

## 소형압력용기 시험법에 의한 프탈산염의 분해거동에 관한 연구

유삼열<sup>1</sup>, 최유정<sup>2</sup>, 이병림<sup>1</sup>, 최재욱<sup>2\*</sup>  
<sup>1</sup>부경대학교 건축·소방공학부, <sup>2</sup>부경대학교 소방공학과

### A Study on the Degradation Behavior of Phthalates by the Test Method of Small Pressure Vessels

Sam-Yeol Yoo<sup>1</sup>, Yu-Jung Choi<sup>2</sup>, Byoung-Lim Lee<sup>1</sup>, Jae-Wook Choi<sup>2\*</sup>  
<sup>1</sup>Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University  
<sup>2</sup>Department of Fire Protection Engineering, Pukyong National University

**요약** 산업 현장에서 관리자 및 작업자가 취급 물질에 대한 위험성을 파악하지 못해 발생하는 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 이에 대한 사고 피해를 최소화하기 위해서는 취급 물질에 대한 물성치를 파악하는 것이 매우 중요하다. 유기화합물을 제조, 취급하는 사업장에서는 그 물질의 분해폭발 및 열 안정성에 관한 위험성 평가를 시행하여 안정된 공정이 이루어질 수 있도록 하여야 한다. 유기화합물 중 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate은 프탈레이트 그룹에 속하며, 염화비닐 가소제로 널리 사용되고 있다. 프탈산염은 물질 자체는 타지 않으나, 화재 시 열분해에 의해 부식성 또는 독성 가스를 발생하므로 취급 시 주의가 필요하다. 따라서 본 연구는 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate의 위험성을 판단하기 위하여 소형화 실험이 가능한 Mini Closed Pressure Vessel Test 시험법을 사용하여 시간의 변화에 따른 온도변화와 압력거동을 관찰하였다. Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate은 약 30분 경과 시 압력이 변화되었으며, Dinonyl phthalate의 16.50 kg/cm<sup>2</sup>.G로서 분해압력이 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다.

**Abstract** All too often accidents occur on industrial sites because managers and employees do not understand the risks posed by hazardous materials. Businesses that manufacture and handle organic compounds should conduct risk assessments on the thermal stabilities and explosion risks of all on-site substances. When phthalic acid is exposed to heat, it produces corrosive, toxic gases, which should be borne in mind by managers and workers, especially by those responsible for handling the material. In this study, we exposed dinonyl phthalate, dipentyl phthalate, and diallyl isophthalate to high pressures and observed temperature and pressure changes with respect to time using the Mini closed pressure vessel test(MCPVT). Pressure changes were observed for all three phthalate esters within ~ 30 minutes, and dinonyl phthalate had the highest decomposition pressure (16.50 kg/cm<sup>2</sup>.G in Dinonyl phthalate).

**Keywords** : Dinonyl Phthalate, Dipentyl Phthalate, Diallyl Isophthalate, Decomposition Pressure, Mini closed pressure vessel test

---

\*Corresponding Author : Jae-Wook Choi(Pukyong National Univ.)  
email: jwchoi@pknu.ac.kr  
Received April 25, 2022  
Accepted July 7, 2022

Revised May 27, 2022  
Published July 31, 2022

## 1. 서론

화학공업의 발달로 인하여 유기화합물의 종류는 매년 증가하고 있다. 유기화합물은 제조과정은 매우 복잡하며, 가연성 물질을 대량으로 수송, 취급 및 저장하는 과정에서 화재·폭발 사고가 빈번하게 발생되고 있다. 또한 산업 현장에서 관리자 및 작업자가 취급 물질에 대한 위험성을 파악하지 못해 발생하는 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 이에 대한 사고 피해를 최소화하기 위해서는 취급 물질에 대한 물성치를 파악하는 것이 매우 중요하다[1,2].

유기화합물 중 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate은 프탈레이트 그룹에 속하며, 주로 염화비닐 가소제로 널리 사용되고 있다. 프탈산염은 물질 자체는 타지 않으나, 화재 시 열분해에 의해 부식성 또는 독성 가스를 발생한다. 프탈산염은 환경 오염의 원인 및 인체에 유해성을 지니고 있어 취급 시 주의가 필요하다.

