화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가 (1/2)

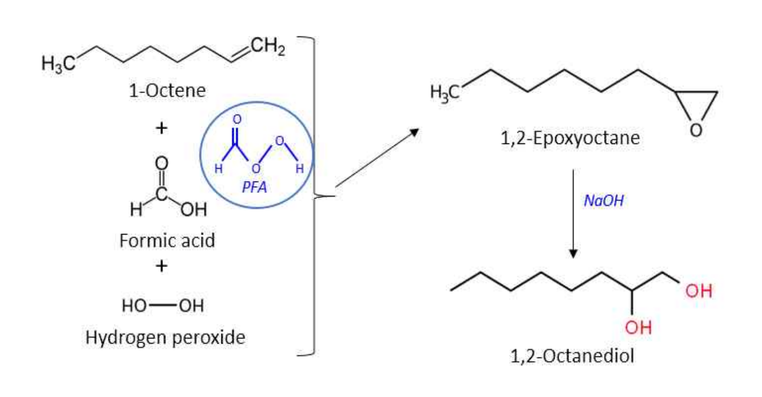
화장품원료로써 옥탄디올(1,2-Octanediol)은?

- Caprylyl glycol로도 불리는 직쇄상 1,2-알칸디올(1,2-Alkanediol)의 일종으로 1,2-헥산디올(1,2-Hexanediol)과 함께 항균효과를 위해서 사용하며, 파라벤 등 기존물질 대비 인체 유해성이 낮아서 최근 수요가 증가하는 화장품 원료

사고사례 및 합성반응

- 2019. 8월 충북 충주시 소재 화장품 원료 생산 공장의 옥탄디올을 제조하기 위한 공정에서 2기의 반회분식 반응기를 병렬로 운전하는 도중에 미상의 원인으로 반응기 내부의 물질이 유출되어 원인미상의 착화원에 의해 폭발 및 화재가 발생하여 1명이 사망하고 8명이 부상당하는 재해가 발생

- 사고는 개미산과 과산화수소를 이용하여 퍼포믹산(performic aicd)을 형성한 후에 옥텐과 반응하여 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 과정에서 발생했으며, 폭압에 의한 직접 피해는 폭발중심으로부터 최대 640 m에 이르는 것으로 조사됨



평가대상 원료, 중간체 및 제품의 주요특성

구분	약호	CAS No	Chem Struc.	순도	phase	Mw. [g/mol]	M.P [℃]	B.P [℃]	density [g/cm3]	F.P [℃]	AIT [℃]
원료	OT	111-66-0	C8H16	> 99%	liq.	112.2	-102	122	0.716	11	280
	FA	64-18-6	CH2O2	85%	liq.(발연)	46.0	8	101	1.22	69	520
	HP	7722-84-1	H2O2	32%	liq.	34.0	-29	107	1.12	NonFlam	-
중간 생성물	1,2EO	2984-50-1	C8H16O		liq.	128.2		62.5 @ 2.3 kPa	0.839	37	
제품	12OD	1117-86-8	C8H18O2	100%	semi-solid	146.2	28-31	267		140.5	

※ 세부내용은 홈페이지에 게시된 보고서 참고
(oshri.kosha.or.kr > 유해·위험성평가보고서)

고용노동부
산업재해예방 안전보건공단

화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가 (2/2)

옥탄디올 제조용 혼합물의 가속속도열량계(ARC) 시험결과

- 중간생성물과 제조용 혼합물의 폭주반응특성 시험결과

특성값 / 시료	T_{onset}	$T_{\beta max}$	$(dT/dt)_{max}$	$(dP/dt)_{max}$	P_{max}	T_{final}	△H	$△T_{ad}$
	℃	℃	℃/min	kPa/min	kPa	℃	J/g	℃
중간생성물 (1,2-에폭시옥탄)	240	289	0.489	7.3	1,379	299	218.8	59.1
반응혼합물 (개미산+과수)	36.4	192.7	6,417	194,100	9,178	211	745.2	174.9
반응혼합물 (개미산+과수+옥텐)	35	141.4	455	63,280	3,318	153	518.9	117.8

※ T_{onset} : ARC가 인지한 발열개시온도, $T_{\beta max}$: 최대발열속도에서 온도, $(dT/dt)_{max}$: 최대온도상승속도, $(dP/dt)_{max}$: 최대압력상승속도, P_{max} : 최종압력, T_{final} : 최종온도, $△T_{ad}$: 단열상승온도

√ 폭주반응 사고피해 크기 판단기준을 단열온도상승($△T_{ad}$)으로 하는 경우에 모든 시료가 중간정도인 “Medium”에 해당되는 폭주반응 특성을 가짐

√ 반응열 기준 사고피해 크기는 중간생성물은 “Medium”을 다른 두 물질은 “High”의 “Critical”에 해당하는 것으로 평가됨

- 원료의 혼합 후 경과시간에 따른 폭주반응특성 시험결과

특성값 / 경과시간	T_{onset}	$T_{\beta max}$	$(dT/dt)_{max}$	$(dP/dt)_{max}$	P_{max}	T_{final}	$△T_{ad}$
	℃	℃	℃/min	kPa/min	kPa	℃	℃
1.5hr	36.4	192.7	6,417	194,100	9,178	211	174.9
5hr	31.9	149	59.1	1,960	2,963	150.4	118.6
24hr	46.5	141.4	0.135	2.1	1,100	110.6	64.2

※ T_{onset} : ARC가 인지한 발열개시온도, $T_{\beta max}$: 최대발열속도에서 온도, $(dT/dt)_{max}$: 최대온도상승속도, $(dP/dt)_{max}$: 최대압력상승속도, P_{max} : 최종압력, T_{final} : 최종온도, $△T_{ad}$: 단열상승온도

√ 반응의 진행정도가 감소할수록 폭주반응 특성을 나타내는 특성값이 증가하여 최대온도상승속도와 최대압력상승속도가 각각 최대 47,500배에서 92,400배 증가하는 것으로 평가됨

화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성

- 화장품원료인 옥탄디올의 중간원료인 1,2-에폭시옥탄의 합성반응은 초기 혼합물의 폭주반응 개시온도가 낮고 반응진행정도에 따라서 폭주반응 특성이 크게 변화됨.
- 또한 시스템 내부에 자기분해성 물질인 PFA와 과산화수소를 포함하고 있어서 혼합 종료 후 시스템 내부에 미반응물이 축적되는 경우에 급격한 온도 및 압력 상승을 동반하는 폭주반응에 의한 가연성물질의 누출 및 폭발의 위험성이 있음

※ 세부내용은 홈페이지에 게시된 보고서 참고
(oshri.kosha.or.kr > 유해·위험성평가보고서)

고용노동부
산업재해예방 안전보건공단