

스티렌 현탁 중합반응에서 폭주반응 해석

박형일 · 신석주 · 이현창 · 장서일 · 김태옥[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2002. 5. 20. 접수 / 2002. 8. 6. 채택)

Analysis of Runaway Reaction at Styrene Suspension Polymerization

Hyoung-Il Park · Seok-Ju Shin · Hern-Chang Lee · Seo-Il Jang · Tae-Ok Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University
(Received May 20, 2002 / Accepted August 6, 2002)

Abstract : The runaway reaction was analyzed experimentally and theoretically at the batch styrene suspension polymerization process. In the experiments, the reaction temperature with time was measured at various experimental conditions. According to the experimental results, the risk of the runaway reaction was increased with increasing the ratio of the monomer(styrene, M) to the dispersion medium(water, W), the concentration of the initiator(BPO), and the monomer mass, respectively. And simulation results showed that the runaway reaction was significantly affected by the reaction rate constant of the propagation and that the phenomena of the runaway reaction occurred at about 70% conversion. Also, we found that the runaway reaction did not occur under the operating condition of below 0.5 for M/W, approximate 3 wt% BPO, and below 75°C for the cooling temperature.

Key Words : runaway reaction, suspension polymerization, styrene, operating condition, simulation

1. 서 론

산업발달과 더불어 산업사고의 잠재 위험성도 점차 증대될 가능성이 있으며, 이러한 산업사고는 일반사고와 중대산업사고로 구분된다. 화재, 폭발, 독성물질의 누출 등 화학공장에서 주로 발생되고 있는 중대산업사고의 원인으로는 조작자 실수, 설비의 부식, 비방폭 기계장치의 사용, 설계 잘못, 물성 미 파악, 기계 및 안전장치 결함, 부적절한 공구사용, 폭주반응 등이 있다¹⁾.

폭주반응은 발열 화학반응에서 조작변수 즉, 유속, 농도, 유입량, 냉각제 온도 등의 작은 변화로 반응기 내부의 증기압 상승, 생성물 농도의 증가, 열팽창 등에 의해 높은 압력이 발생하는 현상으로 중대산업사고의 원인이 되고 있다^{2,3)}.

Barton과 Noland⁴⁾가 1962년부터 1987년까지 영국에서 발생한 134 건의 폭주반응 사고를 분석한 결과, 중합 반응공정에서 발생한 사고가 64 건으로 전

체 사고의 47.8%를 차지하였으며, 니트로화 반응, 술폰화 반응, 가수분해 반응의 순서를 나타내었다. 그리고 폭주반응의 주요 원인으로 화학반응 및 열화학적 원인, 원료물질의 품질관리, 온도제어 결함, 반응물 또는 촉매의 주입오류, 유지보수 및 조작자 실수 등으로 분류하였다.

또한 Uchida 등³⁾은 일본에서 1956년부터 1996년까지 중합공정에서 발생한 폭주반응, 화재, 누출, 폭발사고를 분석한 결과, 폭주반응에 의한 사고가 가장 많았으며, 밸브 미작동과 주입 라인 및 벤트라인 막힘 등의 벤트시스템 오류나 제어시스템 오류 등과 같은 기술적 미숙을 가장 빈번한 사고원인으로 분류하였다. 그리고 원료가 과도하게 투입되거나 다른 원료가 투입되는 경우도 폭주반응이나 화재 및 누출사고의 원인이었으며, 열화학 지식의 부족은 인적오류 및 설비 실패의 원인이 되었다. 이와 같이 폭주반응 사고가 가장 많이 발생하는 화학공정은 중합 반응공정이었고, 사고의 주원인은 열화학 및 반응공학 지식의 부족으로 인한 오류이었다.

중합반응은 강한 발열반응으로 반응물의 점도가

[†]To whom correspondence should be addressed.
kimto@mju.ac.kr

반응경로에 따라 증가되며, 전원공급 중단이나 기계적 결함에 의한 냉각기 고장 또는 교반중단 등의 경우에는 반응기 내에 축적된 열로 인하여 자가가속된다. 이와 같은 폭주반응 현상은 온도, 발열개시, 자기촉매화 개시, 열전달, 단량체의 기화 등에 의존한다^{3,6)}.

본 연구에서 선택한 중합반응은 회분식 중합반응기에서 열가소성인 폴리스티렌 수지를 생산하는 반응으로 중합반응에 대한 속도론은 많이 연구되었기 때문에 폭주반응의 특성을 예견하는 모델을 개발하는데 필요한 연구보고는 충분히 있다^{7,9)}.

