

Multimax Reactor System을 이용한 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화공정의 열적 위험성 평가

한인수 · 이근원[†] · 표돈영

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터
(2009. 8. 12. 접수 / 2009. 10. 14. 채택)

Assessment of Thermal Hazard on Esterification Process in Manufacture of Concrete Mixture Agents by Multimax Reactor System

In-Soo Han · Keun-Won Lee[†] · Don-Young Pyo

Occupational Safety & Health Research Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency
(Received August 12, 2009 / Accepted October 14, 2009)

Abstract : The risk assessment of thermal hazard to identify chemical or process hazard during early process developments have been considered. The early identification of thermal hazards associated with a process, such as rapid heats of reaction, exothermic decompositions, and the potential for thermal runaways before any large scale operations are undertaken. This paper presents to evaluate the safe operating parameters/envelope for exist plant operations. The assessment of thermal hazard with operating conditions such as amount of process materials, inhibitor, and catalyst on esterification process in manufacture of concrete mixture agents are described. The experiments were performed by a sort of calorimetry with the Multimax reactor system as a screening tool. The aim of the study was to evaluate the thermal risk of process material and mixture in terms of safety security to be practical applications in esterification process. It suggested that we should provide the thermal hazard of reaction materials to present safe operating conditions with cause of accident through this study.

Key Words : risk assessment, thermal hazard, esterification process, concrete mixture agents, multimax reactor system

1. 서론

회분식공정은 동일설비에서 다품종의 화학물질을 수요에 따라 제조하는 공정으로서 생산계획, 제품의 변경, 취급물질 및 작업내용의 변경 등이 수시로 발생하는 공정이다. 생산제품별로 화학반응, 종류, 추출 등의 단위조작이 반복됨으로 반응기 내부의 상황 즉, 생성물의 종류, 발열량 등이 시시각각으로 변화한다. 또한, 취급하는 물질들이 다양한 반응조건에서 운전됨으로서 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 관한 정보가 부족하기 때문에 사고의 개연성이 크다¹⁻³. 회분식 반응공정은 취급하는 물질이나 반응형태, 조작방법 등이 달라도 반응공정은 동일한 설비로 운전하는 경우가 많아 원료물질이나 반응중간체 및

부산물, 제품, 촉매 등과 같은 공정물질이 반응조건 변화에 따라 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 관한 정보가 부족하기 때문에 연속공정에 비하여 안전상의 문제점이 많다^{4,6}. 화학공정 개발에서 반응폭주의 잠재위험성을 평가하기 위해 반응물질의 위험성의 확인이 중요하다. 공정의 안전성을 확보하기 위한 사전 선별(screening) 실험으로 시차주사열량계(DSC)나 미분열분석(DTA)과 열량계의 일종인 Multimax reactor system이나 반응열량계(RC)을 사용하여 사전 위험성 평가 연구를 수행하고 있다^{6,9}.

본 연구에서는 회분식 공정사고 중 2006년 3월 (주)○○의 시멘트 혼화제 제조공장에서 화재폭발 사고가 발생한 공정^{4,10}을 대상으로 열량계를 사용하여 원료물질과 혼합물질의 열적 위험성을 평가하였다. 사고 발생공정은 에스테르화 반응공정으로 Multimax reactor system를 이용하여 공정물질의 원료와 중합억제제 및 촉매 등의 반응물질 상호간

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

의 열적 위험성을 고찰하였다. 이들 실험 결과를 통해서 사고원인을 규명하고 안전운전 조건을 제시하여 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 반응공정의 안정성 확보로 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험물질

본 연구에서 사용한 실험물질은 전보⁴⁾에서와 같이 (주)○○에서 제공한 한국에서 제조된 공업용 원료물질로서 Methoxy polyethylene glycol(MPEG)과 Methacrylic acid(MAA)사용하였고, 중합금지제는 PTZ, 촉매는 PTSA와 용제로는 사이크로헥산(CYC)를 사용하였다. 실험에 사용한 시료는 실제 공정의 레시피(recipe)에 따라 원료물질의 양은 중량비율로 계산하여 수행하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 Multimax reactor system는 스위스 Mettler Toledo사에서 개발한 열량계를 사용하였으며⁹⁾, 에스테르화반응 공정의 표준작업절차에 따라 반응실험 조건을 Multimax reactor system(glass reactor 50mL) 반응기의 용량에 맞추어 원료물질을 중량비율로 축소하여 실험을 수행하였다. 에스테르화반응 중에 발생하는 물을 공비혼합물로서 제거하기 위하여 용제(CYC)를 첨가하는 공정은 실험장비의 특성 및 정확한 열량 계산을 위하여 변경하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 반응기는 유리반응기(glass reactor)로 반응분위기는 퍼지(purge)를 실시하지 않고 공기 개방계에서 승온속도 1.0°C/min로 하였다. 동일한 실험조건하에서 대상공정의 실제 운전절차에 따라 원료와 촉매, 중합금지제 등이 정상적으로 투입되는 경우를 정상운전 상태(normal condition)로 정의하였고, 같은 조건에서 원료물질, 중합금지제 또는 촉매 등이 미 투입되거나 실제운전 조건과 다를 때를 비 정상운전 상태(abnormal condition)로 보았다.

