

메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)의 열안정성**김관응, 이근원**

한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Thermal Stabilities of Methyleneketone Peroxide**Kwan-Eung, Kim, Keun-Won, Lee***Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA***1. 서론**

최근 정밀화학공업의 발전과 더불어 국내에서도 각종 화학물질의 사용과 그 취급량이 증가되고 있으며, 종류 또한 다양해지고 있다. 또한 부가가치가 큰 화학물질을 새로운 합성방법을 이용하여 생산하거나 신제품 개발을 위하여 연구하고 있는 사업장이 현저히 증가하고 있는 실정이다. 그러나, 화학물질들은 열안정성이나 반응위험특성 그리고 취급하는 공정에 대한 위험성평가와 같은 안전을 확보할 수 있는 여러조치가 미흡한 상태에서 운전되고 있어 예상하지 못한 폭발·화재로 인한 중대재해가 끊임없이 발생되고 있다. 1994. 7. 28 인천시에 소재한 농약제조업체에서 의약품원료인 1-하이드록시벤조트리아졸(1-hydroxybenzotriazole, 1-HOBT)을 건조하던 중 급격한 열분해에 의한 건조기 폭발사고(6명 사망, 39명 부상)나 2000. 8. 24 전남 여수시 여천공단에 소재한 유기과산화물 제조업체에서 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(methylene ketone peroxide, MEK PO)의 급격한 분해 폭발사고(사망 6명, 부상 19명) 등이 그 예이다.

이와 같은 화학물질로 인한 중대재해를 예방하기 위한 대책으로서 위험물질의 화학적 위험성을 사전에 정량적으로 파악하는 것이 무엇보다도 필요하다. 이를 위해서는 사업장에서 제조 또는 취급하는 물질의 물리·화학적위험성을 평가하기 위한 시험을 행하고, 이미 행하여진 시험결과를 참고하여 폭발 또는 화재의 원인이 되는 물질인지, 그 감도는 어느 정도인가, 재해가 발생할 경우에는 어느 정도의 규모가 되는가 등을 사전에 파악해 둘 필요가 있다. 따라서, 본 연구에서는 국내는 물론 외국에서도 많은 화재·폭발사고 사례가 보고^{1,2)}되고 있는 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)에 대해서 시차주사열분석(DSC), 열중량분석(TG) 및 시차열분석(DTA)을 수행하여 시료물질의 열안정을 측정하고 그 결과를 고찰하였다. 연구결과는 MEK PO의 제조·운송·저장시 안전한 취급조건 수립에 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

2. 실험

2.1 실험시료

본 연구에 사용된 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(Methylethylketone Peroxide, MEK PO)는 국내에서 생산되어 시판, 수출되고 있는 제품 중에서 55% MEK PO를 제조업체로부터 구입하여 사용하였다. 55% MEK PO는디메틸프탈레이트(Dimethylphthalate, DMP)가 희석제로서 45% 들어있으며 활성산소(AO)량은 약 10%이다.

2.2 실험장치

본 연구에서 사용된 열분석기는 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 동시에 측정할 수 있는 SDT를 사용하였다. DSC, SDT는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC 2910, SDT 2960 모델을 사용하였다. 또한 고압하에서 실험시료의 열분해특성을 측정하기 위하여 고압용 시차주사열량측정기인 PDSC(Pressure DSC, 미국 TA Instruments Inc, 측정범위 0~68kg/cm²G)를 사용하였다.

2.3 실험방법

DSC 분석시 승온속도를 2.5, 5, 10, 20°C/min로 변화시키고 시료량은 약 1.0mg, 공기와 질소 분위기기체하에서 측정하였다. 고압용 시차주사열량계(Pressure DSC)에 의한 분석시 DSC와 같은 조건하에서 압력을 0, 41.5kg/cm²G로 변화시키면서 측정하였다. 열중량분석(TG)은 승온속도를 2.5, 5, 10, 20°C/min로 변화시키면서 시료량은 약 4~5mg으로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발열개시온도

MEK PO는 DSC 분석 결과로부터 발열개시온도(T_0), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f) 등은 분위기기체나 분위기기체의 압력변화에 큰 영향을 받지않는 것으로 볼 수 있다. 발열개시온도(T_0)가 115~135°C로서 Sterling organic사의 Coates3)의 “발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차이가 100°C 이상이면 안전하고 그 이하이면 위험하다” 는 연구 결과를 그대로 적용한다면 적어도 15°C 이하의 온도에서 취급하는 것이 안전하다고 할 수 있다.