따라서 본 연구에서는 회분식 스티렌 현탁중합 반응공정에서 단량체와 분산매의 비, 단량체와 개시제의 비, 그리고 단량체 질량을 변화시키면서 최대 발열온도, 최대 발열시간, 최대 발열속도 등을 측정하여 폭주반응 현상을 해석하였다. 그리고 실험에서 얻은 매개변수들과 반응속도론을 바탕으로 모사를 통해 조업 및 설계조건에 결정에 도움을 주고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 중합반응 속도론

스티렌 현탁중합반응의 메카니즘은 Table 1과 같으며, 자유라디칼 중합반응의 전체 중합속도(r_o)는 연쇄성장속도(r_p)와 같다.

$$r_o = r_p = k_p[M][R] \quad (1)$$

여기서 M은 단량체이고, R은 라디칼이다. 이때 각 단계반응에서의 속도상수는 Kalfas 등의 실험결과^{10,11)}를 사용하였다. 즉, 개시반응에서의 해리속도상수(k_i)와 자가개시반응 속도상수(\bar{k}_i), 성장반응에서의 성장반응 속도상수(k_p), 정지반응에서의 연쇄이동에 의한 정지반응 속도상수(k_{tm} , k_{ts})와 불균등화에 의한 정지반응 속도상수(k_{td})는 식 (2)~(6)과 같다. 특히 결함에 의한 정지반응 속도상수(k_{tc})는 반응에 따른 점성변화, 즉 겔 효과에 의해 단량체의 전화율(x)과 반응온도에 의존하므로 식 (7)~(9)와 같이 나타낼 수 있다^{10,12)}.

$$k_i = 1.7 \times 10^{14} \exp(-15103/T[K]) [s^{-1}] \quad (2)$$

$$\bar{k}_i = 2.19 \times 10^5 \exp(-13810/T[K]) [m^6 \cdot kmol^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (3)$$

$$k_p = 1.09 \times 10^7 \exp(-3548/T[K]) [m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (4)$$

$$k_{tm} = 1.09 \times 10^4 \exp(-3548/T[K]) [m^{3N} \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (5)$$

$$k_{ts} = k_{td} = 0 \quad (6)$$

$$k_{tc} = k_{tc}^0 g_t \quad (7)$$

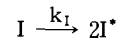
$$k_{tc}^0 = 1.7 \times 10^9 \exp(-1141.42/T[K]) [m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (8)$$

$$\ln(g_t) = -0.4404 x - 6.362 x^2 - 0.1704 x^3 \quad (9)$$

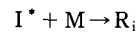
Table 1. Reaction mechanism of styrene free radical polymerization

Initiation :

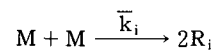
decomposition of the initiator :



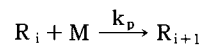
chain start by initiator radical :



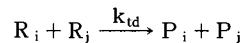
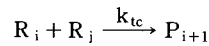
autoinitiation :



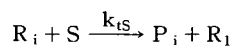
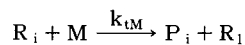
Propagation :



Termination by combination and disproportionation :



Chain transfer to monomer and agent :



2.2. 물질수지

회분식 중합반응기에서 총괄물질수지는 다음과 같다.

$$(V\rho)_s = (V\rho)_0 \quad (10)$$

$$\frac{d(V\rho)_s}{dt} = 0 \quad \text{at } t=0 \quad (11)$$

따라서 Hui와 Hamielec¹²⁾과 같이 자가개시반응은 3차반응으로, 나머지 반응은 반응경로에 따라 반응에 참여하는 개시제(I), 단량체(M), 연쇄이동제(S), 라디칼(R), 중합체(P)의 양에 비례한다고 가정하면 각 성분수지는 식 (12)~ (16)과 같이 나타낼 수 있으며, 이때 f 는 개시제 효율이다.

$$\frac{dI}{dt} = -k_I I \quad \text{at } t=0, I=I_0 \quad (12)$$

$$\frac{dM}{dt} = -[2fk_I I + 2\bar{k}_i M^3 + (k_p + k_{tM})MR] \quad \text{at } t=0, M=M_0 \quad (13)$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_{tS} SR \quad \text{at } t=0, S=S_0 \quad (14)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_I I + 2\bar{k}_i M^3 - (k_{tc} + k_{td})R^2 \quad \text{at } t=0, R=0 \quad (15)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_{tM} MR + k_{tS} SR + (k_{td} + \frac{k_{tc}}{2})R^2 \quad \text{at } t=0, P=0 \quad (16)$$

2.3. 에너지수지

회분식 중합반응기의 외부에서 일정한 속도로 가열 또는 냉각할 때 비정상 상태에서 에너지수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\rho C_P V)_s \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_P)Vk_p MR - UA(T - T_c) \quad \text{at } t=0, T=T_0 \quad (17)$$