실험방법은 ① 먼저 고체인 MPEG을 65°C에서 충분히 녹을 때까지 보관한 후 40g(0.02mol, 36.8mL)를 60~65°C로 유지되는 반응기에 투입한다. ② 반응열을 계산하기 위한 실험장비의 Calibration Heater를 작동시킨다. ③ 반응기를 300rpm으로 교반을 실시하면서 중합금지제인 PTZ를 0.0271g을 반응기에 투입한 후 10분 동안 교반을 실시한다. ④ 촉매인 PTSA를 0.5420g을 교반을 실시하면서 서서히 투입

한 후 10분간 교반을 실시한다. ⑤ 반응기의 교반을 정지시키고 주원료인 MAA를 0.5164g(0.06mol, 5.1mL)를 반응기에 투입한 후 10분간 300rpm으로 교반을 실시한다. ⑥ CYC 2.9mL(2.26g)를 Dosing System을 이용하여 3분간 반응기에 투입한다. ⑦ 반응기 내부의 온도를 60분 동안 120°C로 승온시킨다. ⑧ 반응기 내부 온도의 승온이 완료되면 Dosing System을 이용하여 CYC을 15시간 동안 94.275mL(0.105mL/min)를 일정한 속도로 반응기에 투입하면서 에스테르화반응을 진행시킨다. ⑨ 반응열량을 계산하기 위한 실험장비의 Calibration Heater를 작동시킨다. ⑩ 반응기 내부 온도를 60°C로 하강시킨다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정상운전 상태에서의 운전단계별 열 거동 분석

운전단계 별 열 거동을 평가하기 위해 Multimax reactor system를 이용하여 사업장에서 제시한 정상운전 조건에서 에스테르화반응 시 반응기 내부 온도 변화 및 열량변화를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1은 (MPEG + PTZ + PTSA + MAA + CYC)을 작업절차에 따라 정상적으로 투입하였을 경우 시간에 따른 반응기의 온도변화를 나타낸 것이다. 약 90°C 부근에서 반응기의 온도변화가 있는 것으로 보아 에스테르화 반응이 개시 되는 것으로 판단되며, 100°C 부근에서 공비혼합물의 증발잠열에 의해 급격한 온도차(Tr-Tj = -5°C)가 발생하였다. 등온단계에서는 공비혼합물의 증발잠열에 의해 온도차(Tr-Tj)는 -7~-9°C를 유지함을 알 수 있었다. Fig. 2는 반응열량의 변화를 나타낸 것으로 반응열량은 15시간 동안 -6.27×10^4 J이며, MPEG를 기준으로 계산하면 -1567.5J/g에 해당된다. 여기서 계산된 반응열량 값은 공비혼합물의 증발잠열을 반응열로 포함하여 계산된 값이다. 그러나, 실제 에스테르화 반응은 발열반응이나, 본 연구의 에스테르화 반응에서 CYC와 함께 생성된 물이 공비혼합물로 증발되기 때문에 증발잠열에 의해 흡열반응의 형태를 보였다.

