

## 레졸수지 합성반응에서 온도조절 물질이 열폭주 특성에 미치는 영향

이정석 · <sup>†</sup>이근원

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2014년 7월 17일 접수, 2014년 8월 12일 수정, 2014년 8월 13일 채택)

### The Effects of the Tempered Materials on the Thermal Runaway Characteristics in the Resol Resin Synthesis Reaction

Jung-Suk Lee · <sup>†</sup>Keun-Won Lee

Center for Chemical Safety and Health, Occupational Safety and Health Institute,  
KOSHA, Daejeon 305-380, Korea

(Received July 17, 2014; Revised August 12, 2014; Accepted August 13, 2014)

#### 요 약

본 연구에서는 단열열량계의 일종인 폭발열량 측정장치를 이용하여 레졸수지 합성반응에서 온도조절 물질이 열폭주 특성에 미치는 영향을 평가하고, 반응열과 활성화에너지 등의 속도론적 데이터를 검토하였다. 그 결과, 온도조절 물질이 투입된 낮은 고형분 농도에서는 폭주반응의 격렬함을 나타내는 순간 특성치들이 감소했다. 그러나 투입된 온도조절 물질의 갑작스런 소실은 급격한 2차 폭주반응을 촉발시켰다. 이때, 레졸수지 합성반응의 폭주반응에 의한 반응열은 페놀을 기준으로 약 157 kJ/mol이었고, 활성화에너지는 약 60 kJ/mol로 나타났다.

**Abstract** - In this study, we evaluated an effect of the tempered materials on the thermal runaway characteristics in the resol resin synthesis reaction using the adiabatic calorimetry of vent sizing package 2(VSP2). The kinetic parameters, such as an activation energy and heat of reaction, were estimated using the test results. As the results, the instantaneous characteristics to express the intensity of runaway reaction decreased at the low solid content. However, the sudden loss of the tempered materials triggered the second runaway reaction rapidly. In this condition, the heat of reaction and the activation energy of phenol and p-formaldehyde were about 157 kJ/mol and 60 kJ/mol, respectively.

**Key words** : tempered materials, adiabatic condition, resol resin, runaway reaction, VSP2

#### 1. 서 론

회분식 공정에 의한 페놀수지 합성반응은 비이상 반응에 의한 폭주반응의 발생 가능성이 매우 높은 것으로 알려져 있으며, 사용하는 촉매에 따라서 노볼락(Novolaks)과 레졸(Resol)로 구분할 수 있다. 노볼락수지는 산 촉매 하에서 페놀을 과량으로 투입하

여 합성되고, 레졸수지는 알칼리 촉매 하에서 포름알데하이드를 과량으로 투입하여 얻을 수 있다. 주요 반응 메커니즘은 포름알데하이드가 페놀에 부가되어 메틸로페놀을 생성하는 부가반응, 생성된 중간 반응물의 결합에 의한 축합반응 및 큐어링단계로 구분할 수 있다[1-3]. 이러한 페놀수지 반응의 안정성 평가와 관련해서는 많은 연구들이 진행되었는데, Kumpinsky[4]는 열량계를 통하여 반응에 대한 pH의 영향을 검토하고, 모든 pH영역에서 중합반응은 발생하나 pH 2~7 영역에서 자기발열속도(self-hea-

<sup>†</sup>Corresponding author: leekw@kosha.or.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas



ting rate)가 가장 낮으며, 이 영역을 벗어나는 경우 자기발열속도가 pH에 민감하게 반응한다고 하였다. Lu 등[5]은 시차주사열량계 등을 이용하여 페놀-포름알데하이드 중합반응에 대한 폭주반응 임계조건과 안정성 판정기준을 제시하고, 레졸합성반응과 노블락 합성반응의 활성화에너지가 각각 64 kJ/mol과 84 kJ/mol이라고 보고하였다.

이러한 선행연구들의 대부분은 원료로 액상의 포름알데하이드 수용액을 사용하였다. 최근에는 제품에 다양한 특성을 부가하기 위하여 고체형태의 파라-포름알데하이드를 사용하기도 하는데, 이러한 경우에는 전통적인 방법과 비교하여 상대적으로 높은 고형분 농도로 인하여 반응속도 조절에 실패하는 경우에는 열적 폭주반응의 발생 위험성이 증가할 수 있다. Lee[6]는 페놀수지 합성반응과 관련하여 국내에서 발생한 폭발사고를 대상으로 시차주사열량계 및 반응열량계를 이용하여 정상반응 조건에서 해당 공정에 대한 위험성 평가를 실시하고, 안전한 운전을 위한 임계조건을 제시하였다. 그리고 Lee 등[7]은 열안정성 시험기를 이용하여 비단열 조건에서 승온속도 및 온도조절 물질이 레졸수지 합성반응의 폭주반응 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

본 연구에서는 단열열량계의 일종인 폭발열량 측정장치(VSP2)를 이용하여 파라-포름알데하이드를 사용하는 레졸수지 합성반응에 대해서 온도조절 물질이 폭주반응 특성에 미치는 영향을 검토하고, 그 결과를 이용하여 속도론적 데이터를 도출함으로써 해당 시스템의 비상압력배출장치 설계 등에 활용할 수 있는 기술데이터를 획득하고자 하였다.

