

니트로페닐하이드라진의 열분해 특성에 관한 연구

김관응[†] · 이근원

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 안전공학연구소
(2001. 4. 9. 접수 / 2001. 6. 19. 채택)

A Study on the Thermal Decomposition Characteristics of Nitrophenylhydrazine

Kwan-Eung Kim[†] · Keun-Won Lee

Department of Safety Engineering Research, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
(Received April 9, 2001 / Accepted June 19, 2001)

Abstract : For handling and storage of reactive chemicals, the hazard evaluations have been extremely important. In the chemical industry, the most concerns are focused on the thermal hazards such as runaway reactions and thermal decompositions, which are mostly governed by thermodynamics and reaction kinetics of these reactive chemical in the system. This study were investigated the thermal decomposition characteristics of nitrophenylhydrazine isomers by using differential scanning calorimeter(DSC) and accelerating rate calorimeter(ARC). Experimental results showed that exothermic onset-temperatures in nitrophenylhydrazine(NPH) isomers were about 160~210°C by DSC and 100~150°C by ARC. The decomposition temperature acquired by ARC was about 50~60°C lower than that by DSC. Reaction heats were about 40~100cal/g by DSC and 330~750cal/g by ARC. While ortho isomer of NPH show two distinct exothermic peaks, para isomer shows a single peak in DSC curves. The first exothermic peak for 2-NPH is mainly due to intramolecular dehydration forming 1-hydroxybenzotriazole(HOBT) and the second exothermic peak is mainly due to the decomposition of HOBT formed in the first step of decomposition. The exothermic peak in the DSC curve for 4-NPH is mainly due to dissociation of hydrazino and nitro groups.

Key Words : thermal decomposition, nitrophenylhydrazine, isomer, differential scanning calorimeter, accelerating rate calorimeter, exothermic onset-temperature

1. 서 론

최근 첨단 과학기술의 급속한 발전에 따라 각종 화학물질이 여러 분야에서 제조되고 또한 취급되고 있다. 이들 화학물질은 그 합성, 정제 및 사용법에 대해서는 잘 알려져 있으나 그 위험성에 대해서는 충분히 파악되어 있지 않았거나 발표되어 있지 않은 것이 많아 대상이 되는 반응조건이나 제조조건을 변경해야 하는 경우 제조자 스스로 결정해야 하는 경우가 많아 뜻하지 않은 재해가 발생하는 예가 증가하고 있다.

1994년 인천의 한 화학제품제조업체에서 의약품

원료인 HOBT (1-hydroxybenzotriazole) 건조중, 건조기 폭발로 6명이 사망하고 39명이 부상한 사고나 2000년 8월 21일 여천석유화학단지내 한 제조업체에서 발생한 유기과산화물 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEK-PO)폭발로 6명이 사망하고 19명이 부상한 사고 등이 그 예이다. 따라서 본 연구에서는 의약품 및 농약 등 합성시 중간체로서 널리 사용되고 있으나 구조적인 특성상 열에 매우 불안정 하여 산업안전보건법상 위험물질중 폭발성물질로 분류되어 있는 니트로페닐하이드라진 이성질체에 대하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용한 열분석과 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)를 이용한 단일분석실험을 수행하여 시료물질의 열분해시의 열적인 거동, 즉 발열개시온도와 같은 열적감도인자와 발열량과 같은 열적위력인

[†]To whom correspondence should be addressed.
kimke@kosha.net

자를 측정하고, 그 결과를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구에 사용된 시료는 니트로페닐하이드라진 nitrophenylhydrazine(NPH) 이성질체 4종으로서 2-니트로페닐하이드라진(2-nitrophenylhydrazine $\geq 10\%H_2O$, 2-NPH), 4-니트로페닐하이드라진(4-nitrophenylhydrazine $\geq 10\%H_2O$, 4-NPH)은 Aldrich Chemical Company, Inc. 제품(시약급)이고, 3-니트로페닐하이드라진(3-nitrophenylhydrazine $\geq 10\%H_2O$, 3-NPH)은 ACROS ORGANICS 제품(시약급)이며, 2,4-디니트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine $\geq 50\%H_2O$, 2,4-DNPH)은 (株)東京化成工業(TCI)제품(시약급)을 사용하였다.

