

## 장쇄 알킬 질산에스테르류의 위험성 평가에 관한 연구

정노희 · 남기대 · 김홍수 · 김태영

충북대학교 공과대학 공업화학과

### Studies on the Evaluation of Hazardous Properties for Long Chain Alkyl Nitrates

Jeong, No-Hee · Nam, Ki-Dae · Kim, Hong-Soo · Kim, Tae-Young

*Dept. of Industrial Chemistry & Eng., Chungbuk National University*

(Received Sept., 20, 1991)

#### ABSTRACT

Hazardous properties were evaluated for Alkyl nitrates such as hexyl nitrate, decyl nitrate, dodecyl nitrate and 2-methyl pentyl nitrate, 2-hexyl ethyl nitrate. The thermochemical properties such as heat of vaporization, boiling point, flash point and kinetic parameter for aliphatic nitrate were measured to determine the hazardous properties of these compounds.

The boiling points and heat of vaporization increase as the increase of alkyl chain length in alkyl nitrates. Flash point is a linear function of boiling point as same as alkanes. The rate equation in isothermal decomposition are 1/2 order and compensation effect is found between logarithm of frequency factor the activation energy, then the decomposition preceeds with similar reaction mechanism for each nitrate.

#### I. 서 론

위험성 화학물질에 대한 물리화학적 기초정수와 열 특성의 데이터를 산출하는 것은 그 물질의 취급에 있어서 안전성의 확보가 보장되며 효율적인 관리가 가능해 진다는 측면에서 그 중요성이 강조된다.

질산에스테르류는 분해, 연소시에 많은 에너지를 방출한다. 적은 양으로도 많은 에너지를 확보할 수 있다는 점에서 산업화학류나 촉진제로써 널리 사용되어 왔다. 최근에는 지방족 1가 알콜의 질산에스테르(hexylnitrate나 octylnitrate)가, 디젤기관의 연료인 경유의

cetane가 증강제로서 효과가 있다는 점이 주목받고 있다. 본 연구에서는 지방족 질산에스테르류에 대한 안정성의 기초적인 데이터를 얻을 목적으로 그에 대한 증기압, 증발열과 인화점 등의 물리화학적인 기초 정수를 측정하였고 또 열분해온도, 열분해속도와 발화온도 등의 열화학적 특성을 검토하였다. 시료는 계통적인 고찰을 하기 위하여 탄소수 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>인 직쇄에스테르류, 즉 n-hexyl nitrate, n-octyl nitrate, n-decyl nitrate, n-dodecyl nitrate와 비교적 쉽게 구할 수 있는 이성체인 2-methyl pentyl nitrate, 2-ethyl hexyl nitrate, 2-ethyl octyl nitrate 등 7종의 질산에스테르류를 선택했다.

## II. 실험

### 1. 시료

시료인 탄소수  $C_6 \sim C_{12}$ 인 직쇄알콜류와 2-methyl penyl alcohol, iso-octyl alcohol 및 2-ethyl octyl alcohol은 순정화학적 특급시약을 사용하였으며 이들 알콜류 각각을 황산, 질산의 혼산으로  $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 에서 니트로화하고 감압증류로 정제하여 사용하였다.

### 2. 비점 및 증발열의 측정

질산 에스테르류는 일반적으로 열에 대하여 불안정하기 때문에 비교적 열에 불안정한 화합물의 비점과 증발열의 측정에 편리한 시차열분석(DTA)법<sup>1)</sup>에 따라 실험하였다. 즉 시료의 증발에 의한 흡열피크로부터 평형증기압에 도달하는 온도를 여러 압력하에서 측정하고 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 대기압 하의 비점과 평균증발열을 구하였다.

### 3. 열분석

이용한 열분석장치는 PL Thermal Science 706 (STA-1500) 열분석장치를 사용하고 시료용기는 내경 4mm, 높이 2.5mm pinhole을 부착한 뚜껑이 있는 알루미늄제 용기를 이용하여 시료량 5mg(증발열의 경우는 10mg), 가열속도 20K/min에서 측정하였다. 증발열의 경우는 감압하에서도 측정이 가능하도록 진공 펌프와 마노메타를 열분석장치에 부착하여 사용하였다.

### 4. 인화점

밀폐식 인화점 시험기를 이용하여 측정온도 범위가  $80^\circ\text{C}$  이상인 경우에 적용되는 ASTM D-93에 규정된 방법에 따라 측정하였다.

### 5. 열분해속도

온도변화에 대한 니트로 에스테르류의 분해속도 측정은 한쪽 끝을 봉한 내경 6mm, 높이 100mm의 유리관에 시료 120mg을 넣고, 여기에 내경 6mm, 길이 300mm인 유리관을 냉각관으로 부착하여 실리콘 오일 중에서 가열하였다. 일정시간 동안 가열한 후 유기용매에 용해하여 GC로 미반응 시료를 정량하고 분해율을 산출하였다. 이때 이용한 장치는 HEWLETT-

PACKARD 5890 SERIES 2형이고 관은 Silicone OV-210,  $3\text{mm} \times 1.5\text{m}$ , 관의 온도는 측정시료에 적당한 온도로 하였다.

### 6. 발화온도

화약류와 같이 자발적 발열분해를 일으키는 물질의 발화온도 측정에 적합한 Group법에<sup>2)</sup>의해 시료를 일정 온도로 가열한 용기에 투입하여 발화하기까지의 시간을 stop watch로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 비점 및 증발열

시료인 7종의 질산에스테르에 대한 비점과 에스테르의 출발물질인 알콜의 비점<sup>3)</sup>을 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 비점은 분해개시 온도에 가깝거나 그 이상의 온도이기 때문에 감압하에서 측정한 값을 Watson-Nekisi식에 의거 대기압하에서의 값으로 외삽한 것이다. 그림에서 보듯이 알킬기 탄소수 증가에 따라 직선적으로 증가하며 비점은  $170 \sim 290^\circ\text{C}$  범위이다. 증발열은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 비점의 경우와 마찬가지로 탄소수 증가에 따라 직선적으로 증가하며 측쇄가 있는 에스테르가 증발열이 더 작으며 이것은 탄화수소의 경우와 같은 경향이다.<sup>5)</sup>

