

混合危險物質의 反應危險 特性에 관한 研究

1995. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 “산업안전연구 개발” 사업의 일환으로 수행한 “혼합위험물질의 반응위험특성에 관한 연구”의 최종 보고서로 제출합니다.

1995년 12월 31일

주관연구부서 : 산 업 안 전 연 구 원
화 학 연 구 실
연구수행자 : 책임연구원 정 판 석

목 차

第 1 章 序 論	1
1. 研究 目的	1
2. 研究 期間	2
3. 研究 範圍 및 內容	2
第 2 章 化學反應 危險性	4
1. 熱力學的 파라미터(Thermodynamic parameters)	5
가. 反應熱(Reaction energy) 및 生成가스량	5
나. 斷熱溫度上昇(Adiabatic temperature rise)	8
다. 에너지 균형(Energy balance)	10
2. 動力學的 파라미터(Kinetic parameters)	11
가. 反應速度(Reaction velocity)	11
나. 活性化에너지(Activation Energy)	16
3. 物理的 파라미터(Physical parameters)	17
第 3 章 暴走反應 原因分析	18
1. 化學工程(Chemical Processes)	18
2. 主要原因	19
가. 프로세스화학	19

나. 플랜트設計 및 運轉	21
3. 産業(Industries)	23
第 4 章 化學反應危險性 評價方法	25
1. 概 要	25
2. 文獻調査	27
3. 計算에 의한 危險性 豫測	28
가. 反應熱	28
나. 混合危險 豫測	31
4. 實驗的 評價	33
가. 初期 標準試驗(Initial screening tests)	33
나. 正常反應 特性試驗(Normal Reaction Characterizing)	41
다. 가스發生 測定(Gas Evolution Measurment)	49
라. 暴走反應 特性試驗	49
第 5 章 反應危險特性 데이터 解析	57
1. 試料容器에 대한 熱補正과 自己發熱速度	57
2. 最大速度에 달하기 까지의 時間	60
3. 熱傳達 메카니즘 影響	65
가. 일정한 溫度分布를 갖는 시스템	65
나. 불일정한 溫度分布를 갖는 시스템	70
4. 自觸媒反應	73

5. 標準試驗(Screening Test) 데이터	75
가. DSC 및 DTA 데이터	79
나. 絶縁發熱試驗(IET) 데이터	81
다. 分解壓力試驗 데이터	84
라. 10g 밀봉튜브시험 데이터	87
 第 6 章 重合反應의 危險性評價	89
1. 危險性評價 概要	89
2. 實驗方法	90
가. 試藥 및 機器	90
나. 實驗	90
3. 結果 및 考察	91
가. 스티렌(Styrene) 重合	91
나. 스티렌(Styrene)-아크릴로니트릴(Acrylonitril) 共重合	110
 第 7 章 아조벤젠(Azobenzene) 合成反應의 危險性評價	127
1. 危險性評價 概要	127
2. 實驗方法	127
가. 試藥 및 機器	127
나. 實驗	128
3. 結果 및 考察	128
가. 소듐 메틸레이트(Sodium Methylate) 合成反應	128

나. 아조벤젠(Azobenzene) 合成反應	131
第 8 章 結 論	135
參考文獻	140

第 1 章 序 論

1. 研究 目的

精密化學工業의 발전과 더불어 최근 신종화학물질을 비롯하여 위험성이 높은 화학물질의 취급량과 그 종류가 증가하고 있으며, 또한 부가가치가 높은 화학물질을 생산하고자 독자적으로 합성방법을 개발하여 생산하거나 제품화를 위하여 연구 개발 하고 있는 사업장이 현저하게 증가하고 있는 추세에 있다. 그러나 이들 물질의 熱分解 또는 反應危險特性이나 취급하는 공정에 대한 자체적인 위험성평가는 물론 물질안전자료시트(MSDS)도 미확보된 상태에서 취급하는 경우가 많아 폭발, 화재로 인한 중대재해의 위험성이 높은 실정이다.

특히 精密化學工業의 경우는 외국에서의 기술도입이나 운전조건이 표준화된 石油化學工業과 달리 소량다품종을 생산하기 위하여 회분식 프로세스(Batch process)를 채택하는 경우가 많아 운전조건의 변경이 빈번하고 공정관리 및 안전관리가 복잡하여 폭발, 화재 또는 暴走反應(Runaway reaction)의 위험성이 아주 높다.

뿐만 아니라 일반적으로 화학물질을 합성하여 제품화하기 까지 수율이나 순도등 경제적인 타당성만을 우선적으로 검토하고 취급물질이나 공정에 대한 위험성평가를 수행하지 않은 상태에서 가능한 기존 공정을 이용하여 생산을 추진함으로써 폭발, 화재로 인한 중대재해가 발생되고 있다. 그 대표적인 예가 '94년 7월에 발생한 "OO정밀(주)"에서의 폭발사례로서 엄청난 인명피해와 경제적손실이 발생한 바 있다.

위험성이 평가되지 않은 新物質이나 과거에 공정내에 취급한 적이 없는 화학물

질을 취급함에 있어서 그 위험성을 정확하게 평가하거나 자료를 수집 검토한 후에 공정에 도입 사용하는 것 만이 안전을 확보할 수 있는 유일한 방법으로서 국내의 경우 위험성평가에 대한 연구가 아주 미흡한 실정으로서 이에 대한 연구토대의 구축이 시급한 실정이다.

따라서 지난 해의 “반응성화학물질의 위험성평가에 관한 연구”와 병행하여 “혼합위험물질의 반응위험특성에 관한 연구”를 수행함으로써 반응성화학물질의 취급이나 혼합 또는 반응시의 위험특성을 평가할 수 있는 토대를 마련함은 물론 이를 널리 보급함으로써 폭발, 화재로 인한 중대산업사고 방지에 기여하고자 하였다.

2. 研究 期間

1995년 1월 ~ 1995년 12월

3. 研究 範圍 및 內容

일반적으로 반응위험특성의 평가에는 發熱反應(Exothermic reaction)과 관련하여 熱力學的(Thermodynamic), 動力學的(Kinetic) 및 物理的(Physical) 측면이 고려되어야 하며 이를 위해서는 각종 장치와 분석기기가 사용되어야 한다.

그러나 본 연구에서는 최근 가장 일반적으로 많이 활용되고 있는 단열측정장치의 일종인 加速速度熱量計(Accelerating Rate Calorimeter)를 이용하여 단열하에서의 발열개시온도, 단열도달온도, 단열온도상승, 최대발열속도, 최대압력상승속도, 반응열, 활성화에너지 및 최대반응속도에 달하기 까지의 시간등을 중심으로 위험성을 평가하고자 하였다. 실험을 수행한 화학반응은 국내에서 발생된 사고사례 등을 조사 및 수집하여 선정하였으며, 그 대상은 스티렌(Styrene) 단독 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합반응 그리고 아조벤젠(Azobenzene) 합성반응으로서 重合

및 還元反應을 중심으로 하였다.

아울러 본 연구에서는 국내의 경우 반응위험성평가에 대한 기술축적이 아주 취약한 실정으로서 실제 현장에서 활용할 수 있을 정도로 기반이 구축되어 있지 않음을 고려하여 화학반응의 위험성, 일반적인 폭주반응 사고사례의 원인 분석, 화학 반응위험성 평가방법 그리고 이에 대한 이론적인 바탕을 체계화하여 장치 관련 사업장에서 유용하게 활용할 수 있는 토대를 마련하고자 하였다.

아무튼 이 분야의 연구는 당 연구원에서 처음 수행한 연구로서 관련 사업장이나 연구소에서 널리 활용되고 폭주반응 위험특성연구의 토대를 구축하는 데 도움이 됨으로서 폭주반응등에 의한 폭발,화재나 중대산업사고 방지에 기여될 수 있기를 기대한다.

第 2 章 化學反應 危險性

화학공장에서 발생하는 重大災害나 사고사례에 의하면 취급하는 화학물질이나 공정에 있어서 열을 정확하게 제어하지 못함으로써 暴走反應(Runaway reaction) 또는 폭발화재가 야기되는 경우가 많다. 이로 인하여 설비가 파괴되고 毒性物質이 방출됨으로서 일반적인 산업재해와 달리 인근 주민에게 까지 피해를 야기시키는 중대산업사고를 일으키게 된다. 플랜트의 작업자는 물론 인근주민에게 까지 영향을 미치는 폭발에 의한 장치나 시설물의 파괴 또는 화재는 최근 국내에서도 크게 사회적인 문제로 대두되고 있다. 이 경우 화학적 위험성은 사용되는 화학물질의 반응성과 독성에 따라 다르며 폭발에 의한 영향범위 또한 여러 요인에 의해 결정된다고 보아야 한다.

본 장에서는 폭주반응의 예방차원에서 화학반응의 위험성을 고찰하고자 하는 발열폭주반응(Thermal runaway reaction)의 위험성을 발열반응의 3가지 파라미터 즉, <표 2-1> 과 같이 열역학적(Thermodynamic), 동역학적(Kinetic) 및 물리적 파라미터(Physical parameters)로 구분하고 다음에 이를 중심으로 화학반응의 위험성을 기술하고자 한다.

<표 2-1> 발열반응을 정의하기 위한 파라미터¹⁾

- | |
|--|
| <p>1. 열역학적 파라미터(Thermodynamic parameters)</p> <ul style="list-style-type: none">○ 단열온도상승(Adiabatic temperature rise)○ 반응에너지(Reaction energy)○ 생성가스의 몰수(Moles of gas generated) |
|--|

- 밀폐용기에서의 최대압력(Maximum pressure in a closed vessel)

2. 동역학적 파라미터(Kinetic parameters)

- 반응속도(Reaction velocity)
- 열생성속도(Velocity of heat production)
- 압력발생속도(Velocity of pressure generation)
- 최대속도에 달하기까지의 단열시간(Adiabatic time to maximum rate)
- 겉보기 활성화에너지(Apparent activation energy)
- 감지할 수 있는 발열개시온도(Detectable onset temperature of exotherm)

3. 물리적 파라미터(Physical parameters)

- 열용량(Heat capacity)
- 열전도도(Thermal conductivity)

1. 熱力學的 파라미터(Thermodynamic parameters)

가. 反應熱(Reaction energy) 및 生成가스량

많은 화학반응은 흔히 발열적이며 그 때의 反應熱에 의해 물질이 가열될 경우 열의 냉각속도가 발생속도 보다 적은 경우에는 온도가 점차 상승하게 된다. 이 경우 반응이 계속 진행하여 온도가 指數關係의로 상승함으로서 결국 반응이 폭주하여 아주 위험한 상태가 야기된다. 그 뿐만 아니라 暴走反應 과정에서는 상당한 온도상승과 압력상승이 야기되는 데 특히 위험한 것은 반응중에 다량의 가스가 발

생하거나 또는 생성된 물질이 發熱分解를 일으켜 생성가스의 몰(Mole)수가 급격하게 증가하여 압력이 비정상적으로 상승되는 경우이다.

예를 들면 방향족화합물의 니트로화반응(Nitration)에 있어서 반응열은 대략 36 kcal/mol 정도로서 단열상태에서의 온도상승은 약 100℃이다²⁾. 따라서 반응액이 100℃ 정도로 상승하여도 생성물이 안정한 것이면 위험한 정도는 아니나 이와 같이 높은 온도에서는 생성된 니트로화합물이 發熱分解를 일으킬 수 있다. 니트로화합물의 반응열은 72~96kcal/mol로 상당히 크고 또한 다량의 가스를 발생함으로서 큰 파괴력을 갖게 된다는 점을 고려하여야 한다.

아미노화반응(Amination)에 있어서도 같은 양상으로 p-클로로니트로벤젠(p-Chloronitrobenzene)과 암모니아의 아미노화반응을 斷熱試驗裝置인 加速速度熱量計(ARC)에 의해 발열속도와 발생압력을 측정한 결과([그림 2-1] 및 [그림 2-2] 참조)³⁾에 의하면 初壓을 질소 17kg/cm²(게이지압, 이하 동일)로 하였을 때 160~190℃의 온도영역에서 아미노화반응이 진행되는 것을 알 수 있으며, 이 때의 압력은 38~45kg/cm² 정도이다. 그러나 반응액이 210℃에 달하면 p-니트로아민(p-Nitroamine)이 發熱分解를 일으킴으로 빠르게 온도가 상승하여 280℃에서 약 97kg/cm²라는 높은 압력으로 된다. 뿐만 아니라 壓力發生速度도 아미노화반응의 경우 보다도 커서 상당히 위험한 상태가 된다.

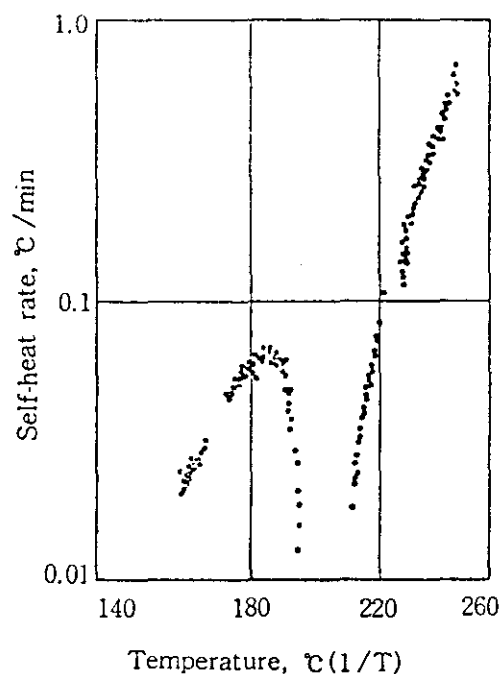
이와 같이 화학물질의 반응에 있어서는 반응열(엔탈피의 변화량)이 클수록 또한 반응 후의 발생 가스량이 많을 수록 위험성이 증가하게 된다. 어떤 물질이 서로 반응하거나 분해할 때의 發生熱量은 그때의 온도에 있어서 반응물질과 생성물질의 生成熱이 알려져 있으면 그 차로 부터 계산에 의해서 구할 수가 있다.

또한 반응전후 물질의 몰(Mole)수 변화량이 중요한 데 생성물중 기체의 몰수가 클수록 발생압력도 크게 된다. 따라서 반응성물질의 분해위험이 알려져 있는 경우

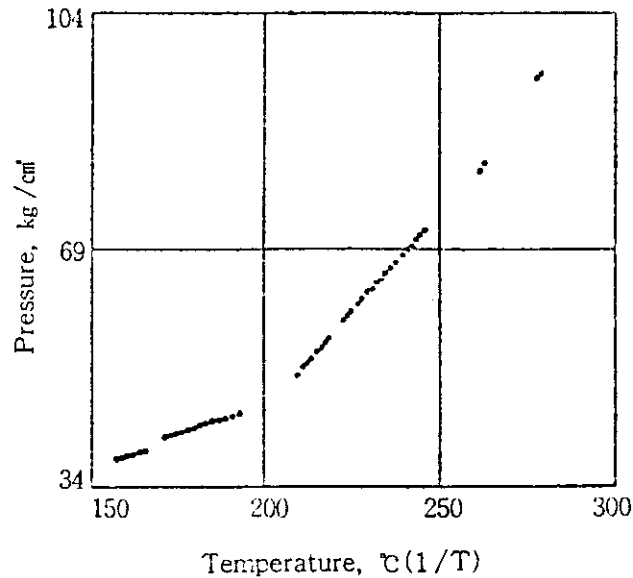
는 생성물질의 종류와 몰수를 파악하는 것이 대단히 중요하다.

일반적으로 반응성물질이 분해할 때 分解生成物은 분해조건에 따라 다른 경우도 있다. 有機過氧化物等 일부를 제외하면 고정되어 있는 예는 적다.

반응성물질이 분해하거나 반응하여 비교적 간단한 물질로 변화한다고 가정할 때 이러한 生成熱로부터 최대반응열이나 燃燒熱을 계산하는 방법을 미국시험재료협회(ASTM)에서 제안하였으며 이는 화학열역학과 에너지방출의 평가프로그램, CHETAH라 불리어지고 있다. 그러나 반응성물질의 구조에 의해서 생성열을 알 수 없는 경우가 있어 모든 물질에 대하여 계산이 가능한 것은 아니다. 따라서 생성열이 알려져 있지 않은 경우나 생성물이 명확하지 않은 경우 등에는 다음에 기술할 示差走査熱量計(DSC)등 열량계에 의해 실험치로서 구해지는 경우가 많다.



[그림 2-1] p-클로로니트로벤젠(PCNB)의 아미노화반응에 있어서 自己發熱速度(시료량 : PCNB 0.98g, NH_4OH 3.31g)³⁾



[그림 2-2] p-클로로니트로벤젠(PCNB)의 아미노화반응에 있어서 발생압력
(시료량 : PCNB 0.98g, NH₄OH 3.31g)³⁾

나. 斷熱溫度上昇(Adiabatic temperature rise)

단열온도상승, ΔT_{AB} 는 반응이 만일 열전달이 전혀 없는 조건하에 일어난다고 할 때 주어진 반응에 관계되는 온도상승을 의미하며, 이 온도상승은 다음 관계식에 의하여 반응열에 비례하게 된다.

$$\Delta H = m \times C_p \times \Delta T_{AB} \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

여기서, ΔH = 엔탈피 변화

m = 반응물의 질량

C_p = 반응혼합물의 비열

반응에너지는 발열반응 중에 방출되는 열량으로서 반응에너지, ΔE 는 $\Delta H - \Delta(PV)$ 이다.

대부분 화학공정은 일정한 부피를 갖는 공정이며 따라서 반응에너지는 이같은 공정의 경우 압력에 대한 변화를 고려하여야 한다. 이는 다른 두가지의 파라미터에서도 역시 고려되어야 한다.

용기의 빈공간 크기에 따라 반응물의 단위질량 당 발생된 가스의 몰수는 밀폐된 용기내에서 형성되는 최대압력을 결정하는 데에 사용될 수 있으며, 압력측정은 반응기 또는 취급용기의 破裂危險性을 조사하고 릴리이프 사이징(Relief sizing)에 이용될 수 있는 바 안전측면에서 아주 중요한 데이터라 할 수 있다.

ASTM(American Society for Testing and Materials)에서 제시한 CHETAH(Chemical Thermodynamic and Heat Release Program) 프로그램에서는 에너지 위험성평가와 관련하여 엔탈피 값에 따라 <표 2-2>와 같이 구분하고 있다⁴⁾.

<표 2-2> 반응 또는 분해엔탈피⁴⁾

등 급	위험도	반응 또는 분해 최대 엔탈피(kcal/g)	가능한 정량적 위험성
A	높음	> 0.7	격렬한 발열, 폭굉 유사
B	중간	0.3 ~ 0.7	발열, 폭굉 가능, 폭연 유사
C	낮음	0.1 ~ 0.3	폭연 가능
D	매우 낮음	< 0.1	전파 불가

다. 에너지 균형(Energy balance)

화학플랜트에 있어서 열폭주 위험성의 시나리오는 궁극적으로 반응중에 생성되는 열량이 공정장치의 열손실 또는 냉각능력의 초과여부에 따라 결정된다. 이와 같은 경우가 일어날 수 있는 사례는 다음과 같다.

에너지 불균형은 낮은 냉각용량에 의해 지배되어질 수 있는데, 이는 의도하지 않은 반응이 일어나는 경우로서 그 정도가 매우 약하다 할지라도 열이 축적될 수 있는 상황에서 이를 制御할 수 없는 저장탱크 또는 부속장치 등에서 일어날 수 있다.

그리고 합성공정의 최대 위험성은 의도하지 않은 반응의 制御失敗를 들 수 있다. 즉 반응성이 높은 물질의 축적은 위험한 暴走反應을 야기할 수 있으며, 불순물에 의한 영향과 잘못된 반응속도 추정으로 설계를 잘못하는 등 반응공정의 본질적인 요소가 제어의 잘못을 야기하는 이유가 될 수 있다.

더구나 비정상적인 운전조건은 불충분한 혼합(Mixing), 과도한 공급속도, 잘못된 온도설정 등에 의해 야기되고 결과적으로 반응기는 불안정한 평형상태를 유지하게 된다. 이 경우에도 의도하는 반응에 의한 현저한 열량방출과 냉각시스템의 실패로 폭주반응이 일어나게 된다.

마지막으로 만일 반응화합물에 어떤 물질이 사고로 인하여 혼합될 경우, 의도하지 않는 반응이 일어나는 경우로서 예를 들면 냉각수가 반응물에 유입되는 경우 등을 들 수 있다. 이는 최근 국내에서도 발생 예가 있는 바 소디움 하이드로술파이트(Sodium hydrosulfite) 제조공정에서 냉각수의 유입에 의한 폭발, 화재로 중대 재해가 야기되었다. 소디움 하이드로술파이트는 물과 접촉시 저온에서도 발열하는 물질로서 混觸에 의한 위험성을 설계단계에서 부터 배제하여야 한다.

2. 動力學的 파라미터(Kinetic parameters)

가. 反應速度(Reaction velocity)

발열적인 화학반응속도는 에너지 방출속도를 결정한다. 따라서 반응속도에 영향을 미치는 요소는 반응위협성과 관련하여 아주 중요시 되어야 한다. 반응속도에 있어서 반응물의 비율과 농도의 영향은 질량작용의 법칙에 따르게 되며, 반응물의 비율 및 농도의 부적절로 인한 사고사례가 실제 많이 야기되고 있다.

예를 들면 카르복시 메틸셀룰로오스를 제조하는 공정에서 H_2O_2 30% 용액을 과잉 공급함으로써 분해에 의한 산소의 다량발생으로 폭발한 사례, 의도적인 또는 예상치 못한 촉매의 영향에 기인한 것으로 觸媒濃度의 증가에 수반된 반응속도의 급격한 상승, 즉 촉매의 적하속도나 교환방법의 부적절에 의한 폭주반응의 발생사례 등을 들 수 있다.

또한 예상하지 못한 異物質에 의한 오염이나 촉매적 불순물의 존재가 속도에 영향을 미치거나 반응경로를 변화시킬 수 있는 반면에 활성화에너지를 증가시키는 억제제(Inhibitors)의 존재는 반응의 원활한 진행을 심각하게 방해할 수가 있다. 억제제는 요구되는 반응을 완만하게 하거나 제어할 수 있는 誘導期間(Induction period)를 갖게 한다.

아울러 반응속도에 영향을 미치는 가장 중요한 요소는 온도로서 Arrhenius식에 의하면 반응속도는 온도에 비례하여 指數的으로 증가한다. 실제 반응온도가 $10^{\circ}C$ 증가하면 반응속도는 2~3배로 증가하는 것으로 알려져 있다.

대부분의 반응이 발열적이기 때문에 냉각용량이 온도상승을 방지하기에 충분하지 않는한 반응의 진행이 촉진되게 된다. 발열량이 큰 경우 그리고 냉각용량이 부

적절한 경우 초래되는 加速反應은 폭주제어가 실패하는 시점에서 폭발, 화재로 진행하게 된다. 실제 보고된 각종 사고사례의 대부분이 열폭주반응이 원인이 되어 일어나고 있으며, 이로 인한 손실의 규모는 에너지방출의 크기와 속도에 직접 관계된다. 그리고 고압에서의 반응은 그 시스템의 상승된 운동에너지량 때문에 더욱 위험성이 높다.

열폭주반응을 방지하는 데 있어서 중요한 요소는 주로 적절한 한계이내로 반응 속도와 온도를 제어하는 것으로서 여기에는 반응시스템에서의 액체나 증기상의 적절한 가열은 물론 냉각용량 등을 고려하는 것이 포함되어야 한다. 즉 반응물의 비율, 첨가속도, 용매첨가에 의한 물함, 반응매체의 점성감소, 반응기의 적절한 교반, 반응 또는 증류압력제어, 불활성가스의 사용 등은 물론 경우에 따라서는 활성화에너지를 유지하기 위하여 반응시스템을 과냉각하지 않는 것도 중요하다.

지금까지의 내용을 조금 더 구체적으로 기술하면 단일 반응물을 포함하는 n차 반응에 있어서 반응속도는 반응물의 농도감소 속도는 다음 식과 같다.

$$\frac{-dc}{dt} = kc^n \quad \dots\dots\dots(2-2)$$

일부 간단한 반응물에서 속도정수 k는 다음과 같이 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$k = A\exp(-\frac{E_a}{RT}) \quad \dots\dots\dots(2-3)$$

여기서 A는 잣음률(Frequency factor), E_a 는 활성화에너지 그리고 R은 기체상

수이며, $\ln k$ 를 $1/T$ 에 대해서 도시하면 A 와 E_a 의 두 파라미터를 결정할 수가 있다. 상기 식에서 잣음률 A 는 보통 정수로서 온도에 의존하지 않는 것으로 가정되는 데 이는 A 에 있어서 온도 영향이 지수자체에 비하여 작기 때문이다. 따라서 같은 원리로서 잣음률을 T^2 의 함수로 나타내면 식(2-3)은 다음 식과 같다.

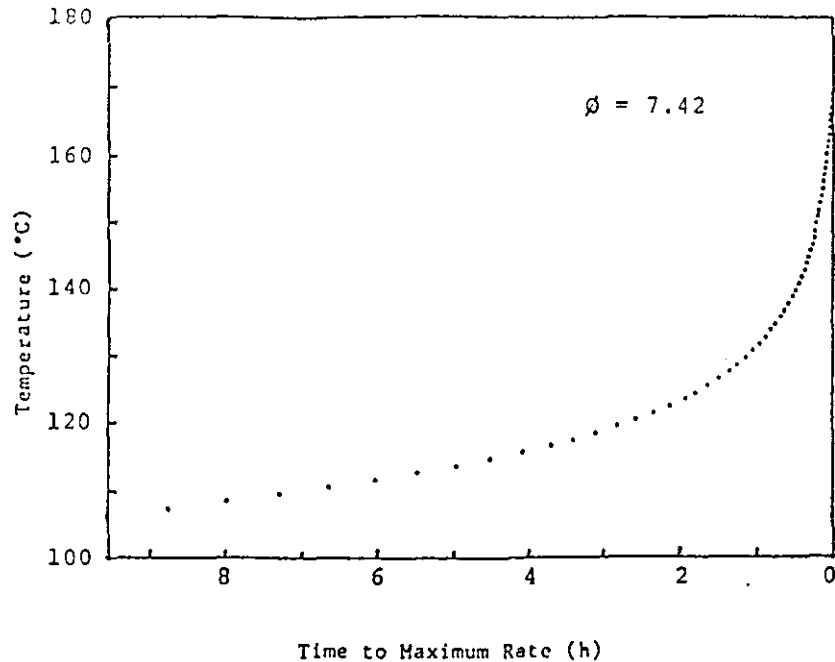
$$k = \alpha T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (2-4)$$

여기서 α 는 온도의존 잣음률이라 할 수 있다.

아울러 위험성 검토시에 고려하여야 할 사항은 열발생속도와 압력발생속도라 할 수 있다. 열발생속도와 압력발생속도는 온도와 전환도(Conversion degree)에 의존한다. 예로서 자기발열속도(Self-heating rate)는 물질의 열적특성에 또한 의존될 수 있다.

최대속도에 달하기 까지의 단열시간(TMR)은 주어진 온도로 부터 열전달이 없는 상태에서 어떤 시스템에 대한 최대발열속도에 달하는데 요구되는 시간의 측도가 된다. 참고로 TMR에 대한 온도그래프를 Di-tert-butyl peroxide의 분해를 예로서 [그림 2-3]에 나타내었다¹⁾. 최대속도에 달하기 까지의 시간은 계산시에 포함된 지수항으로 매우 큰 오류가 발생할 수 있기 때문에 오히려 계산하는 것 보다는 직접 측정하는 것이 더 바람직하며, ARC와 같은 단열열량계를 사용하여 직접 측정할 수가 있다.