2.2. 측정기기

측정기기는 열분석측정기 DSC(미국 TA Instruments Inc. 모델 2910)와 단열분석기 ARC(미국 Columbia Scientific Industries, CSI Co.)을 사용하였다. 본 연구의 단열분석 실험에 사용한 ARC¹⁻⁵⁾는 단열형 열량계로서 미국 CSI사(현재는 ADL사에 매각 되었음)에서 개발된 것으로 세계적으로 널리 사용되고 있으며, 시료로부터 발열을 검출하는 감도가 0.02°C/분 이상인 고감도성의 장치로서, 이 검출감도는 DTA나 DSC의 감도 0.2~1.5°C/분과 비교하여 상당히 높다. 이 열량계는 수 g 정도의 시료를 단열하에서 측정함으로써 발열개시온도, 최대반응온도 등을 정밀도 높게 측정할 수 있어 각종 열적인 해석이 가능한 자료를 얻을 수 있는 장치이다.

단열하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히터에 의해 미리 정해진 초기설정온도까지 단열적으로 가열(heat)하고 그 다음에 일정한 대기시간(wait)과 발열유무를 조사하는 탐색과정(search)을 거치게 되어 있다(Fig. 1 참조).

탐색기간중에 일정자기발열속도 이상의 온도 상승이 검출되지 않을 때는 방사열 히터에 의해 시료 온도를 일정온도로 상승시켜 동일한 방법으로 단열하에서의 조작을 자동적으로 반복한다(가열-대기-탐색). 일정발열속도를 초월하는 발열현상(T_0)이 확인되면 시료용기의 온도와 자켓의 온도차를 0.05°C 이내로 제어하여 계전체의 온도를 단열적으로 상승하

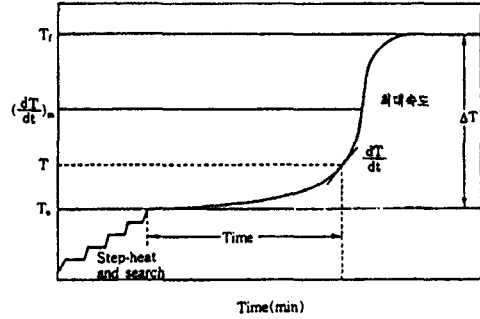


Fig. 1. Heat-wait-search logic operation

게 한다.

이와 같이 시료의 반응열이 축적되게 되면 시료 용기의 온도가 지수적으로 상승하는 압력을 측정하기 위해 구경 1 in 튜브가 압력센서와 연결되어 있다. 장치내부의 단열을 유지하기 위하여 상하부 및 양측면에 히터를 장착하여 단열을 유지시켰으며, 이때의 온도 제어를 위하여 각지점에 열전대를 부착하여 사용하였다. 시료의 온도변화는 시료용기에 열전대를 부착하여 사용하였으며, 시료와 시료용기 사이의 온도차이는 열보정계수(ϕ)⁶⁾를 이용하여 보정된다.

2.3. 실험방법

DSC에 의한 측정시 승온속도를 10°C/min, 시료량은 약 1.0mg으로 하여 헬륨분위기하에서 측정하였으며, 이들 분위기기체의 유량은 50~60ml/min로 하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 hermetic pan을 encapsulating press기를 이용 밀봉하여 사용하였고, indium metal(m.p 156.4°C, 용해열 781cal/mol)⁷⁾를 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다.

ARC는 시료 약 1.0g을 구형(球型) hastelloy-c bomb (무게 20~21g, 내부직경 1.0inch, 내용적 8.6ml, 두께 0.032inch, 내압 15,000psi)에 넣어 공기분위기하에서 초기설정온도 50°C, 종료온도 400°C, 자기발열검출 감도(slope sensitivity) 0.02°C/분, heating step 5°C, 대기시간(wait time) 15분의 조건으로 실험으로 하여 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

3.1. 발열개시온도

NPH의 DSC와 ARC에 의한 측정결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 ARC측정에 의한 발열

Table 1. Thermal analysis results of NPH by ARC and DSC

물질명	D S C		A R C	
	발열개시 온도, °C	반응열 cal/g	발열개시 온도, °C	반응열 cal/g
2-NPH	160.55	85.99	106.11	328.00
3-NPH	208.91	105.92	152.34	748.00
4-NPH	150.97	73.80	101.88	547.00
2,4-DNPH	163.08	39.06	107.45	493.00