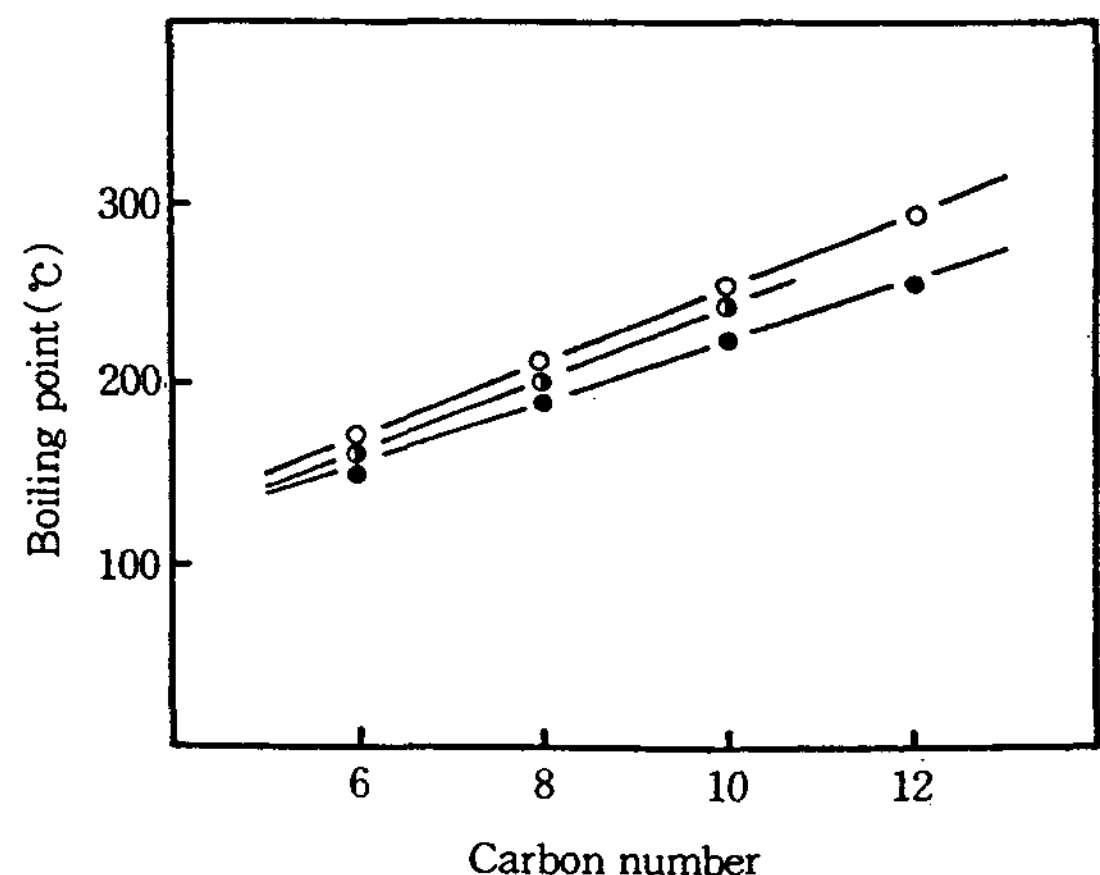


Fig. 1. Plots of the correlation between carbon number and boiling points.

- : Normal long chain alkyl mononitroester
- ◐ : Isoalkyl mononitroester
- : Long chain alkyl alcohol (chemical handbook)

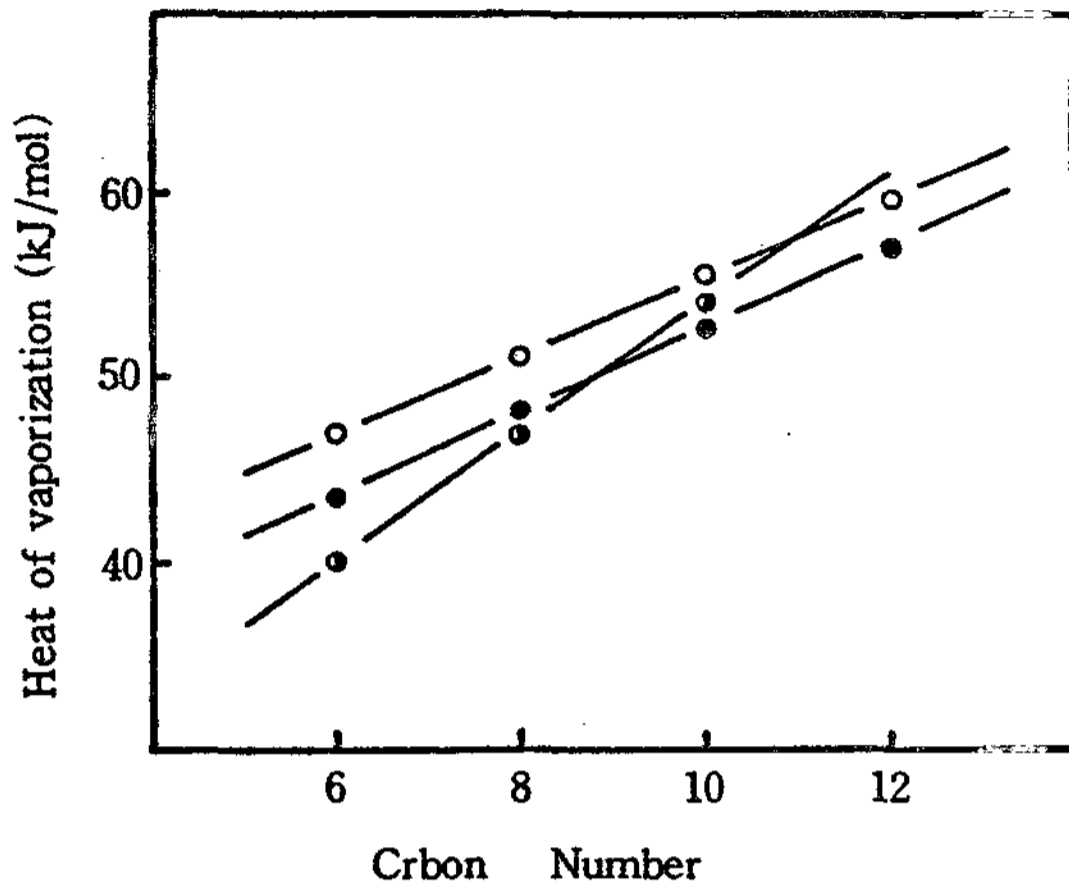


Fig. 2. Plots of the correlation between carbon number and heat of vaporization.

- : Normal long chain alkyl mono nitro ester
- : Iso alkyl mono nitro ester
- : Waston-Nesiki equation

2. 인화점

인화점과 비점과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 인화점과 비점과는 양호한 직선관계를 나타내고 있으며 비점이 낮은 알코올의 인화점( $T_{fi}$ )이 에스테르의 인화점( $T_{fe}$ )보다 높게 나타났으며 탄소수가 같은 경우에는 차이가 별로 없다. 일반적으로 탄화수소의 탄소수 증가에 따른 인화점  $T_f$ ( $^{\circ}C$ )와 비점  $T_b$ ( $^{\circ}C$ )가 직선 관계를 이루는 것은 이미 잘 알려져 있으며<sup>6)</sup>이 경우의 직선식은

$$T_{fi} = 0.6094 T_b - 34.36 \dots\dots\dots (1)$$

$$T_{fe} = 0.6230 T_b - 49.83 \dots\dots\dots (2)$$

이 된다.

본 실험에서 측정한 인화점을 문헌치와 비교하기 위해 Yagyu가 보고<sup>7-9)</sup>한 14종 38점의 알코올의 인화점 및 문헌치로부터 직선을 그리면 식(3)이 얻어진다.

$$T_f = 0.6037 T_b - 36.37 \dots\dots\dots (3)$$

식(1)에서 식(3)을 빼면 다음과 같은 관계식

$$\Delta T_f = 0.0057 T_b + 2.34 \dots\dots\dots (4)$$

가 되며 비점은 170~290 $^{\circ}C$ 의 비점 측정온도 범위에서 3.3~4.0 $^{\circ}C$ 가 더 높게 나타났다.

