

硝安의 熱分解反應速度

李 載 聖*

李 華 榮**

(1964. 2. 22. 受理)

Thermal Decomposition Kinetics of Fused Ammonium Nitrate

Chai-sung Lee and Wha Young Lee

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University

It has been attempted to obtain the optimum decomposition temperature of ammonium nitrate yielding nitrous oxide in a selected temperature range from 240°C to 260°C. The difficulty in maintaining a constant reaction temperature in an exothermic decomposition reaction of ammonium nitrate has been dissolved by sampling only a small quantity of ammonium nitrate on a hot stainless steel reactor bottom with a large heat capacity.

A pressure transducer has been mounted atop of hermetically sealed reactor as the means of measuring the reaction rate in terms of total pressure increase in the reactor due to the formation of the product gases.

A device for introducing the solid sample into the reactor was used so that the sample could come in contact with the heated reactor bottom plate and start the reaction only at the desired temperature.

It has been also confirmed by the hand made gas chromatography unit that the reaction, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, has proceeded in a selected temperature range without being accompanied by side reactions to any appreciable extent.

It was concluded that the reaction was definitely a zero order reaction and was proceeded at a nearly constant temperature, and that there was no optimum value of temperature within the selected temperature range.

When nitrous oxide were the desired product, the temperature of reaction should be maintained as low as possible, if the reaction rate were not too much sacrificed. Although the side reactions were not appreciable, the higher the temperature, the more the formation of nitric oxide in the product gases became pronounced as per the gas chromatographical analyses.

結 論

本 研究에서는 어느 一定溫度에서 硝安의 熱分解反應速度를 測定하고 分解生成物의 組成을 分析하여 亞酸化窒素 生成의 最適條件을 알려는 데에 目的을 두었다.

生成가스의 分析은 가스크로마토그래피(gas chromatography)裝置를 製作하여 使用하였고 分解反應速度는 密閉된 反應器에 壓力트랜스듀서(pressure transducer)를 連結하여 生成된 가스의 容積增加에 따르는 全壓變化를 記錄計에 記錄함으로써 算出하였다.

가스크로마토그래피는 國內市場에서 購入할 수 있는

여러 附屬品들과 美國 Leeds and Northrup 會社製 Speedmax recorder 와 恒溫裝置用으로 Brush 會社의 Universal amplifier 를 利用하여 製作하였다.

裝 置

本 研究에서 使用한 裝置는 硝安의 熱分解反應速度 測定裝置와 그 生成物의 分析裝置로 區別할 수 있으며 이들 裝置의 工程圖는 Fig. 4 에 나타내었다.

가스크로마토그래피에 있어서 記錄計와 恒溫裝置用 amplifier 를 除外한 모든 附屬品들은 國內市場에서 購入하여 組立하였다. 가스크로마토그래피의 가스試料用 밸브(gas sample valve) 및 檢出器(thermal conductivity cell)는 Fig. 1 및 Fig. 2 에 圖示하였고 檢出回路 및

* ** 서울大學校 工科大学 化學工學科

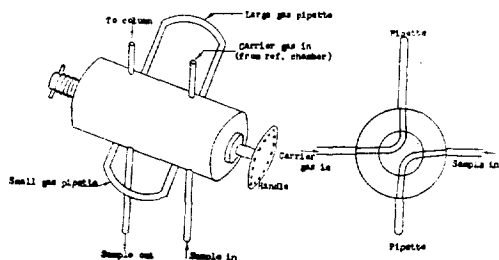


Fig. 1. Gas sample valve

恒温裝置回路는 Fig. 3에 나타내었다.