유기화합물에 대한 선행연구로는 Yu 등[3]은(MCPVT: Mini closed pressure vessel test)를 사용하여 시나몬 알데히드 산화반응의 안정성 및 위험도를 측정하였으며, Wang 등[4]은 2,5-dimethylfuran의 열 산화반응을 MCPVT를 이용하여 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 측정하였다. 또한 Jung 등[5]은 Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 분해폭발 위험성을 평가하기 위하여 MCPVT를 이용하여 황산의 농도에 따른 압력거동을 측정하였으며, Kwon 등[6]은 Differential scanning calorimeter와 MCPVT 분석을 통하여 리튬전지의 열적 반응성을 통하여 폭발 및 화재 발생 가능성을 제시하였다. 유기화합물을 제조, 취급하는 사업장에서는 그 물질의 분해폭발 및 열 안정성에 관한 위험성 평가를 시행하여 안정된 공정이 이루어질 수 있도록 하여야 한다. 따라

서, 본 연구에서는 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate 프탈산염의 위험성을 평가하기 위하여 온도변화에 따른 열분해 특성을 파악하기 위해서 MCPVT에 의한 압력거동을 측정하였다.

## 2. 이론적 배경

UN 위험물 운송 전문가 위원회(United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)[7]에서 권고하는, 통칭 Orange book에 수록된 위험물 분류, 시험방법 등을 권고사항으로 규정하고 있다.

액체물질의 온도변화에 따른 위험성은 밀폐조건에서 가열된 물질의 분해거동을 측정하는 방법으로 압력용기 시험을 추천하고 있다. 이 방법에는 (DPVT: Dutch pressure vessel test)와 (USPVT: United States pressure vessel test) 등이 있다[8-11].

이들 중 DPVT와 USPVT는 분해곡선의 분해개시온도가 비점에 가까울 때 또는 시료용기 속에 있는 시료가 증류되어 용기의 냉각 부분에서 응축되는 경우에는 위험성 평가의 정확도가 떨어진다. 또한 상대적 비교는 가능하나 실험 결과의 재현성이 좋지 못해 절대평가는 불가능한 단점이 있다[12].

DPVT와 USPVT의 단점을 개선한 개량형 밀폐 압력용기 시험방법인 MCPVT가 고안되었다[13,14].

또한 MCPVT는 압력용기, 전기히터, 시험통제가 가능하고, 얇은 유리관을 시료용기로 사용할 수 있어 소형화 실험이 가능하여 UN recommendations[7]에 제안되었다.

Table 1. Characteristic of phthalate

Chemical name	Dinonyl phthalate	Dipentyl phthalate	Diallyl isophthalate
Molecular formula	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
CAS NO.	84-76-4	131-18-0	1087-21-4
Formular weight	418.62	306.4	246.26
Flash point	215 °C	110 °C	163 °C
Boiling point	413 °C	342 °C	177 °C
Specific gravity	0.972(H <sub>2</sub> O= 1)	1.026(H <sub>2</sub> O= 1)	1.125(H <sub>2</sub> O= 1)
Vapor density	14.45(air=1)	10.50(air=1)	8.50(air=1)

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 실험시료

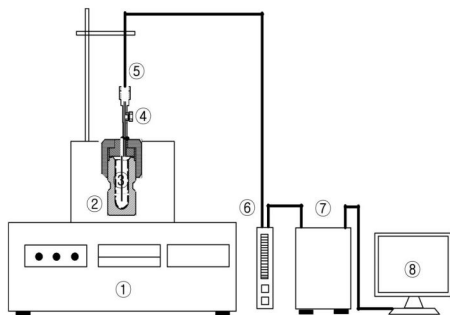
본 실험에서 사용된 시료는 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate 3종류의 프탈산염을 사용하였다. 주요 특성치는 한국산업안전보건공단에서 제공하는 물질안전보건자료(MSDS: Material Safety Data Sheet)로서 Table 1과 같다.