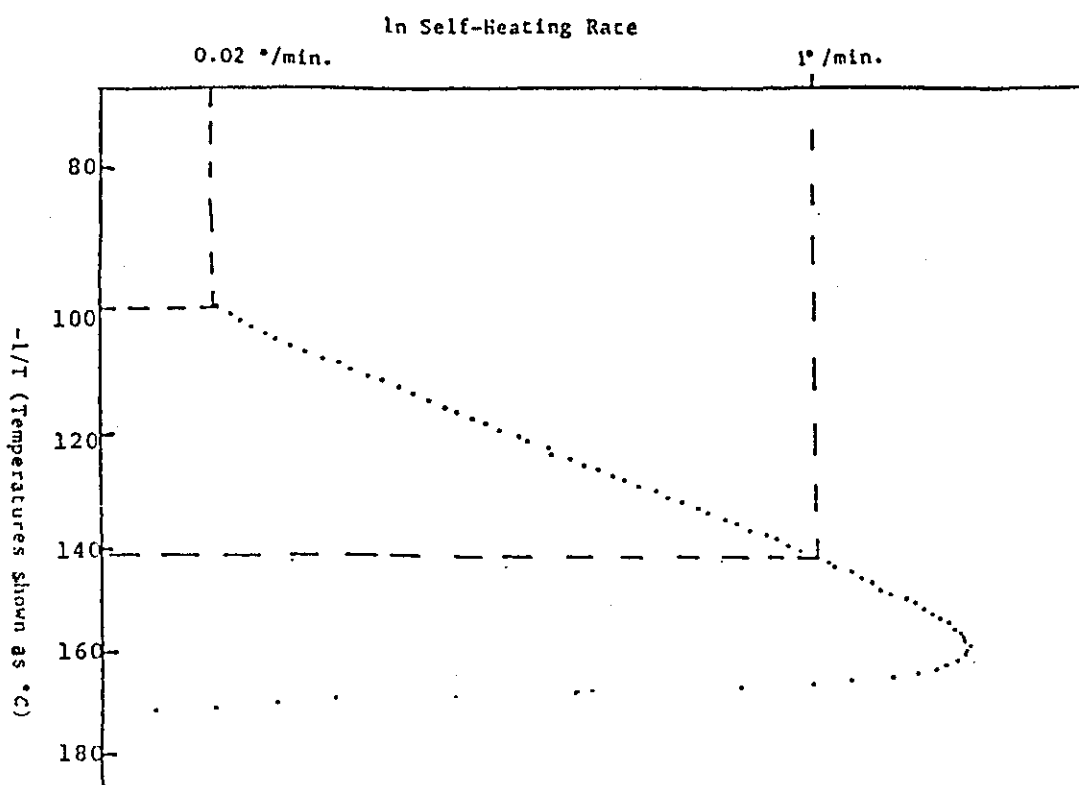
또한 단일 반응물에 있어서는 흔히 Arrhenius 활성화에너지를 구하는 것이 가능하며, 복잡한 시스템에 있어서는 복잡한 모델링 기술(Modeling techniques)에 의해 겉보기 활성화에너지(Apparent activation energy)를 구할 수가 있다.



[그림 2-3] Di-tert-butyl peroxide의 최대분해속도에 달하기까지의 시간 대 온도¹⁾

다음에 <표 2-1>의 동역력학적 파라미터 중 마지막 항은 감지할 수 있는 발열 개시온도로서 위험성과 관련하여 아주 중요한 인자 중의 하나이다. 자촉매반응이 아닌 예로서 억제되지 않는 분해에 대하여 반응의 단열과정은 自己發熱速度의 log값에 대한 $1/T$ 의 그림에 의해 나타내어질 수 있으며, 그 전형적인 예를 [그림 2-4]에 나타내었다¹⁾. 이 그림에서 만일 측정장치가 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도의 발열을 감지한다면 그 개시온도는 대략 140°C 로 측정되겠지만 가속속도열량계(ARC)의 경우는 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 발열을 감지할 수 있기 때문에 100°C 에서 발열반응이 일어난

다는 것을 측정할 수 있다. 만일 ARC 보다 더 감도가 좋은 장치가 개발된다면 더 낮은 온도에서도 발열개시온도를 측정할 수 있을 것이다.



[그림 2-4] 간단한 반응의 自己發熱速度의 log값에 대한 $1/T$ ¹⁾

나. 活性化에너지(Activation Energy)

화학반응이 일어나기 위해서는 반응하는 물질이 열을 받아 반응계가 어느 일정 이상의 에너지를 가져야 만이 가능하다. 이때 이 최저에너지를 활성화에너지라 부른다.

따라서 활성화에너지가 작은 반응계일수록 용이하게 생성계로 이동되기 쉽고 反應性物質의 경우는 간단하게 분해반응이 일어나게 된다. 그렇지만 활성화에너지의 대소만으로 反應性物質의 위험성을 논의하는 것은 사실상 곤란하며, 이는 사고사례에서도 알 수 있는 바와 같이 반대로 분해시 활성화에너지가 큰 물질, 예를 들면 디니트로소 펜타메틸렌테트라민(DPT) 및 벤조일퍼옥사이드(BPO)등은 큰 재해를 일으킬 수 있는 데 이는 분해과정에 있어서 단위시간 당의 發熱量 이나 發生壓力의 인자가 크게 작용하고 있기 때문이라고 생각된다.

DPT와 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴(ADVN)이 질소 52.5kg/cm² 하에서 분해될 때의 DSC곡선⁵⁾에 의하면 DPT는 약 163℃에서 분해를 개시하여 200℃ 부근에서 상당히 격렬하게 발열하는 것으로 알려져 있으며, 반면에 ADVN은 66℃의 낮은 온도에서 분해를 개시하여 느슨하게 열을 발생함으로 120~130℃에서 분해가 완료된다. 이때 나타나는 활성화에너지는 DPT가 64.7kcal/mol로서 ADVN 20.6kcal/mol의 약 3배로 크게 나타나지만 反應熱이나 發熱速度는 DPT편이 훨씬 더 크다. 따라서 일단 DPT가 분해하면 상당히 큰 에너지를 발생하는 것으로 추정된다.

활성화에너지는 단일 素反應에 대해서는 명확한 개념이 주어지지만 복잡한 분해반응에 있어서는 몇가지의 반응과정이 섞여있는 경우가 많아 활성화에너지를 계

산하는 것이 곤란하다. 그러나 이 활성화에너지를 구하면 反應速度에 관한 여러 데이터를 계산에 의해 구할 수가 있다.

이상과 같이 열적 데이터나 반응속도에 관한 인자는 暴走反應이나 熱分解爆發이 일어날 가능성에 관해서 검토할 경우에 아주 필요한 사항으로서 이러한 데이터는 다음에 제시되는 熱分析 및 斷熱測定으로 부터 구할 수가 있다.

3. 物理的 파라미터(Physical parameters)

열용량(Heat capacity)이나 열전도도(Thermal conductivity) 또한 반응의 위험성을 파악하는 데 필요한 인자가 된다. 열용량을 이용하면 시스템에 가해진 열량을 그 시스템의 온도변화를 가지고 측정할 수 있으며, 시스템의 온도는 쉽게 모니터링할 수가 있다. 열용량이 클 때는 시스템에 많은 에너지를 가해 주더라도 시스템의 온도가 조금 밖에 올라가지 않지만 만일 열용량이 작을 때에는 같은 량의 열원을 가지고도 시스템의 온도가 많이 상승될 수 있다.

따라서 열용량은 위험성평가에 반드시 고려되어야 할 사항으로서 이에 대해서는 다음에 그 적용 예를 참고하기 바란다. 열전도도는 에너지 운반의 척도로서 시스템의 한 부분을 가열할 경우 시스템을 통하여 열에너지가 어느 정도로 운반되어 어느 시점에서 시스템 전체의 온도가 균일하여지는가를 해석하는데 이용되는 인자로서 중요한 물리적 파라미터중의 하나이다.

그러나 열전도도가 낮은 물질, 예를 들면 고체는 열위험성의 관점에서 평가하는 것은 어렵다. 이는 약한 열전도도는 “Hot spots”를 형성할 수 있기 때문이다.

第 3 章 暴走反應 原因分析

국내의 경우 폭주반응에 의한 重大災害나 事故事例에 대한 구체적인 통계가 보고된 바 없으나 실제 사업장에서 인명 피해가 없는 사고사례는 아주 많은 것으로 추정되고 있다. 특히 최근 국내에서는 정밀화학공업의 발전과 더불어 이와 같은 폭주반응에 폭발·화재로 重大災害가 많이 발생되고 있는 추세로서 高附加價値의 화학제품을 생산하기 위해서는 제조상 위험성이 높은 제품을 생산하지 않을 수 없는 실정이라 생각되어 진다.

폭주반응의 원인은 어느 나라나 대체로 유사한 것으로서 본 보고서에서는 영국에서 발생한 사고사례를 중심으로 그 원인을 요약하여 제시하고자 한다. 이는 영국에서 발생한 회분식(Batch) 및 반회분식(Semibatch) 반응기에서 발생한 폭주반응으로 인한 189건의 산업사고를 화학공정(Chemical Process), 주요 및 관련원인 별 그리고 산업별(Industries)로 구분하여 분석한 것으로 그 내용은 다음과 같다⁶⁾.

1. 化學工程(Chemical Processes)

사고가 발생한 11개의 주요한 화학공정별 발생건수를 <표 3-1>에 나타내었다. 실제 파악된 사고사례는 189건이었으나 이 중에서 134건 만이 그 발생공정을 파악할 수 있었다. 이 결과에 의하면 중합반응공정에서 발생한 것이 64건으로서 가장 많아 47.8%를 점유하고 있고 그 다음은 니트로화반응, 술폰화반응 그리고 가수분해반응의 순으로 발생되었다.

특히 중합반응 중에서도 20%는 Phenol-Formaldehyde 축합반응에서 발생한 것으로 그 사고빈도가 가장 높은 것으로 조사되었다. 따라서 British Plastics

Federation(BPF)에서는 “Phenolic Resins의 안전생산을 위한 지침”을 발간하는 등 사고방지를 위한 노력을 기울인 바 있다.

<표 3-1> 화학공정별 사고발생 건수⁶⁾

화 학 공 정	발 생 건 수
중합반응(축합반응 포함)	64
니트로화반응	15
술폰화반응	13
가수분해	10
Salt 생성반응	8
할로겐화반응	8
Friedel-Crafts 합성을 이용한 알킬화반응	5
아미노화반응	4
디아조화반응	4
산화반응	2
에스테르화반응	1
계	134

2. 主要原因

사고사례 169건 중에서 과열 및 열폭주의 주요원인을 프로세스화학, 플랜트 설계 및 운전으로 구분하면 다음과 같다.

가. 프로세스화학

(1) 化學反應 및 熱化學

상기 사고중에서 事前에 취급하고자 하는 화학물질에 대한 연구 또는 위험성 평가를 수행하지 않고 취급함으로서 발생한 사고가 34건으로서 20%를 점유하고

있으며 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

• 반응기의 냉각용량 근거, 반응열의 잘못된 인식	8 건
• 생성혼합물의 분해	7 건
• 불안정하고 충격에 민감한 부산물의 생성	6 건
• 모든 반응물을 반응초기에 동시에 첨가(Semibatch 반응이 적절한 경우)	4 건
• 의도되지 않은 Oxidation이 Nitration 대신에 발생	3 건
• 반응물들을 너무 고농도에서 반응수행	2 건
• 반응물의 축적을 초래하는 너무 낮은 온도에서 반응수행	1 건
• 반응 가속 - 반응기 재질이 촉매 역할 - 예측되지 않은 Autocatalysis - 생성물의 상변화	1 건 1 건 1 건
계	34 건(20%)

(2) 原料物質의 品質制御

원료물질의 품질관리 또는 취급잘못으로 발생한 사고가 15건으로서 9%를 점유하고 있으며 이를 구분하면 다음과 같다.

• 물 오염	9 건
• 기타 불순물	5 건
• 사양(Specification) 변화	1 건
계	15 건(9%)

나. 플랜트設計 및 運轉

(1) 溫度制御

반응공정의 온도제어 잘못으로 발생된 사고가 32건으로서 19%를 점유하고 있으며 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

• 스팀 압력제어 실패 또는 스팀 가열지속	6 건
• 반응온도를 모니터하는 Probe의 위치 부적절	6 건
• 온도제어시스템의 결함(예, 냉각수 차단, 열매유의 과열, 스팀밸브 열림)	7 건
• 냉각수 부족(모니터되지 않음)	5 건
• 온도계 또는 온도기록계의 계측오류	4 건
• 반응기와 인접 고열플랜트 사이의 불충분한 이격거리	2 건
• 반응초기의 급격한 가열	1 건
• Thermocouple에 중합체 도포(응답지연)	1 건
계	32 건(19%)

(2) 混合

반응물의 혼합부적절로 반응기가 국부가열됨으로서 발생된 사고가 17건으로서 10%를 점유하고 있으며 그 원인은 다음과 같다.

• Stirrer의 사양 부적절	4 건
• 기계적인 고장	3 건
• 운전자의 실수로 Agitator 미가동 또는 지체가동	6 건
• 전원의 공급결함	2 건
• 반응물 첨가를 위한 Agitator 정지(국부적인 고농도)	2 건
계	17 건(10%)

(3) 反應物 또는 觸媒의 잘못 주입

화학반응은 반응물의 혼합비 부적절이나 촉매가 과량투입될 경우 폭주반응이 일어나는 경우가 많은 바 사고사례에서도 35건으로서 21%를 점유하고 있다. 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

- 과량투입(촉매과량투입-2건 및 Metering장치 결함-1건 포함. 반응혼합물의 전제용적 부적절 및 반응기 냉각용량 부적절-5건, 반응물의 혼합비율 부적절-7건) - 너무 빠른 첨가 - 첨가순서 부적절 - 물질의 이상 - 주입 불충분 - 부적절한 제어(Hosepipe 사용) - 너무 늦은 첨가	12 건 8 건 4 건 5 건 3 건 2 건 1 건
계	35 건(21%)

(4) 維持補修(Maintenance)

유지보수 문제는 장치의 기계적인 고장 뿐만 아니라 누출로 인한 혼입되어서는 안될 물질의 혼입이나 잔류물질에 의해 야기되는 경우가 많다. 유지보수와 관련된 사고는 25건으로서 15%를 점유하고 있으며 그 내용은 다음과 같다.

- 장치누출(Scrubber-1건, 밸브-3건, 냉각파이프/재킷-3건) - 막힘(배기파이프-2건, 이송파이프-3건, 분리기-1건) - 환류 귀환라인 밸브차단, 응축기 용매 잔류	7 건 6 건 3 건
--	----------------------------------

• 반응기에 전단계 반응잔류물 존재	2 건
• 이송라인 내부에 물 잔류	3 건
• 반응중 부속물(Sightglass-1건, 덮개-1건)의 교체	2 건
• 허가되지 않은 Modifications	1 건
• Instrument air 공급결함	1 건
계	25 건(15%)

(5) 人的缺陷(Human factors)

대부분 사고가 인적결함에 의해 야기되는 경우가 많다. 그러나 주원인이 인적결함에 기인한 경우는 11건으로서 6%를 점유하고 있으며 그 내용은 다음과 같다.

• 작업지시서에 따르지 않은 운전자의 조작	4 건
• 생산 완료전에 생산물 방출	3 건
• 교대시간의 전달 부족, 인수인계 잘못	3 건
• 나쁜 공정단계에서 생성물 여과	1 건
계	11 건(6%)

3. 産業(Industries)

<표 3-2>는 제품제조 업종별 사고사례 발생건수를 나타낸 것으로서 이 표에 의하면 특정 산업에서 특히 폭발반응에 의한 사고사례가 많음을 알 수가 있다.

<표 3-2> 업종별 회분식 반응기(Batch reactor)에서의 폭발반응 사고사례⁶⁾
(1962년 ~ 1987년)

제 품 제 조 업 종	발생건수
정밀,중간체 유기화합물	51
플라스틱, 고무 및 수지제품	41
중유기화합물(Heavy organics)	20
야금(Metallurgy) 및 금속	13
염료(Dyestuffs)	13
의약품	13
농약 및 비료	5
식품 및 조미료	5
페인트 및 와니스	5
기 타	23
계	189

第 4 章 化學反應危險性 評價方法

1. 概 要

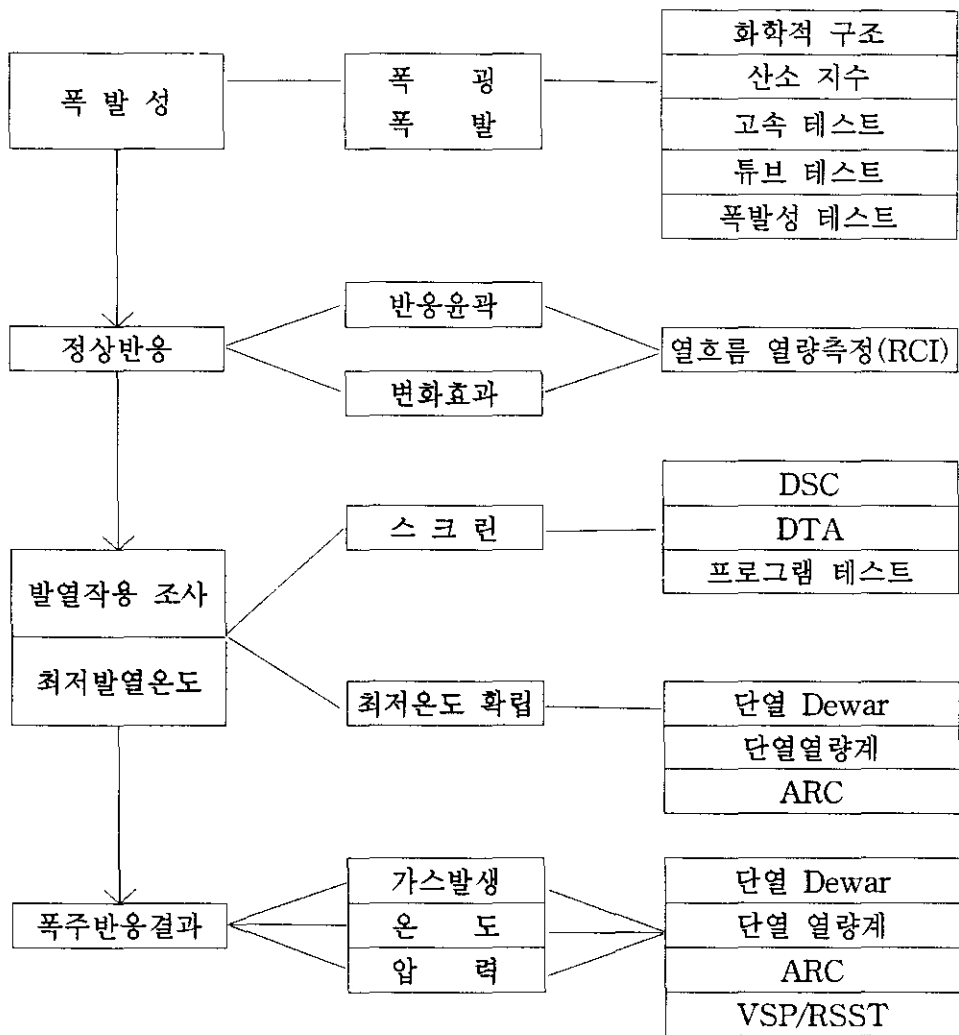
화학반응위험성에 대해서는 앞에서 기술한 바와 같이 열적인 분해, 격렬하게 분해되거나 沸騰點 까지 배치의 온도를 상승시킬 수 있는 급격한 發熱反應 그리고 급격한 가스발생등에 따라 반응위험성이 좌우된다고 할 수 있다.

알려지지 않은 반응 또는 화합물을 Full-size 반응기에서 테스트하는 것은 아주 위험한 일이다. 일부 방호장치를 구비한다고 할 지라도 그 위험성의 크기를 알지 못하는 상태에서 테스트한다는 자체가 큰 문제를 야기할 수 있기 때문이다.

따라서 반응이나 화합물의 위험성과 그 격렬성을 평가하기 위해 다양한 이론적인 기술과 Small-scale 테스트장치 등이 고안되어 이용되고 있다. 이 장에서는 화학반응위험성을 평가하는 데 사용되는 주요한 이론적인 기술과 실험적 테스트 그리고 적절한 테스트 제도를 선택하는 방법등에 대해서 기술하고자 한다.

화학반응위험성을 평가하기 위한 뚜렷한 표준적인 절차가 있을 수는 없으나 평가는 工程開發段階 - Lab-scale, Pilot plant, Full-scale 제조 또는 변경 - 뿐만 아니라 공정에서 규정되어지는 정도등과 서로 관련시켜 수행되어야 한다. 이에 대한 전형적인 評價節次^{7),8)}를 [그림 4-1]에 나타내었다.

[그림 4-1]에서 RC1는 Reactor Calorimeter(Mettler-Toledo Inc.), DSC는 Differential Scanning Calorimeter, DTA는 Differential Thermal Analysis, ARC는 Accelerating Rate Calorimeter(Colombia Scientific Instrument Corp.), VSP는 Vent Size Package 그리고 RSST는 Reactive System Screening Tool 을 의미하며 최근에는 이외에 새로운 장치가 개발되어 사용되고 있다.



[그림 4-1] 전형적인 평가절차^{7),8)}

참고로 제약공업을 위한 “The Association of the British Pharmaceutical Industry”에서 개발하여 사용되고 있는 주요한 평가절차를 요약하면 다음과 같

다⁹⁾.

- 문헌조사 및 계산
- 기본적인 표준시험
- 등온열량측정 : 특정 반응시스템에 대한 반응속도 및 반응열 등을 정량.
- 단열열량측정 : 주로 반응 및 각 화합물의 폭발위험성을 시험.
- 특수용도 측정 : Vent sizing 계산을 위한 데이터 등

상기 각 방법에 의하여 테스트한 결과는 절대적인 것이라 볼 수 없는 데 이는 실험조건에 따라서 얻어진 데이터가 영향을 받을 수 있기 때문이다. 즉 샘플크기, 용기재질, 가열속도, 열보정계수 및 흡열효과(가스생성, 증발 및 기타 상변화)등과 같은 인자가 그 결과에 모든 영향을 줄 수 있다. 따라서 적절하게 훈련된 많은 경험을 가진 사람에 의해서 테스트되어 그 결과가 평가되는 것이 가장 바람직하다고 보아야 한다.

2. 文獻調査

반응위험성에 대한 문헌조사 결과가 일반적으로 반응위험성 테스트를 대체할 수는 없으나 이는 가장 간단한 위험성평가 방법으로서 흔히 새로운 반응의 위험성을 추정하는 데 있어서 훌륭한 시작점이 될 수 있다. 특히 工程設計者가 공정개발을 시작할 때 안전성 여부를 파악하기 위한 기초자료로서 활용될 수 있다.

문헌조사는 공정에서 사용되어지는 모든 화학약품에 대하여 실시되어야 하고 만일 가능하다면 하나 이상의 문헌을 사용해야 한다. 만일 특정화합물에 대한 자료가 없을 경우에는 화학적으로 유사한 화합물의 데이터가 유용될 수도 있다. 일반적으로 흔히 가장 많이 이용되고 있는 자료로서는 Bretherick의 “Handbook of Reactive Chemicals Hazards”¹⁰⁾ 및 NFPA(미방화협회)의 491M “Manual of

Harzardouse Chemical Reactions”¹¹⁾등이 있다.

때때로 문헌조사는 예상되지 않은 결과를 초래할 수도 있는 바 유의하여야 한다. 예를 들면 Benzoyl chloride가 Tetrahydrofuran에서 Cetostearyl alcohol과 반응할 경우 증류에 의해 회수될 때 Ester cetostearyl benzoate를 생성한다. Bretherick에 의하면 위험한 Hydroperoxides의 생성을 방지하기 위해 Tetrahydrofuran이 Phenolic antioxidants에서 처리하는 것이 바람직한 것으로 되어 있다. 증류는 이러한 Antioxidants를 제거함으로써 Tetrahydrofuran이 질소 하에서 재처리되거나 저장(단기 짧은 기간동안)되지 않으면 Peroxides가 위험한 양으로 증가될 수 있다. 따라서 초기에 고려된 주반응으로 처리하는 것이 위험성이 없다.

3. 計算에 의한 危險性 豫測

가. 反應熱

반응열의 계산에는 평가하고자 하는 물질의 생성열이 필요하며, 생성열은 여러 가지 열량계를 이용하여 실측할 수 있지만 반응성물질의 경우는 용이하지가 않고 또한 실측된 데이터도 신뢰성이 낮은 경우가 있다.

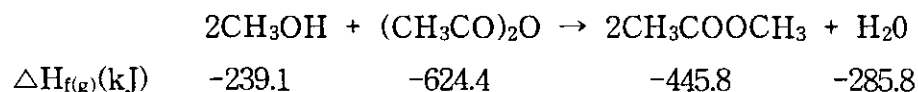
반응열을 추정하는 방법은 그 구조로부터 구하는 경우가 많고 현재 일반적으로 사용되고 있는 방법은 加成性則을 이용하는 방법과 分子軌道法을 이용하는 것이 있다. 加成性則을 이용하는 방법으로서 대표적인 것은 Benson이 제안한 2차 加成性則¹²⁾과 일본 동해대의 米田이 연구하고 있는 CHEMOGRAM¹³⁾이 있다. 양자 모두 유기화합물의 생성열에 구조적인 加成性이 성립한다고 가정한 것이다. 특징으로서 Benson의 加成性則은 간단한 수계산에 의해 기체상으로 생성열이 추정되고 액상 및 고상에 대해서는 데이터가 부가되고 있다. 정밀도는 위험성예측에 필

요한 정밀도(즉, 오차 100cal/g 이내)로서 충분히 만족할 수 있다.

CHEMOGRAM은 Benson의 방법에 비하여 간단한 화합물에 대해서는 정밀도가 좋으나 복잡한 화합물에 대해서는 정밀도가 나쁘고 계산 또한 복잡하여 컴퓨터를 이용하여 처리하고 있는 것이 특징인 데, 반응성물질을 추정하는 데는 데이터가 적고 또한 고상의 생성열을 추정하는 것은 확립되어 있지 않다. 그러나 CHEMOGRAM에는 측정 데이터를 검색할 수 있는 기능이 있고 유기화합물을 조사하는 데는 매우 편리한 기초자료가 되고 있다. 加成性則의 장점은 간단한 계산으로 정밀도가 높은 생성열을 추정할 수 있는 반면 단점으로는 원자단 기여치가 얻어지지 않는 경우에는 계산이 불가하다.

한편 分子軌道法에 의한 생성열의 추정은 Dewar에 의한 MINDO/3법¹⁴⁾, MNDO법¹⁵⁾, AM¹⁶⁾등이 잘 알려져 있다. 分子軌道計算은 복잡한 컴퓨터의 도움을 빌리지만 앞의 加成性則에 비하여 어느 화합물에도 구조적으로 바르면 계산할 수 있는 가능성이 있다. 반응열의 열화학적 계산은 흔히 초기 Screening에 유용하며 특히 Nitration, Sulphonation, Hydrogenation 같은 많은 표준반응에 있어서의 반응열은 문헌을 이용할 수가 있다¹⁷⁾.

반응열을 문헌으로 부터 구할 수 없을 경우 다른 방법으로서 생성물의 생성열의 합으로 부터 반응물의 생성열의 합을 뺌으로서 계산할 수 있다. 예를 들면 메탄올과 무수초산이 Methyl acetate와 물을 생성하는 반응의 경우



반응열 $H = \text{생성물의 생성열} - \text{반응물의 생성열}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= [2(-445.8) + (-285.8)] - [2(-239.1) + (-624.4)] \\ &= -74.8\text{kJ/mol 무수초산}\end{aligned}$$

여기서 구한 -74.8kJ/mol 은 실험에 의하여 구해진 -65kJ/mol 과 비교할 때 그 정확성을 알 수가 있다. 계산에 의하여 구해지는 값의 정확성은 생성열이 얼마나 정확하게 알려져 있느냐에 따라 달라지게 된다. 그리고 또한 상태의 변화와 용해효과 등에 의해서도 현저하게 영향을 받을 수 있다.

계산의 결과는 선택된 생성물이 100% 반응한다고 가정하고 규정되지 않은 반응이 일어나지 않을 뿐만 아니라 또한 분해가 일어나지 않는다는 조건하에서 성립된다. 따라서 이에 대한 구체적인 자료나 근거가 없을 경우에 반응열은 실험적으로 측정되어야 한다. 이론적인 값과 실험치가 일치되지 않는다는 것은 未豫測된 어떤 변수가 존재하고 있다고 보아야 할 것이다.

측정되고 계산된 반응열에 의해 반응혼합물의 比熱(Specific heat)에 대한 합리적인 값을 추정하여 일어나는 반응에 대한 斷熱溫度上昇(Adiabatic temperature rise)을 계산할 수 있다. 이에 대해서는 앞에서 기술한 식(2-1)을 이용하면 가능하다.

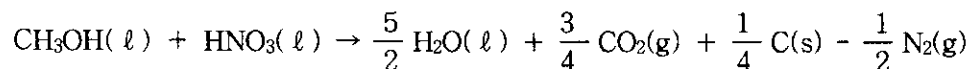
회분식반응기에서 달할 수 있는 최대온도는 정상공정온도와 단열온도상승을 더한 것이 된다. 만일 이 최대온도가 제안된 운전 Scale에서 현저한 열분해가 일어나는 온도보다 더 낮고 또한 혼합물의 沸騰點(b.p) 이하라면 이 반응은 열방출에 의한 위험성이 없다고 볼 수 있다.

그러나 여기서 열분해가 시작되는 온도가 일정하지 않다는 것을 알아야 하며, “열분해온도”라는 말이 흔히 사용되나 분해반응이 검지되거나 특정온도에서 위험상황이 야기되는지의 여부는 사실상 그 시스템의 열손실에 의존된다. 따라서 “열분해온도”란 플랜트나 실험실용 반응기의 크기에 따라 현저한 차이가 있을 수 있다.