硝安의 熱分解速度를 測定함에 있어서 한가지 難點은 硝安의 分解反應이 發熱反應이고 또 冷却이 不充分하면 爆發的으로 反應을 일으키기 쉬우므로 反應溫度를 一定하게 維持한다는 것이 다른 경우에 比하여 매우 困難하다는 點이다. 本 研究에서는 이 難點을 打開하기 위하여 다음과 같은 裝置를 考案해 보았다. 즉, 少量의 硝安을 熱容量이 큰 스테인레스板 위에 떨어트

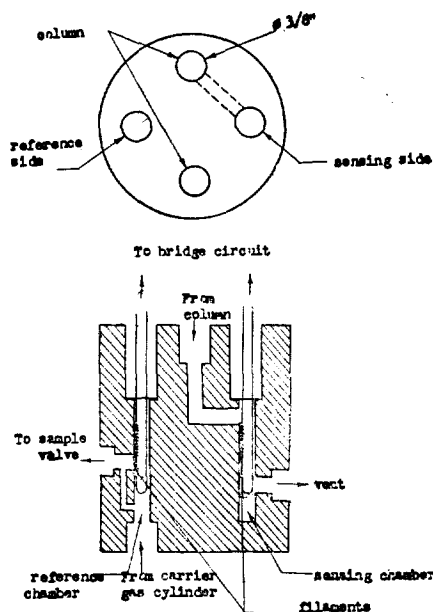
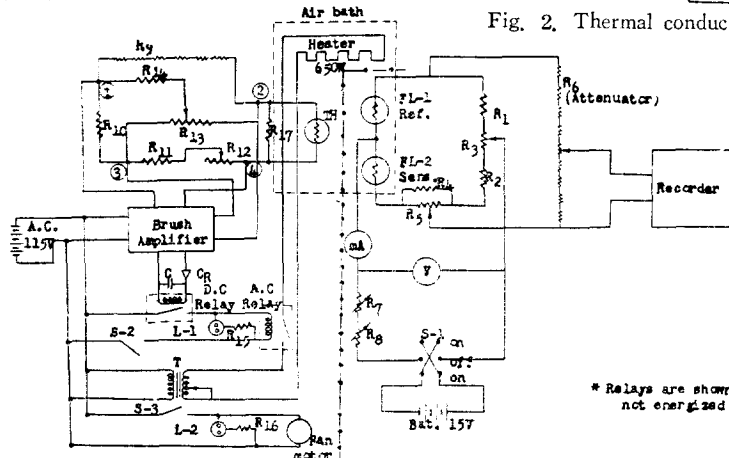


Fig. 2. Thermal conductivity cell



C	; capacitor	10 mf, 450 WV
FL-1	; filament in reference chamber of detector	24 ohms
FL-2	; filament in sensing chamber of detector	24 ohms
L-1	; signal lamp of heater	
L-2	; signal lamp of fan motor	
R ₁ , R ₂	; wire wound resistor in bridge circuit	120 ohms
R ₃	; variable resistor (coarse zero adjuster)	5 ohms
R ₄	; wire wound resistor	0.3 ohm
R ₅	; variable resistor (fine zero adjuster)	200 ohms
R ₆	; attenuator, 10, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640, 1280 ohm each resistor,	
R ₇	; variable resistor (coarse current adjuster)	20 ohms
R ₈	; variable resistor (fine current adjuster)	2 ohms
R ₉	; coarse temperature adjuster, 44, 80, 110, 200, 410, 1250 ohms each resistor,	
R ₁₀	; wire wound resistor	2 kohms
R ₁₁	; wire wound resistor	10 kohms
R ₁₂	; variable resistor (fine temp. adjuster)	25 kohms
R ₁₃	; variable resistor (bridge zero adjuster)	2 kohms
R ₁₄	; wire wound resistor (padder)	51 kohms
R ₁₅ , R ₁₆	; wire wound resistor	30 kohms
R ₁₇	; wire wound resistor	25 kohms
S-1	; polarity switch battery	
S-2	; switch of fan motor	
TH	; thermistor	100 k ohms
mA	; milliammeter	0-500 mA
V	; voltmeter	0-30 volt