## II. 실험

### 2.1. 실험물질

본 연구에서 사용된 실험물질은 앞서 발표된 선행연구의 대상공정에서 사용된 물질과 동일한 것으로, 주원료는 퍼퓨릴알콜(FA), 페놀, 노닐페놀(NP) 및 파라-포름알데하이드(p-FOM)이며, 알칼리 촉매로는 50% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하였으며, 각 물질의 대표적인 특성을 Table 1에 요약하였다[7].

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 폭발열량 측정장치는 미국 FAUSKE사에서 개발한 단열 열량계의 일종으로 상대적으로 작은 파이팩터(Phi-factor)를 갖는 시험용기를 사용하기 때문에 생산된 실험결과를 보정없이 상업적 규모의 큰 스케일의 열적거동을 평가하는데

적용할 수 있는 장점이 있다. 시험용기는 약 120 mL의 크기를 가지며, 내부에는 테프론 처리된 마그네틱 교반기가 있어서 최대 800 rpm까지 교반이 가능하기 때문에 불균일 반응시스템을 적용하는데 유리하다. 시험용기는 내압을 견디는 재질이 아니기 때문에 단열 및 압력에 의한 영향을 조절하기 위하여 최대 내압이 130 bar인 격납용기에 설치되어 있다.

본 연구에서 사용된 폭발열량 측정장치의 전체 시스템과 시험용기가 장착된 격납용기의 단면을 Fig. 1에 나타내었다.

선행연구에서는 비단열 열량계인 열안정성 시험기를 이용하였는데, 이와 비교하여 폭발열량 측정장치는 시료의 온도를 기준으로 가열이 이루어지기 때문에 보다 정확한 온도 조절을 할 수 있다. 또한 교반이 가능하기 때문에 본 연구의 대상처럼 고체와 액체 혼합물이 불균일하게 반응하는 시스템을 평가하기에는 열안정성 시험기보다 더 정확한 결과를 얻

Table 1. Physical properties of the used materials

Material	Furfuryl alcohol(FA)	Phenol	Nonyl phenol(NP)	p-formaldehyde (p-FOM)
CAS No.	98-00-0	108-95-2	25154-52-3	30525-89-4
M.W. [g/mol]	98.10	94.11	220.39	30.03 (as monomer)
B.P. [°C]	170	181.7	293 ~ 297	164 (decompose)
Density [g/ml]	1.13	1.07	0.94	1.46
Purity [%]	> 99.5	> 99	> 99	> 99.5

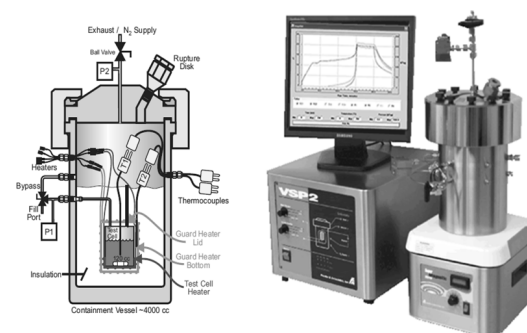


Fig. 1. Schematic diagram and photograph of the VSP2.



**Table 2.** Comparison between the RSST and VSP2

	RSST	VSP2
sample size [mL]	Max. 8	Max. 100
Phi factor	about 1.5 ~ 2	1.05 ~ 1.09
Temp. range [°C]	Amb. ~ 300	-100 ~ 1200
Pressure range [bar]	80 bar	F.V. ~ 130 bar
Pressure control	×	Max. 690 bar/min
Agitation	×	Max. 800 rpm
Operation mode	ramp/ isotherm dual (adiabatic : ×)	ramp/ isotherm (adiabatic : ○)
AHWS	×	○

을 수 있는 장점이 있다.

