 wt%를 첨가시키면서 시료를 약 3시간동안 교반시키면서 혼합하였으며, 장시간 동안 혼합시 발생된 반응열은 아주 적기 때문에 무시하였다. 조제된 혼합물질을 DTA 시험장치 내의 내압밀봉 stainless 용기에 1.34~1.64 mg의 시료를 취하여 공기분위기에서 승온속도를 5°C/min로 변화시켜 실온에서 250°C까지 승온시켰으며, Sn, Pb, In을 이용하여 장치상수를 고정하여 분해개시온도 및 반응열을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 DTA에 의한 열특성

공기분위기 중에서 MEKPO에 98% H₂SO₄을 첨가시켰을 때의 분해거동을 Table 1에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3은 MEKPO의 물질에 대한 실험결과의 그래프를 나타내었으며, Fig. 4와 5에는 3 wt%의 H₂SO₄을 첨가했을 때의 결과를 나타내었다.

Table 1. Decomposition behavior of DTA

| Sample | Atm. gas | Onset tem. (°C) | Peak tem. (°C) | A.E (kcal/mol) | Enth. (J/g) |
|---|----------|-----------------|----------------|----------------|-------------|
| MEKPO | Air | 101.6 | 116.8 | 0.576 | 1830 |
| MEKPO + 1% H ₂ SO ₄ | Air | 72.6 | 109.5 | 0.355 | 1650 |
| MEKPO + 3% H ₂ SO ₄ | Air | 68.1 | 100.6 | 0.284 | 1540 |
| MEKPO + 5% H ₂ SO ₄ | Air | 60.8 | 100.0 | 0.258 | 1340 |

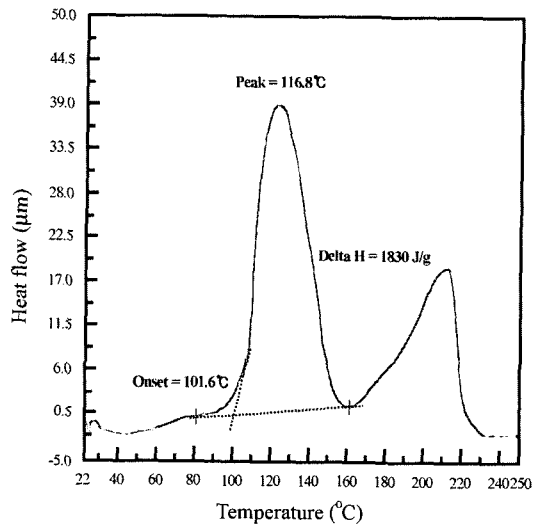


Fig. 2. Decomposition curve to MEKPO in air.

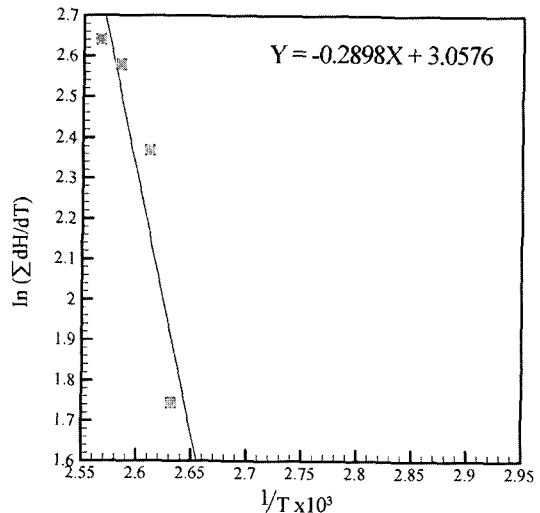


Fig. 3. Activation energy of MEKPO in air.(at heat rate 5°C/min).

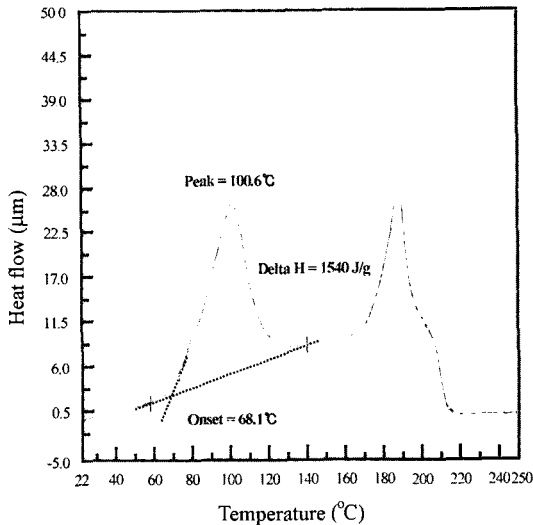


Fig. 4. Decomposition curve at adding 3% of H₂SO₄ to MEKPO in air.

