

비닐아세테이트 중합공정에서 폭주반응 위험성 평가

이근원[†] · 한인수

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2011. 6. 3. 접수 / 2011. 9. 27. 채택)

Hazard Evaluation of Runaway Reaction in the Vinyl Acetate Polymerization Process

Keun-Won Lee[†] · In-Soo Han

Occupational Safety & Health Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency
(Received June 3, 2011 / Accepted September 27, 2011)

Abstract : The risk assessment of thermal behavior and runaway reaction caused by an exothermic batch process in manufacture of the vinyl acetate resin are described in the present paper. The aim of the study was to evaluate the risk of runaway reaction with operating parameters such as a reaction inhibitor, reaction temperature and a mount of methanol charged in the vinyl acetate polymerization process. The experiments were performed by a sort of calorimetry with the Multimax reactor system as a screening tool to investigate runaway reaction. From the experimental results, it was found that we could occur the auto acceleration for reaction of raw materials with operating parameters over 65°C of reaction temperature in the vinyl acetate polymerization process.

Key Words : thermal behavior, runaway reaction, vinyl acetate polymerization process, multimax reactor system, calorimetry

1. 서론

석유화학공업을 제외하고 국내 화학산업에 대한 체계적인 재해통계는 부족하지만, 관련연구에 따르면¹⁾ 화학산업 중 화학제품제조업의 재해가 30% 이상을 차지하고 있다. 최근 5년간 국내 중대산업 사고 현황을 살펴보면²⁾ 화학제품 제조업에서 매년 사망이나 부상피해를 입었으며, 사고설비를 살펴보면 주로 저장탱크나 반응기의 폭발로 인해 인적 물적 피해를 가져왔다. 화학공정 산업의 화학설비 중에서 재해 발생빈도 및 위험요인이 높은 화학제품제조업의 사고는 반응물질의 발열거동, 이상반응 등 위험성에 대한 인식부족과 운전조건에 따른 불충분한 인지 등으로 인해 화재·폭발사고가 발생되고 있다. 화학공정 산업에서 안전측면에서 주요 관심사항은 혼합물의 반응속도와 열역학적 특성을 지배하는 폭주반응과 열적 안정성과 같은 열적 위험성 평가에 있다. 특히, 화학반응공정에서 폭

주반응은 공정화학의 열역학의 이해 부족으로 사고가 일어난다¹⁻³⁾.

국내 화학공정에서 열적위험성과 관련된 연구에서 이근원⁴⁾은 화재폭발 사고가 발생한 안료제조 시 중화공정과 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 반응공정에 대해 사고원인 규명과 안전성 확보 방안을 제시하였다. 또한, 이근원³⁾은 비닐아세테이트 중합공정에 대한 폭주반응 위험성에 대한 실험적 연구결과를 토대로 사고예방 대책과 안전성 확보 방안을 제안하였다. 외국의 회분식 반응공정에 대한 폭주반응 연구로는 Chen-Shan Kao과 Kwan-Hua Hu⁵⁾와 J.L. Gustin⁶⁾이 화학사고가 발생하였던 공정을 대상으로 열량계를 이용하여 열적 안전성을 평가하여 폭주반응 예방을 위한 안전정보를 제시하였다. Sheng-Hung Wu 등⁷⁾은 시차주시열량계(DSC)와 Vent sizing package 2(VSP 2)를 이용하여 회분식반응기에서 Dicumyl peroxide(DCPO)의 폭주반응 거동 분석을 통해 위험도를 감소시키기 위한 위험정보를 제공하였다. S. Partington과 S. P. Waldram⁸⁾은 아조염료 중간체의 생산시 발생한 폭주반

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

응 원인을 등온과 단열 열량계를 이용하여 아조염료 공정사고 원인을 규명하였다. 이들 국내외 화학사고는 발열반응 시 냉각실패로 인한 폭주반응에 기인한 사고발생이 보고되고 있으며, 선진국에서는 폭주반응 위험성을 실험적인 방법으로 사고원인 규명 및 예방 연구를 수행하고 있다^{9,11)}. 그러나, 국내에서는 실험을 통한 폭주반응 위험성 평가 연구는 거의 없는 실정이다.