3.2. 비 정상운전 상태에서의 열 거동 분석

3.2.1. 중합금지제의 영향

에스테르화 반응 운전절차에 따라 앞에서 언급한 (MPEG + PTZ + PTSA + MAA + CYC) 시료를 투입하면서 정상운전 조건과 동일한 방법으로 실험

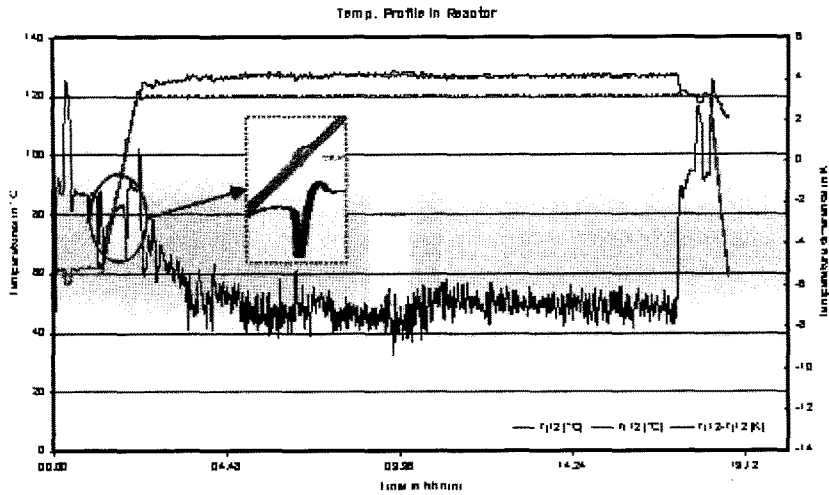


Fig. 1. Variation of reaction temperature with time at normal condition.

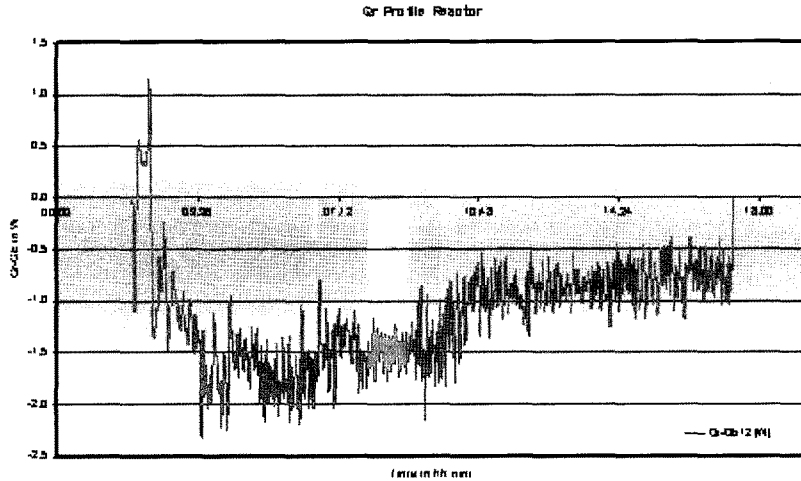


Fig. 2. Variation of the heat generation rate with time at normal condition.

을 실시하였다. 중합금지제의 영향을 알아보기 위해 중합금지제(PTZ)를 주원료의 0, 200, 400, 및 600 ppm으로 투입량의 변화시키면서 시간에 따른 반응온도와 열량의 변화를 고찰하였다. 이 중 중합금지제를 400ppm 투입하였을 경우에만 시간에 따른 온도와 반응열량 변화를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 이 때 에스테르화 반응은 약 90°C에서 서서히 시작되어, 반응이 약 100°C 부근에서부터 약간 일어남을 알 수 있었다. 등온구간에서도 온도차($Tr-Tj = -4 \sim -6^\circ C$)가 정상반응의 온도차($Tr-Tj = -7 \sim -9^\circ C$)보다 크다는 것은 약간의 비정상 발열반응이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-5.68 \times 10^4 J$ 이며, MPEG 기준으로 $-1420 J/g$ 이었으며 순간 최대반응열량은 1.6W이었다.

한편, 중합금지제를 투입하지 않을 경우(0ppm)에는 약 70°C 부근에서 서서히 반응이 시작되며, 승온구간에서 순간 최대발열량이 나타나며 등온구간에서도 상당한 반응의 진행이 진행됨을 알 수 있었다. 이 때의 반응열은 약 1시간 30분 동안 $7.49 \times 10^3 J$ 이며, MAA 기준으로 1,468.6J/g이었고, 순간 최대반응열량은 2.5W이었다. 중합금지제 200ppm이 투입 하였을 경우 에스테르화 반응은 약 90°C에서 서서히 시작되어, 반응이 약 100°C 부근에서부터 약간 일어남을 알 수 있었다. 등온구간에서도 온도차($Tr-Tj = -2 \sim -5^\circ C$)로 정상반응 조건에서의 온도차($Tr-Tj = -7 \sim -9^\circ C$)보다 크다는 것은 약간의 비정상 발열반응이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-4.42 \times 10^4 J$ 이며, MPEG 기