나. 混合危險 豫測

혼합위험성이란 2종 또는 그 이상의 물질이 混合·混觸에 의해 보다 위험한 상태가 되는 것으로서 일반적으로 물질의 혼합에 의해 야기되는 위험한 상태를 분류하면 발화나 폭발, 인화성 및 폭발성물질 방출, 급격한 가스방출, 유독·유해 또는 부식성물질의 생성, 불안정한 반응성화학물질의 생성등을 들 수 있다. 특히 발열반응이 일어나는 시스템에서는 예상하지 못한 급격한 반응으로 폭발·화재가 일어나는 경우가 많다.

특정물질이나 혼합물의 분해열을 추정하기 위해서는 여러가지 방법이 사용될 수가 있으며, 또한 혼합위험의 가능성은 각 혼합물의 반응열로 부터 예측될 수가 있다. 예를 들면 1 몰의 메탄올과 1 몰의 초산이 혼합된 경우 앞의 반응열 계산과 같은 방법으로 처리하면 생성물을 다음과 같이 고려할 수가 있다.



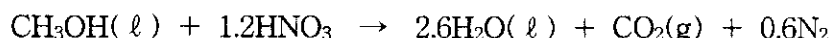
$$-\Delta H_f^\circ(\text{kcal/mol}) \quad 78.3 \quad 41.4 \quad \rightarrow \quad 68.4 \quad 94.1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{반응열} = \left[\left(-\frac{5}{2} \times 68.4 \right) + \left(-\frac{3}{4} \times 94.1 \right) \right] - (41.4 + 78.3)$$

$$= 121.9 \text{kcal/mol CH}_3\text{OH}$$

$$= 1.28 \text{kcal/g 혼합물}$$

그러나 이 混合比가 최대반응열을 나타내는 것으로 해석되지 않으며 최대반응열은 다음과 같이 반응이 일어날 경우에 얻어질 수 있다.



$$\text{반응열} = [(2.6 \times 68.4) + 94.1] - [(1.2 \times 41.4) + 78.3]$$

$$= 144\text{kcal/mol CH}_3\text{OH}$$

$$= 1.34\text{kcal/g 혼합물}$$

이와 같이 혼합물의 최대발열량을 계산으로 구할 수가 있다. 2성분계 혼합물의 최대반응열과 그에 미치는 조성을 수계산으로 구하는 것은 1종류의 조합에 관해서 행할 경우에는 그렇게 문제가 되지 않으나 다수의 조합에 대해서 계산하는 것은 상당한 시간과 노력이 필요하다. 다수의 물질 또는 물질의 조합에 관해서 에너지방출량을 추정하기 위해서는 계산기를 이용하는 것이 효율적이다.

계산기 프로그램 중에서 대표적인 것이 REITP2 프로그램¹⁸⁾으로서 계산원리는 우선 지정한 반응물을 구성하는 원소를 분해하여 각각의 몰수를 계산하고 다음에 사전에 정해진 우선순위에 따라서 예상생성물을 결정하여 이들의 수를 계산하며 최후에 남아 있는 원소는 단체로서 생성된다고 간주한다. 이 결과로 부터 반응물과 생성물에 대한 생성열의 합계를 구하여 그 차로 부터 그 계의 반응열을 계산한다.

그러나 REITP2 프로그램에서는 반응열만을 예측할 수 있으며 반응속도, 반응조건 등의 예측은 불가능하다. 뿐만 아니라 폭발 또는 고온반응에서의 생성물 및 반응열은 비교적 잘 예측될 수 있으나 저온에서의 예측은 용이하지가 않다.

4. 實驗的 評價

가. 初期 標準試驗(Initial screening tests)

만일 출발물질, 반응혼합물, 중간체 또는 생성물의 폭발성에 대한 조사결과 爆燃이나 爆轟의 위험성이 드러난다면 정상적인 방법으로서 그 공정은 단념하는 것이 바람직하다. 그러나 爆發物製造에 준하는 특별한 예방조치가 고려된다면 가능할 수도 있다.

폭발성 조사결과에서 爆燃이나 爆轟의 위험이 나타나지 않는다고 가정할 경우 개발작업은 계속될 수 있으며, 이 경우에는 다음에 제안된 반응의 발열성에 대한 정보가 필요하다고 보아야 한다.

- 발열의 정상속도와 크기 및 가스발생 여부
- 폭주반응이 일어날 수 있는 가능성 여부
- 발열 및 가스발생속도에 의한 폭주의 결과평가

대부분 작은 규모의 표준시험(Screening tests)은 그들이 요구하는 작은 크기(0.01~10g)와 수행되어질 수 있는 속도에 따라 특성이 결정된다.

이 테스트는 일반적으로 DSC(Differential Scanning Calorimetry)와 다양한 형태의 DTA(Differential Thermal Analysis), 즉 IET(Insulated Exotherm Test), DPT(Decomposition Pressure Test) 그리고 ICI 10g Sealed Tube Test 등을 포함하며, 기본적으로 다음에 대한 데이터를 얻을 수 있다.

- 열분해 가능성
- 열방출량과 속도

- 가스발생
- 유도기간효과(자촉매), 즉 장기저장에 따르는 열불안정성
- 고속분해(폭연 여부)

아울러 상기 테스트는 다음과 같은 편리한 점이 있다.

- 다수 샘플의 초기 Screening
- 넓은 온도범위에 걸친 샘플 테스트
- 샘플의 량이 단지 실험량 정도로 소량
- 여러 공정단계에서의 반응혼합물로 부터 샘플 채취(초기, 중간 및 최종단계별 혼합 안정성상의 변화 파악)
- 증류 잔류물과 재순환물질의 샘플테스트
- 혼합비율을 변화시킨 반응물 테스트(혼합비 부적절 효과 파악)
- Ageing effects(장기간 경과 후의 안정성 변화)

그러나 이들 표준시험의 주요한 단점은 반응폭주상의 조건이 거의 단열적임에 반하여 등온하에서 측정된다는 것이다.

이것은 테스트 결과가 충분할 정도로 정확하지 않다는 것을 의미할 수가 있으며, 또한 샘플의 량이 적어 플랜트에서 야기되는 현상과 다를 경우가 많다. 그리고 증발손실로 인하여 Sealed test cells을 사용하지 않는한 많은 오류를 야기할 수 있다.

(1) 示差走査熱量測定(DSC)

시차주사열량측정은 가장 잘 알려진 열분석기술 중의 하나로서 일반적으로 DSC는 반응혼합물이나 생성물의 열안정성을 조사하고 분해 및 반응열을 측정하

는 데 사용될 수가 있다.

전형적인 DSC 장치에서는 소량의 샘플(1~20mg)이 금속 Capsule에 넣어져 -20℃에서 500℃의 온도범위에서 일정속도(1~10℃/min)로 가열되며, 불활성 기준물질과 비교하여 샘플에 의해 흡수 또는 방출되는 열량을 감지하게 된다.

DTA와 달리 DSC는 측정하는 물질과 基準物質의 온도를 조정된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질과 基準物質에 대한 에너지 입력의 차를 온도의 함수로 측정하는 방법으로서 DTA와 DSC의 큰 차이점은 일반적으로 DTA에서는 DTA곡선과 베이스라인과의 면적이 反應熱 등 열량에 관한 정량이 낮은데 반하여 DSC곡선의 경우는 그 면적이 시료의 용해나 반응에 있어서 전 열량에 대응한다는 점이다.

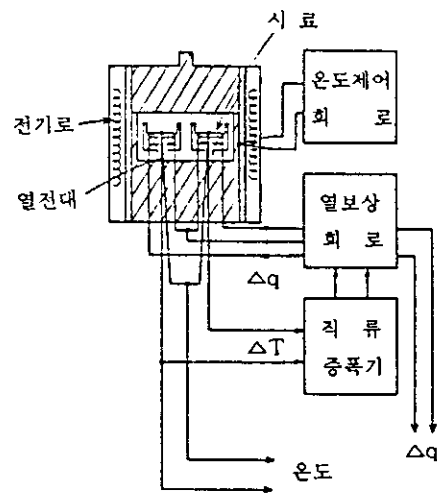
현재 DSC에는 두가지 방식, 즉 입력보상방식과 열류속방식이 사용되고 있다. 참고로 [그림 4-2] 및 [그림 4-3]에 대표적인 DSC원리의 개략도와 DSC 곡선의 특성을 나타내었다. 상기 입력보상방식과 열류속방식에 대해서 간단히 기술하면 다음과 같다.

(가) 입력보상방식

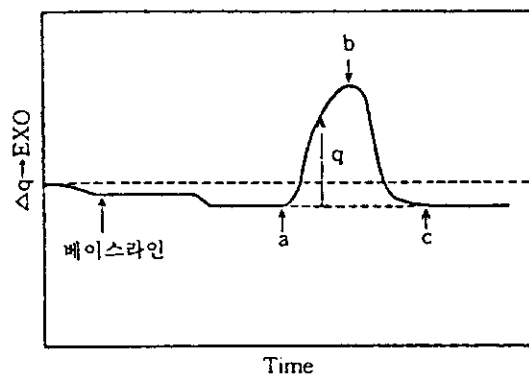
試料溫度를 T_s , 基準物質溫度를 T_r 그리고 열흐름을 Δq 라 할때, 입력보상방식은 Δq 즉, $\Delta T (= T_s - T_r)$ 에 대응하여 히타 전류를 가감해 ΔT 를 0으로 되게하고 이 히타에 투입된 전력을 계측하여 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 급속승온이 비교적 용이한 장점이 있다.

(나) 열유속방식

열유속방식은 시료에 비하여 熱容量이 큰 Heat sink와의 熱交換에 의해 試料



[그림 4-2] 示差走査熱量測定(DSC) 원리의 개략도



[그림 4-3] 示差走査熱量測定(DSC) 곡선의 특성

溫도를 일정하게 하고 여기에서 Heat sink 溫度를 T_b , 熱傳導體의 熱抵抗을 R 이라 하면 定常狀態(베이스라인 상태)에서는 $\Delta T = T_s - T_r = \text{Const.}$ 로서 $\Delta q = 1/R \Delta T (T_b - T_r = \text{Const.})$ 에 근거하여 Δq 가 Heat sink에 흘러들어가게 한다. 시료의 轉移가 시작되면 ΔT 에 비례하여 Δq 도 증가 또는 감소하게 되고 따라서 ΔT 와 ΔT_s 를 관측함으로써 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 베이스라인이 안정되어 있고 高感度라는 것이 장점이다.

DSC는 [그림 4-3]에서 나타난 바와 같이 베이스라인으로 부터의 높이가 發熱(吸熱)速度 q 에 일치하며 따라서 피크 b점이 最大反應速度의 위치에 대응하고 곡선이 베이스라인으로 되돌아가는 과정도 發熱(吸熱) 그 자체를 나타낸다.

참고로 示差熱分析(DTA)과 示差走査熱量測定(DSC)의 差異點으로서 DSC는 열의 출입을 직접 계측하기 때문에 DTA의 주측정 대상인 轉移溫도의 측정과 동시에 轉移熱量, 比熱 등을 정밀도 높게 측정할 수 있으며 DSC는 DTA와 달리 베이스라인 안정되어 있어 재현성이 좋은 데이터를 얻을 수 있다.

그러나 DSC는 온도범위가 저온(600°C 정도)인데 비하여 DTA는 고온($1,500^{\circ}\text{C}$ 정도)까지 측정이 가능할 정도로 온도범위가 넓기 때문에 시료의 轉移溫度가 고온영역에 있는 것은 DTA가 더 유용하다.

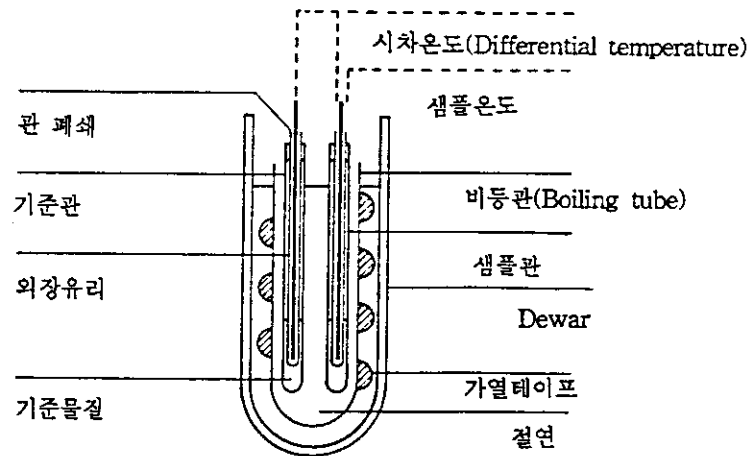
(2) 絕緣發熱테스트(Insulated Exotherm Test, IET)

IET¹⁹⁾는 본질적으로 g 단위의 DTA 형태로서 샘플과 불활성 기준물질이 동일한 용기내에 놓여지고 Dewar flask([그림 4-4] 참조)내에서 일정속도로 가열된다.

샘플의 온도와 샘플과 기준측 사이에 온도차가 시간의 함수로서 기록되며, 불활성 기준측에 관계되는 샘플의 자체발열은 낮은 열손실 조건하에서 결정되어질 수

있다.

이 테스트는 발열성을 초기에 검지할 수 있으며, 그 결과로 부터 Thermo-kinetic변수를 추정하고 자체반응에 대한 초기온도가 물질의 존재량에 따라 어떻게 변화하는가를 추정하는 것이 가능하다.



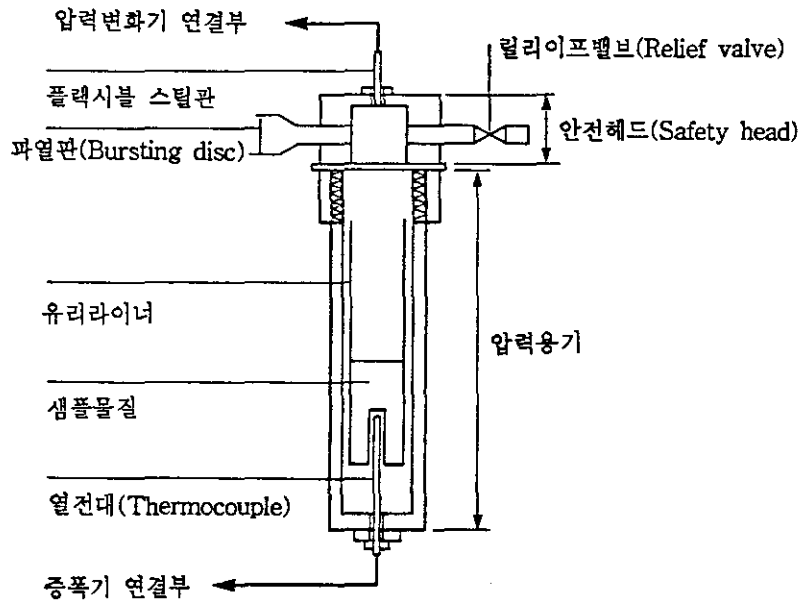
[그림 4-4] 絶縁發熱테스트(Insulated exotherm test)¹⁹⁾

(3) 分解壓力테스트(Decomposition Pressure Test, DPT)

IET는 완전하게 밀봉되지 않은 용기내에서 수행됨으로서 물질이 일부 증발에 의해 소실될 수 있다. 이것이 문제가 되거나 또는 가스발생속도 및 열분해에 의한 가압특성에 대한 데이터가 필요할 경우 이 분해압력테스트(DPT)¹⁹⁾를 사용하는 것이 바람직하다([그림 4-5] 참조). 이 테스트에서 샘플은 유리로 라이닝된 스테인레스 스틸 압력용기내에 놓여지며, 이 압력용기는 분해생성물의 방출을 위해 Bleed

valve와 67 bar(1,000 psi)로 설정된 破裂板(Bursting disk)이 부착되어 있다.

또한 압력변환기(Pressure Transducer)가 스틸 모세관(Steel Capillary)에 의해 용기에 연결되어 있으며, Oven이 실험 온도범위내에서 고정된 속도로 가열될 때 시간함수로서 샘플온도와 용기의 내부압력이 기록된다.



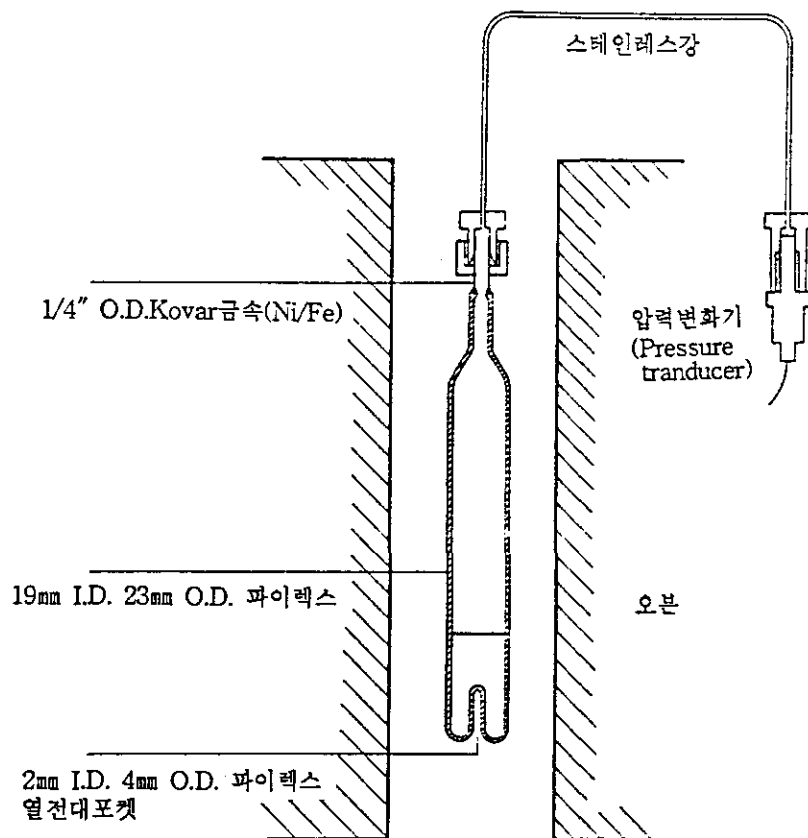
[그림 4-5] 分解壓力테스트(Decomposition Pressure Test)¹⁹⁾

(4) ICI 10g 密封튜브테스트(Sealed Tube Test)

밀봉튜브테스트에는 많은 종류가 있다. ICI 테스트⁷⁾는 Thermocouple과 압력변환기가 부착된 유리제 Carius tube를 사용한다([그림 4-6] 참조).

샘플 10~20g이 튜브내에 밀봉되고 튜브는 다음에 400℃까지 또는 설정압력에서 파열될 때 까지 가열되며 이 때 온도와 압력은 연속적으로 모니터된다. 분해개시온도는 데이터로 부터 직접 읽어질 수 있다. 테스트장치는 튜브의 파열을 생각

해서 튼튼한 Glass Fume Cupboard내에 설치한다.



[그림 4-6] 10g 密封튜브테스트

DSC와 같이 이 테스트는 많은 수량의 샘플을 빠르게 테스트하기에 적절하다. 일부 밀봉테스트와 같이 온도가 상승되면 샘플의 증기압이 증가하게 되어 이 압력 상승속도로 부터 가스 방출속도를 측정하는 것이 어렵게 된다. 그렇지만 갑작스러운 압력증가에 의해 샘플이 분해되고 다량의 가스를 방출한다는 것을 알 수 있게 된다. 가스방출속도는 等溫的으로 테스트를 수행함으로써 정량화될 수 있으며, 이

테스트의 等溫線의 변형은 또한 유도기간의 효과를 검지하는데 사용된다. 이 테스트에서 샘플은 최저열손실 조건하에서 장시간 동안 실험되어질 수 있다.

튜브내 샘플온도와 압력은 연속적으로 기록되고 온도나 압력의 상승으로 분해의 시작을 인지할 수 있으며, 일반적으로 다음 관계식이 성립된다.

$$\log t \propto \frac{1}{T} \dots\dots\dots(4-1)$$

여기서 t = 분해개시시간

T = 테스트온도

상기 식을 이용하여 실험 데이터를 내삽하면 어떤 요구되는 온도에서의 안전한 저장시간을 계산하는 것이 가능하다.

나. 正常反應 特性試驗(Normal Reaction Characterizing)

위험성평가와 공정개발에 있어서 正常條件(非暴走反應)하에서의 반응특성을 파악하는 것은 필수적인 사항으로서 이와 관련하여 요구되는 정보는 다음과 같다.

- 열발생속도와 량
- 가스방출속도
- 공정의 동력학, 특히 반응물농도와 요구되는 반응속도를 연결하는 식

위험성평가에 있어서 反應速度와 열발생 및 가스방출속도의 영향을 조사하는 것은 중요하며, 또한 Scale up, Agitator의 모양, 구조물의 재질, 첨가속도의 변화, 반응물의 농도 및 정체시간과 같은 요소도 마찬가지이다.

뿐만 아니라 공정 오조작의 영향등에 대해서도 고려되어야 하며, 열제어하에서

발열적인 회분식 또는 반회분식 반응을 수행할 경우 동일 속도에서 발생하는 반응열을 상승시키거나 또는 제거하기 위해 적절한 온도를 허용하는 것이 필요하다.

여기서 열발생속도는 다음 4가지의 주요한 요인에 따라 달라지게 된다.

- ① 반응온도
- ② 반응기가 회분식 또는 반회분식 형태로 운전되는지 여부
- ③ 반응물 축적의 발생여부
- ④ 열적문제(즉, 침전, 분해, 가스방출, 상변화)의 발생

반면에 열제거속도는 또한 다음 4가지의 주요한 요인에 따라 달라지게 된다.

- ① 열전달에 대한 유효 표면적
- ② 반응물질과 냉각제(Coolant) 사이의 온도차
- ③ 반응혼합물, 용기벽 및 냉각제의 열적성질
- ④ 냉각제의 성질

여기서 열발생속도는 다음과 같이 Arrhenius 식에 의해 온도에 따라 지수적으로 증가한다.

$$Q_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(4-2)$$

여기서 Q_r = 열발생속도

A = 잣음률

E_a = 활성화에너지

R = 기체상수

반면에 냉각용량은 단지 온도에 따라 비례하여 증가하므로

$$Q_c = UA_s(T - T_c) \dots\dots\dots(4-3)$$

여기서 Q_c = 냉각용량

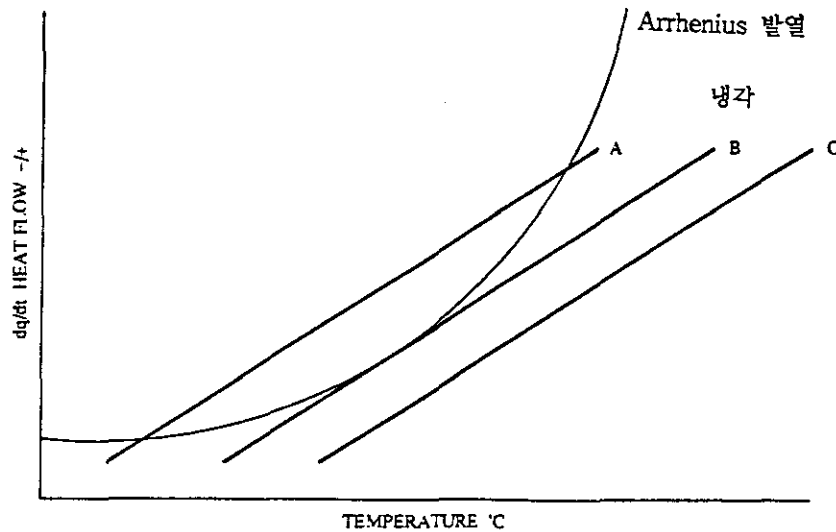
U = 총괄전열계수

A_s = 열전달 표면적

T = Batch 온도

T_c = 냉각제온도

그 결과는 [그림 4-7]에 나타낸 바와 같이 이상적인 냉각선을 A로 표시할 때에 직선 C의 경우는 반응을 제어할 수 없고 직선 B의 경우는 단지 준안정적이라 볼 수 있다.



[그림 4-7] 반응속도와 냉각에 있어서의 온도효과

따라서 플랜트의 안전한 작업조건을 규정화하기 위하여 반드시 고려되어야 할 데이터는 다음과 같다.

- ① 반응열
- ② 열용량
- ③ 열발생속도
- ④ 열제거속도
- ⑤ 반응혼합물의 열전달성
- ⑥ 반응물 농도에 따른 반응속도 영향
- ⑦ 열발생축적 또는 속도에 영향을 주는 요인(온도, 촉매, pH 등)
- ⑧ 주입 잘못 영향
- ⑨ 분해를 일으키는 온도범위
- ⑩ 분해반응의 반응속도(자촉매)
- ⑪ 가스방출량과 속도

그러나 상기 데이터들은 하나의 실험장치에 의해서 구할 수는 없으며, 실험연구의 주목적이 Plant scale에서의 운전에 적절한 정보를 얻고자 하는 것으로서 어떠한 실험기술을 이용할 경우라도 따라서 다음사항을 고려하여야 한다.

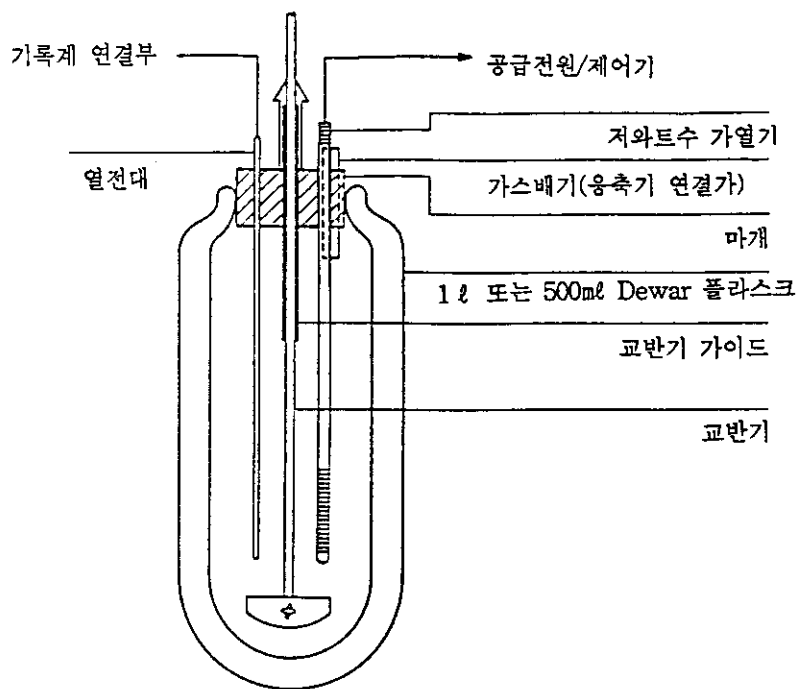
- ① 반응물 첨가속도, 반응기의 온도 및 시간 윤곽, 운전조건(즉, Stirring, Distillation, Boiling 및 Reflux)등을 Full-scale로 시뮬레이션
- ② 기타 다른 열원이나 열손실 고려(Stirrer로 부터의 에너지입력, 응축기로 부터의 열손실 등)
- ③ 반응중의 물리적성질 변화 고려(점도, 비열, 침전 등)

- ④ 반응기의 체적 또는 壁面汚染으로 인한 반응기 벽을 통한 열전달성의 변화 고려

따라서 최근에 이들 요구조건을 만족할 수 있는 다양한 종류의 열량측정기술이 개발되고 있다. 참고로 흔히 사용되고 있는 몇가지 측정방법을 아래에 기술하였다.

(1) Dewar 熱量測定

Dewar 열량계²⁰⁾는 열효과를 측정하기 위하여 진공재킷 플라스크를 사용한다. 이는 가장 간단한 열량측정방법 중의 하나이다([그림 4-8] 참조).