폭발열량 측정장치의 운전은 열안정성 시험기와 유사하게 등온(isothermal) 혹은 등가온(ramping) 방식으로 이루어지는데, 용기를 가열하는 방식에 따라서 일정출력방식(CPM : constant power mode)과 일정승온방식(CHM : constant heat mode)으로 구분된다. 또한 열안정성 시험기와 달리 자기발열을 자동적으로 감지할 수 있는 프로그램(AHWS : Auto Heat-Wait-Searching)이 있어서 0.02 °C/min이상의 발열이 시험용기 내부에서 감지되는 경우에는 외부 가열을 중지한 상태에서 내부 발열에 의한 온도상승을 외부 히터에 의해 맞춰가면서 시험용기의 단열조건을 유지한다.

본 연구에서 사용한 폭발열량장치와 선행연구에서 사용한 열안정성 시험기(RSST)의 특징을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 조건 별 반응 혼합물의 조성비를 Table 3에 나타내었다. 표준혼합물(standard recipe)은 실제 상업공정에서 사용하는 조성이고, 변경혼합물(modified recipe)은 폭주반응에 있어서 온도조절 물질의 영향을 평가하기 위하여 추가적으로 물을 투입한 것이다. 변경혼합물은 파라-포름알데하이드를 기준물질로 선정하여 각각 원료의 조성비를 결정하였다. 고체인 파라-포름알데하이드는 사전에 미리 용기에 투입하고, 나머지 액체 원료는 온도프로그램 시작 전에 감압주입법에 의해 시험용기에 투입하였다. 먼저 승온방식에 따른 영향을 검토하기 위하여 표준혼합물에 대하여 일정출력방식과 일정승

**Table 3.** Composition of the used materials

	FA	phenol	NP	p-FOM	NaOH	water
Standard recipe (S.C = 99%)	33.38	32.70	6.24	27.04	0.34	0.30
wt. ratio (by p-FOM)	1.23	1.21	0.23	1.00	0.013	0.011
Modified recipe (S.C = 78%)	26.10	25.60	4.83	21.20	0.27	22.00
wt. ratio (by p-FOM)	1.23	1.21	0.23	1.00	0.013	1.04

온방식으로 평가하고, 온도조절 물질에 의한 영향은 일정승온방식을 사용하여 실시하였다.

### III. 결과 및 고찰

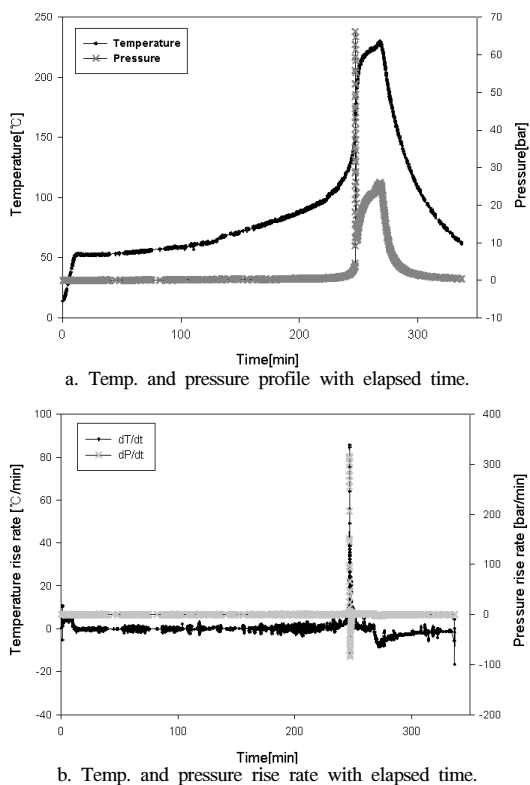
#### 3.1. CPM에서 표준혼합물의 폭주반응 특성

표준혼합물 조성에 대하여 내부온도 50 °C부터 일정출력방식에 의한 폭주반응 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

폭발열량 측정장치의 단열조건 운전 기능인 AHWS의 일정출력방식은 약 4초간 100 W의 에너지를 시험용기에 공급하여 승온을 실시하고, 15분간 내부온도를 단열상태로 유지하면서 시스템의 자기발열 검출한계인 0.02 °C/min의 온도상승 발생여부를 관측한다. 그림에서 (a)는 시간에 따른 내부온도 및 압력의 변화를 보여주며, (b)는 시간에 따른 온도상승속도 및 압력상승속도를 나타낸다. Fig. 2에서 발열이 개시되기 전까지 실제로 샘플의 온도는 0.26 °C/min의 속도로 상승하였으며, 1차 발열피크(peak) 후에 나타나는 2차 발열피크는 폭주반응이 종료한 후 AHWS의 프로그램에 의한 외부가열에 기인하는 것으로 폭주반응과는 관계가 없다. 열안정성 시험기를 이용한 시험 결과에서와 동일하게 시험 종료 후의 최종 압력은 시험전과 유사하였으며, 해당 시스템이 분해가스의 발생이 존재하지 않는 vapor system임을 재확인할 수 있었다. 또한 1차 발열피크 부근에서 보이는 압력의 급격한 상승 이후의 하강은 급격한 중합반응으로 인한 체적감소에 기인하는 것으로, vapor system의 경우에는 반응속도가 빠를수록 더욱 심한 변동을 보인다.