여기서 반응물의 부피는 식 (18)과 같이 반응기 온

도(T)와 단량체의 전화를 함수로 나타낼 수 있으며, m_M^0 은 단량체의 초기질량이다.

$$V = \frac{m_M^0}{(1-x)\rho_M(T) + x\rho_p(T)} \quad (18)$$

3. 실험

3.1. 실험장치

실험에 사용된 반응기는 직경이 8.45 cm이고 높이가 11 cm인 500 mL 이중자켓 반응기로 pyrex로 제작하였다. 반응기에는 항온수(80±1 °C)를 공급하기 위한 정밀 항온조, 응축기, 기계식 교반기와 반응기 내부의 질소 분위기를 유지하기 위한 질소 공급장치를 설치하였으며, 반응기 내부의 온도를 측정하기 위해서 열량계(KR-100, KONICS, KOREA)를 설치하였다.

3.2. 시약

시약은 모두 1급 시약으로 단량체는 스티렌(Duksan, 99.5%)을, 개시제는 benzoyl peroxide(BPO, Aldrich, 70%)을, 현탁 안정제는 polyvinyl alcohol(PVA, Kuraray, 95%)을 각각 사용하였으며, 스티렌은 중합 금지제인 benzoquinone이 첨가되어 있으므로 정제하여 사용하였다.

3.3. 실험방법

BPO의 해리온도는 약 60~70 °C이상이므로³⁾ 반응기 내에 3차 증류수와 0.33 g의 PVA를 넣고 초기

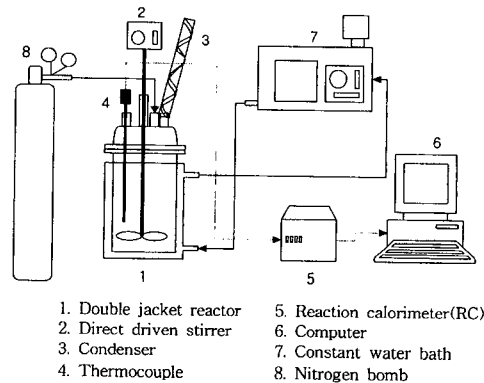


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

온도 80°C에서 교반속도를 200 rpm으로 고정하여 반응시켰다. 그리고 단량체와 개시제의 양을 일정하게 유지하고 물의 양을 변화, 단량체와 물의 양을 일정하게 유지하고 개시제의 양을 변화, 그리고 단량체와 물을 1 : 1로 유지시키고 총질량을 변화시키면서 반응시간에 따른 온도변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 폭주반응에 미치는 조업조건인 영향

단량체 165 g, 개시제 1 wt%에서 단량체/물 비(M/W)의 변화에 대한 반응시간-온도변화의 측정결과는 Fig. 2와 같이 M/W가 증가할수록 발열개시시간과 최대 발열시간은 감소하였고, 최대 발열온도는 증가하였다. 또한 산출된 최대 발열속도는 M/W가 1, 2, 3에서 각각 6.3, 9.66, 10.5 J/min으로 물의 질량비가 감소할수록 높게 나타났다. 이것은 M/W가 1, 2, 3으로 변화함에 따라 현탁물의 부피감소로 열전달 면적이 감소하여 반응기에 유입되는 시간당 총 열량은 감소하나 일정한 단량체 질량에 대하여 반응기 내의 열적 안정성을 갖는 물의 양이 감소되었기 때문이다.

개시제/단량체 비(I/M)의 영향은 Fig. 3과 같이 개시제의 양이 많을수록 발열개시시간과 최대 발열시간은 짧아졌고, 최대 발열온도도 증가하였다. 또한 개시제가 1, 2, 3 wt%에서 최대 발열속도는 각각 9.66, 13.02, 17.64 J/min으로 개시제의 양이 많아질

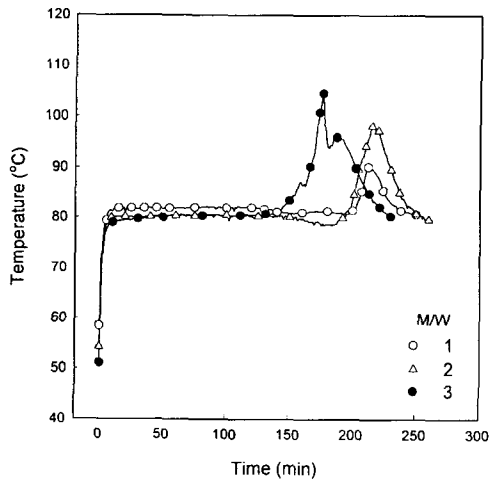


Fig. 2. Variations of reaction temperatures with M/W ratios : M=165g, I/M=1wt%, PVA=0.33g, T_c=80°C