[그림 4-8] 간단한 Dewar 열량측정장치

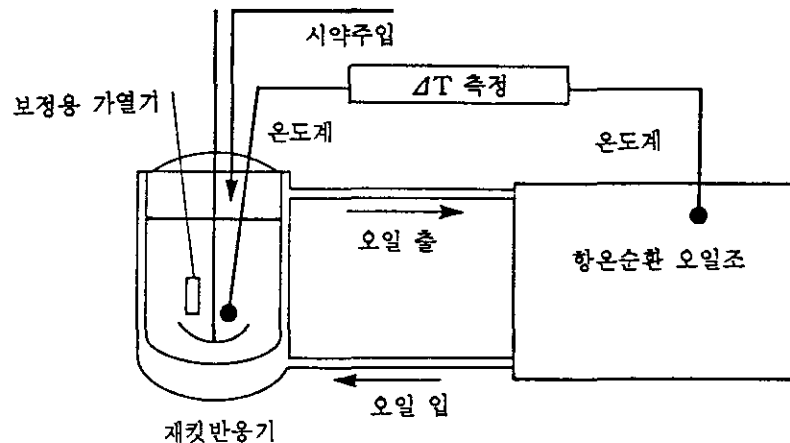
실험은 0.5m³ 및 2.5m³ 플랜트 베셀의 냉각속도가 각각 250ml 및 500ml Dewar 플라스크의 냉각속도에 상당한다고 가정하여 알려진 속도로 Dewar 플라스크에 반응물이 충전될 때 온도상승을 측정하여 Large scale 제조에서 발생하는 열량과 속도를 추정한다. 측정은 Dewar 자체는 물론 Stirrer와 같은 기타 부속장치의 열 용량도 고려하여야 한다.

Dewar 열량계는 실제 플랜트의 형상을 고려하여 Agitation은 물론 가스, 액체 또는 고체의 첨가 그리고 가열 및 냉각시스템을 모방하여 개조할 수도 있다.

Dewar 열량계는 한 반응물이 시간 주기로 2 번째 첨가되는, 즉 회분식공정은 물론 반회분식 등온반응을 연구하는 데도 유용하다.

(2) Isoperibolic 열량측정

Isoperibolic 열량계([그림 4-9] 참조)는 제작 및 취급이 가장 간단하고 쉬운 열량계중의 하나이다.

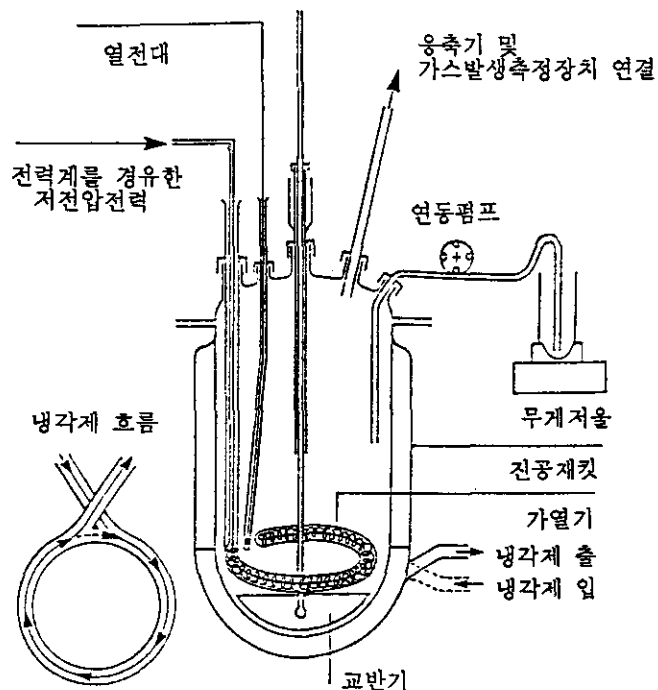


[그림 4-9] Isoperibolic 열량계

이 열량계에서 열전달매체(Heat transfer medium)은 반응물의 온도변화에 의해 측정되는 일정한 온도와 열흐름을 유지한다. 이 Isoperibolic 열량계는 일부 단점을 갖고 있는 데 이는 측정된 열흐름이 온도가 상승되는 것을 허용하기 때문에 고출력에서는 비직선적이다. 따라서 반응속도와 열용량이 왜곡될 수 있다²¹⁾.

(3) 전력보상 열량측정(Power Compensation Calorimetry)

전력보상 열량계(PCC)에서는 열전달매체의 온도가 요구되는 반응온도 이하로 고정되어 있으며, 이는 반응물내의 히타에 의해 유지된다([그림 4-10] 참조). 열흐름상의 어떤 변화는 열흐름을 직접 측정하는 히타의 전력을 일치시켜 변화시킴으로써 보정되는 방식을 이용하고 있다²²⁾.

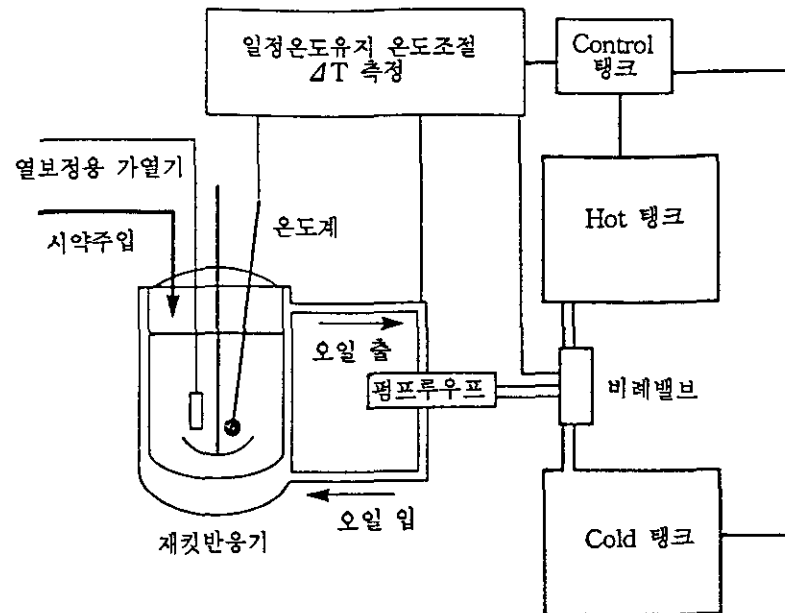


[그림 4-10] 전력보상 열량측정계

(4) 열흐름 열량측정(Heat flow Calorimetry)

열흐름 열량계(HFC)는 플랜트 베셀의 운전과 가능한 밀접하게 이를 모방하고자 개발되었으며, 2kg의 물질을 넣을 수 있는 재킷식 소형 유리제 반응기를 사용한다²³⁾. 오일 순환시스템은 그것이 반응에 의해 방출되기 때문에 같은 속도에서 열을 제거함으로서 반응온도를 일정하게 한다([그림 4-11] 참조). 여기서 반응기와 오일 재킷 사이의 온도차는 열발생속도의 측도가 된다.

위에서 언급된 등온열흐름 열량계의 3 가지 형태는 반회분식 반응에서 열흐름을 측정하기 위해서 사용되어질 수 있으며, 이 경우 하나 이상의 반응물이 반응기에 충전되고 다른 반응물은 반응중 제어된 속도로 첨가된다. 설계에 특히 유의함으로서 HFC는 공급속도, Stirring, 蒸溜 및 還流와 같은 공정변수를 시뮬레이션할 수가 있다.



[그림 4-11] 열흐름 열량측정계

다. 가스發生 測定(Gas Evolution Measurment)

반응위험성평가에 있어서 정상반응 중의 가스발생속도를 측정하는 것은 중요하며, 이 데이터는 排氣(Venting) 또는 洗靜(Scrubbing) 시스템을 설계하는 데에도 아주 필요하다. 이 경우 가스발생속도는 매우 간단한 방법으로 측정되어질 수 있다. 즉 반응에 있어 가스발생은 적절한 捕集流體(비용해성가스에 대해서는 물, 물-용해성가스에 대해서는 실리콘 오일)로 채워진 측정실린더에서 수집되어질 수 있다.

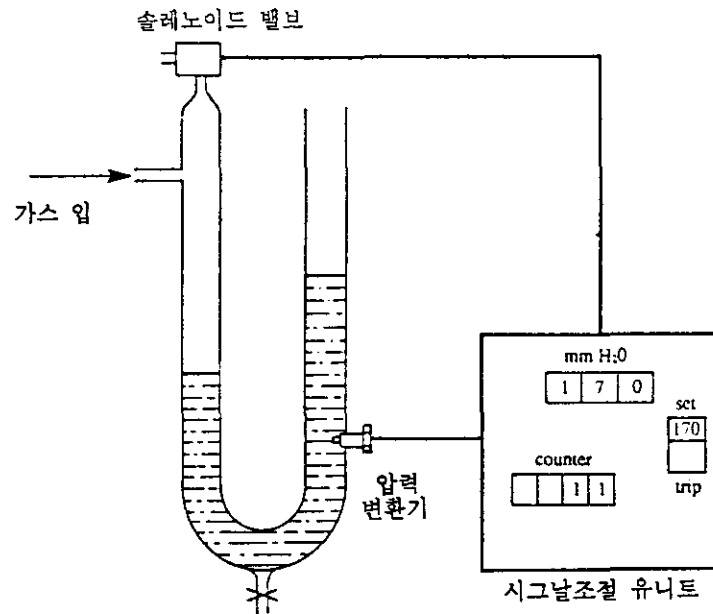
가스 포집속도를 산출함으로서 방출속도를 빠르게 평가할 수 있는 데, 이것은 분명하게 시간-소모방법으로서 자동포집 및 측정장치가 유용하다. ICI에서 개발한 자동 가스뷰렛(Gas burette, [그림 4-12] 참조)에서 액체높이는 압력변환기에 의해서 측정되며 미리 설정된 가스용적은 튜브를 비우기 위해 솔레노이드-제어밸브가 열림으로서 포집된다⁹⁾.

변환기로 부터의 출력은 연속적으로 기록되며 방출되는 가스를 측정한다. Lambert와 Amery²⁴⁾는 자동적으로 가스유량이 기록되는 열질량유량계(Thermal mass flowmeter)를 사용하였는 데, 이는 사용시 간편하고 부식성이 있는 대부분 가스를 취급할 수가 있다.

라. 暴走反應 特性試驗

일반적으로 폭주반응이나 열분해특성을 조사하는 데 필요한 정보는 다음과 같다.

- ① 연구되는 특정 플랜트시스템에 대한 개시온도
- ② 폭주반응에서의 열발생속도
- ③ 폭주반응에서의 가스방출과 압력발생속도



[그림 4-12] 자동 가스뷰렛(Automated Gas Burette)⁷⁾

④ 폭주반응에서의 밀폐용기 내에서 발생하는 최대압력

플랜트의 안전 즉, 폭주반응을 사전에 파악하여 이를 방지하는 데는 폭주반응의 개시온도가 중요한 요소가 된다. 또한 열이나 가스생성속도 그리고 발생하는 최대 압력은 폭주의 결과에 대처하는 데에 고려되어야 할 중요한 사항이다.

열과 가스생성속도에 대한 일부 자료는 표준시험(Screening test) 결과로부터 얻어질 수 있으나 정확한 데이터를 얻기 위해서는 斷熱熱量計가 가장 적절하다.

또한 방출시스템의 설계에 필요한 데이터를 얻기 위해서는 다른 형태의 열량계가 특히 개발되어 사용되고 있는 데 이를 위하여 Pressure Equalization 시스템과 Weak Test Cell을 사용한다.

(1) 장치의 精密度

장치의 감도측면에서 폭주반응이 발생하는 최저온도는 절대값이 아니며 그것은 시스템으로 부터 열손실속도와 관계된다. 그리고 공정조건과 제조규모에 따라 현저하게 달라진다. 그러므로 50 ℓ 반응기로 부터의 자연냉각에 기인하는 열손실 속도는 20m³ 용기에 대한 전형적인 값이 0.04~0.08W/kg/K 임으로 대략 0.2W/kg/K 이다. 폭주반응의 징후에 대한 최저온도의 정확한 실험실 평가는 열손실 속도가 Full-scale 공정과 같은 장치를 필요로 한다.

이들 측정에 있어서 두 요소가 중요시되고 있는데 이는 그 주위에서 샘플로 부터의 열손실과 샘플에서 Test cell 로의 열손실이다. 샘플로 부터 그 주위로의 열손실은 斷熱熱量計를 사용함으로써 최소화할 수 있다. 여기서 샘플이 온도가 제어되는 가열로내에 놓여지고 그것이 샘플의 그것과 같아진다면 이것은 샘플로 부터의 열손실이 큰 플랜트 용기로 부터의 그것과 일치된다고 볼 수가 있다.

샘플로 부터 Test cell로의 열손실이 또한 중요한데, 이것은 熱補正係數 ϕ 에 의해 특정지워지게 된다. 이에 대해서는 다음에 구체적으로 기술하겠지만 ϕ 는 Test cell의 질량을 감소함으로써 또는 비교적 큰 샘플을 사용함으로써 최소화할 수 있다. ϕ 의 중요성은 Townsend⁽²⁵⁾에 의해 논의된 바 있다.

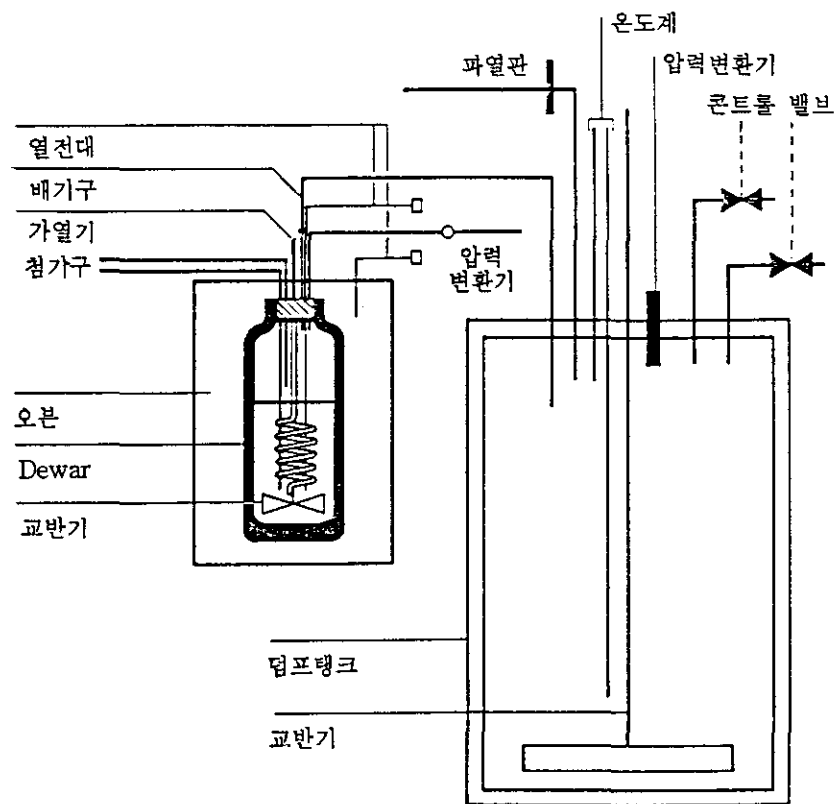
(2) 斷熱(壓力) Dewar 熱量計(APDC)

APDC는 앞에서 기술한 Dewar 장치를 개량한 것으로서 전통적인 유리 Dewar가 스테인레스 스틸로 제작된 것의 내부에 놓여짐으로서 압력하에서 수행되어지는 반응에 대해서도 실험할 수가 있다. 또한 장치는 취급자를 보호하기 위하여 내압강도가 큰 격납용기내에 설치된다.

유리장치를 사용함으로써 압력 Dewar 열량계는 첨가 및 샘플링을 위한 연결부,

압력 및 온도센스, 가열 또는 냉각재킷 그리고 Stirrer가 부착되어질 수 있고 그것은 또한 템퍼링 반응(Tempering reaction)을 조사하기 위해 Dump tank가 연결되어질 수 있다([그림 4-13] 참조)²⁶⁾.

Dewar 장치와 실제 플랜트가 열손실 특성이 유사한 조건을 갖는다는 사실은 폭주반응을 유도할 수 있는 결합조건을 쉽게 인지될 수 있다는 것을 의미한다. Dewar에서 반응은 특정온도에서 혼합물을 가열하거나 또는 주어진 혼합물에 어떤 반응물을 주입함으로써 시작된다.



[그림 4-13] Dump Tank를 갖는 APDA

비교적 샘플의 크기(300~800ml)가 크고 Dewar의 낮은 열용량으로 인하여 장치의 열보정계수가 낮으며, 또한 정밀도는 단열적으로 테스트를 수행함으로써 개선되어질 수 있다. 이것은 온도가 샘플온도에 따라서 제어되는 Oven내에 전 Dewar장치를 놓음으로서 행하여지며, 24m³ 반응기로 부터 열손실속도를 재생하기 위해 1K 온도제어가 요구된다.

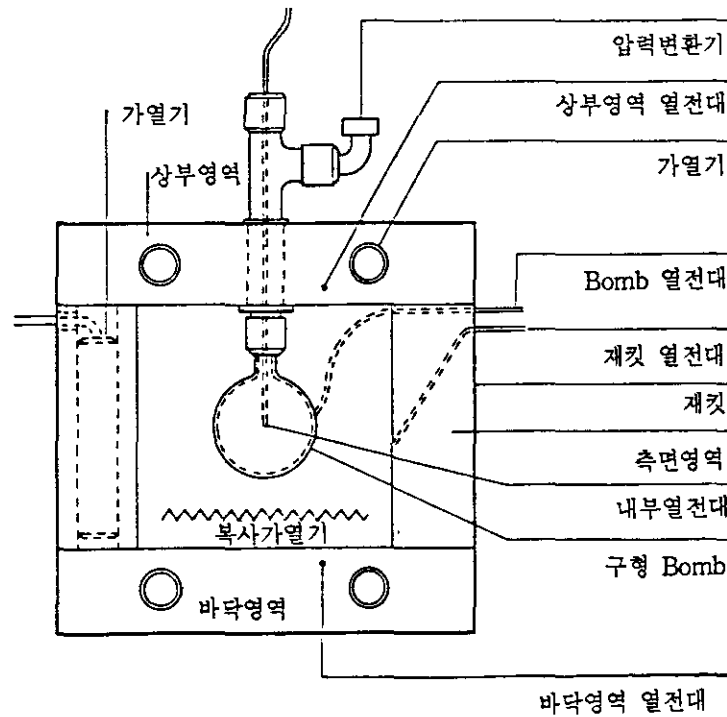
(3) 加速速度熱量計(Accelerate Rating Calorimeter)

斷熱熱量計로서 최근에 가장 많이 사용되고 있는 장치중의 하나가 가속속도열량계(ARC)([그림 4-14] 참조)²⁷⁾로서 본 연구에서는 이 장치를 사용하여 실험을 수행하였다.

이 장치는 샘플을 주입하는 대략 6~20g 정도의 티타늄(Titanium), 스테인레스강 또는 하스텔로이(Hastelloy) 용기를 사용하고 온도 및 압력변환기가 부착되어 있다. 용기는 히이타가 내장된 구리(Copper) 베셀내에 위치하고 이들 모두가 스틸로 제작된 안전용기내에 장착된다. 이 장치는 통상 “가열 - 대기 - 탐색”을 반복함으로써 발열과 발생압력등을 체크하도록 운전된다.

가열은 작은 단계별로 샘플온도를 상승시키고 자체발열에 의해 0.02℃/min 이상의 온도상승이 있을 경우 발열로서 간주하여 이 시점에서 부터 가열이 중지되고 단열을 유지시키게 된다. 즉 샘플이 자체발열을 시작하면 장치는 온도상승에 따라 용기의 온도를 증가시키고 시간에 따른 온도 및 압력을 기록한다.

이 장치로 부터 얻어진 압력과 온도상승속도는 ϕ 에 대한 적절한 보정 후 각종 설계에 활용되며 반응기의 경우 폭발반응에 대비하여 설치되는 非常壓力放出口의 Sizing에도 활용할 수 있도록 특별하게 개발되어 왔다.



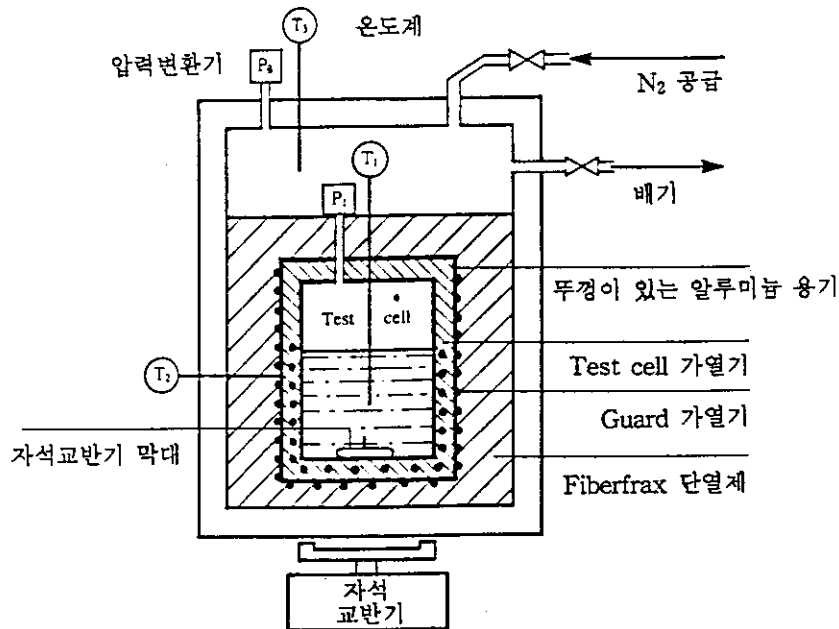
[그림 4-14] 加速速度熱量計(Accelerate Rating Calorimeter)

(4) 벤트 사이징 패키지(Vent Sizing Package)

상업적으로 제작 사용되고 있는 벤트 사이징 패키지(VSP)는 [그림 4-15]와 같다²⁸⁾. 이 장치는 내외부의 Cell 압력을 균형잡는 압력제어시스템이 연결된 120ml 가열테스트 Cell을 사용한다.

이 장치에서는 비교적 얇은 재질의 Cell을 사용할 수 있으며, 따라서 낮은 열용량을 갖게 된다. 또한 Cell은 밀폐 또는 개방형태로 운전될 수 있으며 후자의 경우는 외부 격막용기에 배기용 파이프를 설치 사용한다. 최대온도와 압력을 기록하

는 만큼 VSP는 증기생성이 압력에 따라 어떻게 변화하는가 그리고 폭주반응질량을 배출하는 흐름작용에 대한 데이터를 산출할 수 있으며 Venting 때 액체의 Carry-over를 방지할 수 있는 한계를 설정할 수가 있다.

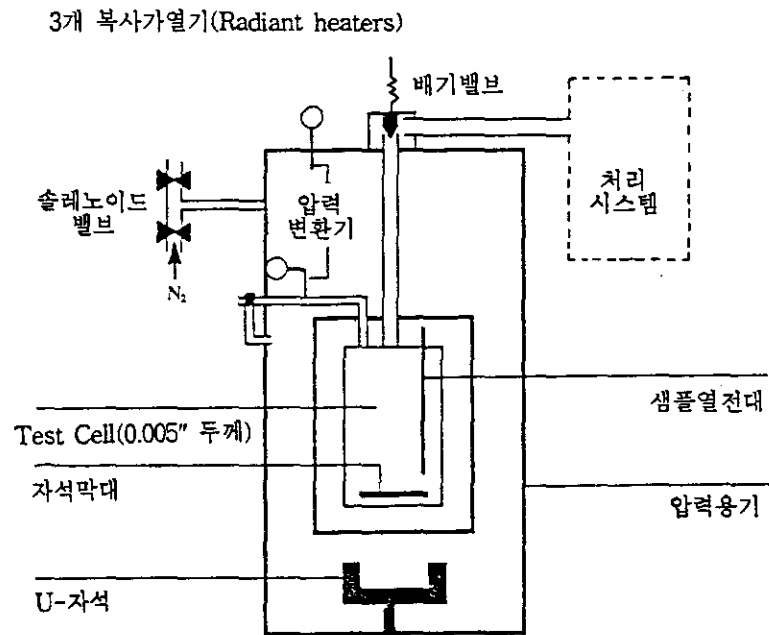


[그림 4-15] 벤트 사이징 패키지(VSP) 장치

(5) 파이 텍 열량계(Phi-Tec Calorimeter)

기타 제품으로서 “파이 텍 단열열량계”가 있다([그림 4-16] 참조)²⁹⁾. 이것은 VSP와 유사하나 Cell 내용물이 격막용기 내부보다 오히려 장치 외부로 배기되어 질 수 있게 되어있는 장치이다. 이 외에도 반응시스템 표준공구(RSST)등 용도에 따라 특수하게 개발되어 사용되는 장치가 많이 있으나 일반적으로 가장 많이 활용

되고 있는 장치를 중심으로 대략 기술하였다.



[그림 4-16] 파이 텍 장치

第 5 章 反應危險特性 데이터 解析

앞장에서 화학반응위험성을 평가할 수 있는 측정방법 및 기초 데이터 즉, 온도, 속도, 열량 및 가스방출등을 측정하는 熱量測定에 대해서 기술하였다.

본 장에서는 플랜트에서의 적용과 운전절차를 중심으로 이들 기초 데이터를 해석하는 방법에 대하여 기술하고자 한다. 비록 실제 플랜트에 대한 경험이 유용하겠지만 실험데이터를 근거로 새로운 플랜트(회분식 또는 반회분식 운전, 플랜트 크기, 교반기 타입 및 운전절차 등)를 설계하는 것이 가능하다. 그러나 단일 실험 또는 이론적 방법에 의하여 반응위험성을 평가하거나 완전한 해석을 위해 요구되는 모든 정보를 얻을 수 없다는 것이 문제점이 되고 있다. 이 장에서는 이들 위험성을 평가하는데 필요한 경험적 순서와 결과적용 등에 대한 내용을 제시하고자 한다.

위험성평가는 의도하는 반응 뿐만 아니라 원하지 않거나 기대하지 않은 무반응은 물론 반응혼합물에서의 각 혼합물의 분해 가능성 등을 고려할 필요가 있다. 플랜트를 설계할 때에는 모든 예측할 수 있는 운전조건, 오조작 그리고 더 나아가서는 플랜트나 공정의 변화 등도 충분히 고려하여야 한다.

1. 試料容器에 대한 熱補正과 自己發熱速度

열분석이나 단열측정 등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 발열속도, 단열온도상승, 발생압력 등의 위험요인이 용기의 용량에 크게 지배된다. 따라서 앞 장에서도 언급한 바와 같이 熱補正係數를 반드시 고려하여야 한다.

이 경우 용기에 대한 熱補正係數 ϕ 는 다음식으로 나타낸다.

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}} \dots\dots\dots(5-1)$$

여기서 M_b = 시료용기의 무게

C_{vb} = 시료용기의 平均比熱

M_s = 시료의 무게

C_{vs} = 시료의 平均比熱

일반적으로 斷熱下에서의 발열속도와 온도의 관계를 Arrhenius형의 반응속도식과 n차 반응을 가정을 할 경우 다음 식이 성립될 수 있다.^{25),30)}

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5-2)$$

여기서 T = 절대온도

t = 시간

A = 잣음률

T_f = 단열도달온도

ΔT_{AB} = 단열온도상승

n = 반응차수

E_a = 활성화에너지

R = 기체상수

또한 식(5-2)로 부터 $T = T_o$. (여기서 T_o 는 발열개시온도) 때의 발열속도(m_o)는 다음 식(5-3)과 같이 된다.

$$m_o = A \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \exp(-E_a/RT_o) \dots\dots\dots(5-3)$$

따라서 온도 T에 있어서 자기발열속도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dT}{dt} = m_o \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \dots\dots\dots(5-4)$$

여기서 $n = 0$, 즉 발열속도가 농도나 무게에 관계없이 0차 반응으로 진행한다고 하면 식(5-4)는 다음과 같다.

$$\ln \left(\frac{dT}{dt} \right) = \ln(m_o) + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots(5-5)$$

상기 식에서 자기발열속도의 대수와 그 때의 절대온도의 역수가 직선관계가 되며, 그 기울기는 E_a/R 이 된다. 여기서 식(5-2)에 다음 식(5-6)을 대입하면 식(5-7)이 얻어진다.

$$k^* = \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T_{AB}}{T_f - T} \right)^n \Delta T_{AB}^{-1} \dots\dots\dots(5-6)$$

$$\ln k^* = \ln C_o^{n-1} A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(5-7)$$

상기 식에서 k^* 는 n 를 적당히 선택하면 실험치로서 구해질 수 있는 것으로서 $\ln k^*$ 와 $1/T$ 를 도시하여 직선이 얻어지면 그 기울기로 부터 E_a 와 A 를 계산할 수가 있다.

지금 Di-tert-butyl peroxide(DBP)의 분해속도인자와 열적인자에 대한 DSC와 ARC의 실험치³¹⁾는 각각 $E_a = 36.9\text{kcal/mol}$, $A = 4.6 \times 10^{17}\text{min}^{-1}$, $T_o = 109.3^\circ\text{C}$, $\Delta T_{AB} = 91^\circ\text{C}$ 가 되며, 이 값을 상기 식에 대입하여 플롯하면 [그림 5-1]과 같다.