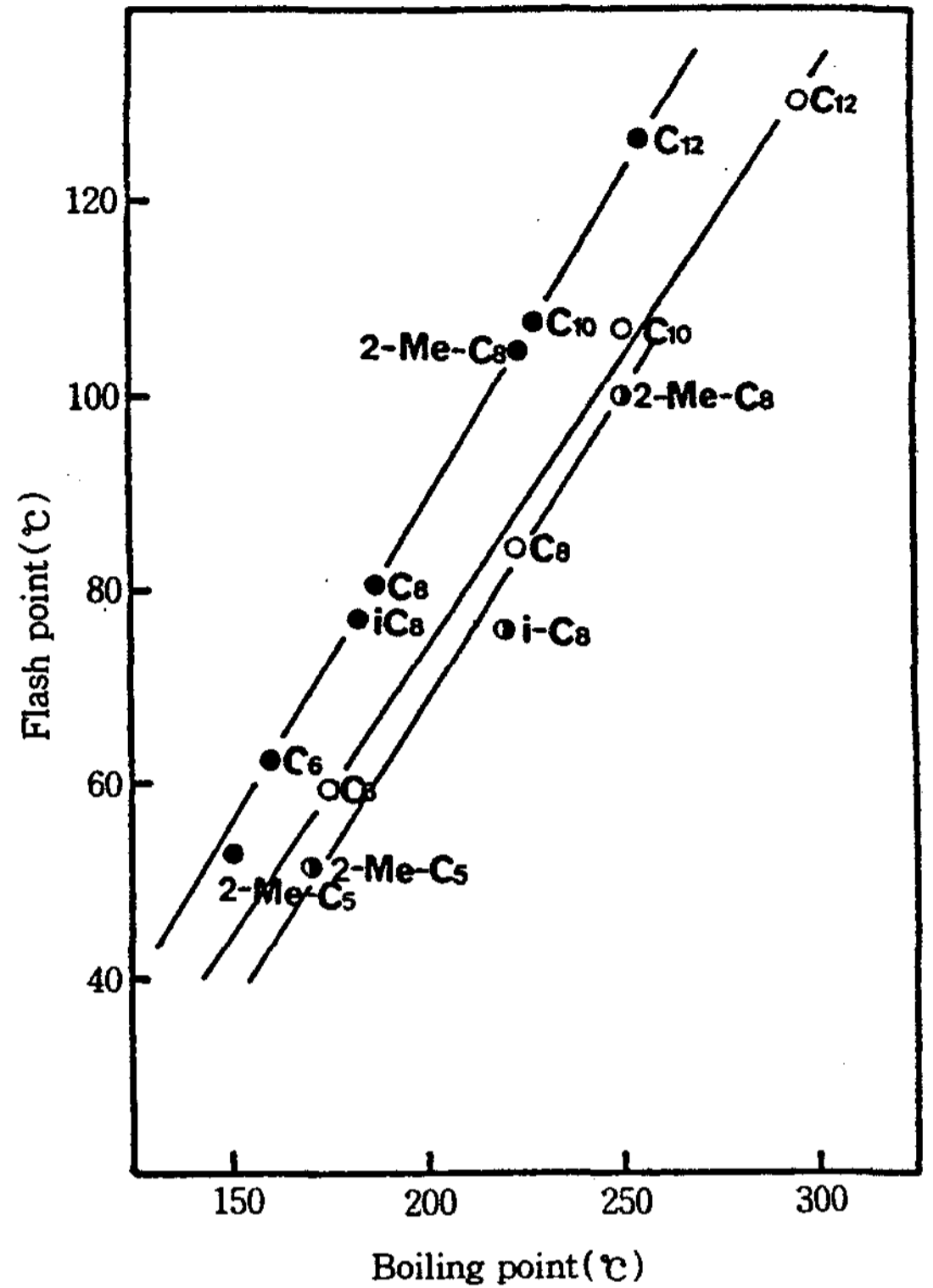


Fig. 3. Plots of boiling point-flash point of long chain alkyl nitro ester or long chain alkyl alcohol.

- : Normal long chain alkyl mononitroester
- : Iso alkyl mononitroester
- : Long chain alkyl alcohol

3. 열분해 온도 및 발화 온도

시차 열분석한 결과의 한 예를 Fig. 4에 나타내었다. 탄소수가 적은 시료는 상압하에서 분해온도에 도달하기 전에 증발하기 때문에 가압하에서 측정하였으며 압력변화에 따른 분해온도의 차이는 나타나지 않았다.<sup>10)</sup> Table 1에서 보는 바와 같이 분해개시온도 및 피크온도는 거의 같은 값을 나타내고 있다. 탄소수가 증가하면 알칼기가 -ONO<sub>2</sub>기에 비해서 커지기 때문에 휘발성이 작아지고 Fig. 4에서 보는 바와 같이 분해의 증발 피이크도 작아지고 있다. 발화 온도의 경우도 탄소수가 많은 시료가 발화 온도도 더 높아지며 그 온도의존성으로 부터 구한 활성화 에너지도 크게 되어 있다.

4. 분해속도

시간에 대한 분해율은 Fig. 5~7에서 보는 바와 같

이 0.8까지는 직선에 가까운 경향성을 나타냈으며 알킬기의 탄소수 증가에 따른 영향도 비교적 낮은 온도인 170~175℃ 범위에서는 탄소수 증가에 따라 알킬기

의 휘발성의 감소로 인하여 일정시간에 대한 분해율이 감소하였고 비교적 높은 온도인 185~190℃ 범위에서는 알킬기의 수소성증가에 따라 일정시간에 대한 분해

Table 1. Decomposition temperature and inition point of long chain alkyl mono nitro esters.

Carbon number	Decomposition temp.(℃)		Ignition point 4sec.(℃)	Activation energy (kJ/mol)
	Ignition temp.(℃)	Peak temp.(℃)		
6	170	204	206	116.4
8	172	202	210	143.4
10	170	206	213	158.4
12	173	208	217	167.6