개시온도($T_{0,ARC}$)를 보면 NPH 이성질체는 10~50%의 물을 함유하고 있음에도 불구하고 비교적 낮은 온도에서 발열이 시작되는 것을 볼 수 있다. *o*-, *p*- 및 *o*-, *p*-이성질체인 2-NPH, 4-NPH, 2,4-DNPH는 100°C 부근에서 발열이 시작되었으며 *m*-이성질체인 3-NPH가 152.34°C로서 가장 높은 발열개시온도를 나타냈다. 또한 DSC 측정에 의한 발열개시온도($T_{0,DSC}$)에서도 $T_{0,ARC}$ 와 유사한 결과를 보여주고 있는데, 4종의 이성질체 중에서 *o*-, *p*- 및 *o*-, *p*-이성질체의 $T_{0,DSC}$ 가 150~160°C로서 *m*-이성질체인 3-NPH의 $T_{0,DSC}$ 208.91°C보다 약 50~60°C 낮은 온도에서 발열이 시작되고 있음을 알 수 있다. $T_{0,ARC}$ 및 $T_{0,DSC}$ 에서 나타나는 이와 같은 결과는 *o*- 및 *p*-이성질체는 NPH 벤젠핵의 *o*- 및 *p*- 위치에 치환되어 있는 니트로기(NO_2)의 강한 전자끌기효과(electron withdrawing effect)로 인하여 니트로페닐기와 결합되어 있는 하이드라진(-N=N-)의 전자밀도가 감소되어 분해가 보다 낮은 온도에서 일어나 이와 같은 효과가 없는 *m*-이성질체인 3-NPH보다 발열개시온도가 낮은 것으로 생각된다. 그리고, $T_{0,ARC}$ 가 $T_{0,DSC}$ 보다 40~50°C 낮게 나타나는 것은 단열효과 때문으로 생각된다.

NPH 이성질체의 DSC 측정에 의한 발열곡선(Fig. 2)을 보면 3-NPH와 4-NPH는 발열피크가 1개 그리고 2-NPH와 2,4-DNPH는 발열피크가 2개로 나타나고 있는데, 이로부터 3-NPH와 4-NPH는 1단계로 분해가 일어나는데 비해 2-NPH 및 2,4-DNPH는 2단계로 분해가 일어나는 것을 볼 수 있다. 2,4-DNPH의 경우에는 *o*-와 *p*-위치에 각각 1개씩의 니트로기가 치환되어 있어 2단계로 분해가 일어나는 것이 가능하지만 2-NPH의 경우 170.55°C와 201.27°C에서 2개의 발열피크를 나타내고 있는데, 이것은 페닐기의 *o*-위치에 있는 니트로기(NO_2)와 하이드라진의 NH가 첫 번째 단계에서 분자내 회합에 의해 중간체인 1-하이드록시벤조트리아졸(1-hydroxy-benzotriazole,

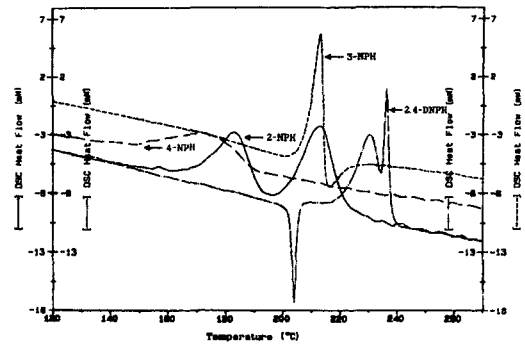


Fig. 2. Thermal Decomposition Curves of NPH by DSC

HOBT)이 생성된 것이 첫 번째 발열피크로 나타나고 이때 생성된 HOBT가 아닐린과 니트로벤젠 등으로 분해되는 것이 두 번째 발열피크로 나타난다고 보고되어 있다.^{8,9)}

3.2. 반응열

Table 1의 결과를 보면, ARC 측정에 의한 반응열(Q_{ARC})은 *o*-이성질체인 2-NPH가 328cal/g으로 가장 낮은 반면에 3-NPH는 748cal/g로 NPH 이성질체 중에서 가장 크게 나타내고 있어 열적인 위험성이 NPH 이성질체 중에서 가장 크다고 볼 수 있다.