한편, Barton과 Nolan은 영국에서 발생한 회분식 반응공정의 화학사고 사례를 1962년부터 1987년까지 조사한 결과, 134건의 폭주반응 사고 중 64건이 중합반응 공정에서 일어났다고 보고하였다¹²⁾. 이러한 결과는 중합반응 공정이 타 화학반응 공정보다 상대적으로 위험성이 높다는 것을 알 수 있다. 중합공정의 사고는 잘못된 개시제의 투입이나 교반 유무 혹은 부적절한 운전에 의하여 회분식(batch)이나 반 회분식(semi-batch) 또는 연속 중합공정 중에 사고가 발생된다. 특히, 비닐아세테이트 중합은 벌크중합(bulk polymerization)으로 중합개시제가 비닐아세테이트 모노머에 용해되어 있는 저장탱크와 리사이클 된 모노머의 저장탱크에서 사고가 많이 발생 된다⁶⁾. 따라서, 비닐아세테이트 벌크중합에 관한 연구는 비록 상업적으로 널리 사용되는 공정은 아니지만, 중소규모 화학공장에서 공정안전 관점에서 중요한 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구는 비닐아세테이트 중합과정 중 반응기 내에서 폭주반응으로 폭발사고가 발생한 공정을 대상으로 Multimax reactor system을 사용하여 반응물의 열적 위험성을 평가하였고, 반응온도, 원료물질 투입량 및 개시제 등의 공정운전 변수에 영향을

주는 인자를 중심으로 폭주반응 위험성을 실험적으로 분석·고찰하였다.

2. 실험

2.1. 연구대상 공정과 실험물질

본 연구의 대상공정과 실험물질은 전보¹²⁾에서와 같이 폭발사고가 발생된 비닐아세테이트 중합공정으로 대상으로 하였고, 실험물질은 시중에서 유통되고 있는 시약으로 초산비닐모노머(vinyl acetate monomer), 메탄올(methyl alcohol) 및 반응개시제로 BPO(benzoyl peroxide)와 LPO(lauroyl peroxide)을 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치는 Multimax reactor system으로 스위스 Mettler Toledo 사에서 개발한 반응열량계의 일종으로 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 4개의 개별적인 소형반응기 블럭이 들어있는 반응기 박스(Reactor box)와 고압반응시스템, 상압반응시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적(monitring)시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기 Box내의 4개의 소형반응기내에 위치한 교반기는 페달형(pitched paddle type)으로서 교반속도는 0~1,500 rpm까지 조정가능하며, 반응기내의 온도는 반응 혼합물 측 온도(Tr)와 자켓 측 온도(Tj)를 측정하여 제어하도록 되어 있다. 냉매(Cryostat, tap water)와 전기적 가열 시스템이 반응기 블럭을 냉각 및 가열함으로써 반응기 내의 온도를 제어하고, 자켓의 온도범위는 0~180℃이며, 50 mL용 Round bottom 유

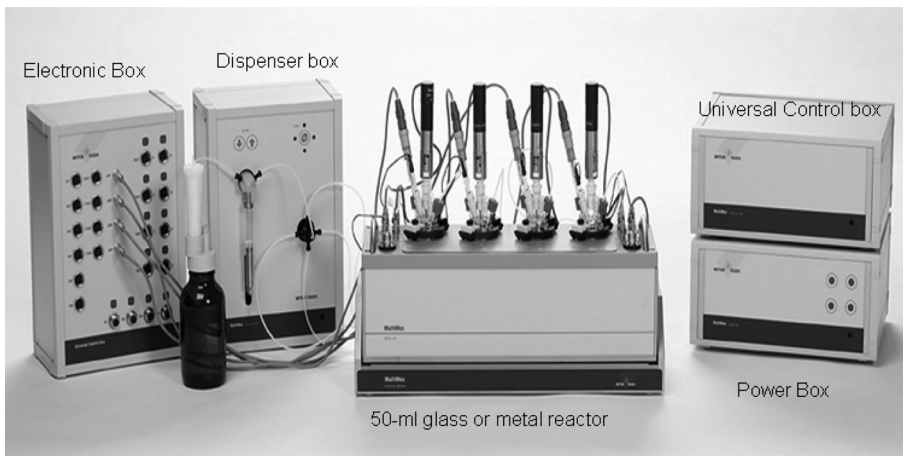


Fig. 1. Photograph of multimax reactor system.