#### 3.2 실험장치

Fig. 1은 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 소형압력용기 시험기는 외형이 73 x 63 mm 이고, 용기의 표 면에서 상부까지 관의 길이는 약 170 mm로 제작하였 다. 용기의 내부는 내용적이  $\varnothing$  14 mm x 20 mm이며, 재질은 SUS 316을 사용하였다.

고온에서 압력계이지의 손상을 방지하기 위하여 용기 의 중심으로부터  $\varnothing$  5.5 mm x 170 mm 관의 꼭대기에 압력계이지를 부착하였다. 또한 이상 폭발 시 안전성 확 보를 위하여 시험용기 내에 파열판을 설치하였다.

온도변화에 따른 분해거동을 파악하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0 mm)와 압 력센서(Kyowa제 PGM 100KD)를 사용하였다. 또한 전 기로는 0~1,000 °C까지 승온이 가능한 구조로서 소형압 력용기가 장착될 수 있도록 제작하였다.



- |                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| ① Furnace                         | ② Mini closed pressure vessel |
| ③ Thermocouple                    | ④ Rupture disk                |
| ⑤ Pressure sensor                 | ⑥ Amplifier                   |
| ⑦ A/D converter & Signal terminal | ⑧ Computer                    |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for mini closed pressure vessel test.

#### 3.3 실험방법

1. 소형압력용기 시험장치 내에 약 6 ml의 유리 시료

관을 사용하였으며, 온도측정을 위하여 열전대를 시험장치에 장착한다.

2. 동판의 패킹을 사용하여 온도와 압력상승에 따른 기밀을 유지하였으며, 용기의 상부에 압력센서를 부착하였다.
3. 시료용기 내에 약 1.0 g의 시료를 충전하여 전기로 내에 넣고, 승온속도를 약 10 °C/min으로 조정하 후 전원 스위치를 on 하였다.
4. 온도에 따른 압력거동을 프로그램을 통해 측정하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

프탈산염의 분해거동을 파악하기 위하여 3가지 시료를 사용하였으며, Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate로 분류하여 실험을 진행하였다.

Fig. 2는 공기 중에서 MCPVT의 blank test를 나타 내었으며, 약 505 °C에서 2.01 kg/cm<sup>2</sup>.G의 압력이 나 타났다. 실험 결과값과 이상기체 방정식의 계산값 차이 는 기체 분자의 크기와 상호작용을 고려하지 않기 때문 에 분자 간의 상호작용을 무시하는 이상기체 방정식과 실제 기체 분자의 크기와 상호작용이 압력에 영향을 미 치는 실제 실험으로부터 구한 값의 차이가 있는 것으로 판단된다[15].

Fig. 3은 시료 Dinonyl phthalate의 무게 1.0013± 0.0001 g을 용기 내에 넣고 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 관찰하였다. 20분 14초에 약 104.5 °C 부근에서 압력이 0.51 kg/cm<sup>2</sup>.G의 변화가 발생하였으며, 29분 38초에서 약 206.1 °C의 온도에서 압력이 약 1.43 kg/cm<sup>2</sup>.G를 나타냈다. 또한 36분 27초에서 약 299 °C 의 온도에서 압력이 2.34 kg/cm<sup>2</sup>.G를 구하였다. 용기 내의 최대압력은 약 16.50 kg/cm<sup>2</sup>.G를 나타내었다.

또한 200 °C 에 비해 400 °C 이상의 온도에서 압력 이 급격히 상승하였다. 이는 온도가 높아지면 활성화 에 너지 이상의 에너지를 가진 분자 수가 많아지기 때문에 반응속도가 빨라져 온도가 상승할수록 압력이 증가한 것 으로 판단된다.

Blank test와 Dinonyl phthalate 시료를 봉입한 상 태에서 온도 상승 곡선은 거의 동일하게 나타났으나, 압 력의 변화는 Dinonyl phthalate 시료를 넣었을 때 압력 의 변화가 큰 것으로 나타났다. 이는 프탈산염의 분해 반 응으로 인하여 압력 변화가 큰 것으로 사료된다.

