

비닐아세테이트 중합공정에서 원료물질의 열적 안정성 평가

이근원[†] · 한인수 · 이정석

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2010. 4. 5. 접수 / 2010. 6. 11. 채택)

An Evaluation of Thermal Stability of Raw Materials in the Vinyl Acetate Polymerization Process

Keun-Won Lee[†] · In-Soo Han · Jung-Suk Lee

Occupational Safety & Health Institute, Korea Occupational Safety & Health Agency

(Received April 5, 2010 / Accepted June 11, 2010)

Abstract : Most of the chemical reactions performed in the chemical industry are exothermic, meaning that thermal energy is released during the reaction. It is also important to understand the thermal hazards such as thermal stabilities and runaway reactions, which are governed by thermodynamics and reaction kinetics of the mixed materials. The paper was described the evaluation of thermal behavior caused by an exothermic batch process in manufacture of the vinyl acetate resin. The aim of the study was to evaluate the thermal stabilities of raw materials with operating conditions such as a reaction inhibitor, heating rate, reaction atmosphere and the mount of methanol charged in the vinyl acetate polymerization process. The experiments were performed in the differential scanning calorimeter(DSC), C 80 calorimeter, and thermal screening unit(TS^u). It was suggested that we should provide the thermal characteristics for raw materials to present safe precautions with operating conditions in the vinyl acetate polymerization process.

Key Words : thermal stability, vinyl acetate, polymerization process, differential scanning calorimeter(DSC), C 80 calorimeter, thermal screening unit(TS^u)

1. 서론

국내 화학산업에 대한 체계적인 재해통계는 부족하지만, 관련연구에 따르면 화학산업 중 화학제품제조업의 재해가 30% 이상을 차지하고 있다. 최근 5년간 국내 중대산업사고 현황을 살펴보면 화학제품 제조업에서 매년 인적손실을 가져왔으며, 사고설비를 살펴보면 주로 저장탱크나 반응기에서 많은 인적 물적 피해를 야기하고 있다. 화학공정 산업의 화학설비 중에서 재해 발생빈도 및 위험요인이 높은 화학제품제조업의 사고는 반응물질의 발열거동, 이상반응 등 위험성에 대한 인식부족과 운전조건에 따른 불충분한 인지 등으로 폭주반응에 의해 화재·폭발사고가 발생되고 있다¹⁾. 화학공정 산업에서 수행되고 있는 대부분의 반응은 열에너지가 방출되는 발열반응이다. 방출되는 열에너지는 사고원인 중 잠재적인 손상에 직접적인 관련이 있

다. 화학공정 산업에서 관심은 혼합물의 반응속도와 열역학적 특성을 지배하는 폭주반응과 열적 안정성과 같은 열적위험성에 집중되어 있다²⁾.

국내 화학공정에서 열적위험성에 관한 연구로는 이근원^{3,4)}은 회분식 반응공정 중 화재폭발 사고가 발생된 안료제조 시 중화공정과 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 반응공정의 사고원인 규명과 안전성 확보방안을 제시하였다. 또한, 이근원²⁾은 비닐아세테이트 중합공정에 대한 폭주반응 위험성 연구를 실험적으로 수행하였다. 국외의 회분식 반응공정에 대한 폭주반응 연구는 Chen-Shan Kao & Kwan-Hua Hu⁵⁾와 J.L. Gustin⁶⁾는 사고가 발생하였던 공정을 대상으로 열량계를 이용하여 열적 안전성을 확인하거나 유사한 폭주반응이 일어나지 않도록 안전운전의 정보를 제공하는 연구를 수행하였다. Barton과 Nolan은 영국에서 회분식 반응공정의 화학사고 중 1962년부터 1987년까지 134건의 폭주반응사고 중 64건이 중합반응 공정에서 일어났다고 보고하였다⁷⁾. 따라서, 중합반응 공정에서 위험성이 다른

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

종류의 화학반응 보다 상대적으로 높은 것을 알 수 있다.