리 반응기를 사용하였다.

실험방법은 전보¹²⁾에서 사용한 Recipe에 따라 제조된 원료물질인 비닐아세테이트, 메탄올 및 반응개시제를 계량하여 유리반응기(50 mL)에 넣고 교반속도를 200 rpm으로 유지하면서 상온에서 약 38.9 g(42 mL)의 시료 혼합물질을 분취하여 반응기에 투입하였다. 25°C에서 40분 동안 온도를 안정화시킨 다음 반응열량 계산에 필요한 UA값을 실험적으로 측정하기 위하여 Calibration Heater를 작동시킨 후 승온속도 1°C/min로 반응온도 50, 55, 60, 및 65°C까지 도달하게 한 후 반응시간을 4시간 이상 또는 자동가속화가 발생하는 시점까지 유지시켰다. 반응시간이 종료되거나 자동가속화의 발생으로 강제 종료 후 Multimax diagram으로부터 발열개시온도, 발열량 및 최대열량발생속도, 열적 전환율 등을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도에 따른 열 거동 평가

비닐아세테이트 중합공정의 원료 혼합물질(VAM+MeOH+BPO)을 Normal recipe로 제조하여 공기분위기, 교반속도 200 rpm, 승온속도 1°C/min의 조건 하에서 반응온도를 변화시키면서 시간의 경과에 따른 열유속(heat flow)의 변화 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로 부터 계산한 반응온도에 따른 열 거동 특성 값을 Table 2에 나타내었다. 반응온도에 따라 관측된 발열개시 온도는 35~40°C이었으며, 반응온도 50°C에서의 발열량은 59.5 J/kg이고, 55, 60

Table 1. The values of thermal characteristics with traction temperatures

Reaction temperature (°C)	Q (J/g) (VAM basis)	Onset temp. (°C)	Max. heat flow (W/L)	Thermal conversion (%)
50	59.5	35~40	16.1	5.4 (4 hr)*
55	107.6	35~40	17.0	9.8 (4 hr)
60	174.9	35~40	22.5	15.9 (4 hr)
65	983.2	35~40	265.5	89.8 (2 hr)

* () denotes the reaction time.

및 65°C에서는 각각 107.6, 174.9 및 983.2 J/kg이었다. 반응온도 50~60°C에서의 열 거동 특성 값의 경향과 비교하여 반응온도 65°C에서는 등온구간에 도달 이후 약 30분의 비교적 짧은 시간 안에 급격한 발열을 보였다. 또한, 반응온도 65°C에서 최대 열유속은 265.5 W/L로서 통상적인 열 제어기준(30 W/L)의 약 9배 정도를 초과하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 실 규모 반응기에서 해당 반응 시스템이 운전되는 경우에 반응기 내부 온도의 제어가 불가능 할 수 있음을 보여주는 것이다.

한편, Fig. 2로 부터 계산된 열량 값으로부터 열적 전환율(thermal conversion)을 계산하였다. 반응시간 동안 발생한 열량 값을 총 발생할 수 있는 열량 값으로 나누어 주면 일정 시간(t)에서의 열적 전환율(thermal conversion)을 구할 수 있다. 본 연구에서는 열적 전환율을 계산하기 위하여 총 발열량을 DSC의 실험결과로 부터 얻은 열량 값인 1139.56 J/kg을 사용하였다. 이로부터 계산된 일정 반응온도에서의 시간에 따른 열적 전환율의 변화 결과를 Fig.