[그림 5-2]는 서로 다른 용기를 사용한 것으로 $\phi = 2.7$ 및 8.6의 경우 DBP의 발열속도의 실측치³²⁾로서 특히 $\phi = 8.6$ 의 용기를 사용한 경우는 단열도달온도가 165°C 정도이나 $\phi = 2.7$ 의 용기를 사용하면 약 250°C 까지 상승한다. 또한 최대발열 속도도 $\phi = 2.7$ 의 경우가 6배정도 크게 측정되고 있다.

따라서 시료량이 용기에 비하여 소량인 경우는 발열속도, 단열온도상승 또는 단열도달온도, 더 나아가서는 발생압력 등이 시료량이 많은 경우에 비하여 낮게 측정되는 것으로 ARC 등의 측정결과를 실험규모의 설비에 적용하는 경우는 열보정을 행할 필요가 있다.

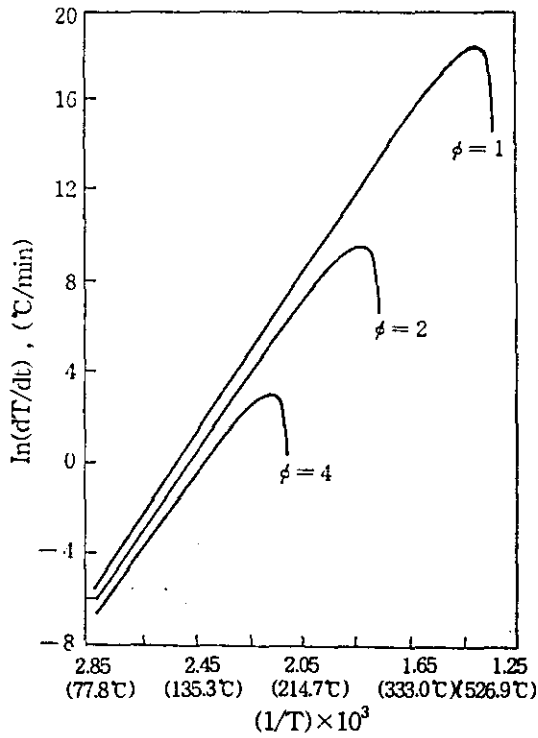
2. 最大速度에 달하기까지의 時間

지금까지의 이론적 근거에 의하여 0 차 또는 초기 반응속도를 가정할 경우 斷熱시스템에 대한 에너지 균형은

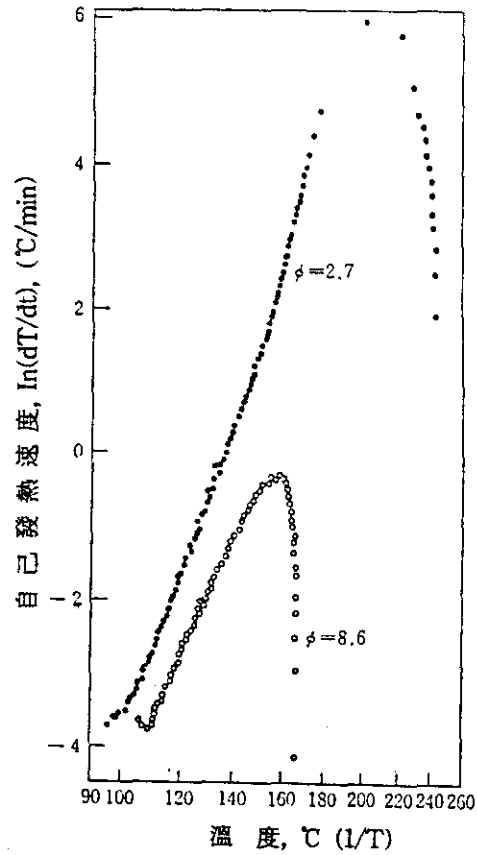
$$C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) = \Delta H \alpha T^2 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \dots\dots\dots(5-8)$$

식(5-8)을 정리하면

$$\left(\frac{C_p}{\Delta H \alpha T^2} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) dT = dt \dots\dots\dots(5-9)$$



[그림 5-1] DBP의 분해에 미치는 ϕ 의 영향(계산치)



[그림 5-2] DBP의 분해에 미치는 ϕ 의 영향(실험치),
시료량 2.0g³²⁾

식(5-9)에서 열용량과 반응열이 적분영역에 걸쳐 일정하다고 부가적으로 가정할 경우 식(5-9)에 의해 다음 식을 얻을 수 있다.

$$t = \phi + \frac{RT^2C_p}{E_a \Delta H \alpha T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5-10)$$

여기서 ψ 는 정수이며, 따라서 최대속도에 달하기 까지의 시간(t_{MR})은 식(5-10)에 의해서 최대속도에서의 온도를 T_m 이라 할 때 다음 식과 같다.

$$t_{MR} = \psi + \frac{R(T_m)^2 C_p}{E_a \Delta H \alpha (T_m)^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5-11)$$

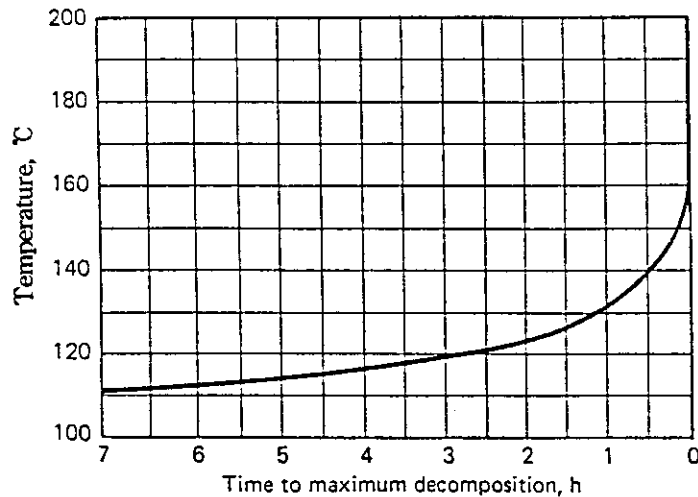
이제 결과적으로 최대속도에 달하기 까지의 시간(TMR), t_{MR} 은 식(5-11)과 식(5-10) 사이의 차에 의해서 얻어질 수 있으며, 만일 반응이 $k_m \gg k_T$ 라고 가정할 경우 그 차는 다음과 같이 축소하여 나타낼 수 있다.

$$t_{MR} = \frac{RT^2 C_p}{E_a \Delta H k_T} \dots\dots\dots(5-12)$$

식(5-12)는 최대속도에 달하기 까지의 시간(이는 폭발시간이라 부른다)을 계산하기 위한 기본식으로서 식(5-12)는 최대속도의 값(즉 얼마나 빠른가)을 예언하지는 않지만 화학물질의 온도가 규정되어 있다면 폭발이 어느정도의 시간이 경과된 후에 일어날 수 있는가를 예측할 수 있다. 식(5-12)의 시간-온도관계가 도시될 때 [그림 5-3]에 나타낸 것과 같은 “Dog leg” 곡선이 형성된다³³⁾.

폭주상황(예, 重合)에서는 전형적으로 온도제어의 늦은 “Slipping away”를 갖는 유도기간(Induction period)이 있으며, 그래서 어떤 온도에 달한 후 반응이 외관상으로 끝나게 된다. 흔히 이 수학적 처리가 오류를 야기할 수가 있다. 단일반응에 대해서는 活性化에너지, E_a 와 斷熱溫度上昇과 같은 기본적인 반응속도 파라미터를 측정할 수 있다. 게다가 간단한 반응속도식을 사용함으로써 다양한 조건하에서

이같은 시스템의 작용을 프로젝트할 수 있다.



[그림 5-3] DBP의 열폭주곡선³³⁾

그렇지만 그 결과들은 더 복잡한 시스템과 같이 작용하는 가상반응의 유사반응 속도(Pseudokinetic) 파라미터를 나타낸다. 그 파라미터들은 이미 단순한 의미를 갖지 않고 대신에 어떤 상황하에서 변할 수 있는 복잡한 것들이라 할 수 있다.

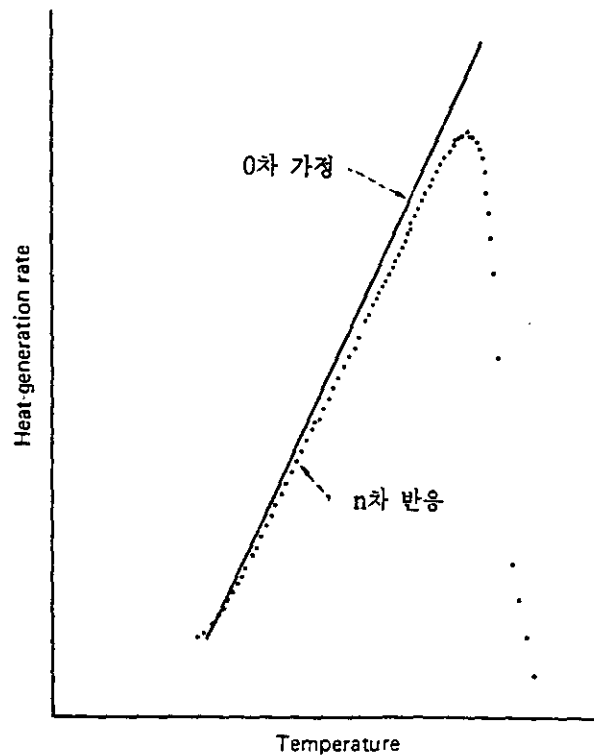
따라서 반응속도이론은 실험적 문제를 단지 뒷받침하는 지침으로서의 역할을 한다. 최대속도에 달하기 까지의 시간(TMR) 연구는 熱力學的 舉動을 프로젝트하기 위한 메카니즘 보다는 오히려 관측된 動力學(Dynamics)을 근거로 한다. 대부분 시스템에 대하여 0차 반응속도 모델의 가정은 動力學的 舉動의 훌륭한 근사값을 구하는 데 이용된다.

[그림 5-4]는 1 차 분해반응을 나타내는 것으로 비록 自己發熱速度가 초기에는

직선으로 나타나지만 그것은 반응물 농도가 감소함으로서 떨어지게 되며 다음의 경우 최대치에 달한다.

$$\frac{E_a}{N} = \frac{R(T_m)^2}{T_{AB} - T_m} \dots\dots\dots(5-13)$$

또한 [그림 5-4]로 부터 외형적인 만곡(Curvature)은 끝지점이 최대속도로서 정의될 때 극적으로 감소된다는 것에 유의해야 한다. 이 경향으로 부터 TMR 연구에서 왜 n차 반응을 0차 반응으로 유추해야 하는가를 알 수가 있다.



[그림 5-4] 0차 반응속도 모델

3. 熱傳達 메카니즘 影響

폭주반응이나 열폭발의 발생은 화학반응으로 부터의 열발생속도 뿐만 아니라 시스템으로 부터의 열손실속도에 의존된다. 따라서 불행하게도 사람이 녹는점(m.p) 또는 引火點(f.p)과 같이 물질에 있어 안전한 온도를 결정하고 지정하는 것이 용이하지가 않다. 상황에 따라서는 어떤 온도에서는 안전한 물질도 만일 그 시스템이 특히 熱損失速度에 있어서 변화가 있다면 같은 온도에서도 暴走할 수 있다.

어떤 시스템으로 부터의 發熱과 放熱을 나타내는 데는 [그림 5-5]에 나타낸 바와 같이 두 종류의 극단적인 모델이 있다.

첫째는 최초로 Semenov³⁴⁾에 의해 논의된 모델로서 反應物의 온도가 일정하며, 放熱速度는 Newton형에 따르고 發熱速度는 Arrhenius식에 따른다고 가정한다. 이 상황은 열소실속도가 경계(예를 들면 반응기 재킷을 가로지르는)에서 열전달에 의해 지배받는 가스나 잘 섞여지는 액체시스템에서 일어난다.

둘째는 Frank-Kamenetskii³⁵⁾에 의해 고안된 것으로 Semenov 모델이 교반이나 對流 등에 의해 시스템내에 온도분포가 일정하다는 전제를 두는 반면에 Frank-Kamenetskii 모델은 반응물 내부의 온도분포가 균등하지 않고 반응물의 표면온도가 외기온도와 같다는 특징이 있다. 이는 분말 및 액체나 교반을 행하지 않거나 대량으로 교반되지 않는 액체에 대하여 적용이 가능하다.

가. 일정한 溫度分布를 갖는 시스템

Semenov 모델은 앞에서 간략하게 언급한 바와 같이 유사 0차(Pseudo zero order) 즉, 반응물의 소모가 없고 Arrhenius 타입의 反應速度法則에 따르는 발열 반응을 가정하였다.

따라서 식(4-2)에 나타낸 바와 같이 열발생속도는 온도에 따라 지수적으로 증가

한다. 이와 같이 일정부피 V 에서 비가역적인 n 차 반응 $A \rightarrow B$ 에 대하여 열발생속도 Q_r 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_r = V(-\Delta H)k_0C_{ao}\exp(-E_a/RT) \quad \dots\dots\dots(5-14)$$

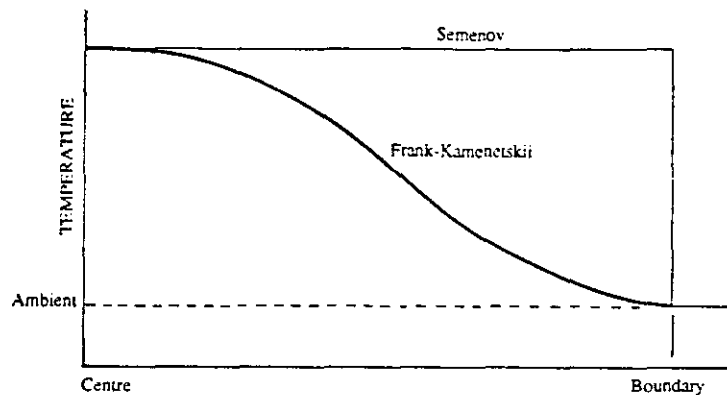
여기서 ΔH = 반응열

C_{ao} = 초기농도

k_0 = 활성화에너지 E_a 를 갖는 반응에 대한 초기속도상수

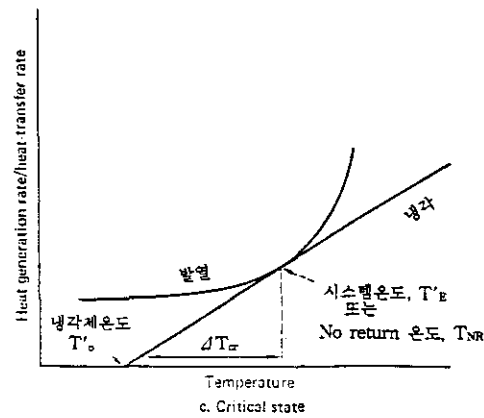
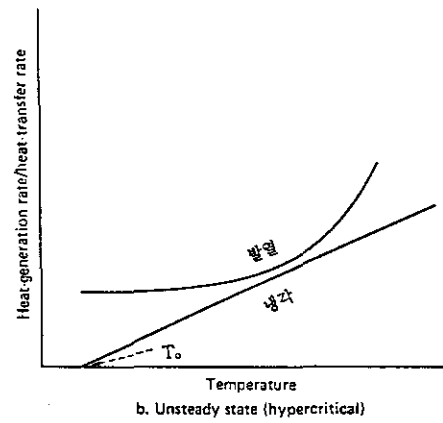
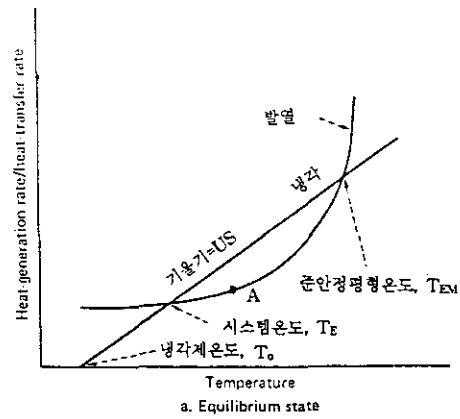
반면에 열냉각속도 Q_c 는 앞에서도 언급한 바와 같이 Newton형 냉각에 의해 지배되는 것으로 가정되는 바 그것은 시스템온도 T 와 주위온도 T_a , 열전달계수 U 및 면적 A_s 사이의 온도차에 직선적으로 비례한다.

$$Q_c = UA_s(T - T_a) \quad \dots\dots\dots(5-15)$$



[그림 5-5] Semenov와 Frank-Kamenetskii 모델의 溫度分布

그리고 이를 구체적으로 설명하기 위하여 熱均衡에 따라 [그림 5-6]에 나타낸 바와 같이 세가지 형태로 구분할 수가 있다.



[그림 5-6] Semenov 모델의 시스템에 대한 熱均衡

먼저 [그림 5-6(a)]에서 나타낸 바와 같이 열냉각속도(직선)는 두점에서 지수적인 열발생속도 곡선을 가로지르는 경우로서 이 두 직선과 曲線의 交叉點 즉, 내용물의 온도 T_E 와 냉매의 온도 T_0 사이에서 열발생속도와 열냉각속도가 균형이 잡혀지는 열적평형을 나타낸다. 여기서 두번째 평형온도 T_{EM} 이 존재하며 準安定的이다. 즉 T_{EM} 은 온도상 어떤 약간의 증가만 있어도 열발생속도의 증가에 의해 열냉각속도가 벗어남을 야기함으로서 열폭주반응이 일어날 수가 있게 된다. 그러나 점 A는 열손실속도가 열발생속도 보다 더 큰 경우로서 온도는 T_E 로 되돌아 올 것이다.

아울러 여기서 평형의 영향을 다음 두가지로 설명할 수 있다.

첫째, 냉각의 결함, 혼합의 결함 또는 유사한 기계적인 결함과 같은 열전달 능력의 결함은 비록 냉각온도가 일정할 지라도 열냉각속도의 직선 기울기가 더 낮추어지게 된다. 따라서 [그림 5-6(b)]에 나타낸 바와 같이 열발생속도와 열냉각속도가 이미 교차하지 않는다. 따라서 전 온도영역에서 열냉각이 열발생보다 적으며 결국 반응온도는 제어할 수 없을 정도로 상승하고 열폭주가 일어나게 된다.

둘째, 냉매의 온도는 열전달 기울기가 변화되지 않는 동안 증가될 수 있으며, 만일 이것이 행해지면 열전달 직선은 그것이 열전달 직선에 접할 때까지 그 자체로서 평행으로 움직인다. 이 상황은 [그림 5-6(c)]와 같다.

결과적으로 기울기, US에 있어 일치하는 증가가 없이 냉매온도, T_0 에 있어 약간의 증가는 열평형의 파괴를 야기시키게 된다. 따라서 이 온도, T_{NR} (No return 온도) 이상에서 그 시스템은 열평형이 불가능하여 열폭주반응이 일어나게 된다.

결과적으로 T_{NR} 에서는 열발생속도가 열냉각속도와 일치한다. 따라서 0 차반응 또는 초기속도시스템(Initial-rate system)에 있어서는 다음 식과 같다.

$$M\Delta HA_{\text{exp}} \left(-\frac{E_a}{RT_{\text{NR}}} \right) = US(T_{\text{NR}} - T_o') \quad \dots\dots\dots(5-16)$$

이점에서 열발생곡선의 기울기는 열냉각속도의 기울기와 일치한다. 즉

$$\left[\frac{E_a}{R(T_{\text{NR}})^2} \right] M\Delta HA_{\text{exp}} \left(-\frac{E_a}{RT_{\text{NR}}} \right) = US \quad \dots\dots\dots(5-17)$$

식(5-17)을 식(5-16)으로 치환하면 다음 식과 같다.

$$\frac{R(T_{\text{NR}})^2}{E_a} = (T_{\text{NR}} - T_o') \quad \dots\dots\dots(5-18)$$

그리고 그 시스템에 대한 임계온도차(Critical temperature difference) ΔT_{cr} 은 다음과 같다.

$$\Delta T_{\text{cr}} = \frac{R(T_{\text{NR}})^2}{E_a} \quad \dots\dots\dots(5-19)$$

임계조건을 다르게 나타내면

$$\theta_E \setminus T_{\text{NR}} = \frac{MC}{US} \quad \dots\dots\dots(5-20)$$

식(5-20)은 최대속도에 달하기 까지의 시간이 그 표면 열전달능력에서 내부열 흡수용량의 비와 같은 값을 가질 때에 임계조건이 형성된다는 것을 의미한다.

다시 말하면 식(5-20)은 화학적 및 공학적 성질과 연관된다고 할 수 있다.

나. 불일정한 溫度分布를 갖는 시스템

이들 시스템은 단일온도에 의해 설명되어질 수 없다. 오히려 온도는 3개의 空間座標(Spatial coordinates)에 의존하는 점함수로서, 따라서 열전달 분석과 향후 열폭발에 대한 임계조건을 유도하는 문제는 고도로 복잡하게 된다.

근본적으로 이같은 시스템에서 폭주반응의 시작은 그들의 크기 뿐만 아니라 모양과 균형에 좌우된다. 샘플 크기의 증가는 부가된 단열로서의 작용에 의해 샘플의 중앙에서 반응영역으로 부터 열손실을 감소시킨다. 시스템으로 부터의 열손실이 표면에서 일어나기 때문에 이 변화는 표면적에 비례한다. 한편 열발생속도는 물질의 질량과 부피에 비례한다.

이와 같이 분해가 일어나는 온도는 크기가 증가함에 따라 감소하게 된다. 대부분의 연구자는 그들의 분석을 기본식으로 Frank-Kamenetskii에 의한 처리방법을 기초로 하고 있다.

$$\ln\left(\frac{\delta_{cr} T_d^2}{r^2}\right) = M - \frac{N}{T_d} \dots\dots\dots(5-21)$$

여기서 δ_{cr} = 크기와 모양 그리고 물질의 주변조건에 의존하는 무차원 임계변수, T_d = 특정시스템에 대한 최저분해 또는 발화온도, r = 반지름 그리고 M 과 N 은 다음과 같은 물질을 특성화하는 상수를 의미한다.

$$M = \ln\left(\frac{e(-\Delta H)E_a A}{LR}\right) \text{ 및 } N = \frac{E}{R} \dots\dots\dots(5-22)$$

여기서 e = 密度 그리고 L = 熱傳導度이다.

이것은 크기는 다르나 유사한 모양을 갖는 용기계열에서 주어진 물질에 대한

$\ln(\delta_{cr}T_d^2/r^2)$ 에 대한 $1/T_d$ 의 도식에서 기울기 $-E_a/R$ 을 갖는 직선에서 초래된다는 것을 나타낸다. 따라서 분해온도가 다른 질량을 갖는 물질의 경우 외삽에 의해 추정할 수가 있다.

더욱 상세한 내용은 Gray와 Lee³⁶⁾와 Bowes³⁷⁾에 의해 제시된 자료에 나타나 있다. 더 간단한 처리방법은 표면적 S에 대한 부피 V의 비와 분해온도 사이의 관계를 나타내는 Leuschke³⁸⁾에 의해 주어진다.

$$\ln\left(\frac{V}{S}\right) \propto \frac{1}{T_d} \dots\dots\dots(5-23)$$

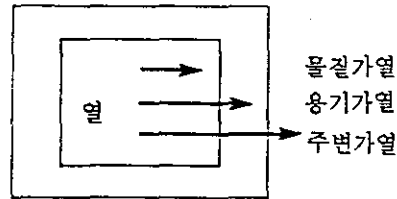
이것은 다른 모양과 크기를 갖는 샘플에 대하여 대략적인 상관관계를 나타낸다. 폭주가 일어날 것인지에 대한 열안정성에 있어서 열전달의 영향과 특징을 결정하는 효과는 다음 예로서 설명이 가능하다.

150℃에서의 蒸溜에서 蒸溜殘留物을 갖는 반응기를 가열할 경우 전원이 차단되면서 반응기가 자연적으로 냉각되어 배출전에 온도가 80℃로 떨어졌다. 그렇지만 13시간 후에 빠른 분해가 발생되고 온도가 200℃ 이상으로 상승하였다. 조사결과에 의하면 동온도에서 천천히 분해된 잔류물에 의해 그들이 100℃ 이하의 온도에서 고체화가 시작되면서 잔류물의 분해에 의해 발생된 열은 그 시스템으로 부터 소실되겠지만 실제로는 잔류물의 고체화에 의한 열전달과 80℃에서 열소실속도가 이 온도에서 열발생속도 보다도 적기 때문에 폭주분해가 야기된 예가 있다.

열발생속도와 시스템에서의 열손실 사이의 균형은 위에서 논의한 바와 같이 열안정성을 측정하기 위하여 사용되는 방법의 정밀도에 영향을 받게 되며 얻어진 데이터의 평가에 적용되어야 한다.

발열하는 물질에서 발생된 열은 [그림 5-7]에 나타난 바와 같이 3종류로 이용된

다. 따라서 열 ΔH 는 물질의 온도를 상승시키는데 사용되고 온도증가 ΔT 는 비열 C_p 에 의존된다. 이는 식(2-1)과 같다.



[그림 5-7] 열전달 경로

결국 열은 시스템으로 부터 그 주위로 소실되며, 이 중에서 용기의 온도상승에 사용된 열과 주위로의 열소실은 실험용 Scale과 Full scale 상태 사이에서 큰 차이가 있게 된다. 즉 熱補正係數에 있어서의 증가는 플랜트 상황에 비유한 실험결과에서 검지되는 온도상승과 온도상승속도를 감소시키게 된다.

유사하게 만일 실험용 시스템의 경우 열손실속도가 더 높다면 온도증가를 측정함으로써 검지되는 발열이 그 실험에서 관찰되지는 않겠지만 Full scale에서는 일어나게 된다.

이 영향을 작은 규모의 장치와 다른 크기의 베셀로 부터의 열손실속도를 비교하여 <표 5-1>에 나타내었다. <표 5-1>의 반감기(Half life)는 초기값의 반으로 떨어지는 온도에 대하여 주어진 시간을 나타낸 것이며 우측의 시간은 80℃에서 1℃의 온도손실을 일으키는 시간을 나타낸 것이다. 이 결과는 일반적으로 사용되는 전형적인 작은 규모의 테스트에서 야기되는 열손실이 플랜트에서 발생하는 것 보다 훨씬 더 크다는 것을 보여주고 있다.

따라서 얻어진 데이터는 외삽되어 질 수 있으며 간단한 유리 Dewars를 사용한

테스트 결과는 12.7m' 이상인 작은 플렌트 반응기로 시뮬레이션할 수 있다. 그렇지만 더 큰 반응기에서 나타나는 데이터를 얻기 위해서는 斷熱 Dewar 熱量計를 사용하는 것이 적절하다.

<표 5-1> 작은 규모장치 및 베셀로 부터의 열소실³⁹⁾

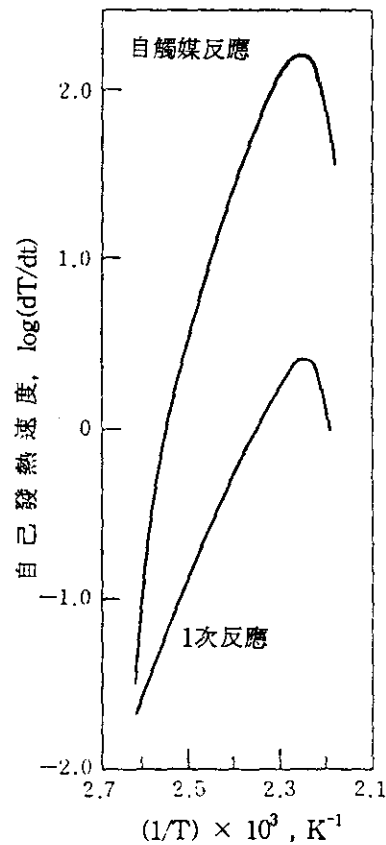
	열소실 W/Kg/K	t1/2 hr	80℃에서 1℃소실에 대한 시간 (Ambinet = 20℃)
2.5m' reactor	0.054	14.7	21min
5m' reactor	0.027	30.1	43min
12.7m' reactor	0.020	40.8	59min
25m' reactor	0.005	161.2	233min
10ml test tube	5.91	0.117	11sec
100ml glass beaker	3.68	0.188	17sec
DSC/DTA	0.5~5		
10g screening tests	3~8		
1 l glass dewar flask	0.018	43.3	62min
1 l s.s. dewar in adiabatic oven			
dT = -1 K	0.195		247min

4. 自觸媒反應

반응성물질 등의 분해에 있어서는 분해생성물이 觸媒效果를 나타내어 그 분해 반응을 촉진하는 自觸媒效果를 나타내는 경우가 많다. 일반적으로 自觸媒反應은 촉매효과를 나타내는 물질의 변화에 의존하고 단순한 분해반응에서 보면 라디칼반응은 그 때의 온도에 의존한다.