이상의 결과에서 1차 발열피크를 기준으로 표준혼합물에 대한 폭발열량 측정장치 실험에서 측정된 발열개시온도는 약 101 °C이었고 최대온도는 219 °C이었으며, 최대압력은 67 bar이었다. 그리고 폭주반





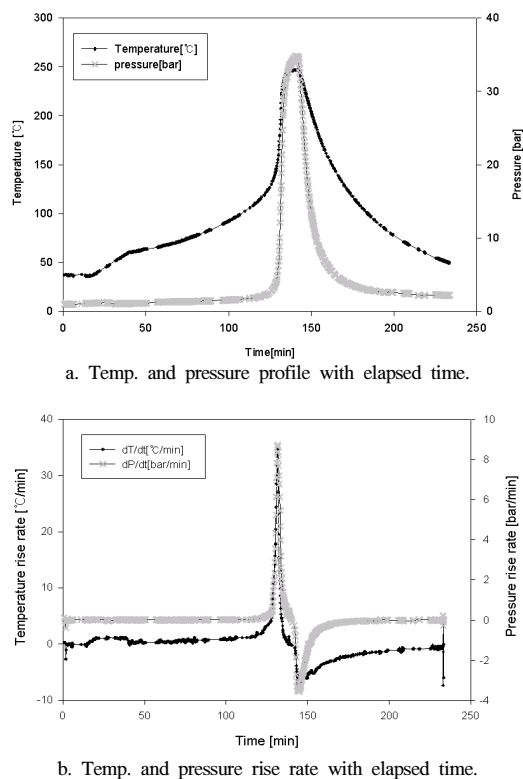
**Fig. 2.** VSP2 test result of the resol resin synthesis reaction with a constant power mode about the standard recipe.

응의 격렬함을 나타내는 순간특성치인 최대 온도상승속도( $dT/dt$ )<sub>max</sub>와 최대 압력상승속도( $dP/dt$ )<sub>max</sub>는 각각 172 °C/min와 320 bar/min이었다.

### 3.2. CHM에서 표준혼합물의 폭주반응 특성

앞서 실시한 일정출력방식에서 발열개시까지 내부온도 상승속도는 0.26 °C/min로 열안정성 시험기와 비교하여 약 20% 정도의 낮은 승온속도를 보였다. 단열조건에서 승온속도가 너무 낮은 경우에는 반응개시온도까지 걸리는 시간이 길어지며, 내부 축열에 의한 영향이 커지게 되기 때문에 이러한 영향을 최소화하기 위하여 승온속도를 1.0 °C/min로 설정하여 일정승온방식으로 실험을 실시하였다.

시간에 따른 내부온도 및 압력의 변화와 시간에 따른 온도상승속도 및 압력상승속도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일정승온방식에서 발열개시까지 내부온도의 실제 상승속도는 약 0.6 °C/min이었으며, 발열개시온도는 110 °C 이었다. 실험 중 관측된



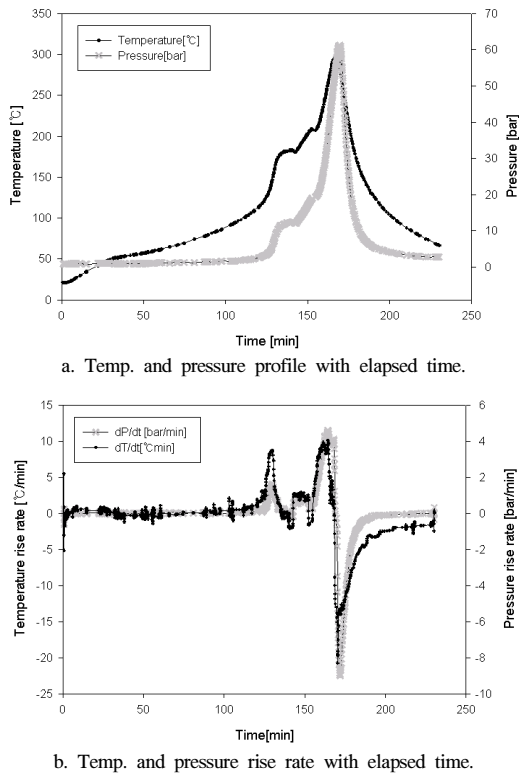
**Fig. 3.** VSP2 test result of the resol resin synthesis reaction with a constant heat mode about the standard recipe.