중합공정의 사고는 잘못된 개시제의 투입이나 교반유무 혹은 부적절한 운전 에 의해 반 회분식 (semi-batch)이나 연속 중합공정 중에 사고가 일어난다. 특히, 비닐아세테이트 중합은 벌크중합(bulk polymerization)으로 중합개시제가 비닐아세테이트 모노머에 용해되는 저장탱크나 프레쉬(fresh)하거나 리사이클 된 모노머의 저장탱크에서 사고가 많이 발생 된다⁶⁾. 따라서, 비닐아세테이트 벌크중합에 관한 연구는 비록 상업적으로 널리 사용되는 공정은 아니지만, 중소규모 화학공정에서 공정안전 관점에서 중요한 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 비닐아세테이트 중합공정에서 반응기의 폭발반응으로 인하여 사망 1명, 부상 1명의 인적 피해를 낸 폭발 사고공정을 대상으로 시차주사열량계(DSC), 정밀열량계(C-80) 및 열 안정성시험기(TS[®])를 사용하였다. 원료물질인 비닐아세테이트 모노머와 메탄올, 반응개시제에 대한 반응조건에 따른 열적 안정성을 고찰하여 비닐아세테이트 중합공정의 안전성 확보에 기여하고자 한다.

2. 연구 대상공정 및 실험

2.1. 연구대상 공정의 개요

연구 대상공정은 폭발사고가 발생된 비닐아세테이트 중합공정으로 반응기에 주원료인 초산비닐 모노머(VAM)와 희석제인 메탄올을 투입하고 반응개시제(BPO)를 투입한 후 약 54℃ 정도로 온도를 승온하여 약 4시간 동안 중합 반응시켜 접착제 원료인 초산비닐 수지를 제조하는 공정이다. 비닐아

Table 1. Operating conditions of the accident reactor

Classification	Vinyl acetate monomer	Methanol	BPO
Input weight	410kg	15kg	1.5kg
Input ratio	96.1%	3.52%	0.38%
Reaction temperature	54℃(Steam pressure : 2kg/cm ²)		
Reaction time	4H		

세테이트 수지 제조공정의 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 사고발생 반응기의 원료 투입량 등 운전조건은 Table 1과 같다.

2.2. 실험물질

실험물질은 시중에서 유통되고 있는 시약으로 원료물질인 초산비닐모노머(vinyl acetate monomer), 메탄올(methyl alcohol) 및 반응개시제로 BPO(benzoyl peroxide)와 LPO(lauroyl peroxide)을 구입하여 사용하였다. 이들 시료물질의 종류와 특성을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서는 Table 1의 사고 반응기의 원료 투입량과 운전조건에서 제시한 정상 운전(normal recipe)에 따라 원료물질은 시료 셀이나 반응기의 용량에 따라 정상운전 조건을 기본으로 하여 중량비율로 환산하여 시료물질을 제조하여 사용하였다.

2.3. 실험장치 및 방법

2.3.1. 시차주사열량계 (DSC)

시차주사열량계(DSC)는 스위스 Mettler Toledo사에서 제작한 DSC 1 모델로 측정 가능한 온도범위는 -50~700℃이다. 시료 용기는 스테인리스 스틸 재질의 고압 도가니(내압 15MPa)을 이용하였으며,

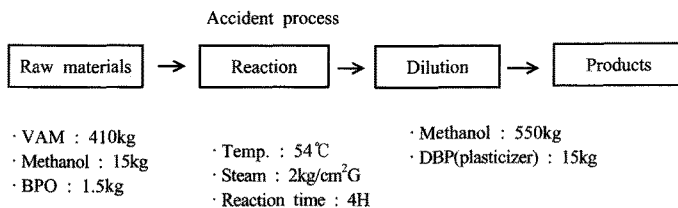


Fig. 1. Flow diagram of viny acetate polymerization process.