Fig. 3. Electric diagram of gas chromatography

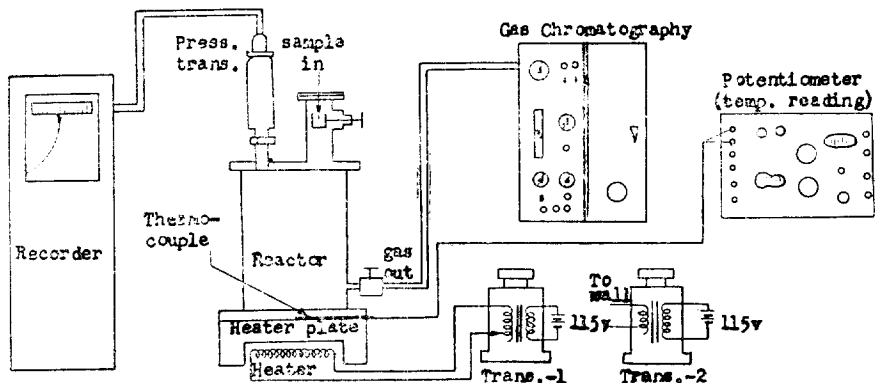


Fig. 4. Overall flow diagram.

력 많은 熔融膜을 形成케하여 分解시킴으로써 確安 分解時의 反應熱이 銅板에 直刻의으로 吸收되어 熔融 確安 및 銅板으로된 系의 溫度變化가 無視될 수 있도록 하였다. 이렇게 하기 위해서 스테인레스板으로 된 反應器 밑바닥에 두꺼운 鐵板을 密着시키고 이 鐵板(이후 熱板이라 稱함) 속에 니크롬線을 넣어서 可變變壓器로 熱板의 溫度를 調節하고 反應器 内部와 밑바닥과의 溫度差를 없애기 위해 反應器壁과 附屬管에도 니크롬線을 감아서 可變變壓器로 溫度를 調節하였다. 反應器 밑바닥과 熱板의 熱容量은 大略 $1.2 \text{ kcal/}^\circ\text{C}$ 이며 試料로 帶安 1g 을 취한다면 이 量의 反應熱은 0.1 kcal 가 되어 計算上으로 系의 溫度上昇은 약 0.1°C 이므로 無視할 수가 있는 정도이다. 確安 分解時의 生成物들은 모두가 氣體이므로 密閉된 反應器에 壓力트랜스듀서를 連結하여 生成物의 增加를 全壓增加로 記錄計에 記錄함으로써 分解反應速度를 測定하였다. 反應器의 溫度는 反應器 밑바닥 下面에 도랑을 파고 그 中心部에 熱電對 接合部를 熔接하여 포텐시오미터(potentiometer)로 測定하였다.

本 實驗裝置의 工程圖는 Fig. 4에 圖示하였다.

反應器 反應器의 詳細圖는 Fig. 5에 圖示하였다. 熱板과 反應器의 側壁을 加熱하는 니크롬線은 각각 500 watt 이며 反應器의 壁面은 유리섬(glass wool)으로 反應器 上部는 石棉(asbestos)으로 保温하였다. 密閉된 反應器에 反應物質을 投入하는 方法으로 反應器 溫度가 豫定된 溫度에 도달한 후 Fig. 5의 試料用 컵(cup) A에 一定量의 試料를 稱量하여 閥B의 스템을 굴에 당고 후람지름 볼트로 조여서 反應器를 密閉시킨 다음 閥B의 핸들을 廻轉시켜 試料가 反應器 밑바닥에 投入되도록 하였다.