DSC 측정에 의한 NPH 이성질체의 반응열(Q_{DSC})은 *o*-, *p*-이성질체인 2,4-DNPH가 39.06cal/g로 가장 적었으며 *p*-이성질체인 4-NPH가 73.80cal/g, *o*-이성질체인 2-NPH가 85.99cal/g 그리고 *m*-이성질체인 3-NPH가 105.92cal/g으로 가장 크게 나타나고 있다. Q_{ARC} 가 Q_{DSC} 보다 240~640°C 차이가 나는 것은 단열효과 때문으로 생각된다. 이때 Q_{DSC} 는 DSC 발열곡선과 베이스라인으로 둘러싸인 면적으로부터 구하였으며, Q_{ARC} 는 DSC를 이용하여 발열구간내에서의 시료비열을 구한 다음 ARC에서 열분해결과 상승된 단열온도상승값으로부터 구하였다.

3.3. 최대발열온도(T_m)

ARC측정에서 자기발열속도가 최대가 되는 온도인 최대발열온도($T_{m,ARC}$)는 *o*-이성질체인 2-NPH가 143.21°C로서 가장 낮게 나타났으며 *m*-이성질체인 3-NPH가 310.03°C로서 가장 높게 나타났다. 2-, 4-NPH 및 2,4-DNPH가 140~190°C의 $T_{m,ARC}$ 값을 갖는데 비해 3-NPH의 $T_{m,ARC}$ 이 310°C로서 상대적으로 높게 나타나는 것도 치환기의 효과에 기인된 것으로 생각된다.

Table 2. Thermal analysis Results of NPH by ARC

물질명	열보정계수, ϕ	최대발열 온도, $^{\circ}\text{C}$	발생최대압력, psi	최종단열온도, $^{\circ}\text{C}$		단열온도상승, $^{\circ}\text{C}$		t_{mr} (분)	
				측정값	보정값	측정값	보정값	측정값	보정값
2-NPH	1.38	143.24	267.20	150.67	167.60	44.56	61.49	204.25	148.01
3-NPH	1.09	310.03	522.30	365.17	384.42	91.17	99.37	115.52	105.98
4-NPH	1.33	153.21	205.90	169.05	191.22	67.17	89.34	171.44	128.90
2,4-DNPH	1.17	190.72	293.80	196.43	211.55	88.91	104.08	2,158.5	1,844.6

3.4. 열보정계수(ϕ)

열보정계수 ϕ 는 반응폭주의 위험성을 해석하는데 아주 중요한 요소가 된다. 열분석이나 단열측정 등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 발열속도, 단열온도상승, 발생압력 등의 위험요인이 용기의 용량에 크게 지배된다. 이는 열보정계수 ϕ 가 열평형 조건하에서 시료의 단열성에 직접 관계되기 때문이다. 즉 얼마나 많은 열이 시료로부터 용기를 가열시키느냐 하는 지표가 되기 때문이다. ϕ 는 식(1)에 의해 구할 수 있다.^{1,2)}

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

식(1)에서 M_b 와 M_s 는 시료와 일정 부피의 용기 또는 bomb의 질량이며 C_{vs} 와 C_{vb} 는 일정부피에 있어서 시료와 용기의 비열이다. 본 실험에서 M_s 는 약 1.0g, M_b 는 hastelloy-c 용기무게 약 20g, C_{vs} 는 DSC를 이용하여 직접 측정하였으며 C_{vb} 는 0.10cal/g· $^{\circ}\text{C}$ 로서 CSI에서 제공한 데이터이다¹⁰⁾. 식(1)로부터 구한 NPH 이성질체의 ϕ 값은 Table 2에 나타나 있다.

3.5. 최대반응속도에 도달하기까지 시간(t_{mr})

화학물질의 열분해시 자기발열에 의해 분해가 일어나기 시작하는 발열개시부터 자기발열이 최대가 되는 속도에 도달하기까지 소요된 시간(time to maximum rate, t_{mr})은 열분해위험성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 데이터이다. 예를 들어 반응이 중지된 경우 단열상태로 고려되고 있는데, 이 경우 폭주반응이 일어나기까지의 시간을 예측할 수 있다는 것은 안전상 중요한 의미를 갖는다. 이 t_{mr} 도 ϕ 값의 영향^{1,2)}을 받는 것으로 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$t_{mr,s} = \frac{t_{mr}}{\phi} \quad (2)$$