최대온도는 245 °C이었고 최대압력은 35 bar이었다. 그리고 최대 온도상승속도와 최대 압력상승속도는 각각 47 °C/min와 9 bar/min이었다. 일정출력방식과 비교하면 발열개시온도가 대략 1시간 정도 빨라졌으며, 발열개시 후에 보인 급격한 압력 변동은 관측되지 않았다. 이것은 최대 온도상승속도의 차이에서 볼 수 있듯이 일정승온방식이 일정출력조건보다 반응이 비교적 완만하게 진행되었기 때문이라고 할 수 있다.

### 3.3. CHM에서 변경혼합물의 폭주반응 특성

단열조건에서 온도조절 물질에 의한 영향을 평가하기 위하여 일정승온방식으로 변경혼합물에 대한 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 발열개시 전까지 시료의 온도는 약 0.6 °C/min로 상승하였고, 약 115 °C에서 반응이 개시되어 1차적으로 발열피크가 발생하였다. 이후 시스템 내부 물의 증발에 기인하는 것으로 추정되는 약 20분간의





**Fig. 4.** VSP2 test result of the resol resin synthesis reaction with a constant heat mode about the modified recipe.

온도 정체구간이 나타난 후에 2차 발열이 발생하였다. 반응개시로 추정되는 1차 발열 피크를 기준으로 실험 중 관측된 최대온도 180 °C이었고, 최대압력은 내부온도 180 °C에서 11.7 bar이었다. 그리고 1차 발열 구간에서 최대 온도상승속도와 최대 압력상승속도는 각각 8.7 °C/min와 1.6 bar/min이었다. 2차 발열은 온도정체 구간이 종료되면서 시작되는데, 2차 발열구간에서 최대온도는 301 °C이었고, 최대압력은 61 bar이었다. 또한 해당구간에서 최대 온도상승속도와 최대 압력상승속도는 각각 10.1 °C/min과 4.6 bar/min 이었다.

지금까지의 실험결과를 요약하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 case 1은 일정출력방식에서 표준혼합물에 대한 결과를 나타내며, case 2와 case 3은 일정승온방식에서 표준혼합물과 변경혼합물에 대한 결과를 나타낸 것이다. 선행연구에서 실시한 열안정성 시험기 결과와 유사하게 폭발열량 측정장치를 이용한 실험에서도 시험 전후 압력이 유지되는

**Table 4.** Summary of the VSP2 test results for each case

Item	Unit	Case 1	Case 2	Case 3
Real heating rate	°C/min	0.26	0.63	0.64
Onset temp.	°C	101	110	115
Tmax.	°C	219	245	180
Pmax.	bar	67 @ 130°C	35 @ 247°C	11.7 @ 180°C
(dT/dt)max.	°C/min	172	47	8.7
(dP/dt)max.	bar/min	320	9	1.6

vapor system 거동을 보였다. 그러나 선행연구의 경우에는 case 2와 case 3에 해당하는 조건에서 최대 온도상승속도가 각각 9.2 °C/min와 5.2 °C/min로, 본 연구에서 단일조건을 고려하여 실시한 결과보다 낮은 값을 나타냈다. 이러한 결과는 실제 공정에서 온도제어 실패에 의한 내부온도상승 시 필수적으로 동반되는 준단열현상에 의한 폭주반응 특성변화를 간접적으로 보여준다고 할 수 있다. 특히, 레졸수지 합성반응에서 온도조절 물질의 영향을 살펴보면 물이 투입된 변경혼합물의 경우에는 발열개시온도, 최대 온도상승속도 및 최대 압력상승속도와 같이 폭주반응의 격렬함 정도를 나타내는 순간특성들이 감소하는 결과를 보였다.

그러나 최종압력 및 온도는 약 60 bar와 320 °C로 가장 높은 값을 나타냈는데, 이는 변경혼합물에서만 관측된 1차 발열 후 나타난 정체구간의 발생에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 1차 발열이 시작된 후에 고온의 정체구간이 끝나는 시점에서 온도조절 물질로 투입된 물의 증발에 의한 온도 제어효과가 없어지면서 추가적인 폭주반응을 유도한 것으로 추정된다. 그리고 이렇게 발생한 발열에 의한 온도상승은 반응에 참여하지 않는 물의 증기압 상승에 기여함으로써 다른 두 경우에 비하여 최종 시스템 압력을 높이는 결과를 초래했다고 할 수 있다.