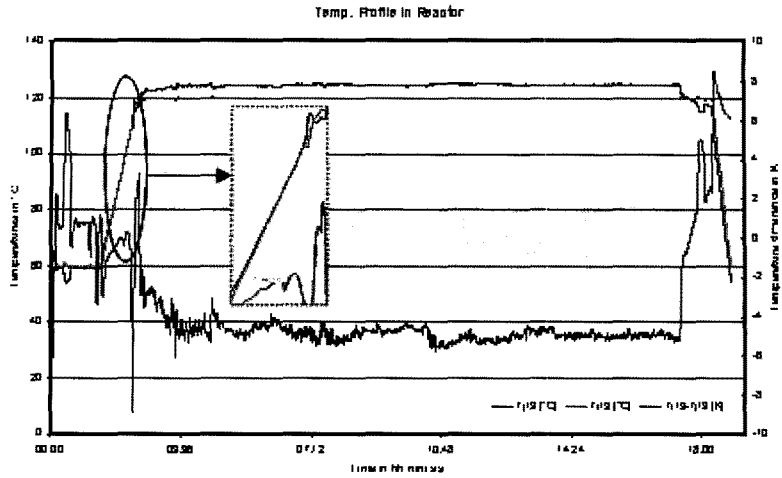


Fig. 3. Variation of reaction temperature with time at 400ppm of inhibitor.

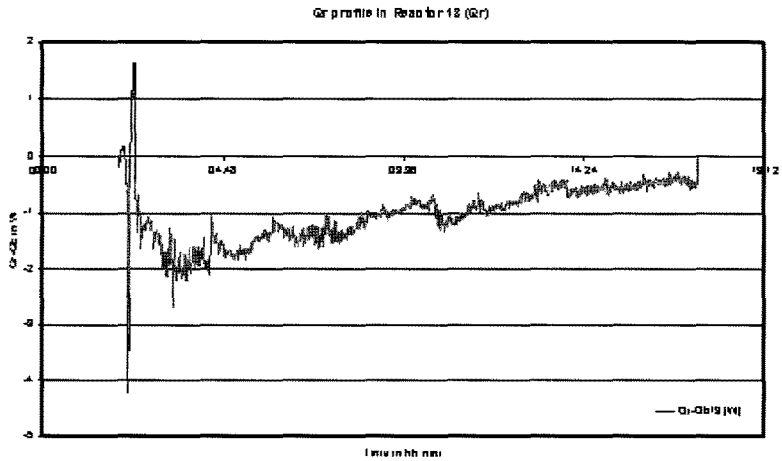


Fig. 4. Variation of the heat generation rate with time at 400ppm of inhibitor.

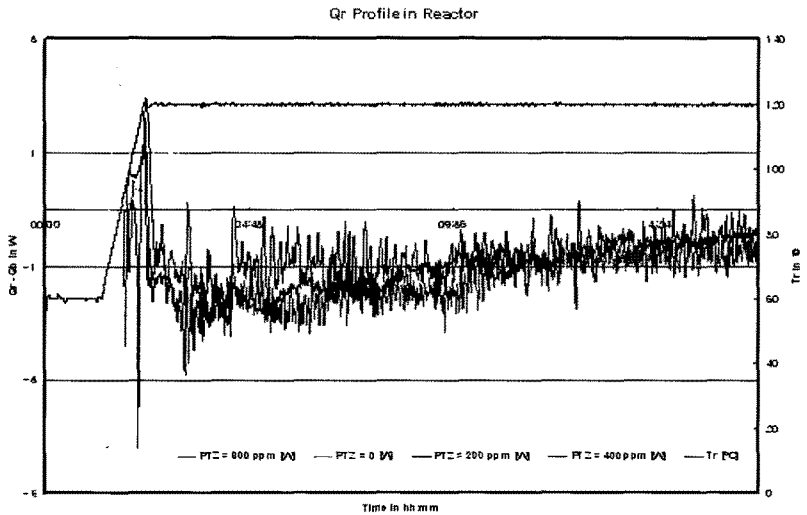


Fig. 5. Comparison of the heat generation rate with concentration of inhibitor.