여기서 $t_{mr,s}$ 는 용기가 없는 시료만의 경우에 있어서의 시간이고 t_{mr} 은 실측된 시간이다. NPH 이성질체의 경우 m-이성질체인 3-NPH가 실측값 115.52분(1시간 56분), 보정값 105.98분(1시간 46분)으로 이성질체 중에서 가장 빠른 시간내에 최대발열속도에 도달되었으며 o-, p-이성질체인 2,4-DNPH가 실측값 2,158.5분(35시간59분), 보정값1,844.6분(30시간 45분)으로 가장 늦게 최대대자기발열속도에 도달되었다. 2-, 3-, 4-NPH가 대부분 1시간46분~2시간28분 이내인데 비하여 2,4-DNPH의 경우 30시간45분인 것은 수분함량의 영향이 큰 것으로 생각된다

4. 결 론

의약품, 농약 등의 합성시 중간체로서 사용되는 NPH 이성질체 4종에 대해서 DSC를 이용한 열분석 및 ARC를 이용한 단열분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC에 의해서 측정된 NPH 이성질체의 발열개시온도는 150~210 $^{\circ}\text{C}$ 인데 비하여 단열조건하에서 ARC에 의해서 측정된 발열개시온도는 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 정도로서, 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 의 차이는 단열효과에 기인한 것이라고 할 수 있다.

2. NPH 이성질체는 안정제로서 10~50%의 물이 수화되어 있음에도 불구하고 매우 낮은 발열개시온도를 나타내고 있어 열에 대하여 매우 불안정함을 알 수 있다.

3. NPH 이성질체 중에서 m-이성질체인 3-NPH는 발열개시온도가 다른 이성질체에 비하여 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 높아 열에 대해서 비교적 안정하게 보이나 분해열로 볼 때 열적인 위험면에서 2-, 4-NPH 및 2,4-DNPH보다 클 뿐만 아니라 최대반응속도에 도달하기까지 걸린 시간(t_{mr})에서도 4이성질체 중에서 가장 짧은 시간인 1시간 46분이었다.

4. DSC 측정에서 발열개시온도는 150~210°C로서 발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차이가 100°C 이상이면 안전하다는 Coates의 연구결과¹¹⁾에 의하면 플랜트의 최대허용운전온도는 50~110°C이다.

5. DSC 측정결과 발열량은 2,4-DNPH≥50%H₂O 39.6cal/g를 제외하고는 모두 70cal/g 이상이므로 발열량이 70cal/g 이상의 물질은 자기반응성물질로 보아야 한다는 吉田 등이 국제연합(UN)에 보고한 결과¹²⁾에 의하면 2-, 3- 및 4-NPH가 10%의 물을 함유하고 있을지라도 자기반응성물질 대상이다.

참고문헌

- 1) D. I. Townsend, and J. C. Tou, "Thermal Harzard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", *Thermochimica Acta*, Vol. 37, pp. 1~30, 1980.
- 2) J. Keith wilberforce, "Applieations of the Accelerating Rate Calorimeter in Thermal Harzard Evaluation", *I. Chem, E. Symposium series No. 85*. p. 329, 1984.
- 3) M. R. Ottaway, "The Thermal Harzard Evaluation by Accelerating Rate Calorimeter", *Analytical Proceeding*, Vol. 23, 1986.
- 4) C. F. Coates, "The ARC in Chemical Harzard Evaluation", *Thermochimica Acta*, Vol. 85, pp. 369~372, 1985.
- 5) 김관웅, 김영수, 신창섭, "삭카린 중간체의 열분해특성에 관한 연구", *한국산업안전학회지*, Vol. 13, No. 4, pp. 180~185 1998.
- 6) Phill O'Kane BSc. "Accelerating Rate Calorimeter Experimental Report", Report No. 91/08, CSI, 1991.
- 7) A. W. Coats and R. H. Redfern, *Analyst*, Vol. 88, p. 906, 1963.
- 8) T. Ando, S. Morisaki, "Study on the Relationship between Chemical Structure and Thermal Stability of Reactive Chemicals(1st report)", *Reserch Report of the RIIS, Japan*, 1986.
- 9) T. Ando, Y. Fujimoto, "Relationship between Chemical Structure and Thermal Stability of Reactive Chemicals(3rd Report)", *Research Report of the RIIS, Japan*, 1993.
- 10) Rew E., "Accelerating Rate Calorimeter(ARC) Instrumental manual(P/N 851-9001)", CSI, 1990.
- 11) C. G. Coates and Riddel, *Chemistry and Industry*, Vol. 7, p. 84, 1981.
- 12) United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods; *ST/SG/AC, 10/C, 4/R.*, 10 April, 1991.