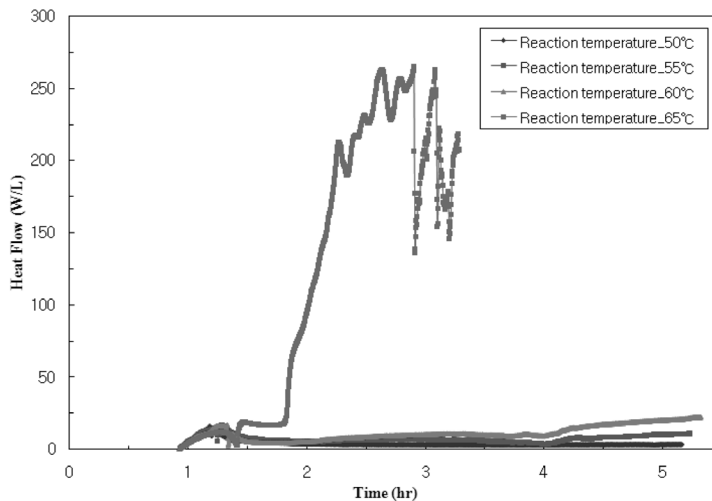


Fig. 2. Curves of heat flow with reaction time.

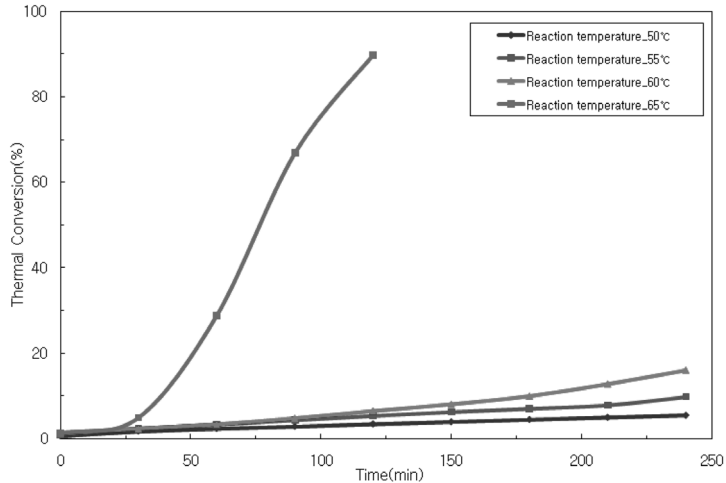


Fig. 3. Variation of thermal conversion with time at the constant of reaction temperature.

3에 나타내었다. 반응온도 50~60°C의 경우에는 반응시간 4시간 동안 비닐아세테이트 중합이 서서히 진행되고 열적 전환율이 아주 적어 반응의 제어가 가능한 것으로 판단되나 중합도가 매우 낮은 것으로 판단된다. 반응온도 65°C의 경우에는 등온구간 도달 약 30분 후에 발열량과 열유속 등의 열적 특성 값이 갑자기 증가하는 자동가속화(auto acceleration) 현상이 발생하였다. 이는 반응계 내의 라디칼 농도의 증가로 인한 반응속도 상승은 반응계 내의 점도를 증가시켜 반응으로 생성된 열을 쉽게 확산되지 못하게 함으로서 온도가 상승하게 되어 중합속도의 증가를 증폭시켜 자동가속화 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

따라서, 반응온도 50~60°C까지는 비닐아세테이

트 중합이 서서히 진행되면서 반응의 제어가 가능한 것으로 판단되며, 반응온도가 65°C의 경우에는 반응개시 된 후 약 30분 후에 반응기내에 점도가 높아 열이 쉽게 전달되지 못하여 온도가 급격히 증가됨에 따라 중합속도가 증폭되는 자동가속화(auto acceleration) 현상이 발생된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이 반응온도에서는 공정을 제어할 수 없는 폭주반응으로 이어질 가능성이 높음을 알 수 있었다.