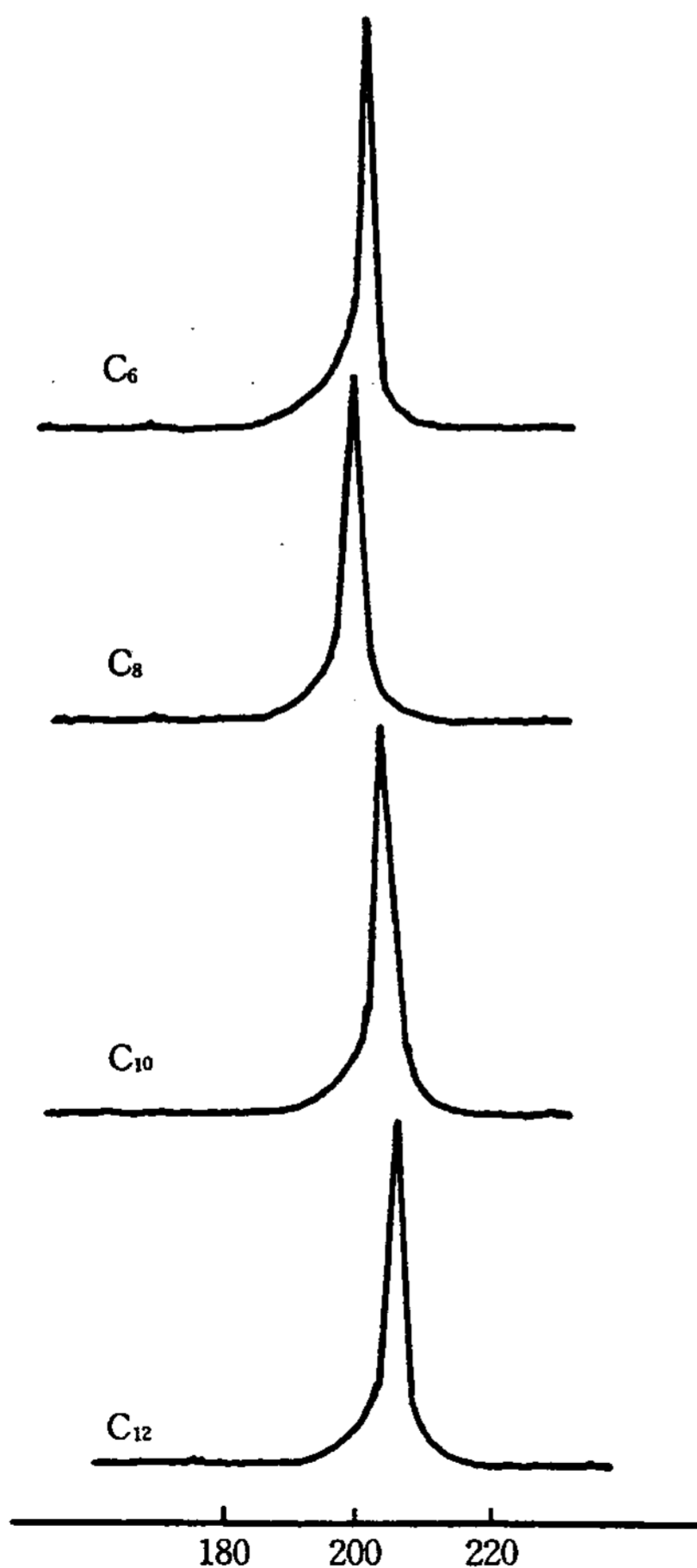


Fig. 4. Differential thermal analysis curves of long chain alkyl mono nitro esters.

Sample : 5mg  
 Heating rate : 10K/min  
 Pressure : 50kg/cm<sup>2</sup>

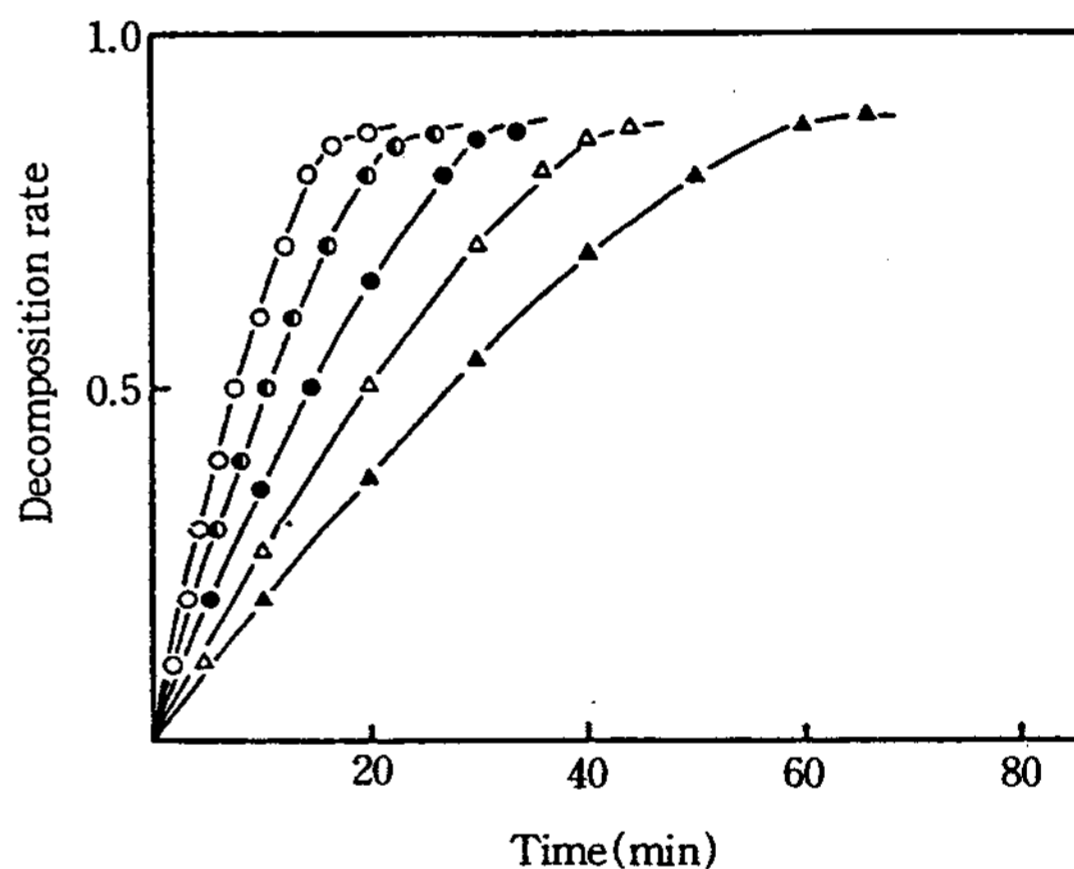


Fig. 5. Decomposition rate of n-hexyl nitrate.

○ : 170℃ ● : 175℃ ● : 180℃ △ : 185℃ ▲ : 190℃

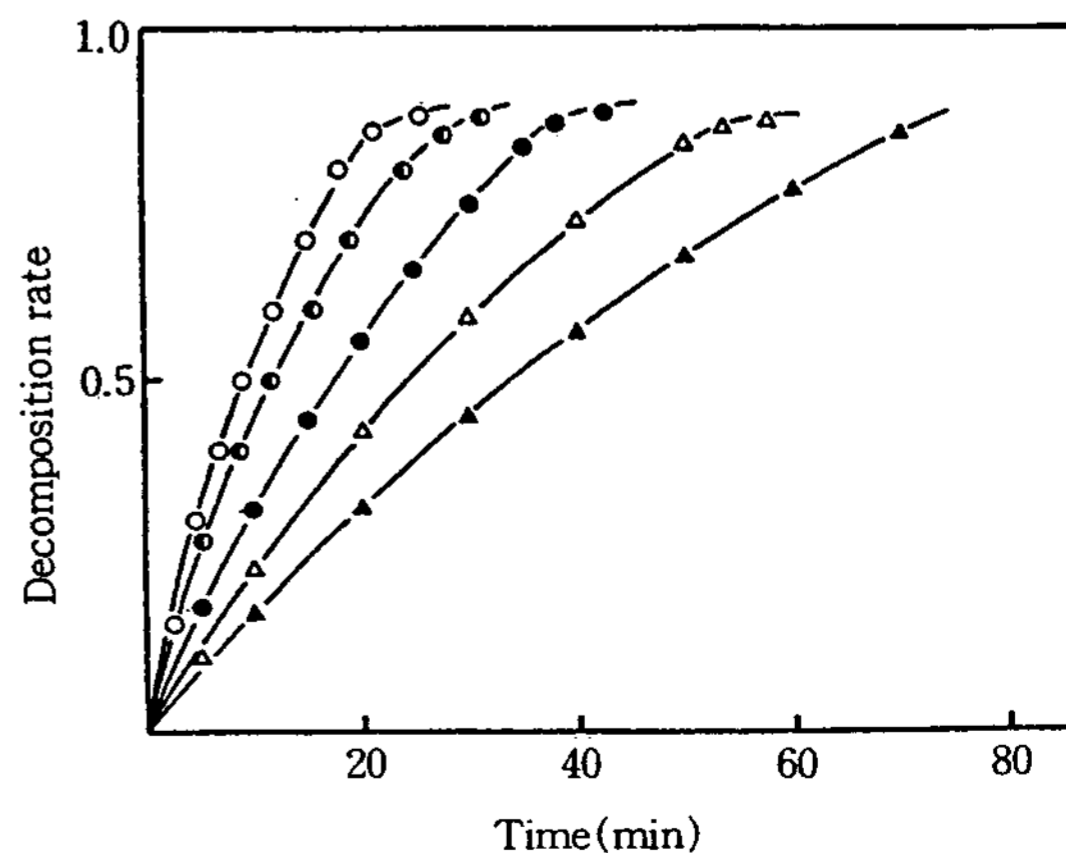


Fig. 6. Decomposition rate of 2-methyl pentyl nitrate.