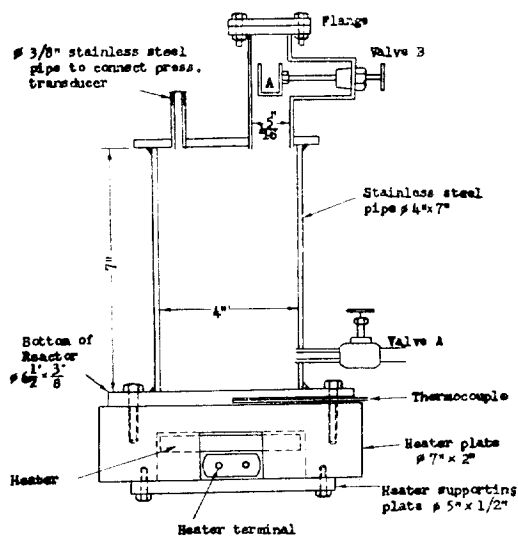
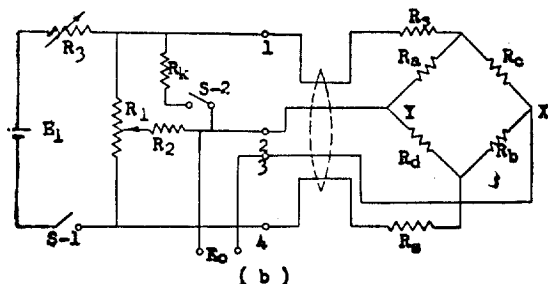
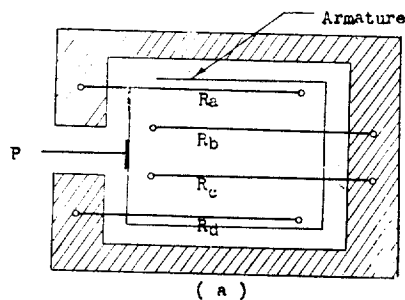


Fig. 5. Reactor.

壓力트랜스듀서 壓力트랜스듀서의 構造는 Fig. 6의 (a)와 같이 4個의 스트레인 게이지(strain gage)가 부릿지回路를 構成하며 아마추어에 連結되어 있어서 外部로부터 壓力 P 를 받으면 P 에 比例하여 부릿지의 두 抵抗 R_b, R_s 는 伸張되고 R_c, R_d 는 收縮되어 분릿지回路가 平衡을 잃게 되어 이 때 生기는 不平衡電流가 記錄計에 記錄됨으로써 負荷壓力의 정도를 表示한다. 壓力트랜스듀서의 基本回路圖는 Fig. 6의 (b)와 같다. 부릿지의 出力電壓 E_0 는

a) 各 抵抗體에서 일어난 變形(strain)과

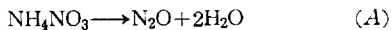
b) 入力電壓 E_i 에 따라 부릿지의 各 抵抗에 흐르는 電流에 關係된다.



- R_a, R_b, R_c, R_d ; resistor of bridge circuit, 362.3 ohms
 R_s ; temperature sensitive resistor, 16 ohms
 R_k ; calibrating resistor
 R_1 ; variable resistor (bridge zero adjuster)
 R_2 ; wire wound resistor with a value of $100 R_a$
 R_3 ; variable resistor to adjust E_i
 $S-1$; switch of battery
 $S-2$; switch of calibrating resistor, R_k
 E_i ; input voltage to bridge circuit
 E_o ; output voltage from bridge circuit

Fig. 6. Wiring diagram of gas chromatography in pressure transducer.

理 論



硝安의 熱分解로 亞酸化窒素을 生成하는 反應은 (A) 式과 같이 일어나며 反應生成物이 亞酸化窒素과 水分 뿐이라고 假定한다면 硝安의 分解反應速度 r 는

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = kC \quad (1)$$

로 表示된다.

여기서 反應物의 濃도가 一定하다고 보면, $n = CV$ $dn = CdV$ 이며, (1) 式은

$$r = \frac{-dn}{n} = kdt \quad (2)$$

로 되고 이것을 積分해서 整理하면

$$\ln n - \ln n_0 = -kt \quad (3)$$

反應時間이 t 일 때 反應物의 分解된 量을 n' 몰 이 라고 하면 (3) 式은

$$\ln \left(1 - \frac{n'}{n_0} \right) = -kt \quad (4)$$

가 된다.

