

BF₃-아니졸착화합물의 분해거동에 대한 연구

김명일, 김순철

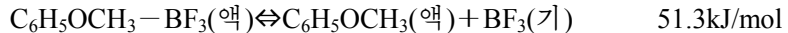
BF₃-아니졸착화합물의 열분해반응특성을 연구하는것은 붕소동위체분리공정에서 농축물의 손실을 없애고 공정을 안전하게 운영하는데서 중요한 의의를 가진다.

BF₃-아니졸착화합물분해반응의 운동학특성을 연구한 결과들은 발표[1-3]되었지만 BF₃-아니졸착화합물의 분해거동에 대하여 구체적으로 밝힌 결과는 발표되지 않았다.

우리는 시차열분석법을 리용하여 BF₃-아니졸착화합물의 분해거동을 연구하였다.

1. BF₃-아니졸착화합물의 분해반응운동학의 이론적기초

BF₃-아니졸착화합물은 다음과 같이 열분해된다.



붕소동위체분리탑에서 BF₃-아니졸착화합물분해과정은 다음과 같다.

BF₃-아니졸착화합물은 충전탑(라선형 동을 충전)을 통하여 내려가면서 가열가마에서 증발되어 올라오는 아니졸증기로부터 열을 넘겨받아 충전물결면에서 열분해된다. 반응생성물인 아니졸과 BF₃기체는 각각 가열가마와 농축탑으로 들어간다. 이때 착화합물은 충전물결면에서 분해되므로 분해반응의 경막확산특성을 연구하는것이 중요하다.

일반적으로 화학반응속도는 다음의 식으로 표시된다.

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1)$$

여기서 c 는 반응물의 농도, k 는 속도상수, n 은 반응차수이다.

속도상수 k 는 아레니우스식에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

여기서 A 는 반응의 잣음도인수, E 는 활성화에너르기, R 는 기체상수, T 는 절대온도이다.

식 (1), (2)로부터

$$-\frac{dc}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} c^n, \quad A \cdot e^{-E/RT} = \frac{-(dc/dt)}{c^n} \quad (3)$$

식 (3)의 양변에 자연로그를 취한 다음 미분하면 다음과 같다.

$$-\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \left(-\frac{dc}{dt} \right) - n d \ln c, \quad -\frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left(-\frac{dc}{dt} \right) - n \Delta \ln c \quad (4)$$

양변을 $\Delta \ln c$ 로 나누면

$$-\frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln c} = \frac{\Delta \ln(-dc/dt)}{\Delta \ln c} - n \quad (5)$$

BF_3 -아니졸착화합물의 열무게곡선을 리용하여 $\frac{\Delta \ln(-dc/dt)}{\Delta \ln c}$ 와 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln c}$ 의 관계 그래프를 그리고 얻어진 곡선의 경사도로부터 결보기활성화에너지 E 를, 절편으로부터 반응차수 n 을 구할수 있다.

2. BF_3 -아니졸착화합물의 분해거동

BF_3 과 아니졸의 물질량비가 0.7인 시료 3.4mg을 두께가 0.3mm 되게 취하였다.[2, 3] 열무게분석은 열무게분석기(《TGA-50H》)로 하였다.

시차열속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하고 분해반응이 160°C 근방에서 완전히 끝나므로 마감온도를 200°C 로 유지하였다.

BF_3 -아니졸착화합물의 DTA곡선과 TGA, DTG곡선은 그림 1, 2와 같다.