준으로 -1105J/g 으로 흡열반응 형태를 보였고, 순간 최대반응열량은 1.9W 이었다. 중합금지제를 600ppm 을 투입하였을 경우에는 에스테르화 반응은 약 90°C 에서 서서히 시작되며, 승온과정에서 비정상 반응이 일어나는 발열의 형태가 나타나지 않았다. 등온구간에서는 공기혼합물의 증발잠열에 의해 온도차 ($T_r - T_j$)는 $-7 \sim -9^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-6.27 \times 10^4\text{J}$ 이며, MPEG 기준으로 -1567.5J/g 이었고, 순간 최대반응열량은 1.1W 이었다.

앞에서 언급한 내용을 포함하여 중합금지제(PTZ)의 농도에 따른 반응열량을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 이상의 결과로 중합금지제의 영향을 고

찰하면 중합금지제의 양을 적게 투입 할수록 흡열 반응의 형태가 조금씩 낮아짐을 알 수 있었고, 에스테르화의 정상반응을 진행시키기 위해서는 중합금지제를 주원료의 400ppm 이상 투입 하여야 함을 알 수 있었다.

3.2.2. 촉매의 영향

에스테르화 반응 운전절차에 따라 (MPEG + PTZ + PTSA + MAA + CYC) 시료를 투입하면서 정상 반응 조건과 동일한 방법으로 실험을 실시하였다. 촉매의 영향을 알아보기 위해 촉매(PTSA)를 주원료의 0, 0.4, 0.8, 및 1.2%로 투입량의 변화시키면

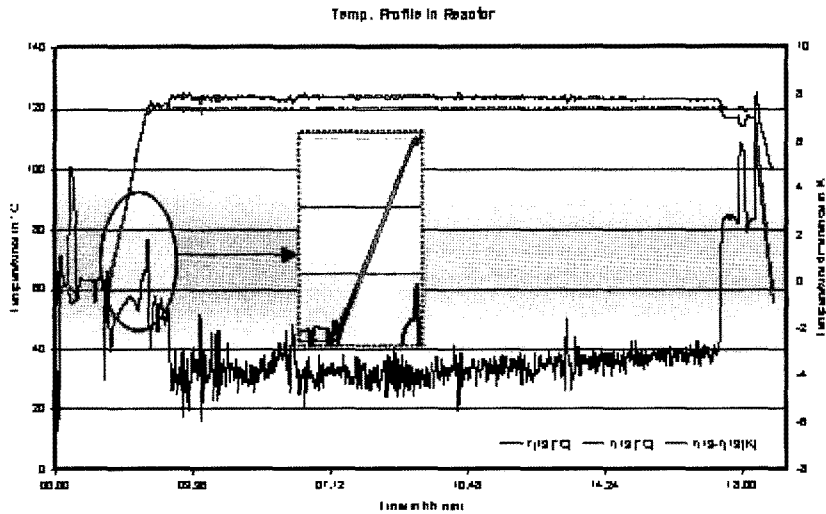


Fig. 6. Variation of reaction temperature with time at 0.8% catalyst.

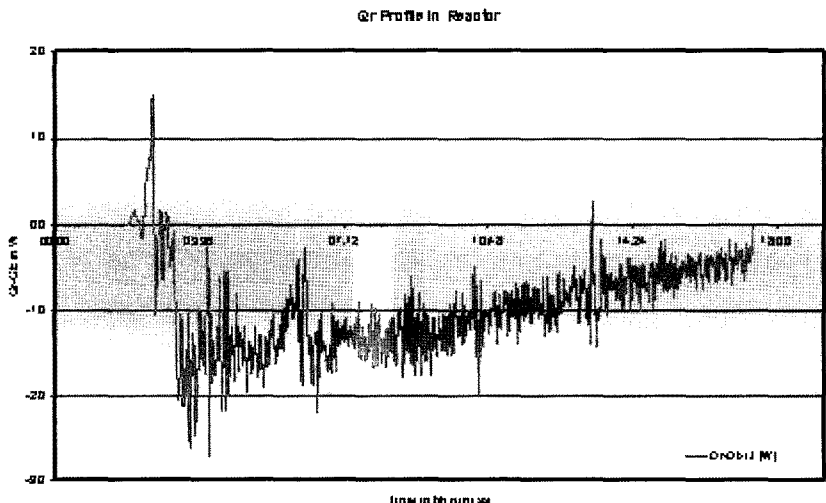


Fig. 7. Variation of the heat generation rate with time at 0.8% catalyst.