(6)

(A) 式에 依하면 硝安 한 몰로부터 N_2O 한 몰과 H_2O 두 몰이 生成되며 이들은 모두 氣體이므로 理想 氣體法則에 依하여 $3n' = \frac{PV_0}{KT}$ 이며 다음式을 얻는다.

$$\ln \left(1 - \frac{PV_0}{3n_0KT} \right) = -kt \quad (5)$$

(5) 式에서 V_0 , n_0 , R , T 는 모두 常數이므로

$$K = \frac{V_0}{3n_0RT} \text{로 놓으면 (5) 式은}$$

$$\ln(1 - KP) = -kt \quad (6)$$

反應器의 容積 $V_R = 1.34 \text{ l}$ 이며 試料로 硝安 1g 을 취했을 때 각 反應 溫度에서 常數 K 의 값을 求하고 (6) 式에 각각 代入하면

a) 240°C 에서

$$K = \frac{V_R}{3n_0RT} = 0.855/\text{atm}$$

$$\ln(1 - 0.855P) = -kt \quad (6, a)$$

b) 250°C 에서

$$\ln(1 - 0.832P) = -kt \quad (6, b)$$

c) 260°C 에서

$$\ln(1 - 0.817P) = -kt \quad (6, c)$$

記錄計에 그려진 壓力 P 를 (6) 式에 각각 代入하여 時間 t 에 대해서 semilogarithm 座標에 그리면 理論上 으로 直線이 되어야 하며 이 直線의 기울기가 分解速度定數 k 가 된다.

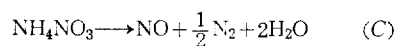
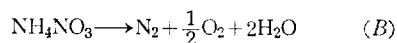
實驗 및 結論

試料로 日本住友會社 製品 硝安(純度: 最小 99.5%) 을 120°C 에서 3 hr 乾燥하고 1g 을 秤量하여 240°C , 250°C 및 260°C 에서 각각 實驗하였다.

硝安의 分解反應速度는 壓力트랜스듀서를 使用하여 記錄計에 記錄하였고 이 때 生成物의 成分은 가스 크로마토그래피로 分析하였다. 가스 크로마토그래피 칼럼(column)의 充填物質로는 粒子의 크기가 $0.5 \sim 0.75 \text{ mm}$ 인 活性炭素를 使用하였다.

分解生成物 중 水分은 그 때의 條件(溫度, 壓力)下에서의 過熱水蒸氣로 보아야 하는데 그 容積은 理想氣體의 容積과 다르므로 記錄計에 記錄된 壓力 중 水分의 分壓만은 理想氣體의 壓力으로 補正해 주어야 한다. 각 溫度에서 記錄計에 그려진 壓力은 Fig. 7의 각 實線 N 이며 過熱水蒸氣를 理想氣體로 補正하여 그린 壓力은 Fig. 7의 각 點線 P 이다.

文獻에 의하면 硝安分解反應時 條件에 따라서 (A) 式과 같은 反應 이외에도 (B) 式이나 (C) 式 같은 副反應이 일어난다는 것을 알 수 있다.



지금 (A) 式과 같은 反應만이 일어난다는 假定에 充

화확 공학

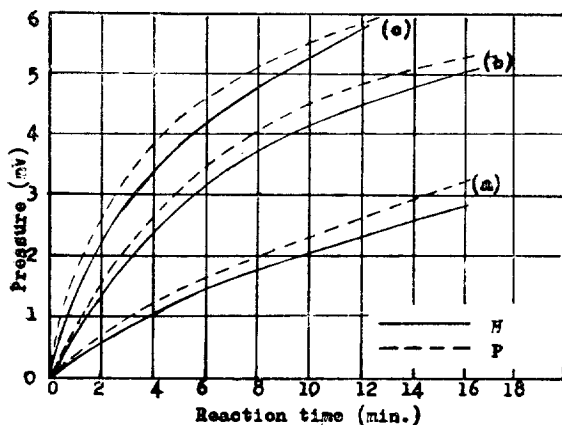


Fig. 7. Thermal decomposition rate of ammonium nitrate.