○ : 170℃ ● : 175℃ ● : 180℃ △ : 185℃ ▲ : 190℃

율이 다소 증가하는 것으로 관찰되었다. 이것은 분해 온도 영역에 가까워 질수록 알킬기의 탄소수증가에 따라 탄화수소 사슬간의 결합에 필요한 에너지의 확보가 용이해지고 이와같은 알킬기의 결합에 따른 이온성부분인  $-ONO_2$ 기에서의 반발력의 증가로 인해 질산에스테르의 분해가 촉진되기 때문이라고 생각할 수 있다.

분해에 대한 속도식으로서 1/2차식에 적용한 결과 양호한 직선관계를 얻을 수 있었으며 그 결과를 Fig. 8~10에 나타내었고 Fig. 11, 12에  $1/T$ 에 대한  $\log k$ 를 plot하였고 그 기울기로부터 활성화에너지를 구하여 Table 2에 정리하였다. 일반적으로 많은 화학반응에

있어서 빈도인자의 대수가 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 것이 보상효과로서 경험적으로 잘 알려져 있고 이 관계가 성립하면 반응기구의 유사성을 인정할 수 있다.<sup>11)</sup> Table 2로부터 이 관계를 plot하여 Fig. 13에 나타냈는데 그림에서 보는 바와같이 활성화에너지와 빈도인자의 대수는 양호한 직선관계를 이룬다는 것을 알 수 있으며 시료로 사용한 7종의 알킬 질산에스테르류에 대해서는 어느 것이나 동일한 반응기구로 분해가 진행된 것으로 판단된다.

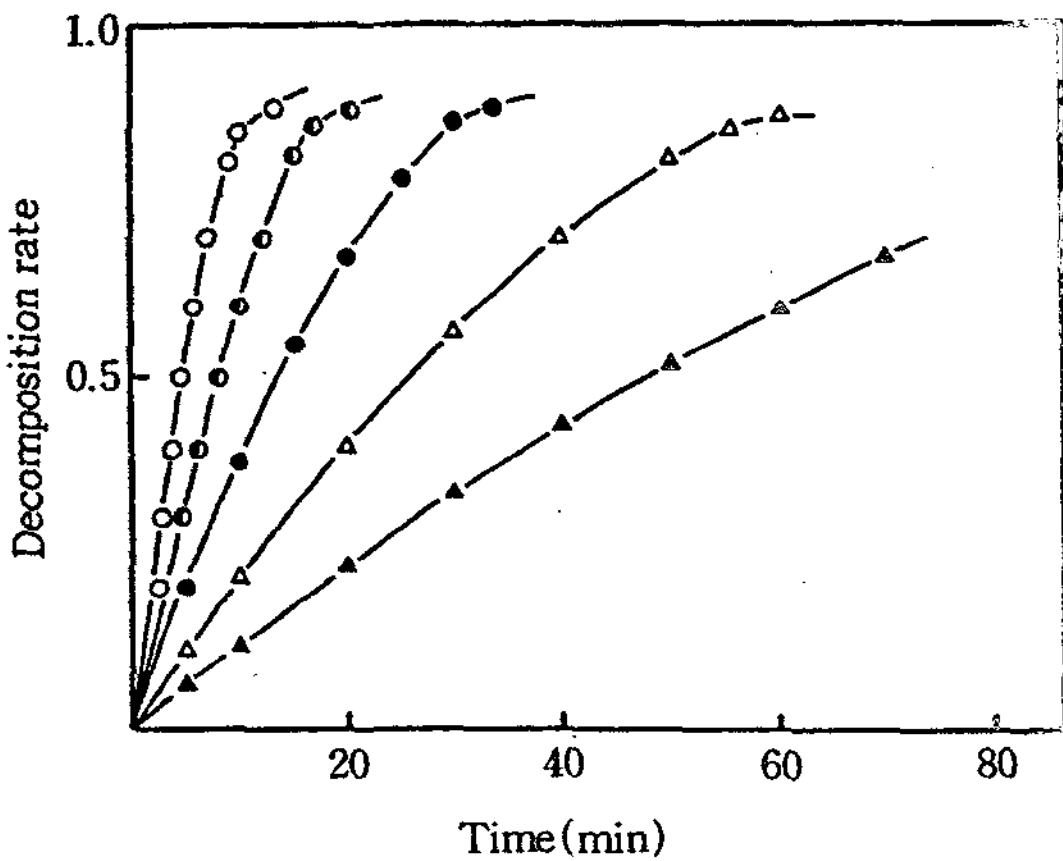


Fig. 7. Decomposition rate of n-decyl nitrate.  
○ : 170°C ● : 175°C ● : 180°C △ : 185°C ▲ : 190°C