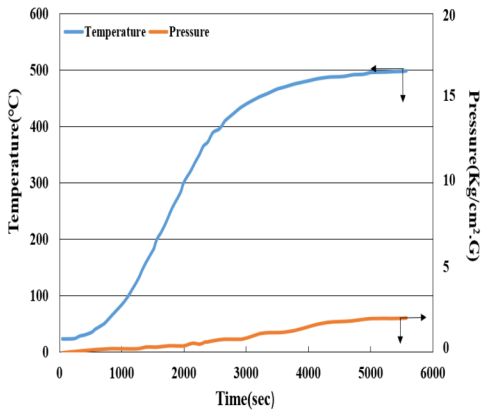


Fig. 2. Variation of gauge pressure & temperature for air by mini closed pressure vessel test.

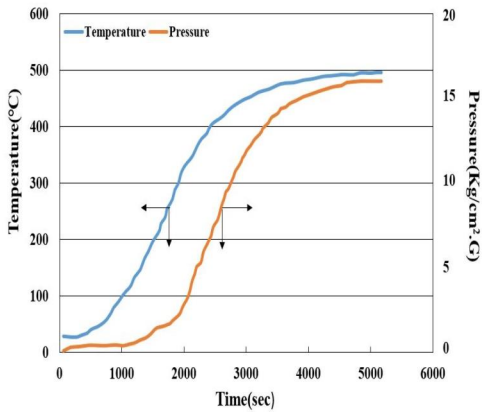


Fig. 3. Variation of gauge pressure & temperature for Dinonyl phthalate by mini closed pressure vessel test.

Fig. 4는 시료 Dipentyl phthalate를  $1.0026 \pm 0.0001$  g 만큼 용기 내에 넣고 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 관찰하였다.

29분 21초에 약  $207.9 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 압력이 약  $1.24 \text{ kg/cm}^2.\text{G}$  이 측정되었으며, 최대압력은 약  $11.35 \text{ kg/cm}^2.\text{G}$  를 나타내었다.

Fig. 5는 시료 Diallyl isophthalate로서 무게  $1.0022 \pm 0.0001$  g을 용기 내에 넣고 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 관찰하였다.

28분 05초에  $205.11 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 압력이 약  $1.24 \text{ kg/cm}^2.\text{G}$  의 변화가 나타났으며, 최대압력은 약  $11.17 \text{ kg/cm}^2.\text{G}$  를 나타내었다.

Fig. 6은 Blank test와 시료 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate에 대하

여 시간의 변화에 대한 용기 내의 온도의 변화를 나타낸 것으로서 온도 상승 곡선은 거의 동일하게 나타났다.

Fig. 7은 Blank test와 시료 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate에 대하여 시간의 변화에 대한 용기 내의 압력의 변화를 나타낸 것으로서 약 20분 부근에서 Blank test의 압력보다 상이하게 시료 Dinonyl phthalate > Dipentyl phthalate > Diallyl isophthalate의 순서로 압력이 높게 생성되었다. 이것은 분자량이 클수록 온도상승에 따른 발열량이 높기 때문에 압력이 상승되는 것으로 사료된다. 또한 약 30분 부근에서는 압력의 변화가 큰 것으로 나타났으며, 시료 Dinonyl phthalate는 Dipentyl phthalate와 Diallyl isophthalate보다 분해압력이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 저온발화성 물질인 프탈산염과 탄화물 및 유기물 등으로 인하여 분해압력이 크게 상승하는 것으로 판단된다.

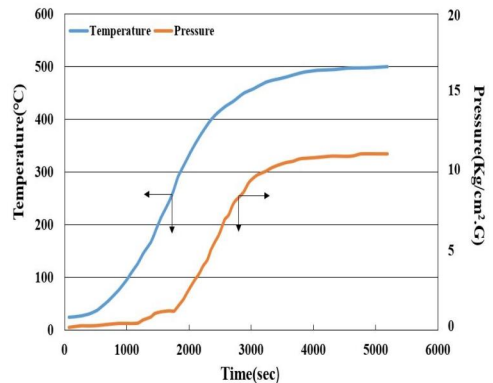


Fig. 4. Variation of gauge pressure & temperature for Dipentyl phthalate by mini closed pressure vessel test.