實하려면 (B)式이나 (C)式과 같은 副反應이 일어나는 條件에서 實驗을 해야 하는데 N_2O 에 有利한 生成條件에서도 (C)式과 같은 副反應이 若干 同伴함을 알았으므로(副反應 (B)는 約 $800^\circ C$ 에서 일어나므로 取擇한 溫度 範圍內에서 이 反應이 일어나지 않는다고 假定했음) 우선 각 溫度에 있어서의 亞酸化窒素와 酸化窒素(NO)의 生成 比率만을 調査하여 NO 가 가장 적게 生기는 溫度를 잡아 보려고 하였다. 이때 生成物들을 分析하기 위해서 가스크로마토그래피의 칼람充塲物質로 活性炭素를 使用하였으나, 窒素와 酸化窒素가 分離되지 않음으로 生成物에 空氣를 混入하여 酸化窒素를 二酸化窒素(NO_2)로 酸化시켜서 N_2O , NO_2 및 空氣를 分離하는 데 成功하였다.

각 溫度에서 生成物을 가스크로마토그래피에 의해서 分析한 例는 Fig. 8에 圖示하였다.

Fig. 9은 記錄計에 記錄된 生成物의 全壓 P 를 (6)

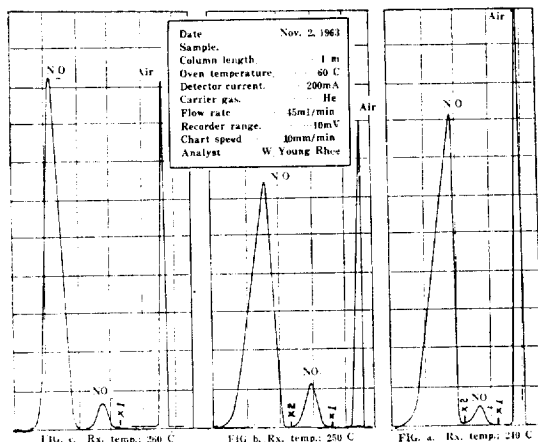


Fig. 8. Analysis of products in thermal decomposition of ammonium nitrate.

式에 대입하여 反應時間 t 에 대해서 semi-logarithm 座標에 그린 線이다.

以上을 綜合하여 각 溫度에서의 實驗結果를 Table I에 나타 내었다.

Table I. Summary of the Results.

Reaction temp. $^\circ C$	Specific decomp. rate $k' \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$	Nitrous oxide (N_2O) %	Nitric oxide measured as NO_2 %
240	0.051	98.50	1.5
250	0.123	96.05	3.95
260	0.206	92.6	7.4

以上の 實驗結果로 보아 取擇한 溫度範圍內에서 若干의 副反應이 일어나기는 하였지만, 이 副反應은 主反應에 比해서 無視할 수 있는 정도임으로 硝安의 熱分解反應은 大體로 0次反應이며 反應溫度 역시 거의 一定하다고 본다. Table I에 의하면 硝安의 分解速度定數는 反應溫度 $240^\circ C$ 를 1로 해서 $250^\circ C$ 때는 2.41 배 $260^\circ C$ 때는 4.04 배로 急激히 上昇됨을 알 수 있다.

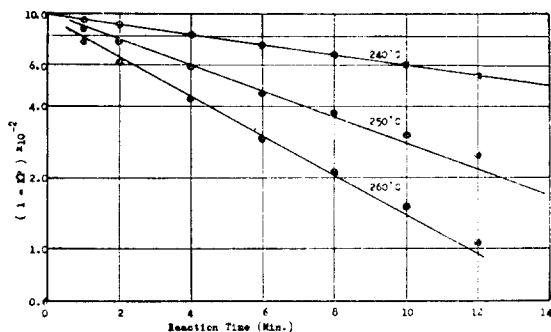


Fig. 9. Thermal decomposition rate of ammonium nitrate.