### 3.4. 열폭주 반응의 속도론적 검토

지금까지 결과를 바탕으로 레졸수지 합성반응에서 발생하는 폭주반응에 대하여 반응열 및 활성화에너지 등 시스템의 열적거동을 예측하고 평가하는데 사용할 수 있는 속도론적 데이터를 검토하였다.

Fauske 등[8]에 의하면 반응구간의 온도영역에서 반응물의 열용량과 반응열이 온도에 무관하고, 반응개시온도에서 한계반응물의 전환율이 "0"에 근접하



다고 가정했을 때 해당반응의 반응열은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta H_r = - \frac{\phi \times C_v \times ATR}{m/m_t} \quad (1)$$

식 (1)에서  $\Delta H_r$ 은 한계반응물 단위질량으로 표현되는 반응열(J/g),  $m$ 은 한계반응물질(g),  $m_t$ 는 전체 반응물질의 양(g)을 나타낸다. 그리고  $\phi$ 는 무차원 변수로 파이팩터 혹은 열관성(thermal inertia)이라고도 하는데, 시스템 내부에서 발생한 열의 시료 용기에 의한 손실정도를 나타내는 것으로 식 (2)와 같이 표현된다[9].

$$\phi = \frac{m_s \times C_s + m_{tc} \times C_{tc}}{m_s \times C_s} \quad (2)$$

식 (2)에서  $m$ 과  $C$ 는 각각 질량(g)과 열용량(J/g $^{\circ}$ C)을 의미하고, 하첨자  $s$ 와  $tc$ 는 각각 시료와 시료 용기를 의미한다.  $ATR$ 은 섭씨온도의 차원을 가지는 단열온도상승(adiabatic temperature rise)으로 단열 열량계를 이용한 실험결과를 이용하여 식 (3)에 의해서 구할 수 있다.

$$ATR = T_{\max} - T_o - \Delta T_{\text{external}} \quad (3)$$

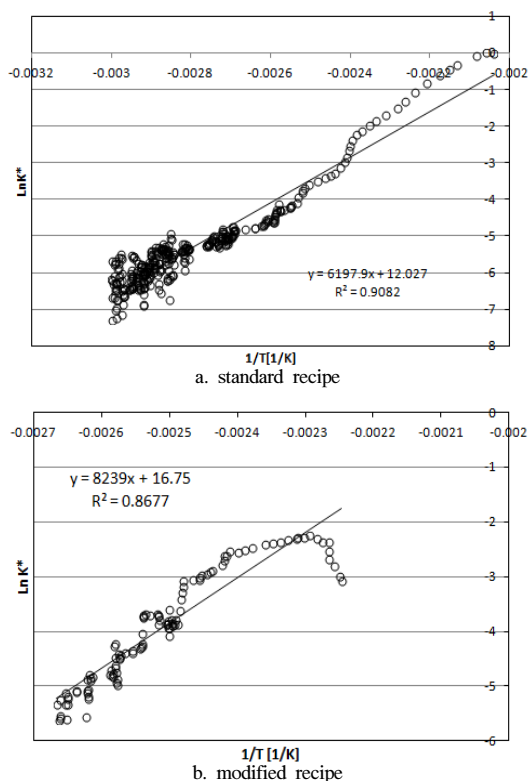
식 (3)에서  $T_{\max}$ 와  $T_o$ 는 각각 발열구간에서 도달한 최대온도( $^{\circ}$ C)와 발열개시온도( $^{\circ}$ C)를 나타내며,  $\Delta T_{\text{external}}$ 은 장치에 의해서 시료에 인가되는 외부가열에 의한 영향을 나타내는 것으로, 발열개시와 최대 온도도달시간에 외부가열속도를 곱하여 산출한다.

알칼리 촉매에 의한 페놀-포름알데하이드 반응에 있어서 Luo 등[1]은 반응속도론적 데이터를 다음 식 (4)에 의해서 도출하였다.

$$k^* = C_0^{n-1} \times A \times \exp\left(-\frac{E}{R \times T}\right) \quad (4)$$

$$= \frac{dT/dt}{[(T_f - T)/\Delta T_{\max}]^n \times \Delta T_{\max}}$$

식 (4)에서  $C_0$ 는 반응물의 초기농도(mol),  $A$ 는 Arrhenius 속도론 표현에서 pre-exponential factor,  $E$ 는 활성화에너지(J/mol),  $R$ 은 기체상수(J/mol $^{\circ}$ C),  $T_f$ 는 반응시스템의 최종온도( $^{\circ}$ C),  $\Delta T_{\max}$ 는 반응시스템의 초기온도와 최종온도의 차 그리고  $n$ 은 반응차수를 나타낸다. 따라서 식 (4)의 양변에 로그를 취하고, 단열열량계에 의하여 측정된 온도상승 속도 데이터를 사용하여 도시하면 해당 시스템의 활



**Fig. 5.** Correlation between the rate constant ( $k^*$ ) and temperature at each test scheme.

성화에너지를 산출할 수 있다.