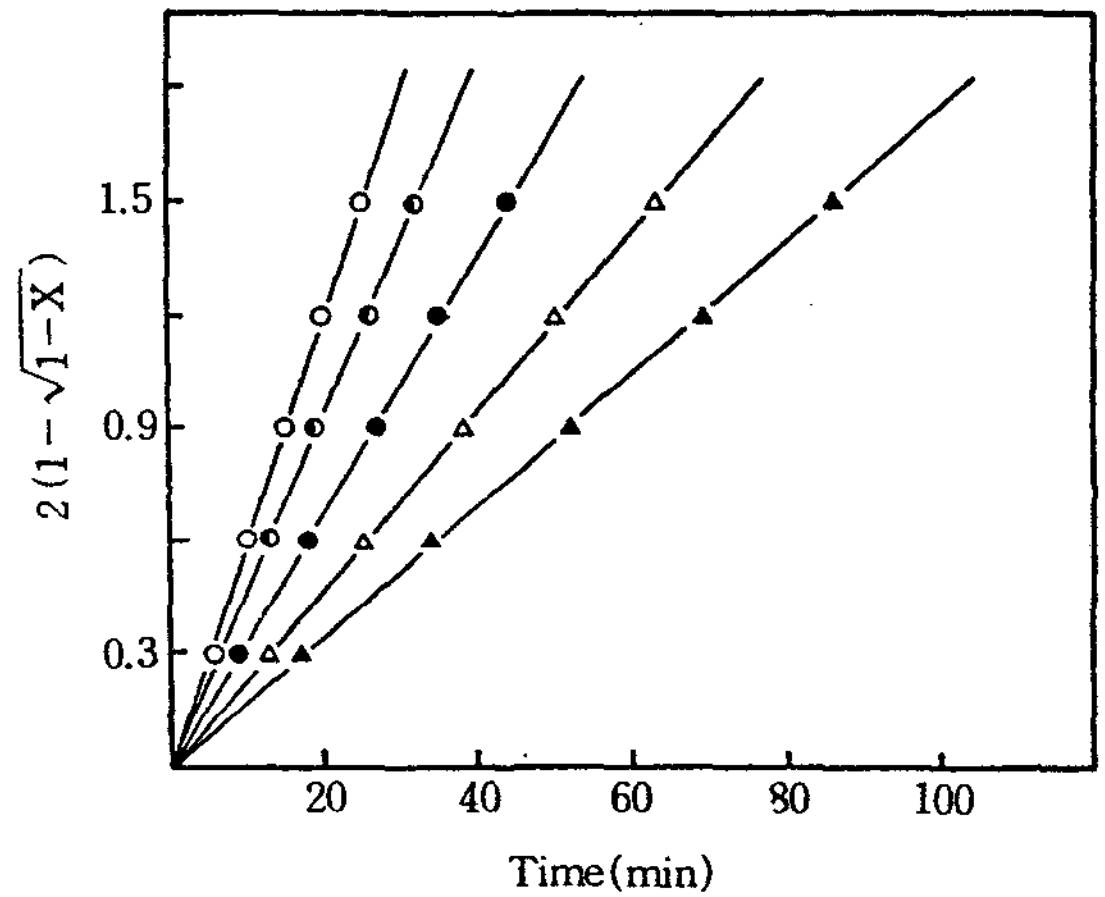


Fig. 9. 1/2 order plot of 2-methyl pentyl nitrate.  
○ : 170°C ● : 175°C ● : 180°C △ : 185°C ▲ : 190°C

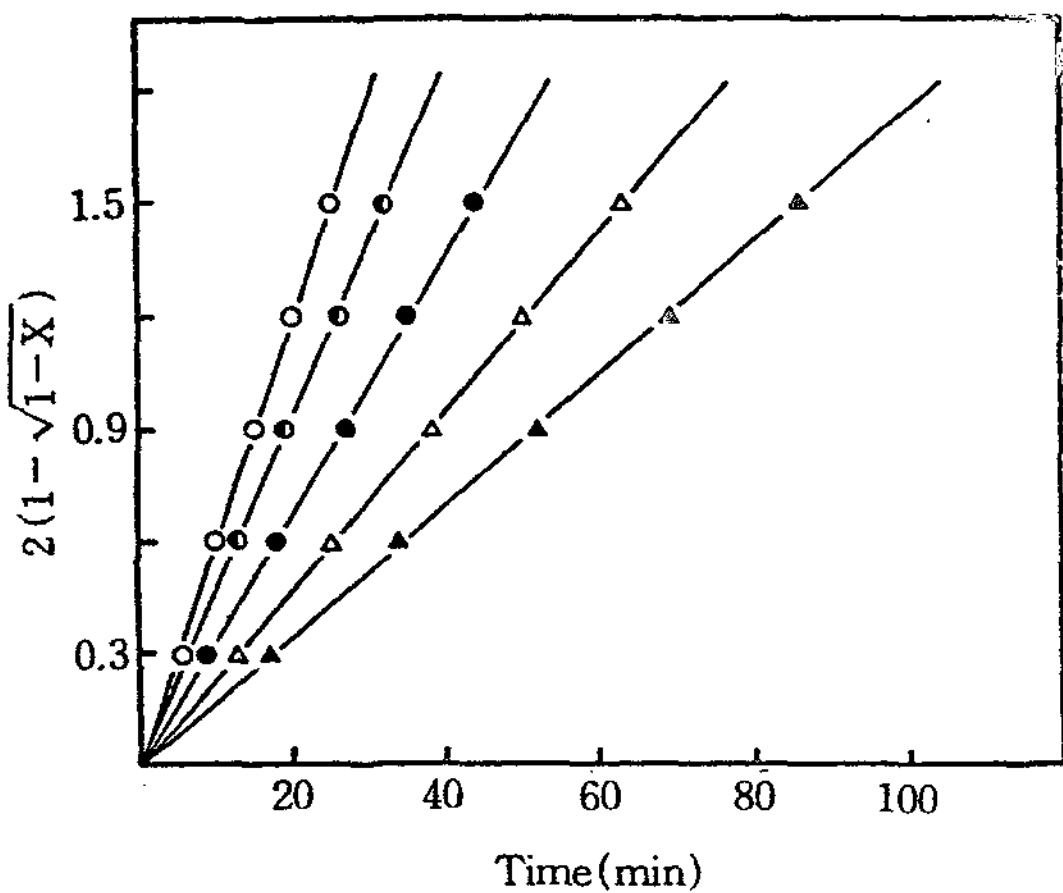


Fig. 8. 1/2 order plot of n-hexyl nitrate.  
○ : 170°C ● : 175°C ● : 180°C △ : 185°C ▲ : 190°C

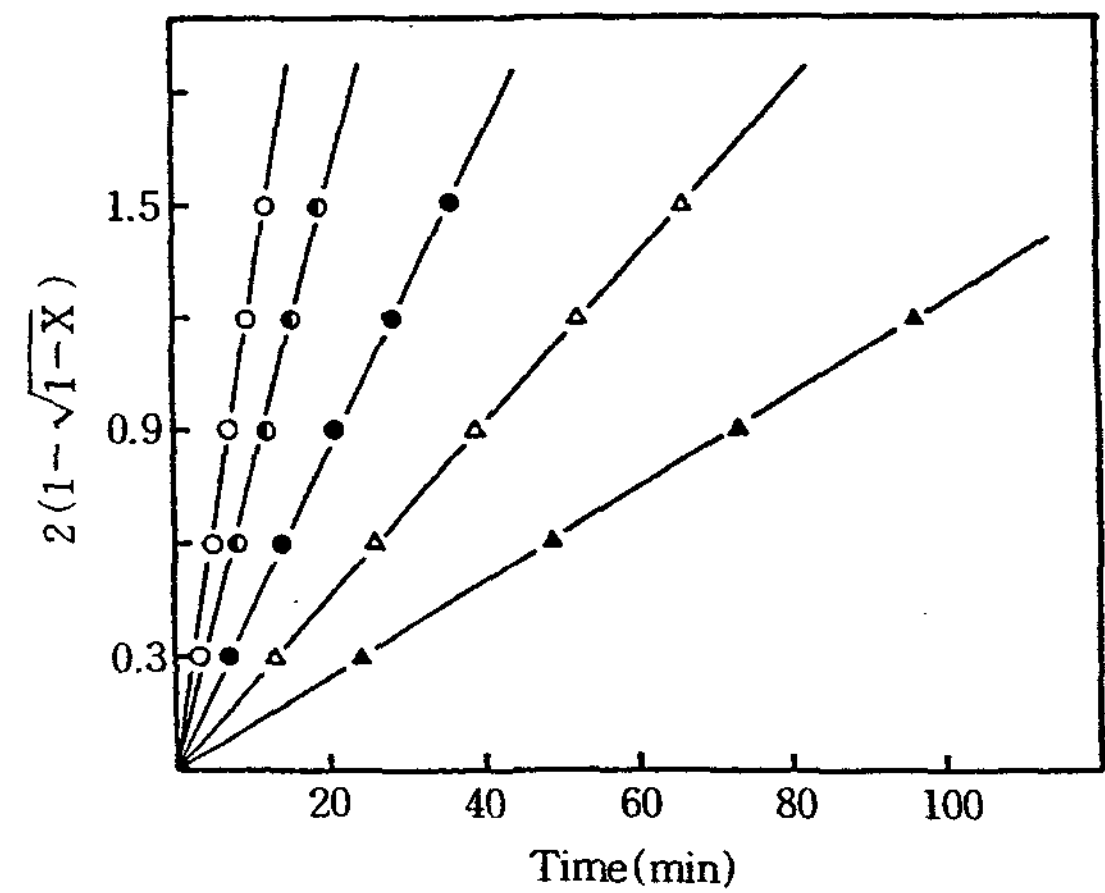


Fig. 10. 1/2 order plot of n-decyl nitrate.  
○ : 170°C ● : 175°C ● : 180°C △ : 185°C ▲ : 190°C