3.2. 교반속도의 영향

공기분위기에서 교반속도의 영향을 알아보기 위하여 비닐아세테이트 원료 혼합물질을 승온속도 1°C/min로 가열하여 반응온도 50°C, 55°C 및 60°C에서

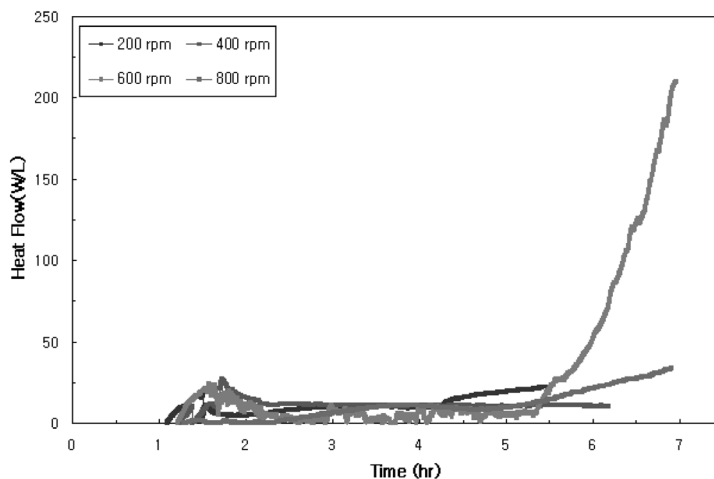


Fig. 4. Variation of heat flow with rotation speed rate at the reaction temperature of 60°C.

일정한 교반속도를 유지하면서 시간에 따른 열유속 변화와 열적 전환을 변화를 분석한 결과 중 60℃의 경우만 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도 50℃ 및 55℃에서 교반속도가 증가함에 따라 발열량, 열유속, 열적 전환율 등의 열적 특성 값이 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 열적 특성 값이 교반속도의 증가에 따라 증가하다 감소하는 경향을 보이는 이유는 높은 교반속도에서는 중합에 의해 생성되는 반응열보다 메탄올 및 미 반응 모노머의 증발에 의한 잠열의 영향이 더 크게 나타나기 때문이며, 이를 열적 특성 값에 반영하지 못하여 상대적으로 낮은 특성 값을 나타내는 것으로 판단된다. 반응온도 50℃에서는 400 rpm, 55℃에서는 600 rpm에서 가장 높은 열적특성 값이 나타나지만, 이 반응온도에서는 교반속도가 열적위험 특성을 크게 증가시키는 변수로서 영향이 적음을 알 수 있었다. 반응온도 60℃의 경우에도 역시 교반속도의 증가에 따라 열적 특성 값이 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 특히 교반속도 600 rpm에서는 반응기간 후반(약 210분 후)에 다량의 생성열에 의한 열 유속과 열적 전환율이 급격히 증가하는데 이는 자동가속화(auto acceleration)에 기인한 것으로, 이러한 경우 열적 제어가 어려워 폭주반응으로 이어지기 쉽다. 800 rpm에서는 다시 열적 특성 값이 감소하게 되는데 이는 위에서 설명한 바와 같이 증발잠열에 의한 영향인 것으로 판단된다. 따라서 열적으로 안전한 반응을 확보하기 위해서는 반응온도와 교반속도의 적정한 산정이 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 용제 메탄올의 영향

비닐아세테이트 중합공정의 원료 혼합물질 중 용제인 메탄올의 충전량에 따른 영향을 알아보기 위하여 해당 반응온도에 도달하였을 때 약 3분 동안 원료투입 시스템을 이용하여 과량의 메탄올을 반응기 내로 투입하였다. 공기분위기, 교반속도 600 rpm, 승온속도 1℃/min의 조건하에서 메탄올의 투입량에 따른 열유속의 변화와 열적 전환율을 반응온도 60℃의 경우만 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

반응온도 55℃에서 100~300%의 과량의 메탄올이 투입되는 경우 승온구간에서만 발열 현상이 나타났으며, 반응온도에 도달하여 과량의 메탄올이 투입된 후부터는 흡열현상이 나타났다. 흡열현상은 메탄올의 양이 과량일수록 더 높게 나타났다. 이는 과량의 메탄올로 인하여 중합반응의 속도가 늦어져 중합에 의한 반응열 보다 메탄올 및 모노머의 증발에 의한 잠열이 더 크기 때문에 발생하는 현상으로 판단된다. 메탄올의 정상충전(normal charged)과 과부족(under charged)의 경우 반응기간 동안 발열 현상은 나타났으나 급격한 발열 현상은 보이지 않았다.