3.2 발열량

열적감도인자인 발열개시온도가 분위기기체나 압력에 대한 영향이 크지 않은 반면 발열량(QDSC)은 분위기기체에 대한 영향은 크지 않으나 압력 변화에 대한 영향은 매우 크게 나타나고 있다. 발열량(QDSC)은 1기압하에서 190~200cal/g 정도이었다가 압력이 41.5 kg/cm²G로 증가하면 350~370cal/g로 160~170cal/g 로 크게 증가하고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때, 밀폐용기에 MEK PO를 저장 시 분해로 발생하는 압력으로 인하여 그 피해가 더 커질 수 있음을 알 수 있다. 또한 탄동구포(彈動臼砲) 실험결과 MEK PO의 분해위력은

TNT 대비 3.6%라고 보고되어 있다⁴⁾.

3.3 저장온도

MEK PO의 자기촉진분해온도(SADT)는 65°C로 보고되어 있는데⁴⁾ UN의 위험물수송에 관한 권고사항에 있는 자기가속분해온도(Self accelerated decomposition temperature, SADT)와 안전관리온도를 참고하면⁵⁾ 관리온도는 55°C이나 이것은 선박운송 시의 관리온도로서 저장온도는 이 보다 더 낮은 온도로 해야 안전을 확보할 수 있을 것이다. 상온에서 저장시 MEK PO의 한계온도(Critical temperature)가 80°C이므로 여름철에 저장온도관리에 특별한 주의가 요망된다고 할 수 있다.

3.4 열안정성

분해반응 형태의 대부분의 반응에서 반응속도식은 (1)식과 같이 나타낼 수 있다⁶⁾. 여기에 서 dx/dt 는 속도, x 는 반응률, n 은 반응 차수, A 는 빈도인자(Arrhenius frequenct factor, min^{-1}), E 는 활성화에너지, R 은 기체상수(8.314 J/mol, 1.987 cal/mol), T : 절대온도이다.

$$\frac{dx}{dt} = A (1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

\log 승온속도($\log \beta$)와 MEK PO 실험에서 승온속도별 피크최대온도(발열최대온도, T_m)의 역수를 도시하여 그 기울기로부터 (2)식을 이용하여 활성화에너지(E_a)를 구하면 55% MEK PO의 경우, 공기 1기압조건하에서 26.7kcal/mol이었다.

$$E \cong 2.19R \frac{d \log \beta}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} \quad (2)$$

이 값으로부터 (3)식을 이용하여 Arrhenius 빈도인자(Frequency factor, A)를 구할 수 있다.

$$A = \frac{\beta E e^{E/RT}}{R T^2} \quad (3)$$

A 의 평균값은 Specific속도상수(Rate constant, k)와 반감기(Half-life, $t_{1/2}$)를 구하는데 사용된다. 식(4), (5)로부터 구한 온도별 A 의 평균값은 Specific 속도상수(Rate constant, k)와 반감기(Half-life, $t_{1/2}$)를 구하는데 사용된다.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \quad (5)$$

식(4), (5)로부터 구한 온도별 속도상수(k) 및 반감기($t_{1/2}$)는 <표 1>과 같다. 공기, 1기압,

표 1. 온도별 속도상수, 반감기

온도 (°C)	1/T (1000/K)	속도상수 (k), min ⁻¹	반감기 (t _{1/2}), min
92.0	2.739	3.4 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ²
120.0	2.544	3.9 × 10 ⁻²	1.7 × 10 ¹
148.0	2.374	3.3 × 10 ⁻¹	2.0
176.0	2.226	2.1	3.2 × 10 ⁻¹
204.0	2.096	1.0 × 10 ¹	6.3 × 10 ⁻²

55% MEK PO의 60min Half-life(t_{1/2}) 온도는 108.5°C이고 이 조건에서의 반응열은 107.4 cal/g이었다.