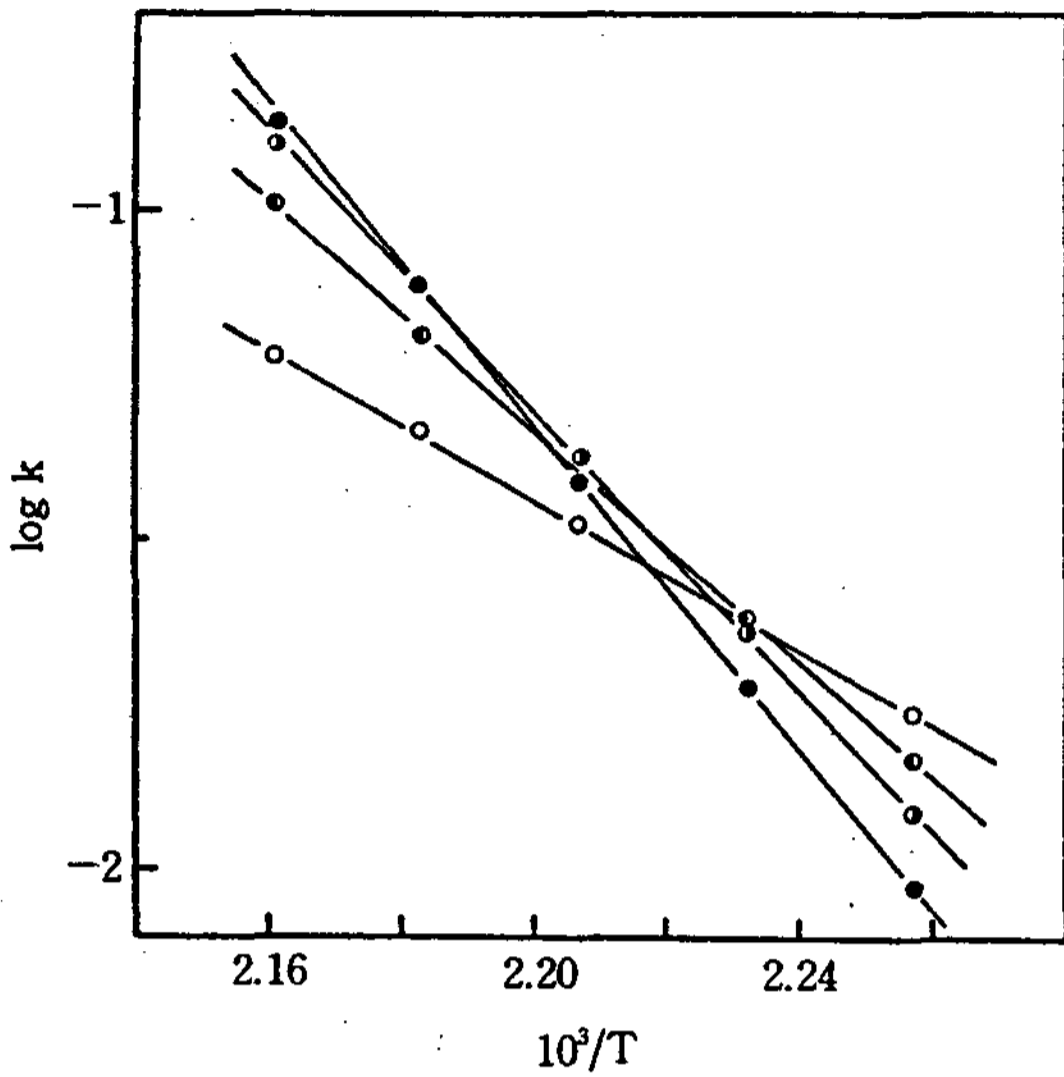


Fig. 11. Arrhenius plot for the decomposition of n-alkyl nitro esters.

○ : C<sub>6</sub> ● : C<sub>8</sub> ◐ : C<sub>10</sub> ● : C<sub>12</sub>

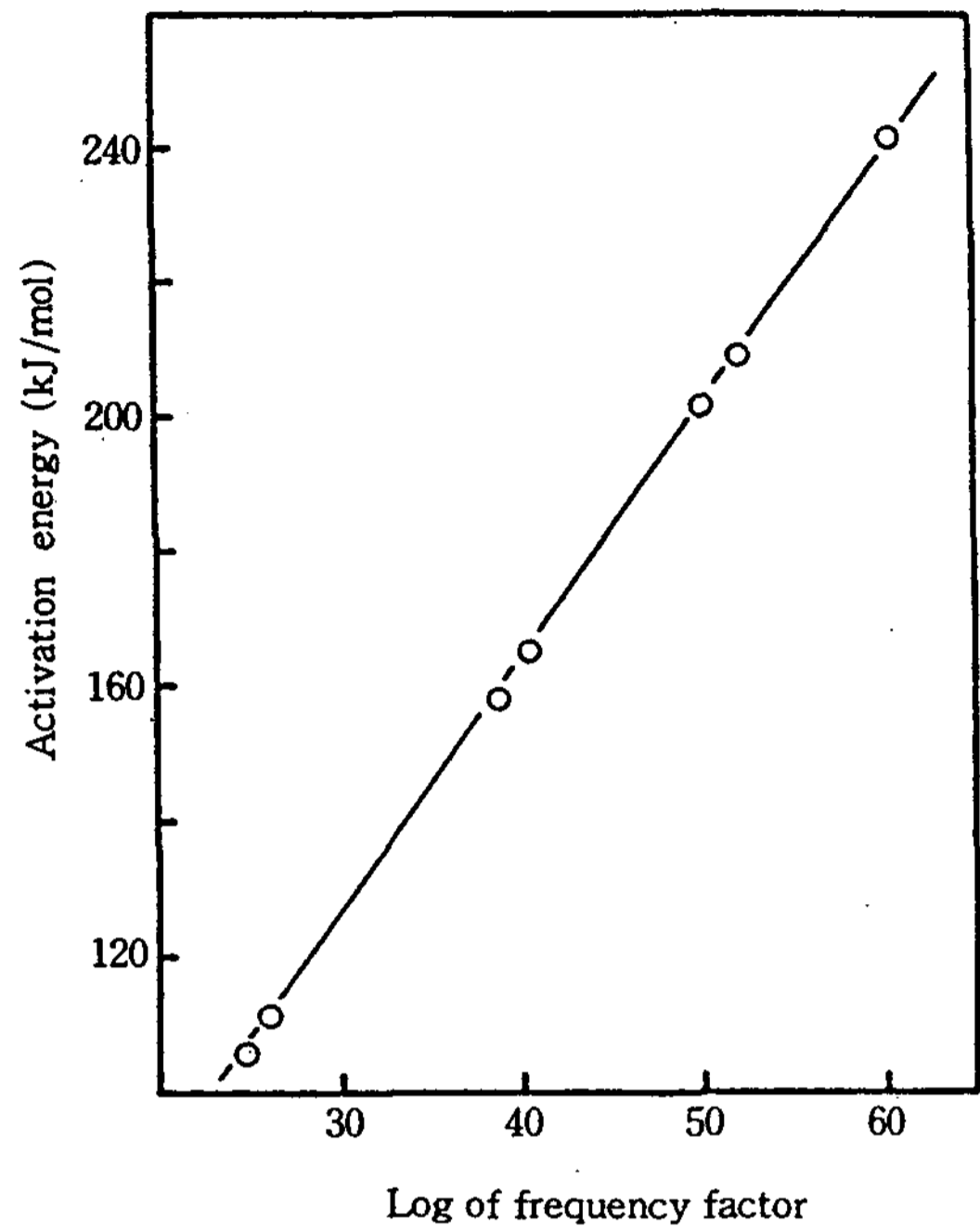


Fig. 13. Correction effect of activation energy of thermal decomposition.