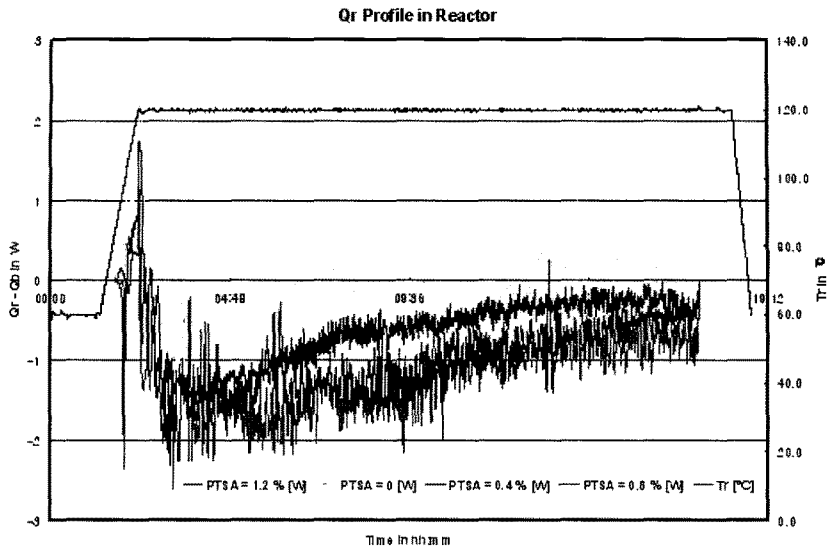


Fig. 8. Comparison of the heat generation rate with concentration of catalyst.

서 시간에 따른 반응온도와 반응열량의 변화를 고찰하였다. 이 중 촉매를 0.8% 투입하였을 경우만 시간에 따른 온도와 반응열량 변화를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 이 때 에스테르화 반응은 약 85°C에서 서서히 시작되며, 비정상 반응이 약 110°C 부근에서부터 약간 일어남을 알 수 있었다. 등온구간에서도 온도차($Tr-Tj = -3 \sim -6^\circ C$)가 정상반응 온도차($Tr-Tj = -7 \sim -9^\circ C$) 보다 크다는 것은 약간의 비정상 발열반응이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-5.44 \times 10^4 J$ 이며, MPEG 기준으로 $-1360 J/g$ 이었고, 순간 최대반응열량은 1.4W이었다.

한편, 촉매를 투입하지 않을 경우(0ppm)에는 에스테르화 반응이 아닌 비정상 반응은 약 84°C 부근에서 서서히 시작되며, 승온구간에서 순간 최대발열량이 나타나며 등온구간에서는 반응의 진행이 거의 없었다. 이때 비정상 반응의 반응열은 약 2시간 동안 $-578 J$ 이며, MAA 기준으로 $-113 J/g$ 이며, 순간 최대반응열량은 2.4W이었다. 비정상 반응은 승온구간에서 거의 완결되는 것으로 판단된다. 촉매를 0.4% 투입하였을 경우에는 에스테르화 반응은 약 85°C에서 서서히 시작되며, 비정상 반응이 약 105°C 부근에서부터 약간 일어남을 알 수 있었다. 등온구간에서도 온도차($Tr-Tj = -3 \sim -5^\circ C$)가 정상반응 온도차 ($Tr-Tj = -7 \sim -9^\circ C$) 보다 크다는 것은 약간의 비정상 발열반응이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-3.38 \times 10^4 J$ 이며,

MPEG 기준으로 $-845 J/g$ 이었고, 순간 최대반응열량은 1.7W이었다. 또한, 촉매를 1.2% 투입하였을 경우에는 에스테르화 반응은 약 90°C에서 서서히 시작되며, 승온과정에서 비정상 반응이 일어나는 발열의 형태가 나타나지 않았다. 등온구간에서 공기 혼합물의 증발잠열에 의해 온도차 ($Tr-Tj$)는 $-7 \sim -9^\circ C$ 를 유지하였다. 반응열량은 약 15시간 동안 $-6.27 \times 10^4 J$ 이며, MPEG 기준으로 $-1567.5 J/g$ 이며, 순간 최대반응열량은 1.1W이었다.

앞에서 언급한 내용을 포함하여 촉매(PTSA)의 농도에 따른 반응열량을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 실험 결과를 분석하면 촉매의 양을 적게 투입 할수록 흡열반응의 형태가 조금씩 낮아짐을 알았고, 에스테르화의 정상반응을 진행시키기 위해서는 촉매를 주원료의 0.8% 이상 투입하여야 함을 알 수 있었다.