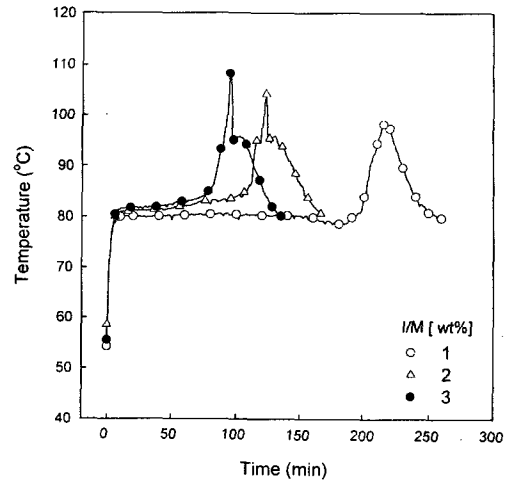


Fig. 3. Variations of reaction temperatures with I/M ratios : M=165g, W=82.5g, PVA=0.33g, T_c=80°C

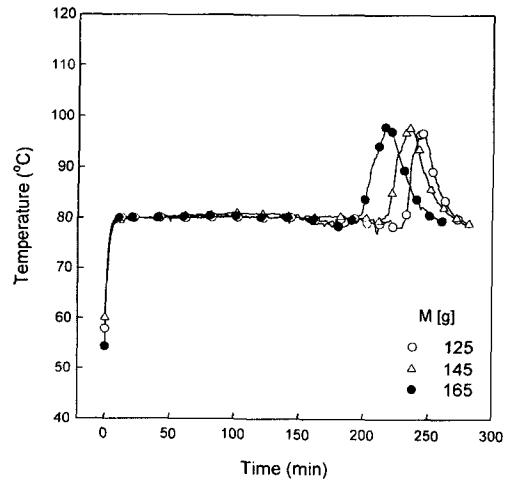


Fig. 4. Variations of reaction temperatures with monomer weights : M/W=2, I/M=1wt%, PVA=0.33g, T_c=80°C

수록 빠른 발열속도를 나타내었다. 이것은 개시제의 양이 증가할수록 개시제가 라디칼로 변화하는 양도 증가되기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 일정한 M/W와 개시제 농도에서 단량체 질량의 영향을 나타낸 것으로, 발열개시시간과 최대 발열시간은 단량체의 질량이 증가할수록 감소하였으나 최대 발열온도는 거의 유사한 값을 나타내었다. 또한 단량체 질량이 125, 145, 165 g일 때 최대 발열속도는 각각 20.58, 10.08, 9.66 J/min으로 단량체 질량의 증가에 따라 감소하였다. 이것은 M/W가 2로 일정한 상태에서 단량체 질량을 증가시키면 물의 양 증가로 열전달 면적의 증가에 의한 유입열량

이 증가되기 때문이다. 또한 최대 발열속도는 단량체의 질량이 적을수록 큰 값을 나타내었는데, 이것은 열전달 면적이 상대적으로 적어 유입열량은 적으나 반응기내 물의 양도 적어서 물의 열적 안정성이 상대적으로 감소하기 때문이다. 그리고 열전달 면적과 단량체 질량이 증가할수록 최대 발열온도가 높게 나타나야 하지만 물의 양이 많아져서 이들 효과가 서로 상쇄되기 때문에 최대 발열온도는 거의 동일한 것으로 판단된다.

4.2. 폭주반응에 대한 모사

4.2.1. 시간-반응온도 곡선의 이론값 산출

이론값 산출에 필요한 단량체, 물 등의 물리화학적 성질 등은 문헌값⁸⁾을 사용하였다.
즉,

$$\text{단량체} : \rho_M[\text{g}/\text{cm}^3] = 0.924 - 0.981 \times 10^{-3} T[\text{K}]$$

$$C_{pM}[\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}] = 1.547 + 4.308 \times 10^{-3} T[\text{K}]$$

폴리스티렌

$$\rho_P[\text{g}/\text{cm}^3] = 1.084 - 0.605 \times 10^{-3} T[\text{K}]$$

$$C_{pP}[\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}] = 1.225 + 4.04 \times 10^{-3} T[\text{K}]$$

$$\text{물} : \rho_W[\text{g}/\text{cm}^3] = 1.00123 / \beta$$

$$\beta = (1.257 - 1.9625 \times 10^{-3} T[\text{K}] + 3.77 \times 10^{-6} T^2[\text{K}])$$

$$C_{pW}[\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}] = 5.442 - 8.186 \times 10^{-3} T[\text{K}] + 1.307 \times 10^{-5} T^2[\text{K}]$$

$$\text{중합열} : -\Delta H_p[\text{kJ}/\text{kmol}] = 73200$$

또한 식 (17)에서 현탁용액에 대한 $(\rho C_p V)_S$ 는 다음과 같다.

$$(\rho C_p V)_S = [(1-x)C_{pM} + xC_{pP}]m_M^0 + m_W C_{pW} \text{ at } t=0, T=T_0 \quad (19)$$

그리고 반응기의 총괄열전달계수는 비정상 상태의 시간-반응온도 곡선을 측정하고 반로그 그래프의 기울기를 최소자승법으로 산출하여 $0.020293 \text{ J}/\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}$ 를 얻었다.