Fig. 5는 일정승온방식에서 조성이 다른 두 가지 혼합물에 대하여 측정된 폭발열량 측정장치의 실험 결과를 활용하여 온도와 반응속도와의 관계를 나타낸 것이다.

폭발열량 측정장치에 의한 실험결과와 식 (1) ~ 식 (3)을 이용하여 산출된 반응열 및 활성화에너지를 요약하여 Table 5에 나타내었다. Case 2는 한계 반응물인 페놀을 기준으로 약 100 kJ/mol의 반응열을 보였으며, case 1과 case 3는 약 76 kJ/mol로, 24 % 정도의 낮은 값을 보였다. Case 1의 경우 최대 압력상승속도와 같은 폭발반응 특성은 다른 두 경우와 비교하여 높은 값을 보였으나, 반응열이 가장 낮게 평가되었다. 이러한 결과는 낮은 승온속도로 인하여 반응개시가 늦어지면서 반응열 산출기준 이전에 반응에 참여한 물질을 최종 결과에 반영되지 않았기 때문이다. 즉, 반응열을 추정하기 위해서 사용된 식 (1)은 반응개시온도에서 한계반응물질의 전환율을 "0"으로 가정하고 있으나, case 1은 다른 두 가지 경



**Table 5.** Summary of the kinetic parameters for the thermal runaway reaction of resol resin synthesis

Item	Unit	Case 1	Case 2	Case 3
$T_o$	℃	101	110	115
$T_{max}$	℃	219	245	180
$\phi$	-	1.52	1.45	1.4
$\Delta T_{external}$	℃	8.1	5.2	3.4
$ATR$	℃	110	130	62 (173)
$\Delta H$	kJ/mol	76	100.5	76.6 (215)
$E$	kJ/mol	-	51	68

우와 비교하여 반응개시 이전에 오랜 시간이 경과했기 때문이다. 그리고 case 3의 반응열이 상대적으로 낮게 산출된 것은 식 (1)을 적용함에 있어서 2번째 발열에 의한 온도상승을 고려하지 않았기 때문이다. 그러나 case 3에 대하여 1차 발열 후 발생한 두 번째 발열을 고려하여 추정하면  $ATR$ 과 반응열이 각각 약 173 ℃와 약 215 kJ/mol로, 3가지 경우 중에서 가장 높은 값을 나타냈다. Lu 등[5]은 과량 투입되는 포르말데하이드의 몰비가 1에서 3으로 증가함에 따라 반응열은 90 kJ/mol에서 195 kJ/mol로 증가한다고 하였다. 본 연구에서는 고체의 파라-포르말데하이드를 사용했으며, 펄프릴알콜과 노닐페놀처럼 추가로 반응에 참여하는 물질이 존재하기 때문에 문헌과 완전히 동일한 반응이 일어났다고 볼 수 없다. 그러나 사용된 포르말데하이드와 페놀의 평균비를 고려하면 약 153 kJ/mol의 반응열을 추정할 수 있는데, 이것은 case 2와 case 3의 두 번째 반응을 고려한 최대 반응열 215 kJ/mol의 평균값인 157 kJ/mol과 약 4 kJ/mol의 차이가 발생한 것으로, 본 연구에서 사용한 원료의 차이 등 문헌과의 실험조건 상 차별성을 감안할 때 매우 유사하다고 할 수 있다.

페놀-포르말데하이드 반응의 활성화에너지는 문헌에 의하면 포르말데하이드의 몰비와 상관없이 약 65 kJ/mol의 값을 갖는 것으로 보고되었다[1,5]. 본 연구에서 측정된 값은 조건에 따라 51 kJ/mol과 68 kJ/mol로, 문헌값과 다소 차이를 보였는데, 이는 본 연구에서 사용한 물질과 반응시스템 구성의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, case 2의 활성화에너지가 문헌값 보다 낮게 관측된 것은 본 연구에서 사

용한 폭발열량 측정장치가 문헌에서 사용한 비단열 열량계인 시차주사열량계보다 발열반응에 유리한 단열조건이기 때문이다. 그리고 case 3에서 문헌보다 높은 활성화에너지가 관측된 것은 온도조절 물질로 투입된 물이 발열반응의 개시에 부정적인 영향을 주었기 때문인 것으로 판단된다.