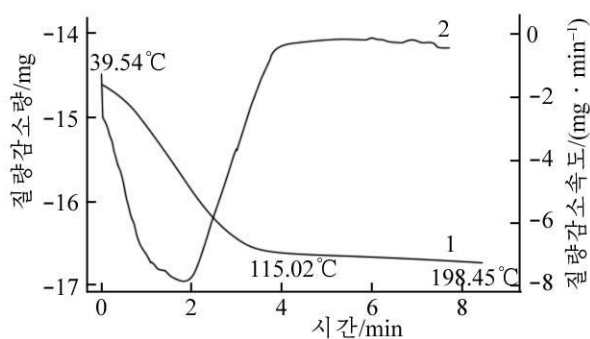
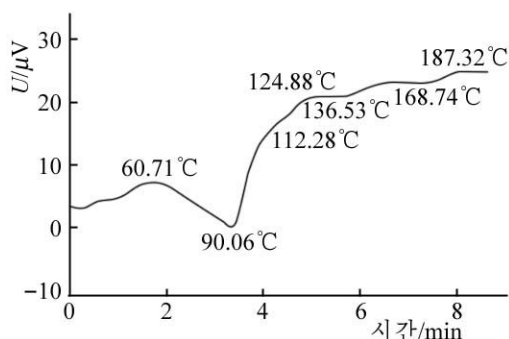


그림 1. BF_3 -아니졸착화합물의 DTA곡선 그림 2. BF_3 -아니졸착화합물의 TGA(1), DTG(2)곡선

그림 1에서 보는바와 같이 90°C 근방에서 최대흡열봉우리가 나타났으며 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 흡열특성이 제일 강하게 나타났다. 이것은 이 구간에서 착화합물이 세차게 열분해되며 이때 BF_3 기체가 제일 많이 배출된다는것을 보여준다.

그림 2에서 보는바와 같이 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 질량감소속도가 제일 빠르다는것을 알수 있다. 또한 약 4min동안 착화합물이 기본적으로 분해되고 160°C 이상에서는 질량이 거의 감소되지 않는다는것을 알수 있다.

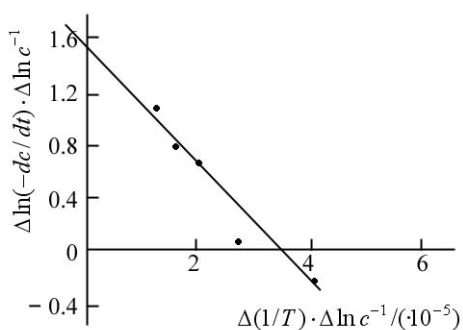


그림 3. $\frac{\Delta \ln(-dc/dt)}{\Delta \ln c} - \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln c}$ 그래프

열무게곡선으로부터 $\frac{\Delta \ln(-dc/dt)}{\Delta \ln c}$ 와 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln c}$ 을 계산하여 이 값들사이의 관계그래프를 그린 결과는 그림 3과 같다.

그림 3을 리용하여 경사도로부터 BF_3 -아니졸분해반응의 결보기활성화에너지를, 절편값으로부터 반응차수를 결정하였다.

BF_3 -아니졸착화합물분해반응의 결보기활성화에너지는 $(98 \pm 0.5)\text{kJ/mol}$ 이며 반응차수는 1.5 ± 0.02 이다.

맺 는 말

BF₃-아니졸착화합물은 60~120°C에서 제일 세차게 열분해되며 착화합물분해반응의 겉보기활성화에너지는 $(98 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$, 반응차수는 1.5 ± 0.02 이다.

참 고 문 헌

- [1] 홍종국; 열분석, 과학백과사전종합출판사, 221~245, 1989.
- [2] S. G. Katalnikov; Spn. Sci. and Tech., **36**, 8-9, 1737, 2001.
- [3] 姜利霞 等; 化学工程, **35**, 3, 2007.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

On the Decomposition Behavior of BF₃-Anisol Complex

Kim Myong Il, Kim Sun Chol

We obtained the kinematics parameters of the decomposition reaction of BF₃-anisol complex by differential thermal analysis. BF₃-anisol complex is decomposed violently at the temperature of between 60 and 120°C and the apparent activation energy of the decomposition reaction of complex is $(98 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$ and reaction degree is 1.5 ± 0.02 .

Key words: BF₃, anisole, differential thermal analysis, decomposition