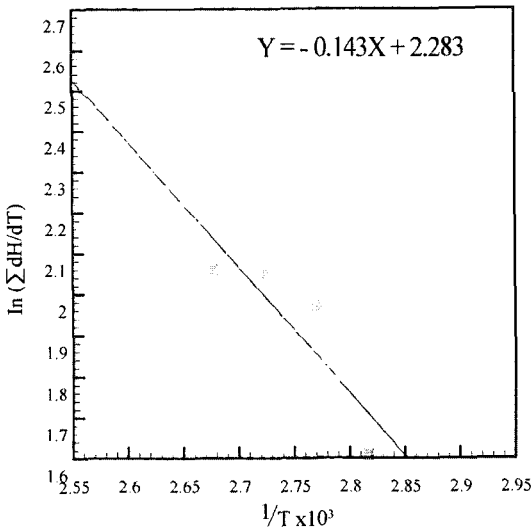


Fig. 5. Activation energy at adding 3% of H₂SO₄ to MEKPO in air (at heat rate 5°C/min).

Fig. 2에는 공기중에서 MEKPO의 열분해 곡선을 나타낸 것으로서 열분해가 101.6°C에서 개시되어 116.8°C에서 최대온도를 나타내었으며, 1830 J/g의 반응열을 구하였다.

또한 Fig. 3에는 MEKPO를 공기중에서 5°C/min의 상승속도로 가열했을 경우에 있어서 열분해곡선에서 미분법으로 얻어진 자료로부터 최소자승법에 의하여 직선을 구할 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터 식 (4)

를 적용하여 활성화에너지 0.576 kcal/mol를 구하였다.

Fig. 4에는 MEKPO에 3 wt%의 H₂SO₄를 첨가하여 공기중의 열분해 곡선을 나타낸 것으로서 열분해가 68.1°C에서 개시되어 100.6°C에서 최대온도를 나타내었으며, 1540 J/g의 반응열을 구하였다.

또한 Fig. 5에는 공기중에서 5°C/min의 상승속도로 가열했을 경우를 나타낸 것으로서 Fig. 3과 동일하게 적용한 결과 활성화에너지 0.284 kcal/mol을 구하였다.

Table 1과 Fig. 2 및 Fig. 4의 결과에서 황산의 첨가량이 증가할수록 분해개시온도가 낮아지고 있다. 이는 황산의 첨가량이 증가할수록 분해반응이 빠르게 진행되기 때문으로 생각되며, MEKPO의 제조시에 황산에 의한 화재·폭발의 위험성이 높은 것으로 사료된다.

5. 결 론

MEKPO와 98% H₂SO₄을 첨가했을 경우의 열분해속도와 활성화에너지를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MEKPO와 MEKPO에 98% H₂SO₄ 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%를 첨가하여 DTA에 의한 열분해 특성을 실험한 결과 H₂SO₄의 첨가량이 증가할수록 열분해 개시온도가 101.6°C, 72.6°C, 68.1°C 및 60.8°C로 낮아졌다.
2. MEKPO의 열분해 최대온도는 116.8°C이었으며, 반응열은 1830 J/g을 구하였다.
3. MEKPO와 MEKPO에 98% H₂SO₄을 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 첨가하였을 때 얻어진 열분해곡선을 미분법에 의해 구한 활성화에너지는 H₂SO₄의 첨가농도가 1%에서 5%로 증가함에 따라 0.576 kcal/mol, 0.355 kcal/mol, 0.284 kcal/mol 및 0.258 kcal/mol로 낮아졌다.
- 4) 공기중에서 5°C/min의 상승속도로 얻어진 자료로부터 최소자승법에 의하여 구한 직선식은 MEKPO는 $Y = -0.2898X + 3.0576$ 이었으며, H₂SO₄ 3 wt%를 첨가했을 경우에는 $Y = -0.143X + 2.283$ 을 구하였다.

기호설명

- A : Pre-exponential factor (min⁻¹)
- c : Degree of conversion (-)
- E : Apparent activation energy (kcal/mol)
- k : Rate constant (min⁻¹)
- n : Apparent order of reaction (-)
- R : Gas constant (cal/mol.k)
- T : Absolute temperature at time t (K)
- t : Time (min)

참고문헌

1. Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides, Occupational Safety & Health Research Institute(2001).
2. T. C. Ho and Y. S. Duh, "Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 4, pp259-262 (1998).
3. X. Li, H. Koseki, Y. Iwata, J. W. Choi, and Y. S. Mok, "Risk Evaluation of Methyl Ethyl Ketone peroxide and Mixtures with Sulfuric Acid", J. DE Phys. IV France, 12, Pr7, pp393-402(2002).
4. N. Ujikawa, M. Takamura, and T. Kojima, "Evaluation of Curing Agent Using DSC", Proceedings of the International Composite EXPO(1998).
5. H. L. Friedman, J. Polym. Sci., Part C. 6, 183 (1963).
6. T. Ozawa, Bull, Chem. Soc. Japan, 38, 1881(1965).
7. A. W. Coats., J. P. Redfern, Nature, 68, 201(1964).
8. J. H. Flynn and L. A. Wall, Polym. Let., 4, 323 (1966).
9. 박형주, 김기환, 김 홍, "TGA와 가속열화를 이용한 전선 피복용 PVC의 열적 열화평가", 한국소방학회지, Vol. 18, No. 3, pp45-50(2004).