3.2.3. 반응물에 대한 압력의 영향

사고보고서에 따르면¹⁰⁾ 에스테르화 반응기내 반응물의 점도증가로 인하여 경보가 발생하여 이상 제품(off spec.)의 반응물을 반응기 하부에 설치되어 있는 공기로 가압하여 배출하는 과정에서 사고가 발생하였다. 이 공정의 사고원인을 규명하기 위하여 비정상 운전상태에서 반응물에 대한 압력의 영향을 알아보기 위해 반응기에 일정 압력으로 가압하여 열 거동을 분석하였다. Fig. 9는 중합금지제를 투입하지 않고 비정상 운전 상태에서 반응이 진행

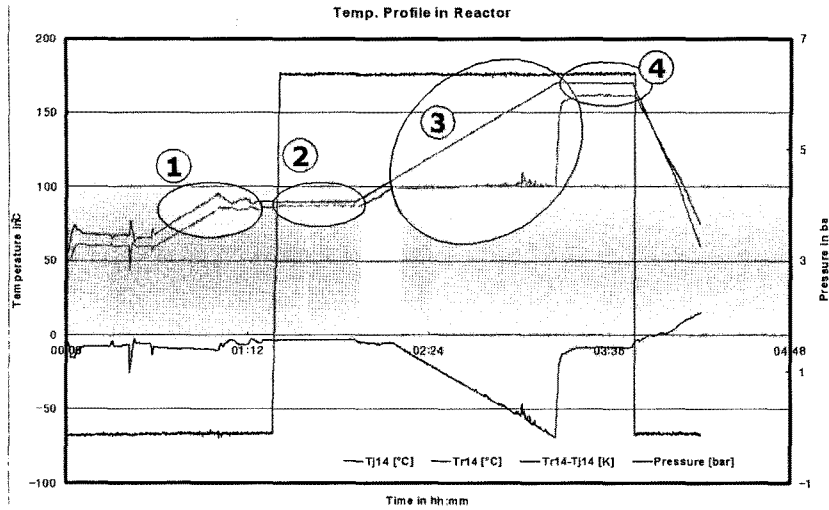


Fig. 9. Effect on reaction temperature of reactants at abnormal condition (pressure = 6bar).

된 후 겔화가 생성된 반응물에 대해서 압력을 6bar의 유지한 경우에 반응물의 반응온도에 대한 영향을 나타내었다. 실험은 MPEG + PTSA + MAA + CYC을 작업순서 되로 투입하고 중합금지제를 투입하지 않은 상태에서 반응기 내부온도를 85°C까지 승온하였다. 반응온도를 85°C로 유지 후 반응기 내부를 6bar의 가압 상태를 30분간 유지한 후, 반응기의 자켓 온도를 170°C로 승온 한 후 체류시간을 약 30분간 유지하였다. 반응기는 Pressure reactor을 사용하였고, 반응분위기는 반응물을 투입할 때 공기 개방계에서 반응기 뚜껑을 닫고 밀폐계에서 승온 속도는 1.0°C/min이었다. Fig. 9의 ①은 비정상 반응으로 반응물(겔화)이 생성되는 구간이고, ②의 경우에는 85°C 등온조건에서 반응기 내부에 가압 유지 구간이며, ③은 반응기 내부압력을 6bar로 유지한 채 반응기 자켓온도를 170°C까지 승온한 구간이다. ④의 경우에는 반응기 자켓온도 170°C에서 내부압력을 6bar로 유지한 구간이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 ①은 반응기를 밀폐계로 전환하면서 압력 및 온도의 떨림 현상이 나타났으나, 이로 인한 미반응물질의 추가(2차) 반응은 없는 것으로 사료된다. ③구간에서는 온도차가 떨어지는 것으로 보아 반응기 내부온도 약 100°C 부근에서 비정상 반응의 생성물이 녹는 현상이 발견할 수 있었다. ④구간의 끝부분에서 반응기 상부에 있는 증기를 포집하여 가스크로마토그래피(GC)로 분석한 결과 용제(CYC)만 검출되었다. 이로 보아 MAA는 비정상반응에서 생성물로 모두 전환된 것으로 판단된다. 그러나, 용제(CYC)와 미 반응 MAA가 남아있을 경우를 가정