반응온도 60℃에서는 메탄올의 양에 관계없이 모두 자동가속화 현상이 발생하여 폭주반응의 위험성이 있는 것으로 나타났다. 특히, 메탄올이 과량 투입된 경우 반응구간 초반에서 중반까지는 흡열의 현상을 보이다 급격한 자동가속화가 발생하였다. 이는 일시적인 중합반응의 바구니 효과(cage effect)가 해제되어 일정시간 이후 전체적으로 라디칼 농도의 증가에 따른 중합속도의 급격한 증가로 인하여 자동가속화가 일어나는 것으로 판단된다. 따라서, 앞에서도 언급한 바와 같이 반응온도가 60℃

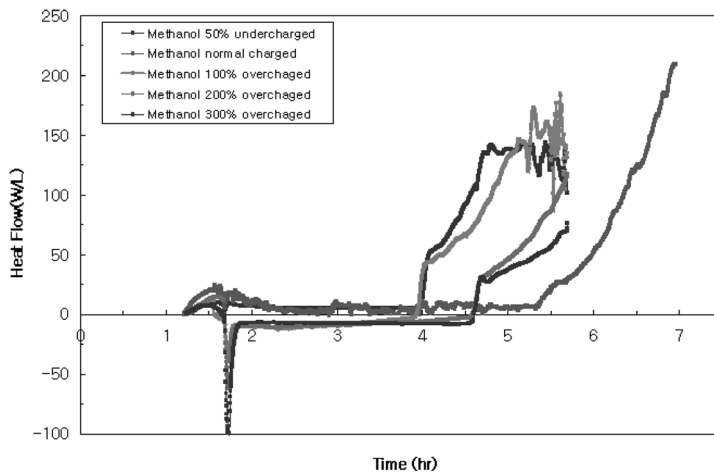


Fig. 5. Curves of heat flow with time with respect to methanol charged at the reaction temperature of 60℃.

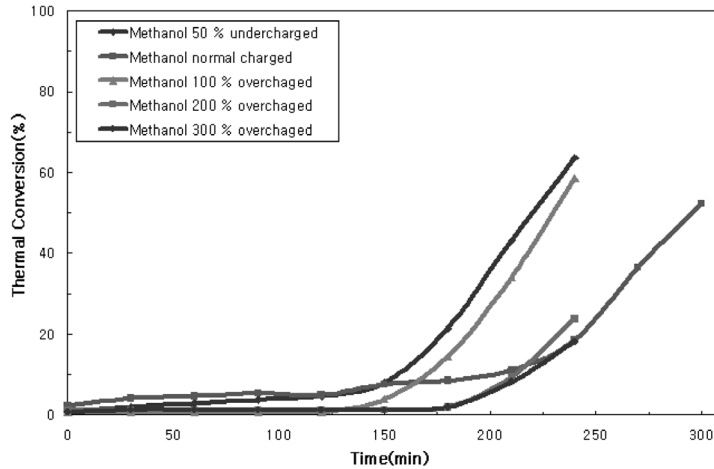


Fig. 6. Variation of thermal conversion with respect to methanol charged at the reaction temperature of 60°C.

에 도달하지 않도록 반응기를 운전해야만 안전성을 확보할 수 있을 것으로 판단되며, 냉각에 실패한다면 온도제어의 실패로 폭주반응에 일어날 것으로 판단된다.

3.4. 반응개시제의 종류에 따른 영향

비닐아세테이트 중합공정에서 반응개시제 종류의 영향을 알아보기 위해 공기분위기하에서 교반속도 600 rpm, 승온속도가 1°C/min의 조건에서 BPO와 LPO의 양에 따른 열 유속의 변화와 열적 전환율을 반응온도 60°C에서의 경우만 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 반응온도 55°C에서 BPO와 LPO를 각각 정상충전과 100% 과량을 투입하여 실험한 결과 BPO 100% 과량 투입된 경우에서만 자동가속

화 현상이 나타났으며, 이러한 현상은 반응온도 도달 후 170분 후에 발생하였고 이때의 열적 전환율은 약 6%로 나타났다. 각각의 경우를 보면 BPO를 투입하였을 경우가 LPO를 투입하였을 때 보다 발열량이 더 많고 열적 전환율이 더 높았다.