考 察

1. Fig. 9에서 直線들은 硝安이 分解를 시작하는 點 즉 $t=0$ 때 $\log(1-KP)$ 值와 각 溫度에서 硝安 投入量의 半이 分解했을 때의 $\log(1-KP)$ 值를 連結한 線이다. 理論上으로 $\log(1-KP)$ 의 값이 直線이 되어야 하나 實驗值들이 直線으로부터 若干 벗어난 것은 完全히 純粹하다고 보았던 硝安 중에 아직도 若干의 水分이 存在하거나 그 밖의 不純物들이 包含되어 있어서 分解가 進行됨에 따라 熔融硝安의 濃도가 조금씩 變化하여 完全한 0次反應을 밝지 않았다는 데 그 理由가 있으리라고 본다.

(1)式에서

$$r = \frac{-1}{V} \frac{dn}{dt} = kC \quad (1)$$

C가 일정하지 않다고 하면

$$dn = VdC + CdV$$

위 값을 (1)식에代入하고 (6)식을 유도한 방법으로
식을 돌면

$$\begin{aligned} \frac{-1}{V} \frac{VdC + CdV}{dt} &= kC \\ -\frac{dV}{Vdt} - \frac{dC}{Cdt} &= k \\ -\frac{dn}{n} - \frac{dC}{C} &= kdt \end{aligned}$$

이것을積分해서整理하면

$$\ln\left(1 - \frac{n'}{n_0}\right) + \ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (7)$$

(7)식과 (4)식을比較해서 Fig. 9에서實驗値가直
線으로부터 벗어난 것은 $\ln \frac{C}{C_0}$ 의 값이라고 보면 되겠
다.

2. (6)식은 硝安의 分解反應이 (A)식과 같이 進行
되며 生成物로는 N_2O 와 H_2O 뿐이라는 假定下에서 成
立시켰던 것이다. 실제 生成物의 分析結果에 의하면
NO의 量이 全體量에 比해서 無視할 程度의 量이므로
假定에 커다란 無誤가 없다고 본다.

記 號 說 明

C : 硝安의 濃度	(g-mole) (liter) ⁻¹
C ₀ : 硝安의 처음 濃度	"
k : 分解速度定數	(min) ⁻¹
n : 硝安의 物數	(gr. mole)
n' : 硝安의 分解된 物數	(g-mole)
n ₀ : 硝安의 처음 物數	"
P : 가스의 全壓	(atm)
R : 理想氣體常數 0.08206(liter)(atm)(mole) ⁻¹ (°K) ⁻¹	

r : 硝安의 分解速度	(mole)(liter) ⁻¹ (min) ⁻¹
T : 反應溫度	(°K)
t : 分解反應時間	(min)
V : 硝安의 容積	(liter)
V _R : 反應器의 容積	(liter)

參 考 文 獻

1. Perkin Elmer Instrument Division: Model 154 D Vapor Fractometer.
2. Beckman Scientific and Process Instrument Division: Beckmann GC-2 Gas Chromatography.
3. Shimadzu Seisakusho LTD: Gas Chromatography Type GC-2B.
4. 雨宮良三: ガスクロマトグラフィ, 共立出版株式會社.
5. 化學の領域, 12, No. 8(1958).
6. Szulczewski, D.H. and Hizuchi, Taderu: *Anal. Chem.*, 19, 1541-43(1957).
7. Green, S. A. and Roy, H. E.: *Anal. Chem.*, 28, 567-70(1956).
8. Dimbat, M, Porter, P. E. and Stross, F. H.: *Anal. Chem.* 28, 290-97(1956).
9. Walas: Reaction Kinetics for Chemical Engineers, McGraw Hill Book Co. 1956.
10. Smith J. M.,: Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill Book Co. 1956.
11. Mellor, J. M.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans-Green and Co.