## IV. 결 론

단열열량계인 폭발열량 측정장치를 이용하여 주 반응물질로써 고체형태의 파라-포르말데하이드를 사용하는 레졸수지 합성반응에서 온도조절 물질의 첨가에 의한 고형분 농도변화와 승온속도 변화가 폭주반응 특성에 미치는 영향을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 동일한 고형분 농도에서 승온속도가 높을수록 최대 압력상승속도 등 폭주반응 특성을 나타내는 특성치들이 감소하였다. 특히, 선행연구인 열안정성 시험기를 이용한 비단열 조건에서는 본 연구결과와 달리 승온속도가 높을수록 폭주반응의 순간특성들이 더욱 높게 나타났는데, 이러한 현상은 낮은 승온속도에서 발생하는 축열 영향이 단열조건에서 더욱 크게 반영되었기 때문이라 할 수 있다.

(2) 고형분 농도가 낮은 경우에는 발열개시온도가 상승했으며, 최대 압력상승속도와 같은 순간특성치는 감소하였다. 즉, 물이 온도조절 물질로 투입됨으로써 폭주반응의 발생을 지연시키고, 발생된 폭주반응의 격렬함을 저감시키는 효과가 있는 것으로 평가되었다.

(3) 측정결과를 활용하여 한계반응물인 페놀을 기준으로 평가된 반응열은 약 157 kJ/mol이었으며, 활성화에너지는 약 60 kJ/mol 으로 문헌값과 다소 차이를 보였다. 이러한 차이는 평가에 사용된 실험장치의 구동방식과 원료물질의 성상차이에 의한 반응 메커니즘의 변화에 따른 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 레졸수지 합성반응의 폭주반응에서 온도조절 물질이 투입되면 반응개시를 지연시키고, 폭주반응의 격렬함을 나타내는 순간 특성치들을 감소시킴으로써 보다 안전한 운전조건을 확보할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 경우에도 온도가 더욱 상승되어 온도조절 물질의 잠열에 의한 냉각효과가 상실되면 급격한 2차 발열을 유도할 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

따라서 유사한 반응에서 폭주반응을 제어하기 위한 방법으로 물이나 유기용제와 같이 온도조절



물질의 투입을 고려하는 경우에는 내부환류 상태 및 외부냉각과 관련된 시스템의 오작동에 충분한 주의를 기울일 필요가 있다. 그리고 활성화에너지 및 반응열 등 본 연구에서 도출된 레졸수지 합성반응의 폭주반응 특성에 대한 실험적/정량적 평가결과는 해당 시스템의 비상압력배출장치(ERS)의 설계와 사고대응 시나리오 작성 등을 위한 기술적 데이터로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

### 참고문헌

- [1] Luo, K. M., Lin, S. H., Chang, J. G., Lu, K. T., Chang, C. T. and Hu, K. H., "The critical runaway condition and stability criterion in the phenol-formaldehyde reaction", *J. Loss Prev. Process Ind.*, **13**, 91-108, (2000)
- [2] Barton, J. A. and Nolan, P. F. "Hazard X: process safety in fine and speciality chemical plants", *I Chem E Symposium Series*, **115**, 3-18, (1989)
- [3] Kenny, J. M., Pisaniello, G., Farina, F. and Puziello, S., "Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin", *Thermochimica acta*, **269/270**, 201-211, (1995)
- [4] Enio Kumpinsky, "pH Effects on Phenol-Formaldehyde Runaway reactions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3096-3101, (1995)
- [5] Lu, K. T., Lue, K. M., Lin, S. H., Su, S. H. and Hu, K. H., "The acid-catalyzed phenol-formaldehyde reaction, Critical Runaway Conditions and Stability Criterion", *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, **82**, 37-47, (2004)
- [6] Lee, K. W., "Risk assessment of thermal and reaction stabilities in an exothermic batch process", OSHRI 2008-131-1458, KOSHA, (2008)
- [7] Lee, J. S., Han, I. S. and Lee, K. W., "An evaluation of runaway reaction characteristics of the modified resol synthesis reaction using the RSST", *J. of Korean Society of Safety*, **28(7)**, 19-24, (2013)
- [8] Fasuke, H. K., Leung, J. C., and Fisher, H. G., "Thermal runaway reactions in a low thermal inertia apparatus", *Thermochimica Acta*, **104**, 13-29, (1986)
- [9] Wilcock, E. and Rogers, R. L., "A review of the phi factor during runaway conditions", *J. Loss Prev. Process Ind.*, **10(5-6)**, 289-302, (1997)