따라서 식 (12)~(16)으로부터 단량체, 개시제, 라디칼, 중합체의 농도와 식 (17)로부터 시간-반응온도 곡선을 각각 Euler법에 의한 수치해석법으로 동시에 산출하였다. 이때 사용된 프로그램은 visual tool의 일종인 Delphi 5.0을 사용하여 Windows 98/2000에서 실행될 수 있도록 32 bit로 개발하였다.

4.2.2. 모델식의 적용성

Fig. 5는 단량체가 165 g이고 M/W가 2일 때 개시제 농도가 2와 3 wt%인 경우에 시간-반응온도 곡선의 이론값과 실험값을 비교한 그림이다. 폭주반응 현상이 일어나기 이전인 반응초기에는 모델식으로부터 산출된 이론온도가 실험값보다 약 3°C범위에서 높은 값을 나타내고 있으나 최대 발열온도는 오히려 낮은 이론값을 나타내고 있다. 이것은 수치적분 간격을 0.01초로 하였음에도 각 물질의 농도변화가 온도에 민감하기 때문에 산출된 온도증분이 반응초기에는 실험값 보다 크고 폭주반응에서는 오히려 적기 때문에 온도가 급상승하지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 폭주반응이 일어나는 반응조건 또는 제어조건에 결정에 중요한 발열개시시간은 거의 일치하여 제시된 에너지수지식을 사용하여 조업조건에 따른 폭주반응의 발생여부 및 정도 등의 예측이 가능할 것으로 판단되었다. 이때 모사로부터 산출된 개시제의 효율(f)은 약 0.5이었다.

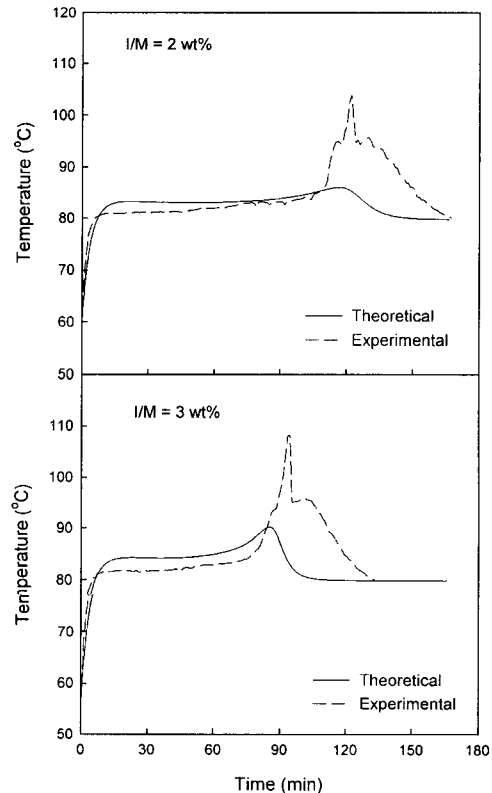


Fig. 5. Comparisons of theoretical and experimental reaction temperature curves : M=165g, W=82.5g, PVA=0.33g, $T_c=80^\circ\text{C}$

4.2.3. 폭주반응 해석

실험에서 측정하지 못한 성질들을 이론식으로부터 산출하여 폭주반응 현상을 해석하였다. 즉, 반응 속도상수들은 Fig. 6에서와 같이 반응초기에는 $k_{tc} > k_p > k_i$ 를 유지하지만 반응이 진행함에 따라 전화율에 크게 의존하는 k_{tc} 는 급격히 감소하고, 온도만의 함수인 k_p 와 k_i 는 반응온도 곡선과 동일한 형태를 유지하고 있다. 따라서 식 (1)에서와 같이 총괄반응 속도에 영향을 미치는 k_p 는 폭주반응이 일어나는 발열개시시간 이후에서 크게 변화하므로 Fig. 7에서와 같이 발열개시시간 근처(약 70%의 전화율) 즉, I/M이 2 wt%인 경우는 약 104분, I/M이 3 wt%인 경우는 약 77분에서 단량체와 라디칼의 농도가 각각 급격히 감소 또는 증가하고 있다. 또한 최대 발열온도에서는 라디칼 생성이 최대를 나타내고, 그 이후 시간에서는 단량체 농도가 매우 낮아서 반응이 서서히 진행되기 때문에 반응온도는 감소하며 100%의 전화율을 갖는 반응시간 이후에서는 정상상태, 즉 80°C를 유지하게 된다.