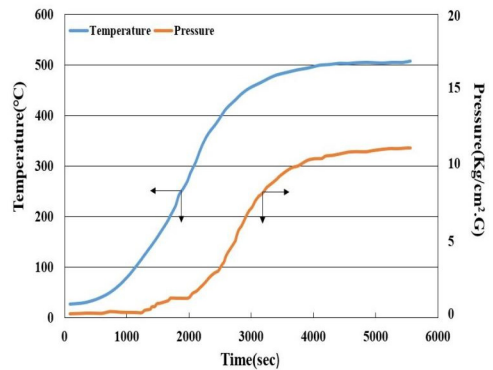


Fig. 5. Variation of gauge pressure & temperature for Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

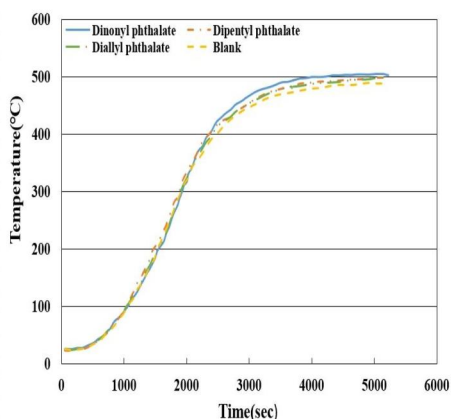


Fig. 6. Variation of time & temperature for blank, Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

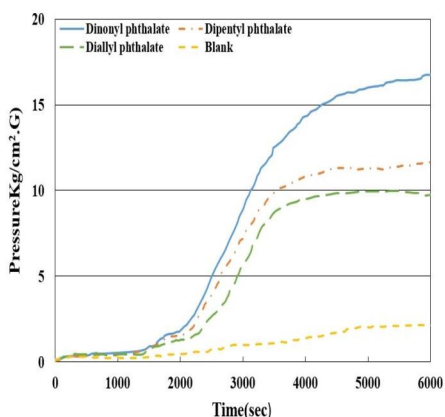


Fig. 7. Variation of time & pressure for blank, Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

## 5. 결론

프탈산염의 위험성을 판단하기 위하여 MCPVT의 실험방법으로 온도와 압력의 변화에 따른 분해거동을 측정 한 결과 다음과 같다.

- 1) Dinonyl phthalate은 20분 14초에서 104.5 °C 부근에서 압력이 0.51 kg/cm<sup>2</sup>.G의 변화가 발생하였으며, 용기 내의 최대압력은 약 16.50 kg/cm<sup>2</sup>.G를 나타내었다.
- 2) Dipentyl phthalate은 29분 21초에서 207.9 °C

의 온도가 되었을 때 1.24 kg/cm<sup>2</sup>.G의 압력이 발생되었으며, 용기 내의 온도변화에 대한 최대압력은 11.35 kg/cm<sup>2</sup>.G를 나타내었다.

- 3) Diallyl isophthalate의 경우에는 30분 06초에서 온도는 205.11 °C이고, 이때 압력은 약 1.24 kg/cm<sup>2</sup>.G를 구하였으며 최대압력은 11.17 kg/cm<sup>2</sup>.G를 구하였다.
- 4) Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate은 약 30분 경과 시에 압력의 변화가 발생되었으며, Dinonyl phthalate의 분해압력이 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다.