Table 2. Description and nature of raw materials

Classification	Manufacture co.	Molecular weight	Purity(%)	Boiling point(℃)	Flash point(℃)	Phase
Vinyl acetate	Aldrich	86.1	>99	72	-8	Liquid
Methyl alcohol	Junsei	32.1	99.8	64	11	Liquid
BPO(Benzoyl peroxide)	Aldrich	242.2	75.0	-	-	Powder
LPO(Lauroyl peroxide)	Aldrich	398.6	97.0	-	-	Powder

시료는 Table 1의 Recipe별로 플라스크에 원료를 투입하여 30분간 교반기에서 교반시킨 후, 화학저울을 이용하여 2~3mg을 분취하여 시료용기에 넣고 Sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 공기 분위기하(유량 50mL/min)에서 측정하였으며, 승온속도 1°C/min, 5°C/min로 20~200°C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다. Indium metal(녹는점 156.6°C, 융해열 28.45J/g)을 이용하여 열량을 보정한 후 반응열 및 발열개시온도 등을 측정하였다.

2.3.2. 정밀열량계 (C-80)

정밀열량계(C 80)는 프랑스 Setaram사 제품으로 Calvet 형태의 열량계이다. 정밀열량 측정은 원료물질인 비닐아세테이트, 메탄올, 반응 개시제를 Table 1과 같은 중량비로 혼합하여 시료를 제조하였다. 먼저 제조된 시료를 1g 이하로 취하여 고압 셀(high pressure cell)에 넣고, 반응분위기는 공기 밀폐계에서 실시하였다. 승온조건은 각각 0.1, 1.0, 및 2.0°C/min의 속도로 90°C까지 승온 시킨 후, 8hr 동안 보온을 유지한 후 자연 냉각하면서 열적변화를 관찰하였다.

2.3.3. 열안정성시험기(TS^u)

열안정성시험기(Thermal screening unit)는 영국 HEL사에서 개발한 열안정성 시험기로서 온도상승율과 압력을 동시에 측정할 수 있는 실험 장치이다. 시료물질은 정밀열량계에서 사용한 원료 및 조성을 기준으로 시료를 조제하고, 다양한 운전조건과 변수(개시제의 종류, 용제의 양)를 고려하여 제조된 각각의 시료 혼합물 2~4g을 취하여 bomb에 넣고 오븐 속에 투입한다. 실험조건은 정상조건(normal recipe)에 대해서 승온속도 1°C/min와 5°C/min으로 400°C까지 가열하면서 열적변화를 관찰하였으며, 비정상조건(abnormal recipe)에 대해서는 승온속도를 1°C/min를 기준으로 실험을 실시하여 열적변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차주사열량계(DSC) 분석 결과

반응개시제의 열분석은 시료량 2~3mg을 취하여 공기분위기에서 승온속도 5°C/min에서 온도에 따른 열분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 반응개시제인 Benzoyl peroxide(BPO)와 Lauroyl peroxide(LPO)의 발열개시온도(onset temperature)는 105°C 정도이

Table 3. Analysis results of reaction initiator in DSC

Classification	Samples [mg]	Onset temp. [To, (°C)]	Peak temp. [Tp, (°C)]	Heat gen. [Q, J/g]
BPO	3.00	105.70	108.22	1043.38
LPO	2.73	104.83	107.38	1095.24

며, 최대발열온도는 108°C 정도로 두 종류 반응개시제가 유사한 발열개시 온도를 가지며, 발열량은 BPO가 1,043J/g이고, LPO가 1,095J/g으로 LPO가 높게 나타났다. 비닐아세테이트 수지 제조 시 정상 운전 조건하에서 원료 혼합물질의 반응 개시온도와 발열량(heat generation)을 얻었으며, 공기 밀폐계에서 반응 개시온도는 112~115°C 범위이었고, 발열량은 980~1,006J/g이었다.

비닐아세테이트 수지 제조시 원료물질인 메탄올의 충전량과 반응개시제의 영향을 살펴보기 위해 운전조건별 원료물질의 DSC분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 비닐아세테이트 수지 제조시 원료물질 중 메탄올의 충전량이 50% undercharged에서부터 400% overcharged까지 변화시킨 경우의 발열개시온도는 112~123°C이며, 최대발열온도는 123~130°C 범위였다. 메탄올이 과 충전 될수록 발열개시온도와 최대발열온도는 약간 높게 나타났다. 또한 발열량은 700~1,006J/g 범위로 과충전 될수록 발열량은 낮게 나타났다. 이는 메탄올이 과충전 되면 반응물이 용제에 희석되어 발열량이 낮은 것으로 사료된다. 또한, 메탄올(비점 65°C)과 비닐아세테이트(비점 75°C)의 비점이 낮아 휘발성이 강하고, 시료의 양이 소량이어서 휘발되기 쉽기 때문에 발열량의 편차가 생겼을 가능성이 있는 것으로 보인다. 반