이상과 같이 폭주반응의 발생, 즉 발열개시시간은 약 70%의 전화율을 갖는 시간이므로 조업조건에 따라 에너지수지식으로부터 폭주반응의 발생조건을 결정할 수 있을 것으로 판단된다.

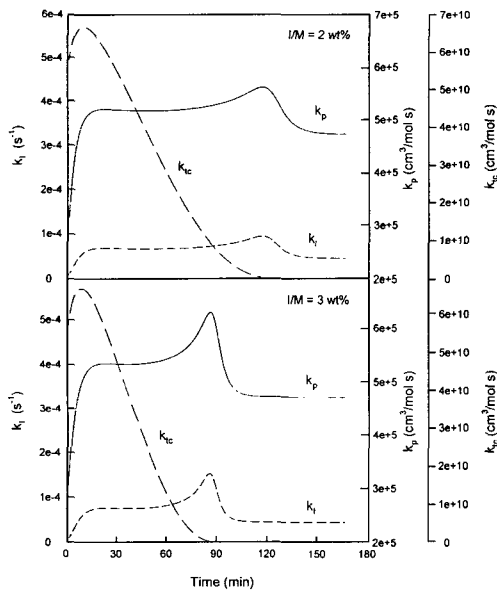


Fig. 6. Rate constants of initiation, propagation and termination : M=165g, W=82.5g, T_c=80°C

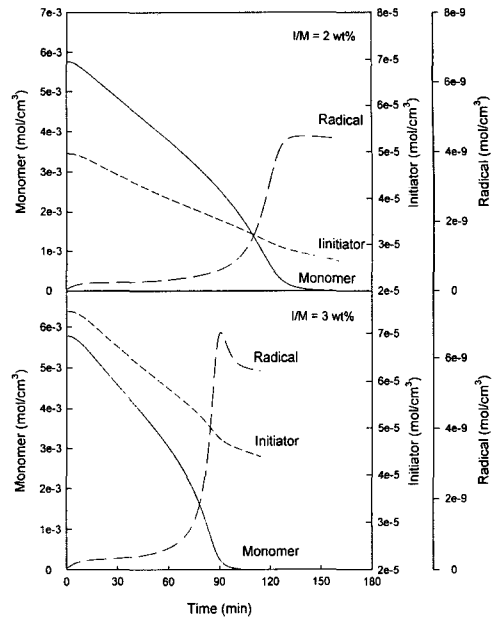


Fig. 7. Comparisons of monomer, initiator and radical concentrations : M=165g, W=82.5g, T_c=80°C

4.2.4. 조업조건 결정

반응기의 안전적 측면에서 폭주반응이 발생하는 반응기의 설계 및 조업조건을 결정하는 방법을 제시하기 위하여 회분식 스티렌 중합반응에서 폭주반응에 미치는 조업조건의 민감도 모사를 실시하였다.

Fig. 8은 단량체가 165 g이고, M/W가 2, 1, 0.5, 0.25인 경우에 개시제의 농도를 10, 5, 3, 2, 1 wt%로 변화시킨 모사결과로 일정한 물의 양에서는 개시제 농도가 약 10 wt%에서 격렬한 폭주반응이 발생하지만 개시제의 농도감소에 따라 거의 비례적으로 폭주반응이 억제되어 약 3 wt% 이하의 개시제 농도에서는 제어가 가능하여 폭주반응 현상을 무시할 수 있었다.

Fig. 9는 단량체가 165 g이고 개시제 농도가 10, 5, 3, 2 wt%인 경우에 물의 양, 즉 M/W를 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125로 변화시킨 모사결과로 물의 양의 증가에 따라 거의 비례적으로 폭주반응 현상이 억제되어 약 0.5 M/W이하에서는 폭주반응 현상을 무시할 수 있었다. 따라서 개시제의 농도가 낮을수록, 그리고 물의 양이 증가할수록 폭주반응 현상이 억제되므로 80°C의 반응온도에서 폭주반응의 제어가 가능한 조업조건은 약 3 wt%의 개시제 농도와 0.5 M/W 이하이었다.