반응온도 60°C에서는 BPO와 LPO가 100% 과충전일 경우 모두 자동가속화 현상을 보이고 있으나, BPO의 경우 반응온도 도달 후 70분 후에, LPO의 경우 반응온도 도달 후 85분 후에 자동가속화가 발생하였다. 즉, BPO가 투입되었을 경우가 LPO보다 짧은 시간에서 자동가속화가 발생한다는 것을 알 수 있었다. 정상충전일 경우 LPO는 자동가속화 현상이 보이지 않는 반면, BPO의 경우에는 반응시간 도달 후 220분 후에 자동가속화 현상이 나타났으

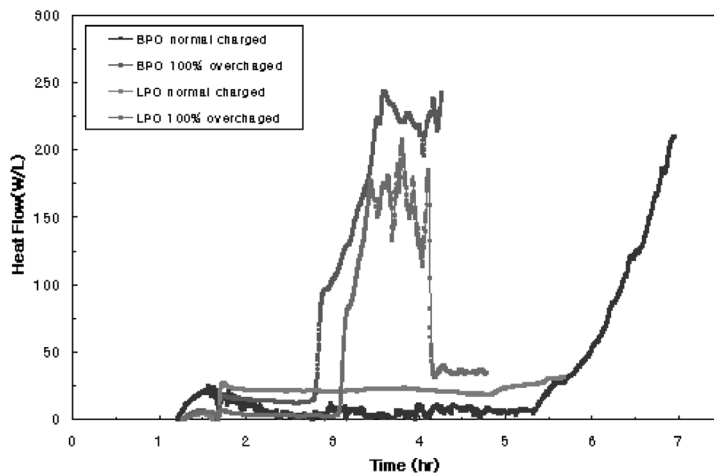


Fig. 7. Curves of heat flow with respect to initiators charged at the reaction temperature of 60°C.

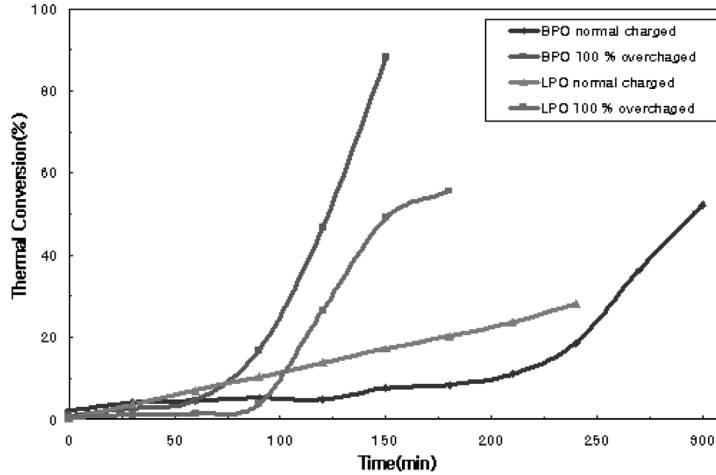


Fig. 8. Variation of thermal conversion with respect to initiators charged at reaction temperature of 60°C.

며, 열적 전환율 및 발열량 또한 BPO를 투입하였을 때가 더 높았다.

즉, BPO가 LPO보다 개시제의 영향이 큰 것으로 판단된다. 반응온도 60°C에서는 BPO와 LPO가 100%과 충전일 경우 모두 자동가속화 현상을 보이고 있으나, BPO의 경우가 더 빠른 시간에 자동가속화가 발생하고 열 전환율이 더 높음을 알 수 있었다. 정상충전일 경우 LPO는 자동가속화 현상이 나타나지 않는 반면 BPO의 경우에는 자동가속화 현상이 나타났다.