따라서 자촉매반응에 의한 분해에 있어서는 일정온도에서 숙성(Aging)할 경우

촉매효과를 나타내는 물질이 시료내에 축적되어 분해를 시작하는 온도에 달하면 반응속도를 가속시킴으로서 초기분해영역에 있어서는 [그림 5-8]에 나타낸 것과 같이 통상의 분해반응보다 반응속도가 빠르게 된다³¹⁾.



[그림 5-8] 自觸媒 및 1차반응에서의 自己發熱速度³¹⁾

단열하에서 자촉매반응에 의해 분해가 진행되는 경우는 최초물질의 초기농도 C_{ao} 와 생성된 물질의 농도 C_b 의 비, $\frac{C_b}{C_{ao}} \left(\frac{T - T_o}{\Delta T_{AB}} \right)$ 가 반응속도에 영향을 미치며 다음과 같은 발열속도식이 주어진다.

$$\frac{dT}{dt} = m_o \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \left(\frac{T - T_o}{\Delta T_{AB}} \right) \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \dots\dots(5-24)$$

여기서 m_o 는 T_o 에 있어서 발열속도이다.

또한 활성화에너지는 $\ln k^* \left[= \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T_{AB}}{T_f - T} \right)^n \frac{1}{T - T_o} \right]$ 와 $\frac{1}{T}$ 을 도시하여 그 기울기 $\left(-\frac{E_a}{R} \right)$ 로 부터 구할 수가 있다.

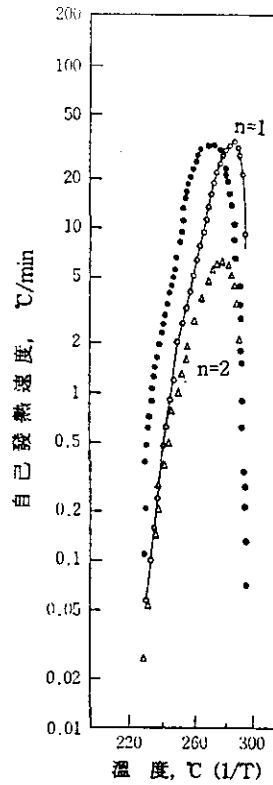
헥사메틸렌테트라민($(CH_2)_6N_4$, HMT)를 단일분해한 때는 [그림 5-9]의 점선에서 나타낸 바와같이 비교적 對稱的인 자기발열곡선이 얻어지며, 일반적인 n 차 곡선과는 다르다. HMT는 자촉매반응에 의해 분해하는 것으로 추정된다³¹⁾.

HMT의 분해가 자촉매반응에 의한 것으로서 활성화에너지를 계산하면 $n = 1$ 및 2로 한 경우 E_a 는 각각 50.1 및 60.0 kcal/mol로서 이 수치를 상기 식에 넣어 계산한 결과를 [그림 5-9]에 나타내었다. 이 결과에서 $n=1$ 의 경우가 비교적 실험치와 잘 일치하였다. 따라서 HMT는 자촉매반응에 의해 분해가 촉진되는 것으로 생각된다.

이와같은 자촉매효과를 나타내는 반응성물질은 그 밖에도 여러가지가 있다. ARC의 발열곡선에서는 니트로셀룰로오스, p-니트로아닐린, p-니트로페놀나트륨염 등이 이에 해당하는 것으로 보고된 바 있다.³¹⁾

5. 標準試驗(Screening Test) 데이터

DSC, 10g Tube, IET 등과 같은 작은 규모의 표준시험은 단시간에 많은 수의 샘플을 테스트할 수 있으며, 얻어진 데이터는 열불안정성이나 높은 반응열 등과 같은 잠재적인 화학반응위험성의 예비시험으로서 아주 중요하게 이용되고 있다. 그렇지만 이같은 시험으로 부터 정보를 해석하는 데는 많은 주의가 요망된다.



[그림 5-9] 헥사메틸렌 테트라민(HMT) 분해에서의
自己發熱曲線과 自觸媒反應에 의한 理論曲線

시험되는 샘플은 정상운전온도를 초과하는 온도에서에서 시험되어야 하는 데, 이는 공정 오조작 등에 의해서 일어날 수 있는 잠재적인 열적 위험성을 파악하기 위해서 필수적이기 때문이다. 흔히 열위험성 평가에서 오용되는 Rules-of-thumb 은 “100 Degree rule”과 유사한 규칙이다⁴⁰⁾.

이는 만일 작은 Scale test에서 검지되는 발열 보다도 공정의 운전온도가 100°C 이하의 낮은 온도차라면 공정운전에 있어서 열적인 문제가 대두되지 않을 것이며 다른 정밀한 테스트에 의해 더 상세한 정보를 얻을 필요가 없다는 것을 말한다.

이들은 샘플크기, 열보정계수(Phi-factor), 정밀도 및 교반과 같은 테스트절차의 물리적인 양상을 포함하며 반응의 열역학적 양상은 특별히 활성화에너지에서 연구된다. 따라서 작은 Scale tests로 부터 데이터를 평가할 경우 큰 Scale 운전과 관련하여 테스트의 정밀도가 고려되어야 할 필요가 있다. 다시 말하면 반응의 물리화학적 양상 즉, 그것이 不均質한가? 교반이 주요한 역할을 하고 있는가? 하는 것 등이 고려되어 질 필요가 있다. 넓은 발열 피크를 보이면서 낮은 활성화에너지를 갖는 반응은 또한 그 이상의 평가가 필요하다.

이러한 규칙이나 또는 “Safety factors”는 따라서 지침으로서 단지 사용되어야 하며, 선행된 경험에 의해 연구된 반응형태가 유효하다는 것이 확인되지 않는한 안전의 명확한 근거자료로서 사용되어서는 안된다.

표준시험으로 부터 얻어진 온도/시간 데이터의 평가시에는 전형적으로 다음 변수가 고려되어야 한다고 볼 수 있다.

- (1) 베이스 라인으로 부터 어떤 전이(발열 또는 흡열작용)가 있는가?
- (2) 이들이 제시된 운전온도에 얼마나 근접해 있는가?
- (3) 방출되는 에너지의 양은 어떠한가?
- (4) 에너지 방출속도는 어떠한가?

기록되는 “초기발열온도”는 테스트 물질의 고유한 화학적 안정성에 관계되지 않고 다수의 요인에 의해 영향을 받는다. 즉 이들은 샘플크기, 가열형태와 가열속도, 샘플용기 및 기기정밀도 등을 포함한다.

다음에 앞에서 언급된 Semenov 모델의 경우를 예로서 설명하고자 한다. 먼저 샘플의 질량을 m_0 kg, 기록된 초기분해온도를 T_0 K라 하자. 만일 샘플 형상이 구형이라고 가정하면 대류표면 열전달계수에 기인되는 열전달저항으로 일정한 온도 분포가 샘플내에 존재하게 되며, 결과적으로 샘플은 기록된 “초기”온도에서 임계

열평형상태가 되는 것으로 추정될 수 있다. 초기의 일차반응속도를 가정할 경우

$$Vk_o \Delta H = UA (T_o - T_a) \quad \dots\dots\dots(5-25)$$

구형에 대해서는

$$\frac{V}{A} = \frac{r}{3} \quad \dots\dots\dots(5-26)$$

따라서 위 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_o \frac{r}{3} \Delta H = U (T_o - T_a) \quad \dots\dots\dots(5-27)$$

이제 다시 더 낮은 온도 T_1 에서 임계열평형에 있는 더 큰 질량 m_1 을 고려하면, 즉 $T_1 < T_o$, $m_1 > m_o$ 이라면

$$R_1 \frac{r_1}{3} \Delta H = U (T_1 - T_a) \quad \dots\dots\dots(5-28)$$

밀도에 있어 변화가 증가하는 것으로 가정하면 반응엔탈피와 표면열전달계수는 의미가 없다. 즉

$$\frac{r_1 k_1}{r_o k_o} = \frac{T_1 - T_s}{T_o - T_a} \quad \dots\dots\dots(5-29)$$

$$\frac{r_1}{r_o} = \frac{k_o (T_1 - T_s)}{k_1 (T_o - T_a)} \quad \dots\dots\dots(5-30)$$

이를 정리하면

$$\frac{k_0}{k_1} = \frac{A \exp(-E_a/RT_0)}{A \exp(-E_a/RT_1)} = \exp\left[E \left(\frac{T_0 - T_1}{RT_0 T_1}\right)\right] \dots\dots\dots(5-31)$$

그리고 일정한 밀도에서

$$\frac{m_1}{m_0} = \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3 \dots\dots\dots(5-32)$$

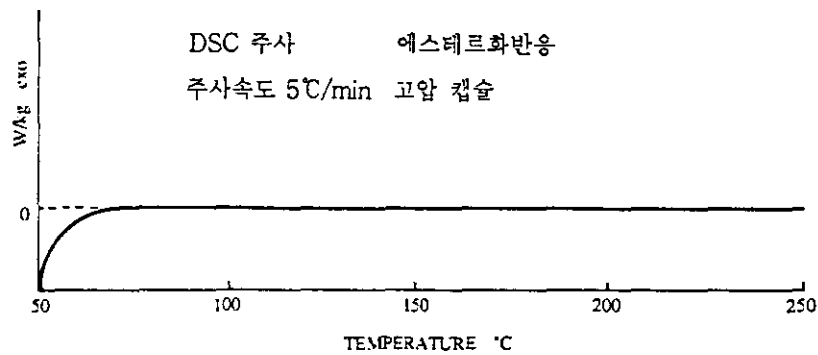
이 계산은 샘플 크기와 관련하여 예상되는 임계온도를 산출하는 데 사용될 수 있다. 작은 스케일의 표준시험에서 부터 플랜트 스케일에 이르기 까지 발생될 수 있는 개시온도에 관련된 수학적 처리가 비록 정확한 분위기를 제공한다 할 지라도 이 간단한 처리에는 많은 가정이 따르는 바 그 결과는 단지 지침으로서 사용되어야 한다는 것을 명심하여야 한다.

따라서 표준시험은 발열의 가능성을 가르켜주고 그 주의 상황에 따라서 장치 더 큰 스케일 테스트가 필요한지의 여부를 결정하는데 도움을 줄 수 있다.

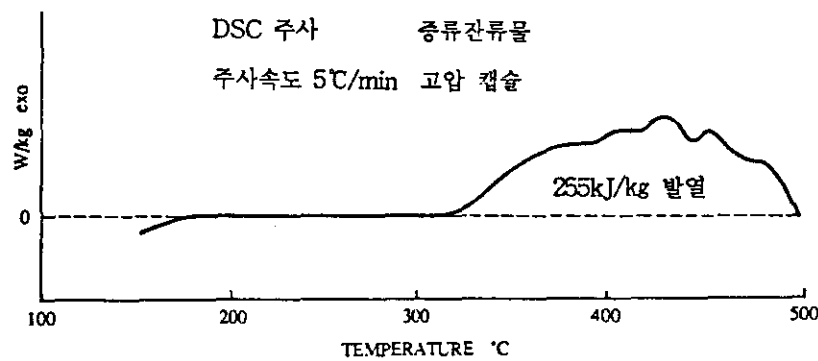
가. DSC 및 DTA 데이터

다음 [그림 5-10], [그림 5-11] 및 [그림 5-12]는 DSC를 사용하여 얻은 온도에 대한 전형적인 발열현상(w/kg)을 나타낸 것⁴¹⁾으로서 각 그림에서 피이크의 면적은 발생된 열량(kJ/kg)을 의미한다. 각 경우에 있어서 그 시스템이 베이스라인의 온도 이상으로 상승됨으로서 전이가 시작되며, [그림 5-10]의 경우는 반응물질이 50℃에서 250℃ 까지 가열되었다. 이 경우 초기전이 후에 결코 베이스라인으로 부터 벗어나지 않는다. 따라서 발열이나 흡열이 검출되지 않는다. [그림 5-11]는 증류잔류물의 발열분해를 나타낸 것으로서 발열(255kJ/kg)이 310~500℃ 범위에서 발생되고 있음을 보여주고 있다.

그러나 플랜트 스케일의 경우는 훨씬 더 낮은 온도에서 일어날 수 있다고 보아야 한다. 따라서 분해속도에 대한 상세한 데이터(Dewar 열량계, ARC 또는 등온 DSC 등)가 요구된다.



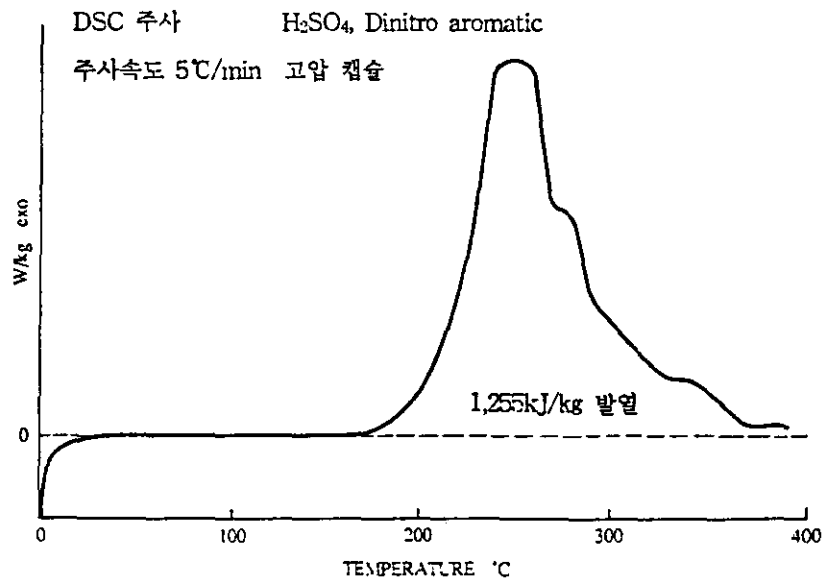
[그림 5-10] 발열이 없는 DSC곡선



[그림 5-11] 완만한 DSC 발열곡선

[그림 5-12]의 경우는 더 낮은 온도(160℃ 부근)에서 급격한 분해가 일어나며 높은 에너지(1,255 kJ/kg)를 방출하는 발열을 나타내고 있다. 여기서 예리한 피크

크는 분해가 自觸媒反應的이라는 것을 암시하고 있다. 이 물질을 가열하거나 실온에서 플랜트 스케일로 저장하는 것은 위험하다고 볼 수 있다. 따라서 Dewar 열량계나 ARC 등의 다른 장치에 의해서 폭연 이나 분해반응속도가 테스트되어야 한다.



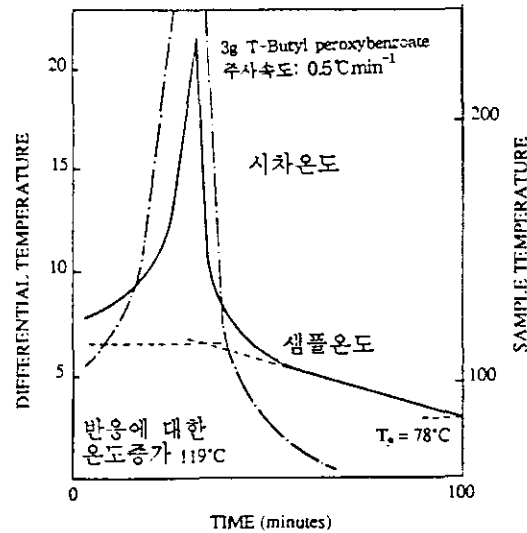
[그림 5-12] 급격한 DSC 발열곡선

나. 絶緣發熱試驗(IET) 데이터

IET 결과는 tert-butyl peroxybenzoate 샘플 3g을 사용하고 기준물질은 동일 질량의 실리콘 오일을 사용하여 가열속도(Heat rate)를 0.5°C/min으로 한 실험결과¹⁹⁾로서 설명하고자 한다.

(1) 發熱開始溫度

발열개시온도는 샘플 자체에서의 발열반응이 특정실험 조건하에서 검출되는 온도이다. 발열은 샘플과 기준물질 사이에 시차온도의 증가에 의해 알 수 있으며, 발열은 [그림 5-13]의 온도-시간에 대한 그림에서 쉽게 알 수 있다.



[그림 5-13] 絶縁發熱試驗의 아날로그 데이터곡선

(2) 分解에 대한 活性化에너지

분해에 대한 겉보기 활성화에너지는 초기속도(유사 0차 반응)를 적용함으로써 계산되어질 수 있다. 임계초기분해(Fractional conversion이 통상 0.05 이하)에 있어서 Arrhenius 속도 모델은 다음과 같다.

$$\text{Rate} = A e^{-(E_a/RT)} \dots\dots\dots (5-33)$$

여기서 Rate는 반응속도, A는 잣음률, E_a 는 활성화에너지, R는 가스정수 그리고 T는 온도이다.

단열조건하에서 0차 반응으로 진행할 경우 반응속도는 다음 식에 의해 단열자기 발열에 관계되어질 수 있다.

$$\text{Rate} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{ad} \frac{pC_p}{\Delta H} \dots\dots\dots(5-34)$$

여기서 $(dT/dt)_{ad}$ 는 단열자기발열속도, p는 밀도, C_p 는 비열 그리고 ΔH 는 반응열이다. 따라서

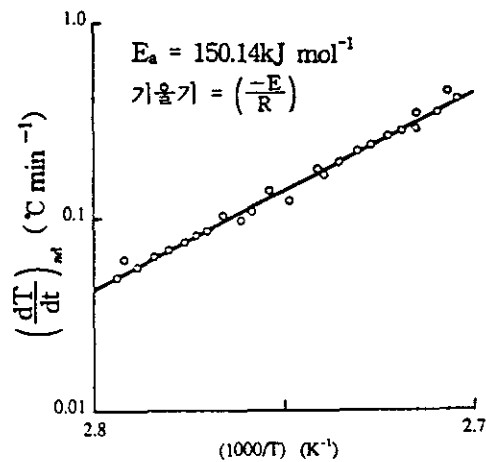
$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ad} \frac{pC_p}{\Delta H} = A e^{(-E_a/RT)} \dots\dots\dots(5-35)$$

단열자기발열속도는 열보정계수 ϕ 에 대하여 보정한 후에 실험적으로 측정된 자기발열속도로 부터 계산되어질 수 있다.

절대온도의 역수에 대한 단열 자기발열속도의 자연대수값을 도시하면 직선(기울기 $-E_a/R$)이 된다([그림 5-14] 참조). 즉

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ad} = \ln\left(\frac{A\Delta H}{pC_p}\right) - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(5-36)$$

만일 반응시스템이 이 모델에서 추정된 데로 따르지 않는다면 그 데이터는 더 큰 크기로 외삽하여 사용하여서는 안되며, 분석결과는 단지 반응초기단계에서 유효하다고 볼 수 있다.



[그림 5-14] t-Butyl peroxybenzoate의 Arrhenius 도식

다. 分解壓力試驗 데이타

분해압력시험으로 부터의 데이타는 분해중에 중발되는 가스의 용적을 구하기 위해 사용되어질 수 있다¹⁹⁾. 중발되는 가스의 용적은 모든 최종상태에서 시험용기내에 밀폐된 가스가 理想氣體라고 가정하여 계산된다. 즉,

$$PV = nRT \quad \dots\dots\dots(5-37)$$

그리고 일정한 T, V에서

$$d_n = \frac{dPV}{RT} \quad \dots\dots\dots(5-38)$$

그리고 생성되는 가스의 비몰용량은 다음 식에 의해 계산된다.

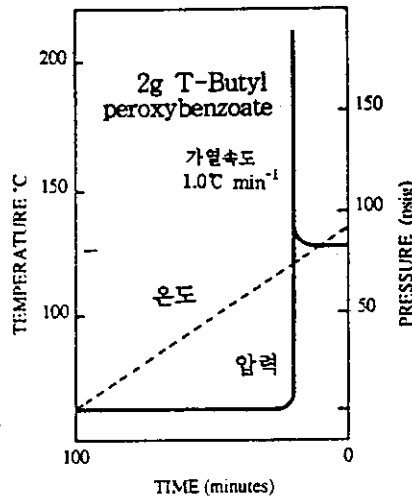
$$N_s = \frac{n_g}{n_s} = \frac{d_n W_s}{m_s} \text{ mol 가스/mol 샘플} \dots\dots\dots(5-39)$$

여기서 N_s 는 mol/mol에 있어서 비가스발생(Specific gas generaton), n_g 는 발생된 가스의 몰수 그리고 n_s 는 샘플의 몰수이다. 그리고 W_s 는 샘플의 분자량이며 m_s 는 질량이다.

발생되는 가스 비용적은 아보가드로의 원리를 이용하여 계산되어질 수 있다.

$$V_s = \frac{N_s \times 22.4 \times T}{W_s \times 273} \text{ } \ell / g \dots\dots\dots(5-40)$$

t-Butyl peroxybenzoate의 분해압력시험으로 부터 얻어진 전형적인 아날로그 데이타를 [그림 5-15]에 나타내었다. 이 데이타는 다음과 같이 분석될 수 있다.



[그림 5-15] 分解壓力試驗에 대한 아날로그 데이타

상 태	온 도 K(℃)	압 력(psig)
최종분해전	398(125)	3
최대 순간값	416(143)	195
잔류값	398(125)	84

$$\text{용기내부용적} = 65 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$n_s = \text{샘플의 몰수} = 2/194 = 0.0103 \text{ mol}$$

$$n_g = \text{발생된 가스의 몰수} = VdP/RT$$

발생된 가스의 몰수 n_g 는 최대압력과 잔류압력에서 계산된다.

최대압력에서

$$n_g = \frac{(65 \times 10^{-6})(195-3)(0.069 \times 10^5)}{(8.314)(143+273)} = 0.025 \text{ mol}$$

잔류압력에서

$$n_g = \frac{(65 \times 10^{-6})(84-3)(0.069 \times 10^5)}{(8.314)(125+273)} = 0.011 \text{ mol}$$

따라서 N_s 는 최대압력에서

$$N_s = \frac{n_g}{n_s} = \frac{0.025}{0.0103} = 2.43 \text{ mol/mol}$$

잔류압력에서

$$N_s = \frac{n_g}{n_s} = \frac{0.011}{0.0103} = 1.07 \text{ mol/mol}$$

또한 가스가 이상기체라고 가정하면 우리는 분해중에 생성되는 가스의 비용적을 계산할 수 있다. 1mol은 273K에서 22.4 ℓ 및 $1.013 \times 10^{-5} \text{N/m}^2$, 398K에서 32.7 ℓ, 416K에서 34.1 ℓ 를 차지한다.

$$\text{따라서 } V_{s \text{ max}} = 34.1 \times 0.025/2 = 0.427 \text{ ℓ/g}$$

$$V_{s \text{ res}} = 32.7 \times 0.011/2 = 0.1801 \text{ ℓ/g}$$

더 높은 값은 분해생성물의 분석으로 부터 예측하는 것이 바람직하다. 그렇지만 표면상으로 많이 증발하는 분해생성물, 특히 무거운 방향족화합물은 압력상승으로 분해 후에 재응축될 수가 있다.

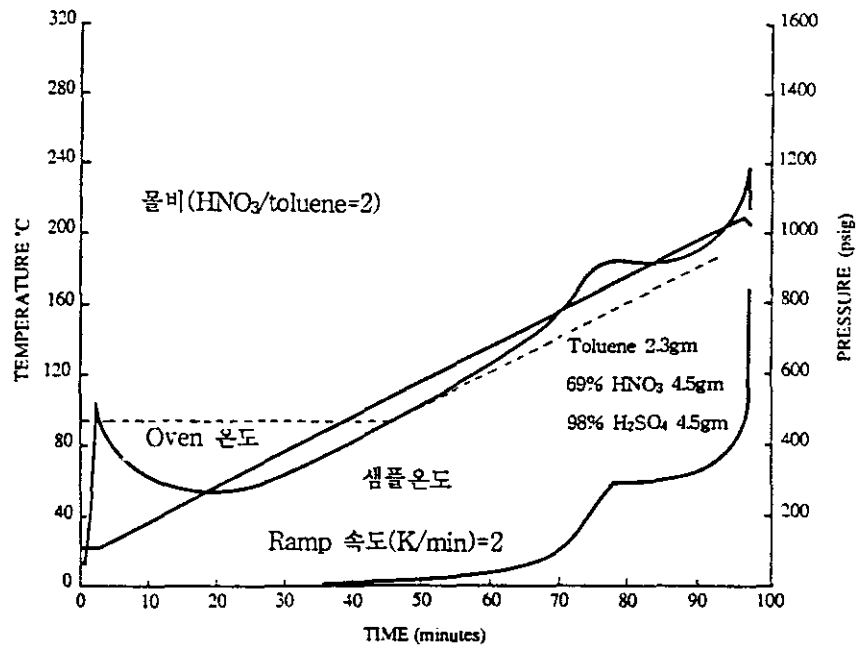
t-Butyl peroxybenzoate에 의해 나타나는 격렬한 압력상승 특성은 그것이 플랜트 Scale에서 효과적으로 Relief나 격납시스템(Containment system)을 설계하는데는 어려움이 있다는 것을 가르킨다.

라. 10g 밀봉튜브시험 데이터

다른 표준시험과 같이 10g 밀봉튜브시험으로 부터 아날로그 데이터는 샘플의 열적특정에 대한 정성적인 정보를 제공한다⁷⁾.

[그림 5-16]은 톨루엔의 니트로화반응으로 부터 얻어진 것으로서 반응은 샘플 온도에서 급격하게 발열적이며 이 반응은 실온에서도 일어난다. 이 시험에서 온도를 2K/min로 상승을 지속할 경우 니트로화반응은 서서히 진행되나 90℃ 부근에서는 급격하게 진행된다.

여기서 두번째의 발열은 압력피크에서 나타난 바와 같이 대량의 가스가 발생하는 최종의 격렬한 분해를 야기함으로서 튜브를 파열시킨다.



[그림 5-16] 10g 튜브시험 - 톨루엔의 니트로화반응

第 6 章 重合反應의 危險性評價

1. 危險性評價 概要

重合反應은 일반적으로 높은 발열반응이 수반됨으로서 暴走反應(Runaway reaction)의 위험성이 아주 높은 반응이다. 이는 제 3 장의 사고사례에서도 나타난 바와 같이 134건의 폭주반응 사고사례 중 중합반응으로 인한 발생 건수가 64건으로서 47.8 %를 차지하는 바 가장 유의하여야 할 반응이라고 할 수 가 있다. 그러나 국내의 경우 폭주반응 사고사례건 중 “OO 페인트공업(주)”에서 Styrene과 Acryl 모노마의 共重合反應에서 단 1건 발생된 것으로 조사결과 나타났으나 실제 알려지지 않은 사고사례는 아주 많을 것으로 추정된다.

중합반응은 경우에 따라 다르기는 하나 대체로 열제어를 벗어나는 조건하에서 熱暴走에 의한 폭발이 대부분으로서 상기 사고도 정전으로 인한 순간적인 교반장치 정지에 의해 일어난 것으로 규명되었다. 따라서 중합반응의 경우는 반응위험성 평가를 수행하고 그 평가결과에 적절한 예방 및 방호장치가 반드시 보완되어야 한다.

반응위험성 평가방법에는 앞에서 기술한 바와 같이 많은 방법이 이용되어야 겠지만 본 연구에서는 앞으로 이와 같은 중합반응의 위험특성을 평가하는 토대를 마련하고자 흔히 暴走反應測定裝置라 명하는 Accelerating Rate Calorimeter(ARC)를 이용하여 Styrene 단독중합과 Styrene-Acrylonitrile 공중합을 중심으로 위험성평가를 수행하고자 하였다.

2. 實驗方法

가. 試藥 및 機器

(1) 試藥

이 실험에서 사용한 Styrene 모노마는 일본 純正化學(株)의 99.5 % 純正一級試藥, Acrylonitrile 모노마는 藥理化學工業(株)의 99.0 % 1급시약(MEHQ 0.004 % 함유) 그리고 중합개시제 AIBN(a,a'-Azobisisobutyronitrile)은 關東化學(株)의 GR급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

(2) 機器

본 실험에 사용한 斷熱測定裝置는 Colombia Scientific Industries Co.의 加速速度熱量計(ARC)를 사용하였으며 샘플용기는 Titanium(Wall thickness 0.02 in. 및 0.032 in., Bursting pressure 4,500 psi) 및 Hastelloy C(Wall thickness 0.032 in., Bursting pressure 15,000 psi)재로서 압력측정을 위해 구경 1/8 in., 길이 1 in.인 튜브가 부착된 공칭직경 1 in.의 Bomb를 사용하였다.

나. 實驗

(1) 스티렌(Styrene) 重合

Styrene 모노마를 4.305g 및 4.400g을 정량하여 각각 Titanium bomb(6.311g) 및 Hastelloy C bomb(19.006g)에 넣어 공기분위기하에서 Heat step 5.0°C/min, Wait time 15분, Slope sensitivity 0.02°C/min 등의 조건에서 실험하였으며 측정 온도범위는 50~350°C로 하였다.