Table 4. Analysis results of raw materials with operating condition in DSC

Classification	Run	Samples (mg)	Temp. onset [To, (°C)]	Temp. peak [Tp, (°C)]	Heat gen. [Q, J/g]
50 % Methanol undercharged	1	2.33	113.91	124.22	973.77
	2	2.15	114.22	123.90	976.24
Normal charged	1	2.71	112.65	123.30	1005.77
	2	2.41	114.78	125.19	980.92
200% Methanol overcharged	1	2.86	114.36	124.89	951.24
	2	2.56	115.40	124.92	925.27
	3	3.02	115.47	127.26	964.56
400% Methanol overcharged	1	2.92	120.01	128.55	717.92
	2	2.51	123.62	129.55	699.02
	3	3.10	113.27	128.47	732.70
200% BPO overcharged	1	2.34	111.07	118.89	996.64
	2	2.14	107.91	116.28	987.92

Table 5. Analysis results with heating rate in C 80

Heating rate [°C/min]	Samples [g]	Temp. onset [To, (°C)]	Temp. peak [Tp, (°C)]	Heat flow max [mW]	Heat gen. [Q, J/g]
0.1	0.6429	75.05	75.45	504.65	874.86
1	0.8412	87.09	87.68	1076.39	687.27
2	0.8429	87.06	87.7	1034.52	669.12

용개시제인 BPO가 200% overcharged일 때 발열개시 온도의 범위는 108~111°C이고, 발열량은 987~997J/g이었다.

3.2. 정밀열량 (C-80) 분석 결과

비닐아세테이트 수지 제조시 정상운전 조건의 공기 밀폐하에서 승온속도에 따른 영향을 알아보기 위해서 실험조건은 승온속도 0.1, 1, 및 2°C/min에서 승온 후 90°C에서 일정시간 유지하였다. 승온속도에 따른 정밀열량측정기(C 80) 분석결과를 Table 5에 나타내었다. 승온속도가 낮을수록 발열량이 증가하는 경향이 있으나, 승온속도 0.1°C/min에서는 승온속도가 높을 때와 비교하여 높은 발열이 발생되며, 개시온도도 낮았다. 그러나, 승온속도가 1과 2°C/min에서는 발열 개시온도가 87°C와 발열량이 687~669J/g의 범위로 큰 차이가 없었다.

3.3. 열안정성시험기(TS^u) 분석 결과

비닐아세테이트 혼합물질의 경우 공기 개방계와 밀폐계의 영향을 알아보기 위해 승온속도 1°C/min에서 개방계에서 비닐아세테이트의 반응분위기에 따른 TS^u 분석 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 개방계나 밀폐계 둘 다 발열개시 온도나 최대온도는 비슷하나, 최대압력과 최대 온도상승률은 개방계 보다는 밀폐계에서 높

게 나타났다. Table 7에는 승온속도가 1°C/min에서 운전조건별 원료물질의 TS^u 분석 결과를 나타내었다. 메탄올이 어느 정도의 양을 초과하여 200% 과충전 되면 발열개시온도 및 반응유도 시간(induction time) 이 늘어나면서 최대압력 및 최대상승온도가 증가하는 것을 보였다. 이는 용제의 증가에 의한 잠열 및 용제 효과에 의한 반응 지연의 발생에 기인하는 것으로 판단된다. 다만, 과충전량 변화에 대한 선형적인 경향이 보이지 않는 것은 해당 시스템의 반응물 농도(VAM)가 너무 높기 때문에 영향을 주기 위한 임계량 이하에서는 결과의 재현성에 문제가 있는 것으로 판단된다. 반응개시제인 BPO와 LPO가 200% 과충전 되었을 경우 발열개시 온도와 최대발열온도는 61°C 및 201°C 전후로 두 물질 다 비슷하였으며, DSC 분석 결과와 유사한 경향을 보였다.