하여 용제와 MAA을 질량비로 9:1로 혼합하여 폭발한계측정장치(Chillworth Co.)로 분위기 온도 25°C와 85°C에서 분석한 결과 폭발됨을 확인하였다. 따라서, 반응물 내부에 물을 제거하기 위해 사용되는 용제(CYC)가 잔류할 경우, 정전기나 스파크 등 점화원을 만나면 충분히 폭발할 가능성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 시멘트 혼화제 제조공장의 에스테르화 반응공정의 원료물질에 대한 열적 위험성 평가를 수행하였다. 실험물질은 주원료(MPEG+MAA), 중합금지제(PTZ) 및 촉매(PTSA)을 사용하였으며, Multimax reactor system를 이용하여 실제 운전절차에 따른 정상운전 상태(normal condition)와 비 정상운전 상태(abnormal condition)에서 중합억제제, 촉매 및 압력의 영향 등을 고찰하였다. 이들 실험 분석결과를 중심으로 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 에스테르화 반응의 정상운전 조건에서는 급격한 반응의 진행은 없었으며, 실제 에스테르화 반응은 발열반응이나 공비혼합물의 증발잠열로 인하여 흡열반응의 형태를 보였다. 중합금지제(PTZ) 및 원료물질의 미 투입에 따른 비정상 반응의 경우에도 급격한 발열반응의 진행은 없는 것으로 나타났다.

2) 중합금지제(PTZ)의 양의 변화에 따른 영향은 중합금지제 미 투입 시에만 비 정상운전 상태의 경우에는 발열반응이 나타났으며, 200~400ppm 투입

될 시에는 에스테르화 반응과 약간의 비정상 반응이 동시에 일어나는 것으로 판단된다. 따라서, 에스테르화 정상반응을 위해서는 400ppm 이상 투입되어야 할 것이다.

3) 촉매(PTSA) 양의 변화에 따른 반응의 영향에서는 촉매의 미 투입시에만 비정상반응의 발열반응이 나타났으며, 0.4~0.8% 투입될 시에는 에스테르화 정상반응과 약간의 비정상반응이 동시에 일어나는 것으로 판단되어 정상반응을 위해서는 0.8% 이상 투입되어야 할 것으로 판단된다.

4) 중합금지제를 투입하지 않은 경우, 비 정상운전 상태(abnormal condition)의 반응물에 대한 압력(6bar) 및 온도(160℃)에 따른 위험성이 없는 것으로 나타났다. 다만, 용제(CYC)가 잔류할 경우 충분히 폭발할 가능성이 있는 것으로 사료된다.

따라서, 시멘트 혼화제 제조 공장의 에스테르화 반응공정 사고 예방을 위해서 적정량의 중합금지제의 투입되지 않으면 제품의 겔화가 발생되며, 중합금지제의 제품이상 유무의 체크와 반응 후 물을 제거하기 위해 사용되는 용제가 잔류되지 않도록 하여 설비의 안전성을 확보하여야 한다. 또한, 시멘트 혼화공정의 스케일 업(scale-up)을 위한 열적 위험성 평가를 위해 반응열량계(reaction calorimeter, RC1)와 같은 장치를 이용한 추가적인 실험이 필요한 것으로 사료된다⁸⁾.

참고문헌

1) 이근원, "화학반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가(II)", 연구원 2006-79-769, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2006.

2) Theodor Grewer, "Thermal hazard of chemical reactions", Third impression, Elsevier, 2004.

3) Francis Stoessel, "What is your thermal risk?", Chem. Eng. Pro., pp. 68~75, 1993.

4) Keun-Won Lee, et al., "An evaluation of thermal stability on esterification process in manufacture of concrete mixture agents", Journal of the KOSOS, Vol. 24, No. 4, pp. 40~46, 2009.

5) L. bretherick, Handbook of Reactive Chemical hazards, 5th Ed., Butterworths, 1995.

6) A. Lunghi et al., "Hydroxyurea explosion: a thermo-analytical and calorimetric study", Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 15, pp. 489~495, 2002.

7) Wasana Kowhakul et al., "Calorimetric behaviors of N2H4 by DSC and super CRC", Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 19, pp. 452~458, 2005.

8) Linda D. Tuma, "The interpretation of thermal analytical data in the determination of a safe operating envelope for the pilot plant scale-up of chemical processes", Thermochemica Acta 392-393, pp. 41~46, 2005.

9) Keun-Won Lee and In-soo Han, "Evaluation of thermal hazard in neutralization process of pigment plant by Multimax reactor system", Journal of the KOSOS, Vol. 23, No.6, pp. 91~94, 2008.

10) 한국산업안전공단, "교반기 과부하로 인한 화재", 중대산업사고속보 KOSHA-CCPS-0603, 2006(3).