스티렌 현탁 중합반응에서 폭주반응 해석

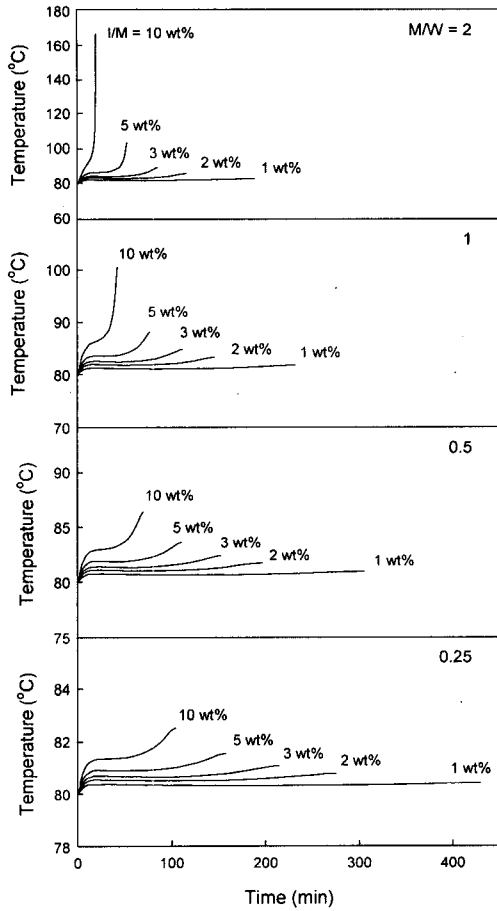


Fig. 8. Effect of I/M ratio on reaction temperature : M=165g, T_c=80°C

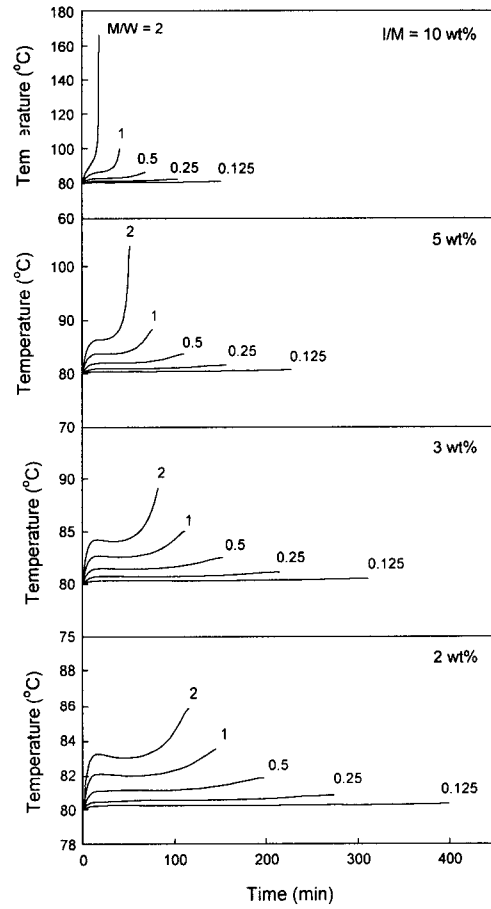


Fig. 9. Effect of M/W ratio on reaction temperature : M=165g, T_c=80°C

스티렌 중합반응에서 라디칼 생성이 가능한 반응 온도는 약 60~70 °C 이상이므로 폭주반응에서 중요한 냉각수 온도에 대하여 모사하였다. 즉, 단량체가 165 g인 경우에 개시제와 M/W를 변화시키면서 냉각수의 온도에 따른 반응온도의 변화를 모사하였으며, 대표적인 결과는 Fig. 10과 같다. 그림에서와 같이 냉각수 온도를 높게 유지할수록 정상상태에서도 반응온도가 높게 유지되기 때문에 폭주반응의 발생 가능성이 증가하고 있으며, 본 연구범위에서 폭주반응의 발생 가능성이 높은 조건인 M/W = 2 및 I/M = 10 wt%에서는 약 75 °C 이하가 비교적 안정한 조건임을 알 수 있었다. 또한 앞의 결과와 같이 M/W와 개시제 농도를 감소시키는 경우에는 80 °C 이상의 온도에서도 폭주반응의 발생을 억제함을 알 수 있었다.

5. 결론

최근 산업안전 측면에서 문제로 대두되고 있는 폭주반응 현상을 해석하고 조업조건의 결정방법을 제시하기 위하여 회분식 스티렌 현탁 중합반응공정에서 조업조건에 따른 시간-반응온도 곡선을 측정하였다. 그리고 최대 발열온도, 최대 발열시간 및 최대 발열속도를 산출하여 폭주반응에 미치는 조업조건의 영향을 해석하고, 수치모사를 통해 조업조건을 결정하였다.