이상의 결과로부터 비닐아세테이트 중합공정에서 원료물질의 열적 안정성에 대하여 고찰 하였지만, 폭발 사고원인인 폭주반응 발생 여부나 안전운전을 위한 최적 조건 제시를 위해 반응열량계 등에서 다양한 운전조건하에서 추가적인 실험을 통한 반응위험성 특성평가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 비닐아세테이트 중합공정에서 반응기의 폭주반응으로 폭발사고가 일어난 공정을 대상으로 열량계를 이용한 원료물질의 열안정성을 평가하였다. 실험은 원료물질의 열안정성 평가를 위해 시차주사열량계(DSC), 정밀열량계(C-80), 및 열안정성시험기(TS^u)를 이용하였으며, 이들 실험을 통

Table 6. Analysis results with reaction atmosphere in TS^u

Classification	Temp. onset[To, (°C)]	Time induct.[min]	Temp. max[°C]	Press. max[bar]	(dT/dt)max[°C/min]
Open system	60	57	190.02	0	36.47
Closed system	65	250	190.03	19.8	169.69

Table 7. Analysis results of raw materials with operating condition in TS^u

Classification	Temp. onset[To, (°C)]	Time induct.[min]	Temp. max[°C]	Press. max[bar]	(dT/dt)max[°C/min]
50% Methanol undercharged	61.7	165	109.2	26.6	180.87
Normal recipe	65	250	190.03	19.8	169.69
200% Methanol overcharged	60.25	236	195.9	37.75	173.8
400% Methanol overcharged	74.58	342	166.55	8.43	92.78
200% BPO overcharged	60.5	159	200	37.3	184.4
200% LPO overcharged	62.3	119	203.2	23.8	196.2

해 분석 고찰한 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

1) DSC 분석 결과 반응개시제인 Benzoyl peroxide(BPO)와 Lauroyl peroxide(LPO)의 발열개시온도는 105℃ 정도이며, 최대발열피크 발생온도는 108℃ 정도이며, 발열량은 BPO가 1,043J/g이고, LPO가 1,095J/g으로 LPO가 높게 나타났다. 공기 밀폐계의 정상운전(normal recipe) 조건하에서 반응 개시온도는 112~115℃ 범위이었고, 발열량은 980~1,140J/g이었다. 용제인 메탄올의 충전량에 따른 발열량의 편차는 있으나 메탄올의 양이 많을수록 감소하는 경향을 보였다.

2) C 80 분석 결과 승온속도가 낮을수록 발열량이 증가하는 경향이 있으나, 승온 속도가 1과 2℃/min에서는 발열 개시온도가 87℃와 발열량이 687~669J/g의 범위로 큰 차이가 없었다.

3) TS^u 분석 결과 승온속도 1℃/min에서 메탄올이 200%과 충전되면 발열개시온도가 올라가면서 최대압력 및 최대상승온도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나, 반응유도 시간은 메탄올이 과 충전 될수록 오랜 시간이 걸렸다.

본 연구는 비닐아세테이트 중합공정에서 원료물질의 열적 안정성에 대해 고찰한 것으로, 폭발 사고원인인 폭주반응 발생 여부나 안전운전을 위한 최적조건 제시를 위해 반응열량계 등에서 다양한 운전조건하에서 추가적인 실험을 통한 반응위험성 특성평가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) Claudio Ampelli et al., "Calorimetric study of the inhibition of runaway reactions during methylmethacrylate polymerization processes", Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 19, pp. 419~424, 2006.
- 2) 이근원, "열량계를 이용한 화학제품 제조업의 폭주 반응 위험성 평가", 연구원 2009-99-1309, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, 2009.
- 3) 이근원, "회분식 공정에서의 발열반응에 의한 열적·반응 안전성 평가", 연구원 2008-131-1458, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2008.
- 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", Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 15, pp. 213~222, 2002.
- 6) J.L. Gustin, "Understanding vinyl acetate polymerization accidents", Chemical Health & Safety, November/December, pp. 36~46, 2005.
- 7) Kuo-Ming Luo et al., "The critical runaway condition and stability criterion in the phenol-formaldehyde reaction", Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 13, pp. 91~108, 2000.