4. 결론

본 연구는 비닐아세테이트 중합공정을 대상으로 열량계의 일종인 Multimax reactor system를 이용하여 공정운전 조건과 원료물질 투입량의 변화에 따른 열적 거동 평가를 통해 폭주반응 위험성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열 거동평가 결과 교반속도가 낮을 경우 반응온도 50~60°C까지는 비닐아세테이트 중합이 서서히 진행되면서 반응의 제어가 가능한 것으로 판단되며, 반응온도가 65°C의 경우에는 반응기내에 점도가 높아져 열이 쉽게 전달되지 못하여 온도가 급격히 증가되어 중합속도가 증폭되는 자동가속화(auto acceleration)화 현상이 발생하여 폭주반응으로 이어질 가능성이 높음을 알 수 있었다.

2) 반응온도 50°C와 55°C에서는 교반속도가 열적위험 특성을 크게 증가시키는 변수로서 영향이 적음을 알 수 있었다. 교반속도 600 rpm에서는 일

정 반응시간(약 210분) 후 다량의 반응열에 의한 열유속과 열적 전환율이 급격히 증가하는데 이는 자동가속화(auto acceleration)에 기인하여 폭주반응으로 이어짐을 알 수 있었다.

3) 용제인 메탄올이 과잉으로 충전되면 반응온도 55°C 이하에서는 흡열반응을 보이며 중합반응이 진행이 어려워 반응소요 시간이 길어지며, 반응온도 60°C에서는 메탄올의 양에 관계없이 일정시간 경과하면 자동가속화 현상이 일어나 반응온도의 영향이 큰 것으로 나타났다.

4) 반응온도 60°C에서는 BPO와 LPO가 100%과 충전일 경우 모두 자동가속화 현상을 보이고 있으나, BPO의 경우가 더 빠른 시간에 자동가속화가 발생하였다. 정상 충전일 경우 LPO는 자동가속화 현상이 보이지 않는 반면 BPO의 경우에는 자동가속화 현상이 나타났다.

본 연구는 비닐아세테이트 중합공정에서 원료물질의 폭주반응 가능성을 고찰한 것으로 스케일업(scale-up)에 따른 폭주반응 발생 여부나 공정의 안전성 확보방안 제시를 위해 반응열량계를 이용한 열흐름과 열적 전환율(thermal conversion) 등 열적거동을 평가하는 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) 이근원, “회분식 공정에서의 발열반응에 의한 열적·반응 안전성 평가”, 연구원 2008-131-1458, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2008.

- 2) 이근원, “화학반응공정에서 열적위험성 평가 기술 개발”, 연구원 2010-연구원-1037, 2010.
- 3) 이근원, “열량계를 이용한 화학제품 제조업의 폭주 반응 위험성 평가”, 연구원 2009-99-1309, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2009.
- 4) 이근원 등, “시멘트 혼화제 제조시 에스테르화공정의 열 안정성 평가”, 한국안전학회지, 제24권, 제4호, pp. 40~46, 2009.
- 5) Chen-Shan Kao and Kwan-Hua Hu, “Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 213~222, 2002.
- 6) J.L. Gustin, “Understanding vinyl acetate polymerization accidents”, Chemical Health & Safety, November/December, pp. 36~46, 2005.
- 7) Sheng-Hung Wu et al., “Evaluation of runaway reaction for dicumyl peroxide in batch reactor by DSC and VSP2”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 21, pp. 1~7, 2008.
- 8) S. Partington and S. P. Waldram, “Runaway reaction during production of an azo dye intermediate”, Trans IChemE, Vol. 80, Part B, pp. 33~39, 2002.
- 9) Ron-Hsin Chang et al., “Calorimetric studies on the thermal hazard of methyl ethyl ketone peroxide with incompatible substances”, J. of Hazardous Materials, Vol. 141, pp. 762~768, 2007.
- 10) Claudio Ampelli et al., “Calorimetric study of the inhibition of runaway reactions during methylmethacrylate polymerization processes”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 19, pp. 419~424, 2006.
- 11) L.bretherick, “Handbook of reactive chemical hazards”, 5th Ed., Butterworths, 1995.
- 12) 이근원 등, “비닐아세테이트 중합공정에서 원료물질의 열적 안정성 평가”, 한국안전학회지, 제25권, 제3호, pp. 61~65, 2010.