(2) 스티렌(Styrene)-아크릴로니트릴(Acrylonitrile) 共重合

Styrene 모노마 2.130g과 Acrylonitrile 모노마 0.990g을 Hastelloy C bomb(무게 19.290g)에 넣어 비축매하에서 그리고 Styrene 모노마 2.107g, Acrylonitrile 모노마 1.061g 및 AIBN 촉매 0.03g을 Hastelloy C bomb(무게 19.149g)에 넣어 축매하에서 공중합을 수행하였으며, 측정조건은 Heat step 5.0℃/min, Wait time 15 분, Slope sensitivity 0.02℃/min 로 하여 공기분위기하에서 30℃~320℃ 온도범위에서 수행하였다.

또한 Isothermal age test는 Styrene 모노마 2.106g, Acrylonitrile 모노마 1.062g 및 AIBN 촉매 0.03g을 Titanium bomb(무게 9.608g)에 넣어 Start temperature를 30℃로 하였으며 기타 측정조건은 동일한 방법으로 수행하였다.

3. 結果 및 考察

가. 스티렌(Styrene) 重合

(1) 溫度에 대한 自己發熱速度

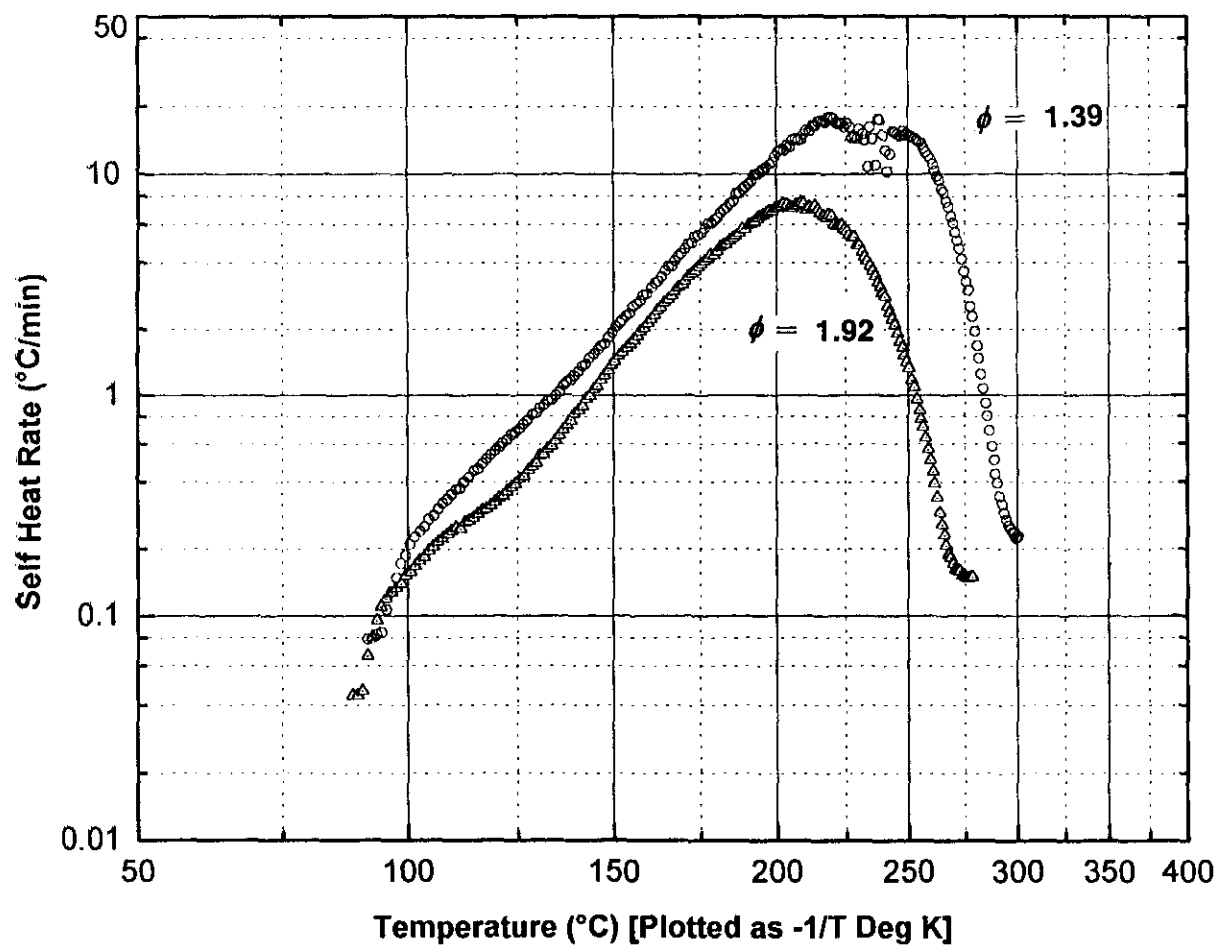
Styrene 모노마 4.305g 및 4.400g을 각각 Titanium bomb(무게 6.311g) 및 Hastelloy C bomb(무게 19.006g) 및 Titanium bomb(무게 6.311g)에 넣어 50℃~350℃ 온도범위에서 열중합시킨 결과 온도에 대한 발열속도곡선을 [그림 6-1]에 각각 나타내었다.

일반적으로 Styrene은 t-Butyl catechol(TBC)등의 중합억제제가 함유되어 있는 경우 대략 95℃⁴²⁾~106.6℃⁴³⁾에서 중합이 개시되는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 Titanium Bomb의 경우($\phi = 1.39$) 92.0℃ 그리고 Hastelloy C Bomb의 경우($\phi = 1.92$) 88.2℃에서 발열반응이 일어났다.

[그림 6-1]에 나타난 바와 같이 발열이 시작된 후 최대발열속도는 $\phi = 1.39$ 의 경우 219℃ 에서 17.8℃/min, $\phi = 1.92$ 인 경우 208℃ 에서 7.5℃/min 로서 발열속도가 상당히 높음을 알 수가 있으며, 특히 최대발열속도가 ϕ 값에 따라 다른데 Styrene 중합의 경우 ϕ 값이 1.39에서 1.92로 1.4배 증가한 경우 발열최대속도는 2.4배로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 斷熱到達溫度(T_f)는 $\phi = 1.39$ 인 경우 306.5℃, $\phi = 1.92$ 인 경우 278.4℃로서 ϕ 값이 낮을 수록 단열도달온도가 높다.

따라서 熱補正係數 ϕ 는 반응폭주의 위험성을 해석하는 데 아주 중요한 요소가 된다. 앞의 제 5 장에서 기술한 바와 같이 열분석이나 단열측정 등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 발열속도, 단열온도상승, 발생압력 등의 위험요인이 용기의 용량에 크게 지배된다. 이는 열보정계수 ϕ 가 열평형 조건하에서 샘플의 단열성에 직접 관계되기 때문이다. 즉 얼마나 많은 열이 샘플로부터 용기를 가열시키느냐 하는 지표가 되기 때문이다. 따라서 ϕ 값이 큰 경우 自己發熱速度와 斷熱到達溫度가 낮아지게 되는 데, 이는 [그림 5-1] 및 [그림 5-2]의 DBP에 대한 계산치 및 실험치의 결과와 유사하다. 특히 [그림 5-2]에 나타낸 바와 같이 $\phi = 2.7$ 및 8.6의 경우 DBP의 발열속도의 실측치로서³²⁾ 특히 $\phi = 8.6$ 의 용기를 사용한 경우는 단열도달온도가 165℃ 정도이나 $\phi = 2.7$ 의 용기를 사용하면 약 250℃까지 상승한다. 또한 최대발열속도도 $\phi = 2.7$ 의 경우가 6배 정도 높게 측정되고 있다.

따라서 시료량이 용기에 비하여 소량인 경우는 발열속도, 단열온도상승 또는 단열도달온도, 더 나아가서는 발생압력 등이 시료량이 많은 경우에 비하여 낮게 측정되는 것으로 ARC 등의 측정결과를 일반적으로 설비에 비하여 시료량이 많기 때문에 아주 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 실규모의 설비에 적용할 경우는 열보정을 반드시 행할 필요가 있다.



[그림 6-1] Styrene 모노마 重合의 溫度에 대한 發熱速度曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

즉 ARC 실험에 있어서 샘플의 단열성은 테이타를 적용하는 데 고려되어야 할 중요한 변수가 된다. 특정 시간에 있어서 샘플의 단열성은 다음 식(6-1)로 정의되는데 이는 화학물질에 의해 보유되어지는 반응열, $q_{s,t}$ 를 샘플에 의해 발생되어지는 전체열량, $q_{T,t}$ 로 나눈 비로서 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{q_{s,t}}{q_{T,t}} \dots\dots\dots(6-1)$$

熱定常狀態(Thermal steady-state)가 샘플과 용기사이에 언제나 존재하는 즉, 온도변화가 일정하거나 또는 작은 반응에 있어서는 샘플에 의해 생성되어지는 열이 앞장의 식(5-1)에 의해 정의된 것과 같이 샘플과 용기의 열용량에 따라 구분된다. 식(5-1)에서 M_s 와 M_b 는 샘플과 일정 부피의 용기 또는 Bomb의 질량이며 C_{vs} 와 C_{vb} 는 일정부피에 있어서 샘플과 용기의 比熱로서 열보정계수 ϕ 는 특정 샘플이 단열적이고 열정상상태의 조건하에서는 식(6-2)과 같이 α 에 관계된다.

$$\phi = \frac{1}{\alpha} \dots\dots\dots(6-2)$$

비록 열정상상태의 가정하에서 α 와 ϕ 가 모두 시간에는 의존되지 않지만 이들은 대부분 경우 온도에 의존된다. 그리고 C_{vs} 는 대부분 반응에서 열용량 변화가 반응물이 생성물을 생성할 때에 발생되기 때문에 온도와 조성에 의존한다.

샘플에 의해 생성되는 열발생속도가 샘플에서 용기로의 열전달속도 보다 더 빠른 경우와 같이 샘플과 용기사이에 열정상상태가 존재하지 않는 조건하에서는 그 문제가 더욱 복잡하게 되며, 샘플의 단열성이 그 시스템에서 성분의 열용량에 의

존하는 온도와 조성 외에 샘플과 용기사이의 반응속도와 열전달의 함수이기 때문에 직접적으로 식(6-1)이 사용되어야 한다.

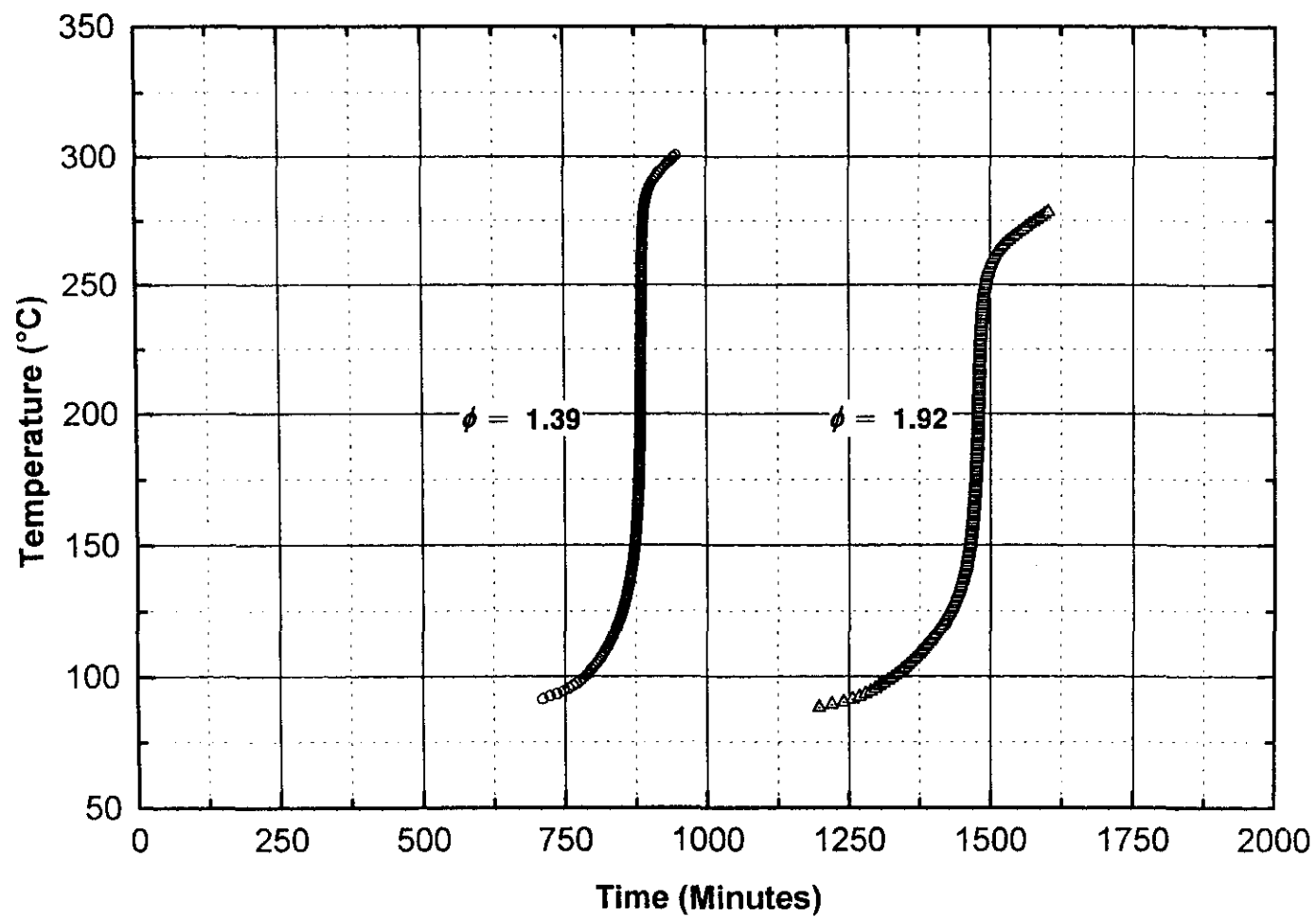
상기 [그림 6-1]의 데이터가 ARC의 운전범위 $25^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$, $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 정도에서 얻어지기 때문에 실험중에 거의 열평형조건이 존재한다고 가정하는 것이 합리적이다.

위 실험 데이터에서 열보정계수 ϕ 는 Titanium bomb를 사용할 경우 $92.0^{\circ}\text{C} \sim 306.5^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 폭주반응이 일어나는 바 이 경우 평균온도는 199.2°C 이며, 이 평균온도에서 대략 Styrene의 平均比熱은 $0.44\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 이고 Polystyrene의 比熱은 $0.49\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 이다⁴⁴⁾. 그리고 상용의 순수한 Titanium의 比熱은 $0.125\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 이다⁴⁵⁾. 또한 이 반응의 평균온도에서 Styrene이 대략 1/2 정도 중합체를 형성한다고 가정할 때 그 온도에서 50/50 혼합물에 대한 모노머와 중합체의 平均比熱은 $0.47\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 로 추정할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 Styrene 모노머 및 용기의 무게가 각각 4.305g 및 6.311g 그리고 그들의 비열을 각각 $0.47\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 및 $0.125\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$ 이라 하여 平均斷熱性을 계산한 결과 $\alpha = 0.72$ 그리고 $\phi = 1.39$ 이었다. 이것은 이 실험조건하에서 평균적으로 반응으로 부터 발생된 열이 Titanium bomb를 가열하는 데 소비되어 지는 것은 28%이며 72%가 단열적이라 볼 수 있다.

(2) 時間에 대한 發熱溫度

시간에 대한 발열온도는 [그림 6-2]에 나타낸 바와 같이 발열반응이 시작되기까지의 시간은 Titanium Bomb의 경우 11시간 51분으로서 발열개시온도(T_0)는 92.0°C 그리고 Hastelloy C Bomb의 경우 19시간 56분으로서 88.2°C 이었다.



[그림 6-2] Styrene 모노마 重合의 時間에 대한 發熱溫度曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

또한 중합반응이 종료되는 시점은 Titanium Bomb의 경우 16시간 14분으로서 斷熱到達溫度(T_f)는 306.5℃, Hastelloy C Bomb의 경우 26시간 43분으로서 斷熱到達溫度(T_f)는 278.4℃ 였다.

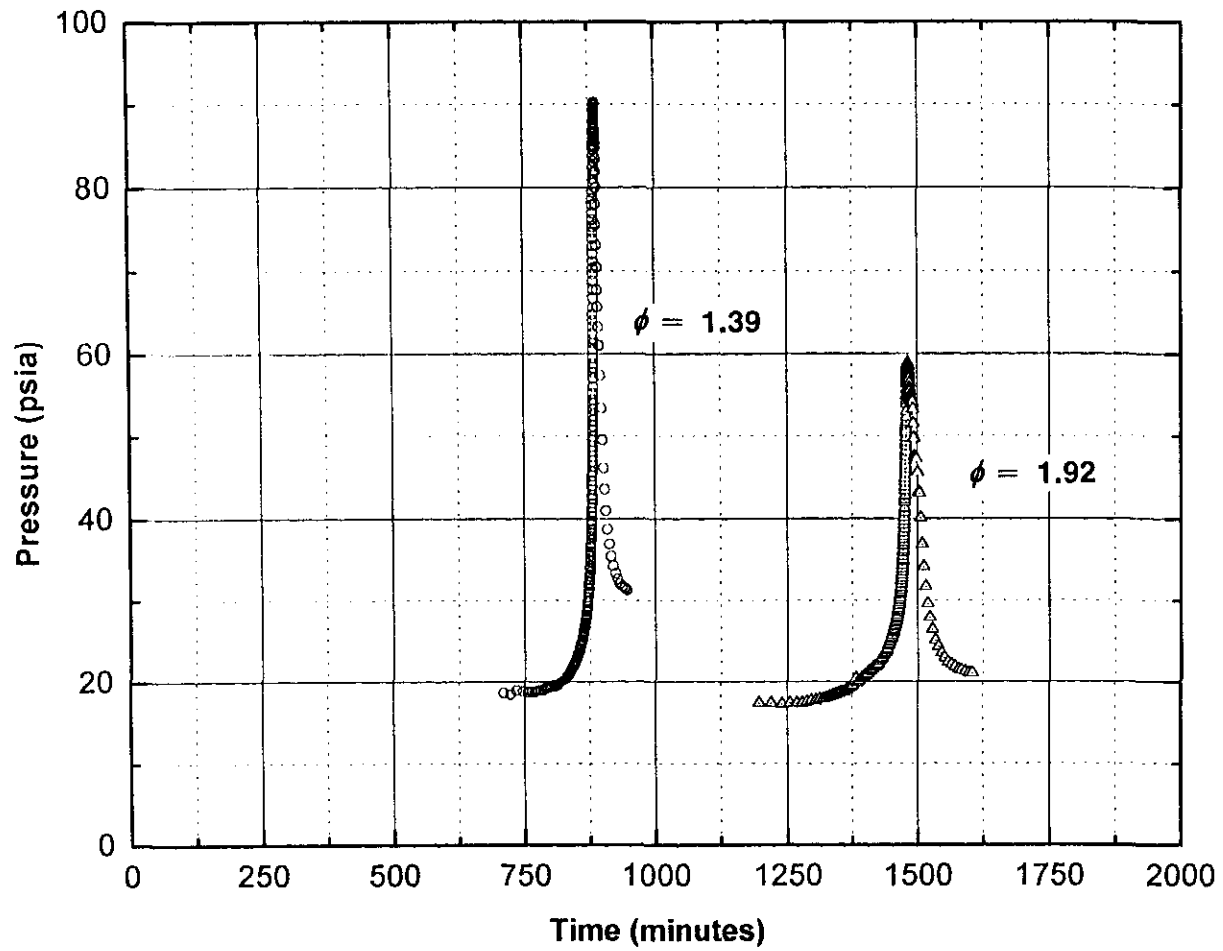
이와 같은 현상은 앞장에서 언급한 바와 같이 시료용기와 시료에 의한 열보정계수 ϕ 값의 차이 때문에 야기된다. 여기서 ϕ 값이 큰 경우 자기발열속도가 늦어짐으로 반응시간이 길어지게 된다고 생각할 수 있다.

상기 실험결과에 의하면 Bomb로의 열손실이 없다고 가정한 즉, 완전한 단열하에서의 폭주반응에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 는 앞에서 언급한 $\Delta T_{AB} = (T_f - T_o) \times \phi$ 식에 의해서 각각 298.2℃ 및 365.2℃이다. 따라서 반응에 의해서 도달할 수 있는 최대온도, T_{max} 는 $T_{max} = \Delta T_{AB} + T_o$ 에 의해서 각각 대략 390℃ 및 453.4℃로 추정할 수가 있다.

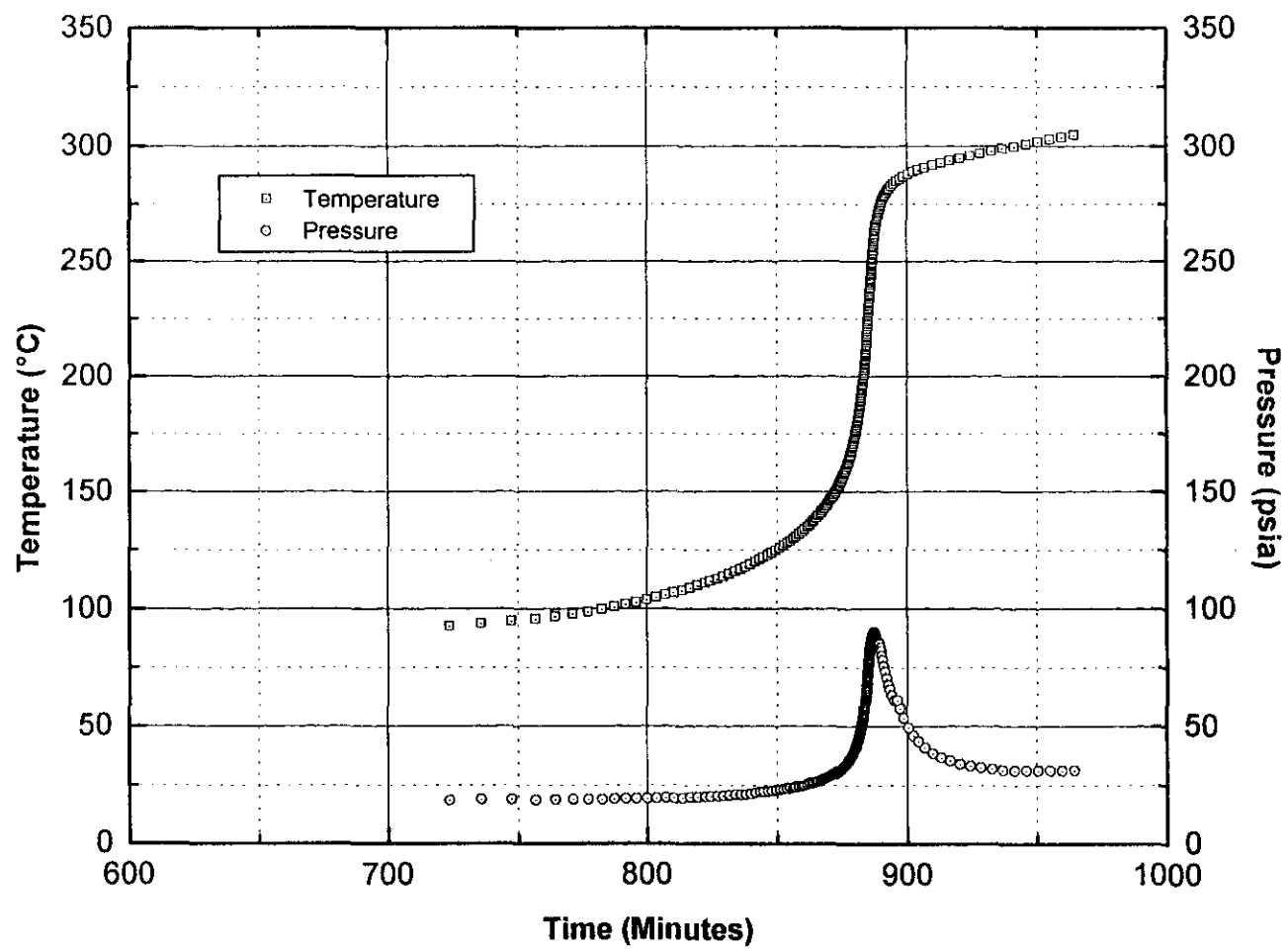
(3) 時間에 대한 壓力

상기 Styrene 중합에 있어서 시간에 대한 압력곡선을 [그림 6-3]에 나타내었다. 여기서 최대압력에 달하기까지의 시간은 $\phi = 1.39$ 인 경우 14시간 47분, $\phi = 1.92$ 인 경우 24시간 42분으로서 최대압력에 도달하는 시간에 많은 차이가 있음을 알 수가 있다.

이 때 발생압력은 주로 Styrene 모노마의 증기압력에 의한 것으로 반응중에 압력이 상승된 후 다시 감소하는 것은 최대압력에 달한 후 기상중의 모노마가 중합이 진행됨에 따라 압력이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 참고로 Titanium bomb를 사용한 경우 반응시간에 따른 온도와 압력곡선을 [그림 6-4]에 나타내었다.



[그림 6-3] Styrene 모노마 重合의 時間에 대한 發生壓力曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 6-4] Styrene 모노마 重合의 時間에 대한 溫度 및 壓力曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

(4) 溫度에 대한 最大壓力

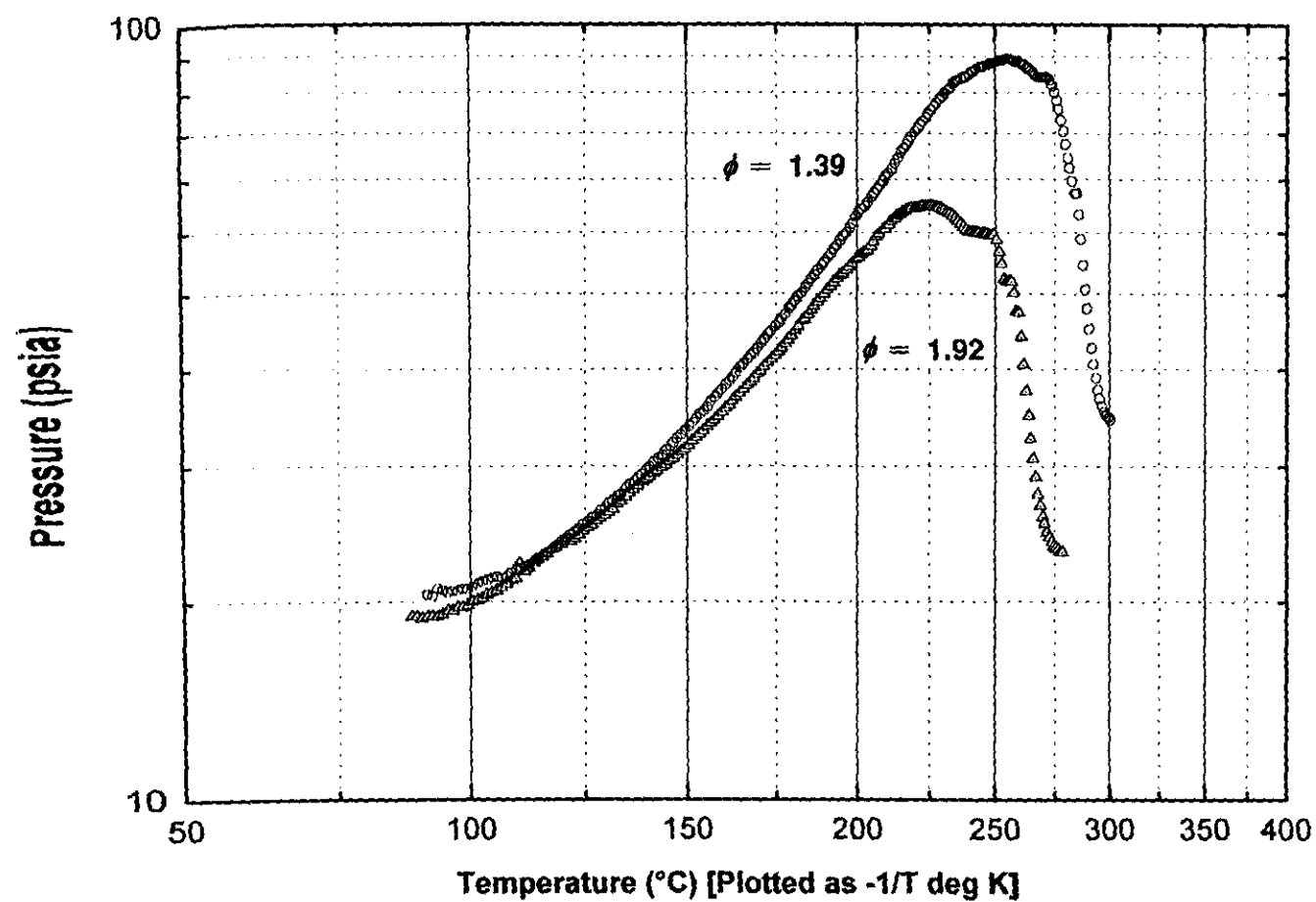
[그림 6-5]는 온도에 대한 壓力上昇曲線을 나타낸 것으로서 최대압력에 달하는 온도는 여기서 나타난 바와 같이 ϕ 값에 따라서 최대발생압력에 차이가 많음을 알 수가 있다. 즉 $\phi = 1.39$ 인 경우 254.7℃에서 최대발생압력이 90.2 psi이며, $\phi = 1.92$ 인 경우 225.4℃에서 58.9 psi 였다. 앞에서 설명한 바와 같이 ϕ 값이 작은 경우에 압력발생속도가 늦어지게 되고 따라서 압력이 낮아지게 된다.