<표 2>는 공기, 1기압, 55% MEK PO의 일정온도에서 분해시간과 분해율에 관한 데이터로서 55% MEK PO를 110°C에서 2시간 경과시 98%가 분해하는 것을 알 수 있다.

<표 3>은 주어진 분해율에서의 분해시간과 온도에 대한 상세한 데이터이다. <표 3>로부터 110°C에서 55% MEK PO를 1%를 분해시키는데는 1.9분이 필요하다는 것을 알 수 있는데, 수지합성시 MEK PO를 사용할 경우 반응조건을 결정하는데 매우 유용한 정보가 될 수 있다.

표 2. 일정온도에서 분해시간과 분해율

Time (hr)	Pct Conv: 80.0°C (%)	Pct Conv: 90.0°C (%)	Pct Conv: 100.0°C (%)	Pct Conv: 110.0°C (%)	Pct Conv: 120.0°C (%)
2.00	7.591	20.29	45.97	79.53	97.97
4.00	14.61	36.46	70.81	95.81	99.96
6.00	21.09	49.36	84.23	99.14	100.00
8.00	27.08	59.63	91.48	99.82	100.00
10.00	32.61	67.82	95.40	99.96	100.00

표 3. 일정분해율에서 분해온도와 분해시간

Temperature (°C)	Conv Time: 1.0% (min)	Conv Time: 2.5% (min)	Conv Time: 5.0% (min)	Conv Time: 10.0% (min)
100.00	1.9	4.9	1.0 × 10 ¹	2.0 × 10 ¹
110.00	7.6 × 10 ⁻¹	1.9	3.8	7.9
120.00	3.1 × 10 ⁻¹	7.8 × 10 ⁻¹	1.5	3.2
130.00	1.3 × 10 ⁻¹	3.3 × 10 ⁻¹	6.7 × 10 ⁻¹	1.3
140.00	5.8 × 10 ⁻²	1.4 × 10 ⁻¹	2.9 × 10 ⁻¹	6.1 × 10 ⁻¹
150.00	2.7 × 10 ⁻²	6.8 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻¹	2.8 × 10 ⁻¹
160.00	1.2 × 10 ⁻²	3.2 × 10 ⁻²	6.5 × 10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻¹
170.00	6.3 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻²	3.2 × 10 ⁻²	6.6 × 10 ⁻²
180.00	3.2 × 10 ⁻³	8.1 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻²	3.4 × 10 ⁻²

4. 결론

본 연구에서 MEK PO의 발열개시온도($T_{0,DSC}$)는 승온속도, 분위기기체 및 분위기기체의 압력변화에 따른 차이는 없었다. 그러나 발열량(Q_{DSC})의 경우 분위기기체의 변화에는 큰 영향을 받지 않으나 분위기기체의 압력에는 큰 영향을 받는 것으로 나타나고 있다. 분해에 의해 생성되는 압력은 위험성을 증가시킬 수 있으므로 공정조건 설정이나 저장용기의 선택 시 고려해야 할 사항이다. 또한 MEK PO는 활성화에너지가 공기 1기압조건하에서 26.7 kcal/mol로서 비교적 낮게 나타나고 있다. 활성화에너지가 낮다는 것은 산, 알카리, 염기, 산화제 등과 같은 혼재금지물질(Incompatible material)과 접촉시 화재·폭발로 이어질 위험성이 매우 크다고 볼 수 있다. 유기과산화물에 대한 많은 시험결과와 연구결과가 보고되어 있지만 국내에서 유통되고 있는 유기과산화물에 대한 상세한 실험데이터는 제조, 저장 및 운송시 한계온도 설정에 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Ta-Cheng Ho and Yih-Shing Duh, "Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief," Process Safety Progress, Vol. 17, No. 4, pp. 259~262(1998).
2. 化學防災指針. 日本化學會 編. 丸善株式會社.
3. C. G. Coates and Riddel, Chemistry and Industry, Vol. 7, p.84 (1981).
4. 有機過酸化物. 日本油脂.
5. United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods; ST/SG/AC, 10/C, 4/R., 10 April (1991).
6. Homer E. Kissinger, Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 11, 1(1957).