1) 단량체/물 비(M/W)와 개시제 농도를 증가시킬수록 발열개시시간과 최대 발열시간은 감소하고 최대 발열온도와 최대 발열속도는 증가하여 폭주반응의 위험성이 증가하였다. 또한 일정한 M/W와 개시

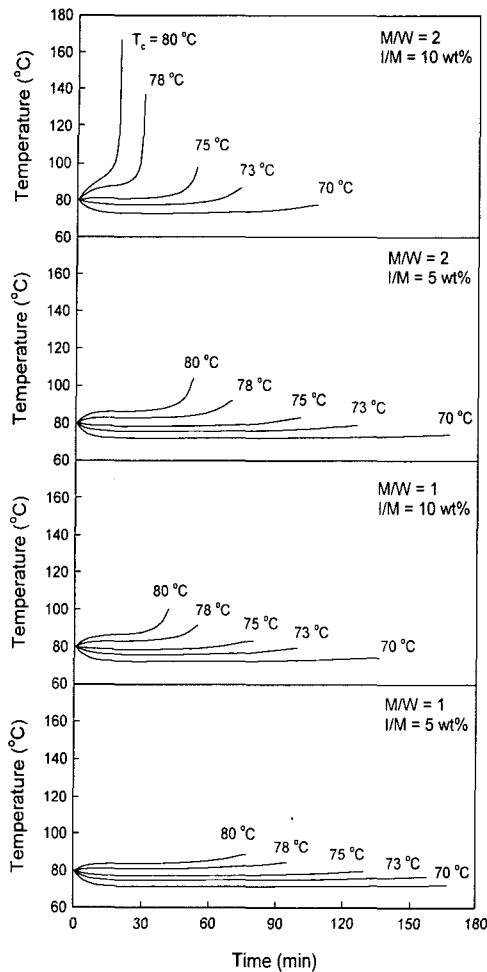


Fig. 10. Effect of jacket water temperature on reaction temperature : M=165g

제 농도에서 단량체 질량이 증가할수록 발열개시시간은 다소 감소하였으나 최대 발열온도는 큰 변화가 없었다.

2) 자유라디칼 중합반응 속도론에 의한 물질 및 에너지수지식으로부터 산출한 이론값은 최대 발열온도에서 실험값과 다소 차이가 있었으나 발열개시시간은 거의 일치하였다. 이때 폭주반응은 성장단계의 반응속도상수에 크게 영향을 받으며, 약 70%의 전화율에서 발생함을 알 수 있었다.

3) 모사결과, 폭주반응의 발생을 억제할 수 있는 조업조건은 M/W가 약 0.5이하이고 3 wt% 개시제 농도 및 냉각온도 75°C이하이었다.

참고문헌

- 1) P. E. Noland and J. A. Barton, "Accidents in the Chemical Industry due to Thermal-Runaway Chemical Reactions," J. Hazard. Materials, Vol. 14, pp. 233~239, 1987.
- 2) D. W. Smith, "Runaway Reactions and Thermal Explosion," Chem. Eng., Vol. 13, pp. 79~84, 1982.
- 3) T. Uchida, M. Surianayanan, M. Wakakura, and H. Tomioka., "Hazards of Radical Polymerizations : Thermokinetic Investigation of Styrene Polymerization Methods," J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31, No. 6, pp. 960~968, 1998.
- 4) J. A. Barton and P. E. Noland, "Incidents in the Chemical Industry due to Thermal-Runaway Chemical Reactions, Hazards X : Process Safety in Fine & Speciality Chemical Plants," IChemE Symp. No. 115, pp. 3~18, 1989.
- 5) K. Plantkowski, and K. H. Reichert, "Short Stopping of Runaway Methyl Methacrylate Polymerizations," Chem. Eng. Tech., Vol. 22, pp. 1035~1038, 1999.
- 6) U. Kammel, S. Schuter, A. Steiff, and P. M. Weinspach, "Control of Runaway Polymerization Reactions by Injection of Inhibiting Agents - a Contribution to the Safety of Chemical Reactors," Chem. Eng. Sci., Vol. 51, pp. 2253~2259, 1996.
- 7) C. B. Jeon, T. Y. Jin, and S. T. Ahn, "Current Techniques and Development Trends in General Purpose Polystyrene," Polymer Sci. and Tech., Vol. 3, No. 5, pp. 392~405, 1992.
- 8) S. Nemeth, and F. C. Thyron, "Study of the Runaway Characteristics of Suspension Polymerization of Styrene," Chem. Eng. Tech., Vol. 18, pp. 315~323, 1995.
- 9) H. G. Yuan, G. Kalfas, and W. H. Ray, "Suspension Polymerization," J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys. C31, No. 2-3, pp. 215~299, 1991.
- 10) G. Kalfas and W. H. Ray, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulations," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 9, pp. 1822~1830, 1993.

- 11) G. Kalfas, H. G. Yuan, and W. H. Ray, "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, No. 9, pp. 1831~1838, 1993.
- 12) A. W. Hui and A. E. Hamielec, "Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study," *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 16, pp. 749~769, 1972.