## References

- [1] D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Combustion Properties of di-n-Buthylamin", Journal of Energy Engineering, Vol.28, No.4, pp.42-47, 2019. DOI: <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2019.28.4.042>
- [2] Y. J. Choi and J. W. Choi, "Experimental Study on the Changes in the Oxygen Concentration and the Pressure at Temperature of 200 °C for the Assessment of the Risks of Fire and Explosion of Propylene", Korean Chemical Engineering Research, Vol.58, No.3, pp.356-361, 2020. DOI: <https://doi.org/10.9713/KCER.2020.58.3.356>
- [3] C. Yu, Y. L. Li, M. L. S. Y. Dai and L. Ma, "Characteristics and Hazards of the Cinnamaldehyde Oxidation Process", Royal Society of Chemistry, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra10820c>
- [4] B. Wang, Y. F. Huang, P. F. Wang, X. J. Liu and C. Yu, "Oxidation Characteristics and Explosion Risk of 2, 5-Dimethylfuran at Low Temperature", Fuel, Vol.302, No.121110, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121102>
- [5] D. K. Jung, J. W. Choi and I. G. Choi, "A Study on the Explosion Pressure Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Sulfuric Acid", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol.8, No.4, 2004.
- [6] K. G. Kwon, Y. E. Kim and J. S. Ma, "Safety Evaluation for the Risk of Explosion on Lithium Batteries", Korean Institute of Fire Science and Engineering, pp.371-375, 2011.
- [7] United National, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods", 21th Revised Edition, 2019.
- [8] Z. Fu, X. Li, H. Koseki and Y. S. Mok, "Evaluation on Thermal Hazard of Methyl Ketone Peroxide by Using Adiabatic Method", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, pp.389-393, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0950-4230\(03\)00067-6](https://doi.org/10.1016/s0950-4230(03)00067-6)

[9] G. E. Kim, "Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides", Occupational Safety and Health Research Institute, pp.9-16, 2001.

[10] X. Li, Z. Fu, H. Koseki and Y.S. Mok, "Study on the Decomposition of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Assessment SADT of an Accident in Korea", pp.1089-1093, progress in Safety Science and Technology, Vol.III, Neijing Science Press, 2002.

[11] R. H. Chang, M. H. Yuan, J. M. Tseng, C. M. She and Y. S. Duh, "Thermal Runaway Hazard Analysis on Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Incompatible Substances", APSS, pp.9-13, 2003.

[12] D. Yang, H. Koseki and K. Hasegawa, "Predicting the Self-Accelerating Decomposition Temperature(SADT) of Organic Peroxides Based on Non-Isothermal Decomposition Behavior", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.16, pp.411-416, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S05950-4230\(03\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S05950-4230(03)00048-2)

[13] J. Peng and K. Hasegawa, "On the Measurement of Violence in the Heating Decomposition of Self-reactive Substances", Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Vol.1, pp.287-301, 1995.

[14] B. J. Thomson "International Cooperation in Hazardous Materials Accident Prevention", J. Loss Prev. Process Ind., Vol.12, No.3, pp.217-225, 1999.

[15] W. Kwon, J. Y. Kim, K. Y. Lee and E. G. Jeong, "Correlation between Volume and Pressure of Dichloromethane using Equation of State", Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers, Vol.33, No.3, pp.141-146, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5764/TCF.2021.33.3.141>

유 삼 열(Sam-Yeol Yoo)

[정회원]



- 2007년 8월 : 부경대학교 안전공학 (공학석사)
- 2020년 8월 : 부경대학교 건축·소방공학부 소방공학전공 (박사 수료)
- 2008년 9월 ~ 현재 : 한국소방안전원 (전임교수)

<관심분야>  
위험물질, 화재폭발

최 유 정(Yu-Jung Choi)

[정회원]



- 2017년 2월 : 부경대학교 일반대학원 소방공학과 (공학석사)
- 2021년 2월 : 부경대학교 일반대학원 소방공학과 (공학박사)
- 2018년 9월 ~ 현재 : 부경대학교 소방공학과 시간강사

<관심분야>  
자연발화, 화재폭발, 가스안전

이 병 림(Byoung-Lim Lee)

[정회원]



- 2013년 12월 : 미국 스토니브룩대학교 기술경영학과 (공학석사)
- 1998년 1월 ~ 현재 : 한국남부발전 부장
- 2020년 9월 ~ 현재 : 부경대학교 건축·소방공학부 소방공학전공 (박사과정)

<관심분야>  
공정안전, 재난관리, 안전보건관리

최 재 욱(Jae-Wook Choi)

[정회원]



- 1989년 2월 : 동아대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 2월 : 동아대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1999년 1월 ~ 2000년 1월 : 일본 산업안전연구소 객원교수
- 1997년 3월 ~ 현재 : 부경대학교 소방공학과 교수

<관심분야>  
위험물질, 가스안전, 화재폭발