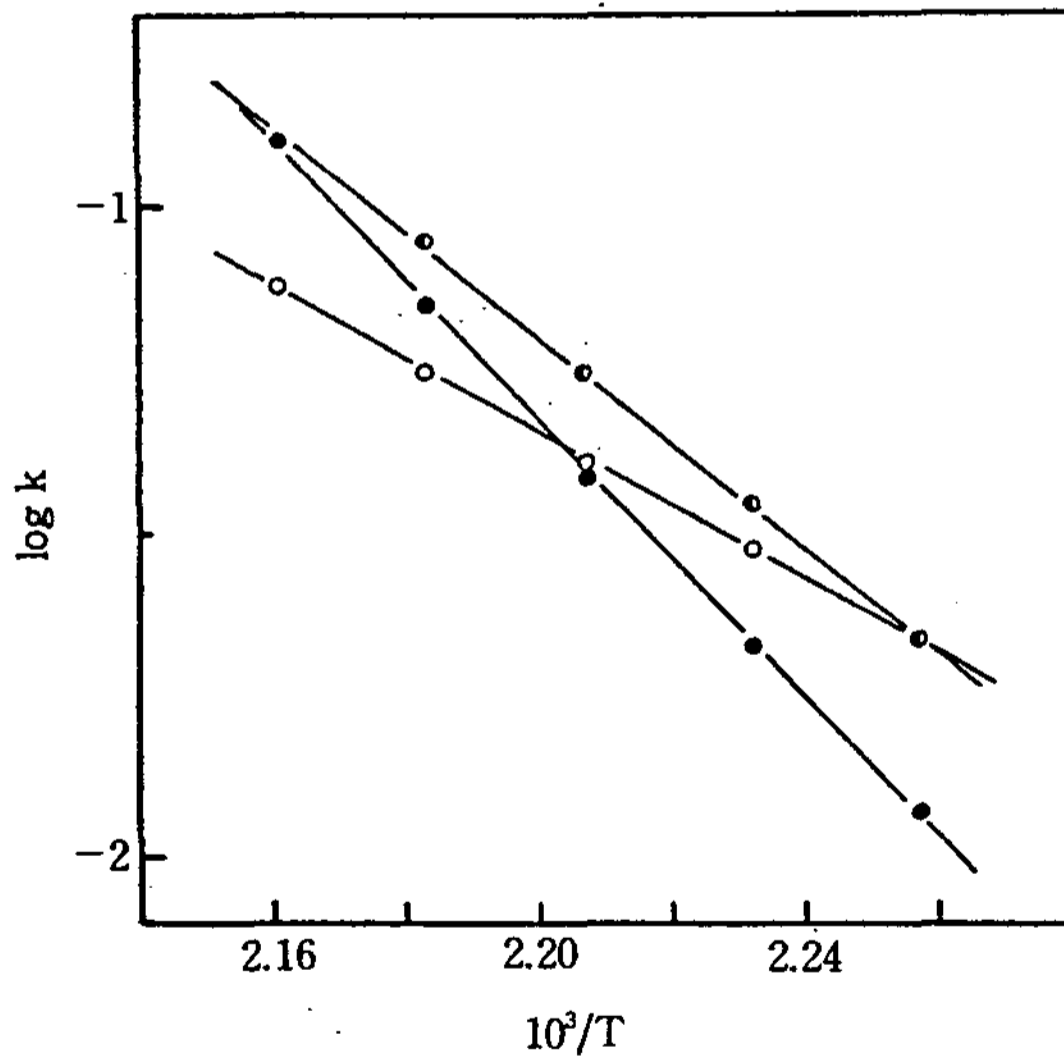


Fig. 12. Arrhenius plot for the decomposition of i-alkyl nitro esters.

○ : 2-Me-C<sub>5</sub> ● : 2-Et-C<sub>6</sub> ● : 2-Et-C<sub>8</sub>

#### IV. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 장쇄 알킬 질산에스테르의 비점은 출발물질인 알

Table 2. Parameters of thermal decomposition of long chain alkyl mono nitrates.

Sample	Reaction order	Activation energy (kJ/mol)	Log of frequency factor
C <sub>6</sub>	1/2	111.4	11.5
2Me-C <sub>5</sub>	1/2	105.8	10.8
C <sub>8</sub>	1/2	164.8	17.6
2Et-C <sub>6</sub>	1/2	157.7	16.9
C <sub>10</sub>	1/2	208.5	22.7
2Et-C <sub>8</sub>	1/2	201.3	21.8
C <sub>12</sub>	1/2	240.2	26.3

코올의 비점과 비슷하지만 분자량이 큰 에스테르 쪽이 약 30~80℃ 정도 높다.

2. 증발열은 알킬기의 탄소수 증가에 따라 양호한 직선 관계를 갖으며 질산에스테르류의 비점과 인화점과의 관계는 탄화수소의 경우와 마찬가지로 직선관계가 성립한다.

3. 질산 에스테르류의 열분해 온도는 알킬기의 탄소수 증가에 따른 영향이 거의 없고 발화온도와 발화온도에 이르는 활성화 에너지는 탄소수 증가에 따라 온

도가 증가하고, 활성화 에너지도 증가한다.

4. 질산 에스테르류의 열분해 속도식은 1/2차식에 따라 진행되고, 활성화에너지와 빈도인자의 대수와는 보상효과가 인정되며 어떤 경우나 유사한 기구로 열분해가 진행된다.

문 헌

1. 原 泰毅, 長田英世, 工業火樂, 37(5), 233(1976)
2. 홍윤명, 정국삼, 안정공학실험 화재편, 10, 동화기술 (1984).
3. 日本化學會編: 化學便覽 基礎編 II, II-271 丸善 (1984)

4. 佐勝一雄: 物性定數推算法, 240, 丸善(1968)
5. Robert, J. D. and Caserio, M. C.: Basic Principles of Organic Chemistry. 71, W.A. Benjamin, Inc. (1964)
6. Affens, W.A: Interrelations of Flammability Properties of n-Alkanes in Air, *J. Eng. Chem. Data*, 11(2) 197(1966)
7. 柳生昭三, 安全工學, 24(5) 271(1985)
8. 柳生昭三, 安全工學, 25(1) 49(1986)
9. 柳生昭三, 安全工學, 26(3) 166(1987)
10. 原 泰毅, 江田 博, 長田英世, 工業火樂, 36(5), 255(1975)
11. 慶伊副長, 反應速度論, 129, 丸善(1969)