그러나 여기서 ARC에서 측정된 $\phi = 1.35$ 인 경우 최대압력 90.2 psia가 Styrene의 열폭주중합 중에 발생하는 최대압력이라고 잘못 생각하는 오류를 범하여서는 안된다.

앞에서도 언급한 바와 같이 반응속도, 압력증가속도, 최대온도, 최대압력 및 최대속도에서의 시간은 샘플 단열성과 기타 요인에 따라 달라지게 된다. 따라서 ARC에 의한 Styrene 중합에서도 斷熱條件에 따라서 90.2psia 보다 훨씬 더 높은 압력이 발생할 수 있다고 보아야 한다.

따라서 실험실에서 작은 용기내의 Styrene이나 蒸溜칼럼(Distillation column)에 있어서 ϕ 값이 유사한 조건이라고 하여 ARC데이터를 임의로 사용하여서는 안된다. 먼저 ARC 데이터를 적용하기 위해서는 함축된 각종 가정들을 이해하는 것은 중요하다. 그 가정은 작은 ARC시스템의 화학 및 물리적 성질을 Large-scale의 산업시스템에 정확하게 나타나도록 하거나 또는 시뮬레이션하여야 한다.

ARC데이터가 정확하게 적용되기 위해서는 평균데이터가 0.02℃/min 및 5~10℃/min의 자기발열속도 사이에서 얻어져야 하며, 이 반응과정 중에 샘플/용기시스템이 거의 열적으로 평형이어야 한다.



[그림 6-5] Styrene 모노마 重合의 溫度에 대한 發生壓力曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

즉 ARC 데이터가 Large scale 蒸溜칼럼에 적용하기 위해서는 증류칼럼과 내용물이 모든 시간에 거의 열적으로 평형이어야 한다. 만일 증류기 내부의 액체에 교환이 없었다면 熱的平衡이 존재한다고 볼 수 없으며, 따라서 큰 Styrene 蒸溜칼럼의 경우는 ARC에서 관찰된 것보다 증류기 내부에서 훨씬 더 단열적인 폭주반응으로 발생한 열이 매우 빠르게 Vessel에 전달되지 않을 수 있다고 보아야 한다.

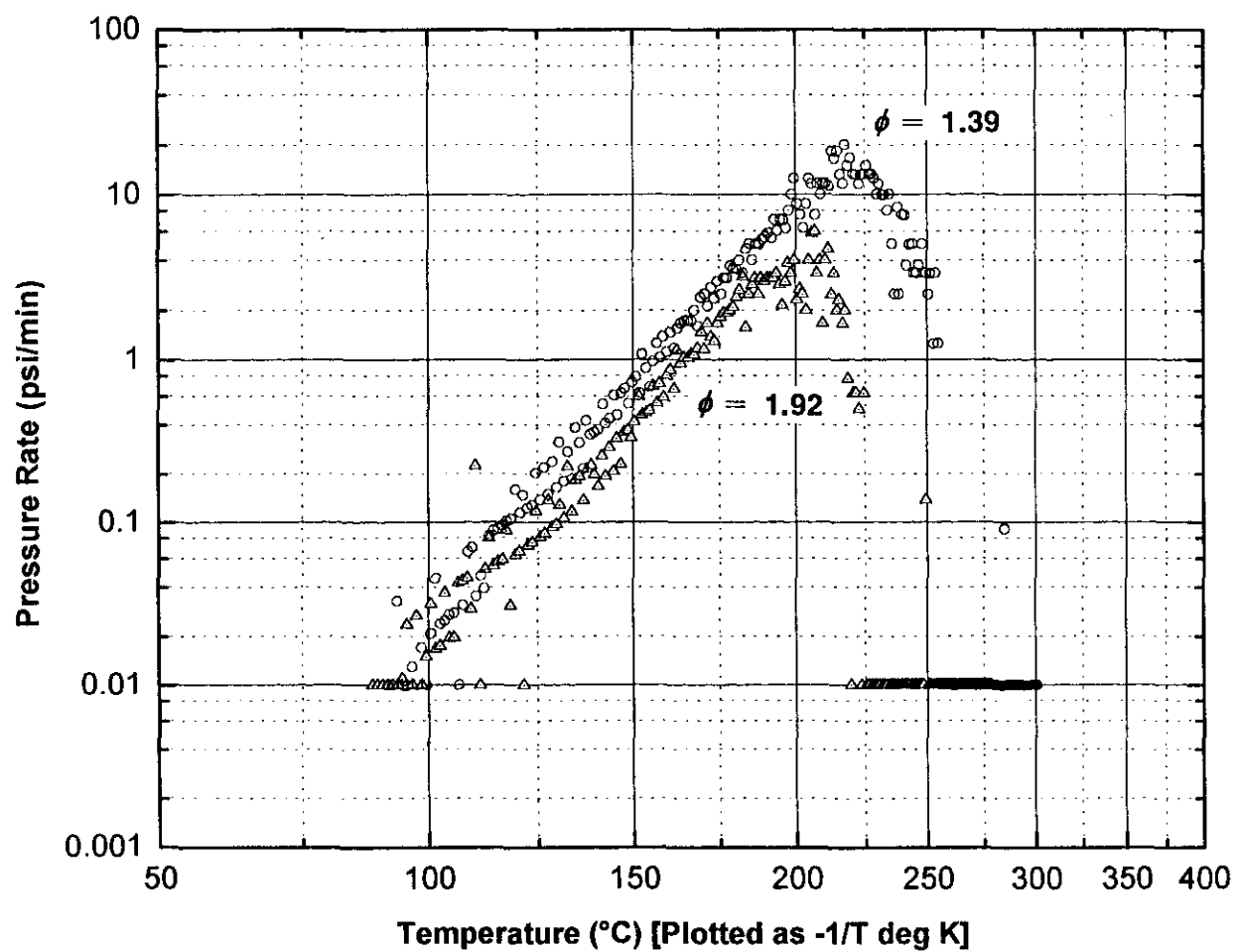
또한 ARC데이터를 Large-scale 시스템에 적용하는 데 크게 영향을 미칠 수 있는 다른 요인은 중합하는 모노머의 열전달성에 있어서의 변화를 들 수 있다. 초기 폭주반응 중의 낮은 Conversions에서는 샘플의 대부분이 Styrene이며 일부 작은 폴리머가 존재한다. 이 물질은 폭주반응중에 어떤 온도에 이르게 되면 점성이 낮아짐으로 비교적 높은 열전도를 나타낸다. 그렇지만 스티렌이 중합될 때 그 시스템의 열전달은 점성이 증가함으로써 액체로 부터 용기로 열전달을 더 어렵게 하는 한편 그 시스템의 열전도도가 감소한다.

따라서 중합시스템은 반응이 진행됨에 따라 더 단열적이 될 수 있다. 이와 같은 Self-insulating 경향은 Large-scale 시스템에서 폭주중에 단열성의 변화를 초래한다.

(5) 溫度에 대한 壓力上昇速度

온도에 대한 압력상승곡선은 [그림 6-6]에 나타낸 바와 같이 自己發熱速度와 유사하게 나타난다. 즉 자기발열속도와 압력상승속도는 직선적으로 비례하기 때문이다.

여기서 최대압력상승속도는 대략 $\phi = 1.39$ 의 경우 11psi/min 정도로서 압력상승속도가 높은 편이다.



[그림 6-6] Styrene 모노마 重合의 溫度에 대한 壓力速度曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

(6) 反應熱

앞의 [그림 6-1] 및 [그림 6-2]에 의하면 Titanium bomb($\phi = 1.39$)를 사용한 경우 92.0℃에서 발열(0.078℃/min)이 시작되어 2시간 53분 후 219℃에서 최대속도(17.8℃/min)에 달하였다.

일반적으로 중합속도 dT/dt 와 T 사이에는 $\ln(dT/dt) = a - b/T$ 관계가 성립된다. 본 실험의 경우도 이 온도 범위내에서는 $\ln(dT/dt)$ 와 $1/T$ 사이에 직선관계를 보이며 중합속도에 대응함을 알 수 있다. 여기서 ARC 실험결과에 의하면 2시간 53분 후에 최대반응속도에 달한다고 할 수 있겠지만 열보정계수 $\phi = 1.39$ 를 고려하면 2시간 4분 후에 폭주반응에 달하는 것으로 추정된다.

ARC데이타의 응용 예로서 110℃에서 열에 의해 Styrene을 Batch중합한다고 가정할 때 반응속도와 열발생속도가 ARC데이타로 부터 110℃에서 산출되어 질 수 있다. 만일 샘플의 비열이 온도에 무관하다고 가정하여 관찰된 온도상승이 중합체로의 모노머의 Conversion에 비례한다고 가정할 경우 다음식이 표현될 수 있다.

$$C = \frac{T_{f.s} - T}{\Delta T_{AB,S}} C_{ao} \dots\dots\dots(6-3)$$

식(6-3)은 발열폭주반응에 있어 주어진 온도에서 잔존하는 모노머 농도측면에서 ARC 반응온도를 나타낸 것으로 여기서 C 는 어떤 온도 T 에서의 농도, C_{ao} 는 초기 농도, $T_{f.s}$ 는 반응최종온도 그리고 $\Delta T_{AB,S}$ 는 다음 식(6-4)로 부터 계산된 관측된 실험적 온도상승이다. 여기서 T_o 는 초기온도 즉 최초로 ARC에서 발열이 검지되는 온도이다.

$$\Delta T_{AB,S} = T_{f,s} - T_o \quad \dots\dots\dots(6-4)$$

시간에 대하여 식(6-3)을 微分하고 정리하면 110℃에서 중합속도를 추정하는데 사용될 수 있는 식(6-4)가 주어진다. 반응된 분율을 x 로 나타내면

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-dC/dt}{C_{ao}} = \frac{dT/dt}{\Delta T_{AB,S}} \quad \dots\dots\dots(6-5)$$

위 식은 실험중의 농도변화 또는 반응차수 효과에 의존하는 반응속도를 고려하지 않은 것으로 따라서 초기온도 T_o 부근에서 무시할 수 있는 농도감소의 조건하에서 만이 적용되어야 한다. 110℃에서 [그림 6-3]에서 나타낸 반응의 스티렌중합은 대략 8.4% 정도이다.

그리고 $\Delta T_{AB,S} = 214.5^\circ\text{C}$ 및 110℃에서 $dT/dt = 0.353^\circ\text{C}/\text{min}$ 이므로 반응속도는 시간당 대략 9.8%로 추정할 수가 있다.

다음 상기 중합반응에서 중합열(Q_v)은 단열온도상승(ΔT_{AB})로 부터 다음 식(6-6)으로 부터 구할 수가 있다.

$$Q_v = \Delta E_v = \Delta T_{AB} \times C_{ps} \quad \dots\dots\dots(6-6)$$

여기서 ΔT_{AB} 는 앞에서 정의한 바와 같이 $\Delta T_{AB,S} \times \phi$ 를 의미하는 바 본 실험에 의하면 $\phi = 1.92$ 의 경우 171.6cal/g로서 이 값은 문헌치⁴⁵⁾ 168.9~172.3cal/g과 잘 일치하였다.

그리고 $\Delta(PV)$ 는 ARC실험의 경우 ΔE_v 에 비하여 작기 때문에 식(6-7)과 같이 엔탈피 변화 (ΔH_v)는 에너지 변화와 같다고 할 수가 있다.

$$\Delta H_v = \Delta E_v + \Delta(PV) \approx \Delta E_v \quad \dots\dots\dots(6-7)$$

앞에서 구한 중합열은 앞에서 기술한 바와 같이 Styrene 모노마와 Polystyrene 이 50/50 비율로 혼합되고 평균열용량이 온도에 따라 대략 직선으로 변화한다고 가정한 것으로 ARC 실험의 평균온도를 기준으로 하여 계산한 값이다.

다음에 활성화에너지는 [그림 6-1]의 자기발열속도와 온도의 관계를 앞에서 제시한 Arrhenius형의 반응속도식과 n차 반응을 가정할 경우 구한 식(5-7)에 의해서 $\ln k^*$ 와 $1/T$ 를 Plot하여 그 기울기로 부터 구할 수가 있다.

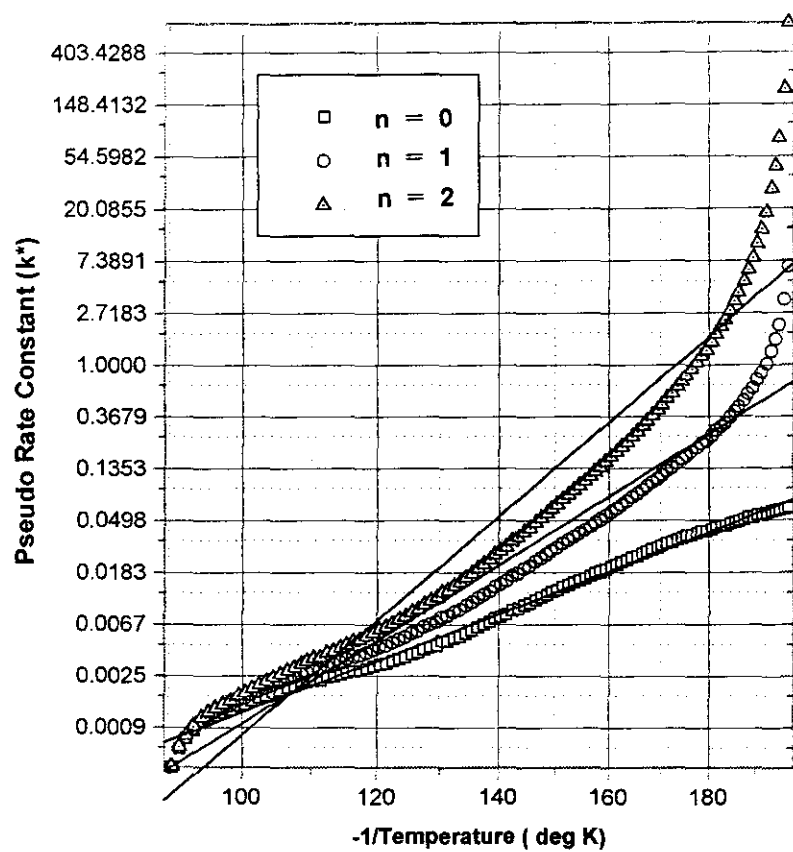
[그림 6-7]은 [그림 6-1]의 중합에서 $\phi = 1.92$ 에 대한 실험결과를 $n = 0, 1, 2$ 에 대하여 k^* 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로서 $n = 0$ 를 가정할 경우 $E = 14.6$ kcal/mol, $n = 1$ 을 가정할 경우 $E = 23.0$ kcal/mol로 계산되었다.

(7) 最大反應速度에 달하기 까지의 時間

반응성물질을 단열상태로 유지시킨 경우 발열이 개시된 후 어느 정도의 시간이 경과하였을 때 최대반응속도에 달하는 가를 아는 것은 중요한 사항 중의 하나이다. [그림 6-2]의 시간에 대한 발열온도곡선에 의하면 최대반응속도는 $\phi = 1.39$ 의 경우 885분 후에 $17.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였으며 $\phi = 1.92$ 의 경우는 1,479분 후에 $7.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였다. 발열개시를 시점으로 보면 $\phi = 1.39$ 의 경우 발열개시 후 174분 후, 그리고 $\phi = 1.92$ 의 경우 283분 후에 최대반응속도에 달하는 것으로 추정할 수 있다.

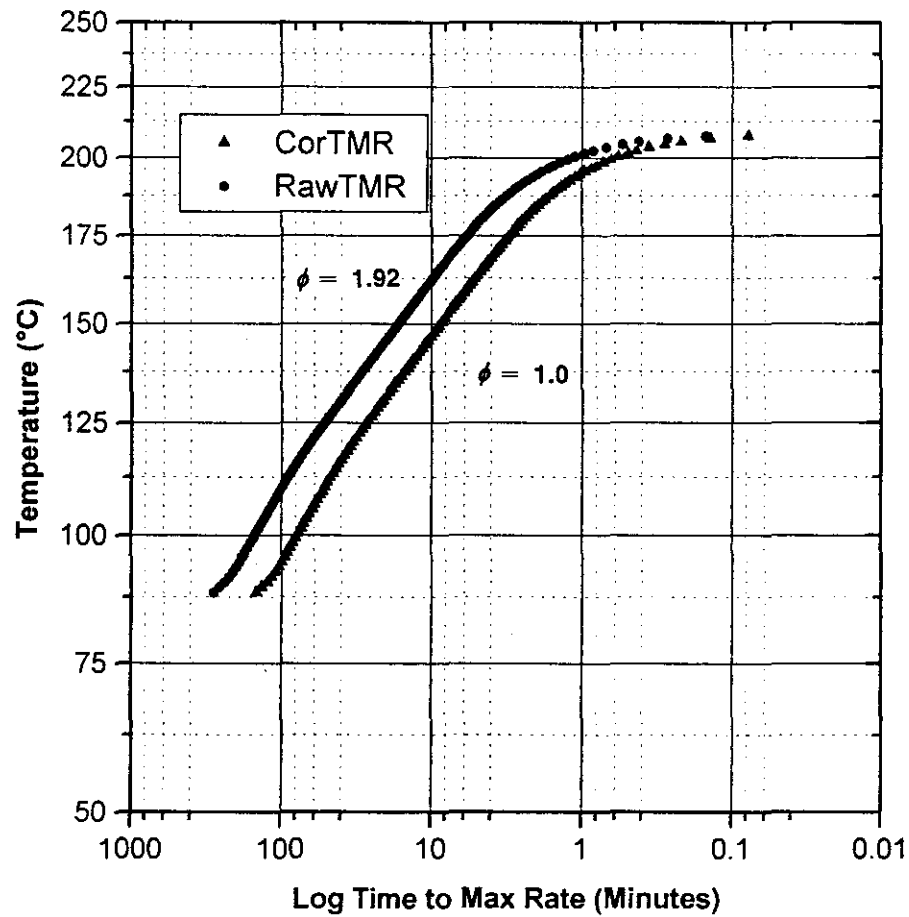
[그림 6-8]과 [그림 6-9]는 각각 $\phi = 1.92$ 및 $\phi = 1.39$ 에 대하여 최대반응속도에 달하기 까지의 시간(t_{MR})과 절대온도의 역수($1/T$)를 도시한 것으로 [그림 6-8]에 의하면 $\phi = 1.92$ 의 실험 결과의 경우 단열조건하에서 100°C 로 유지하게 되면 147분

Results:
 Kstar0: R [N=0] = 0.99685
 Ea[N=0] = 14.59 Kcal/mole
 = 61.09 KJ/mole
 k* Intercept [N=0] = - ln (1/seconds)



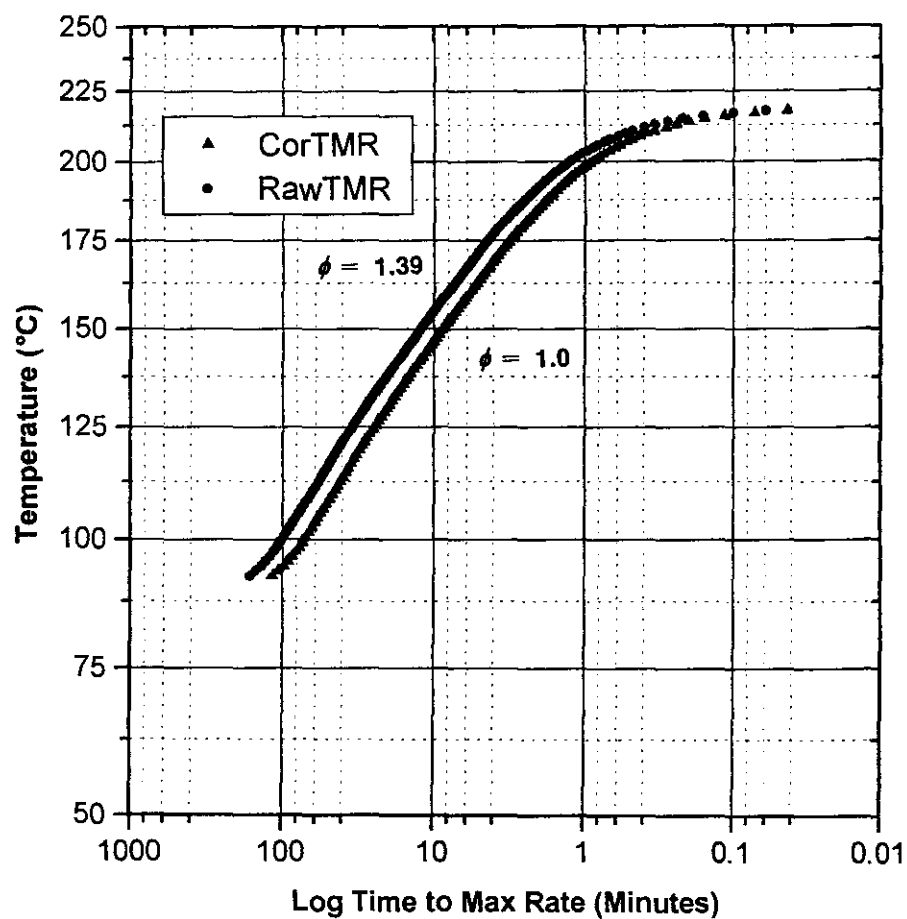
[그림 6-7] Styrene 모노마 重合反應에서의 k^* 대 $1/T$ ($\phi = 1.92$)

PARAMETERS:
 Initial Temperature = 88.41 °C
 Temperature of Maximum Rate = 208.5 °C
 Time to Maximum Rate = 1479.47 Minutes
 TMR (Corrected): PHI = 1
 TMR (Raw): PHI = 1.92



[그림 6-8] Styrene 모노마 重合에 있어서 最大反應速度에 달하기
 까지의 時間($\phi = 1.92$)

PARAMETERS:
 Initial Temperature = 92.5 °C
 Temperature of Maximum Rate = 218.54 °C
 Time to Maximum Rate = 884.7 Minutes
 TMR (Corrected): PHI = 1
 TMR (Raw): PHI = 1.39



[그림 6-9] Styrene 모노마 重合에 있어서 最大反應速度에 달하기
 까지의 時間($\phi = 1.39$)

이내에 최대반응속도에 달하게 되며 150℃로 유지하게 되면 16분 이내에 최대 반응속도에 달하게 됨을 예측할 수가 있다. 그렇지만 이 최대반응속도에 달하기 까지의 시간(t_{MR})도 열보정계수 ϕ 의 영향을 받는 것으로 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$t_{MR,S} = t_{MR}/\phi \quad \dots\dots\dots(6-8)$$

여기서 $t_{MR,S}$ 는 용기가 없는 시료만의 경우에 있어서의 시간, t_{MR} 은 실측된 시간을 의미한다. 따라서 열보정계수가 크면 $t_{MR,S}$ 의 값이 적어지게 된다. 즉 시료용기가 시료량에 비하여 가벼우면 최대반응속도에 달하는 시간이 짧아지게 된다.

이상의 결과로 부터 [그림 6-8]에 있어서 $\phi = 1.0$ 의 경우 100℃ 유지시 76분 그리고 그리고 150℃ 유지시 9분 이내에 폭주반응이 일어난다고 추정할 수가 있다.

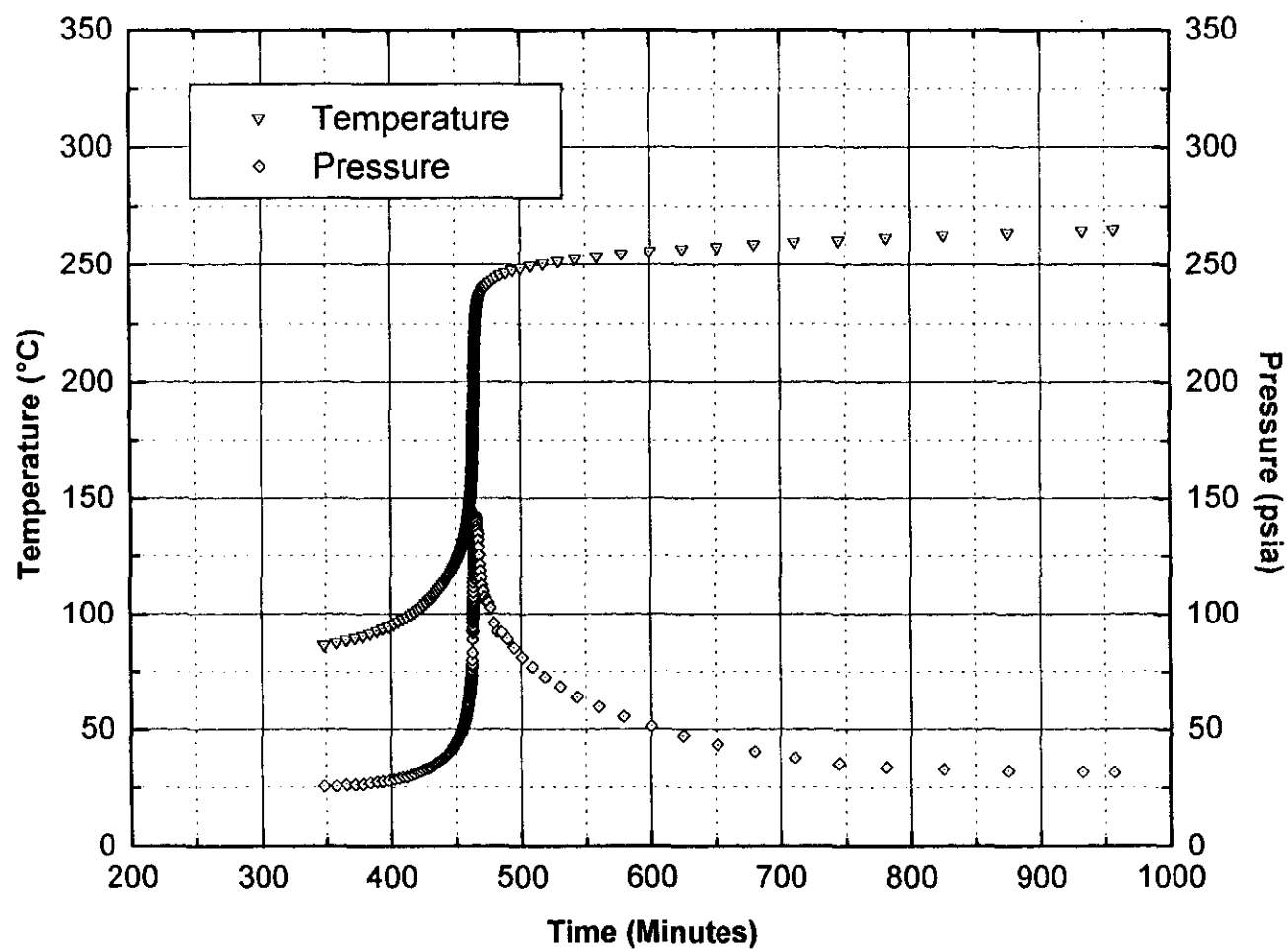
나. 스티렌(Styrene)-아크릴로니트릴(Acrylonitril) 共重合

(1) 時間에 대한 發熱溫度 및 壓力曲線

Styrene 모노마 2.130g과 Acrylonitrile 모노마 0.990g을 Hastelloy C bomb(무게 19.290g)에 넣어 공기분위기하에서 Heat step 5.0℃/min, Wait time 15 분, Slope sensitivity 0.02℃/min 로 하여 35℃~320℃ 온도범위에서 열중합시킨 결과 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선을 [그림 6-10]에 나타내었다.

시간에 대한 발열온도는 [그림 6-10]에 나타낸 바와 같이 5시간 48분 후, 86.7℃에서 발열반응이 시작되어 16시간 후, 265.2℃에서 중합반응이 종료되었다.

따라서 Bomb 등으로의 열손실이 없는 완전한 단열하에서의 폭주반응에 의한



[그림 6-10] Styrene - Acrylonitrile 共重合에서의 時間에 대한 發熱溫度 및 壓力曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

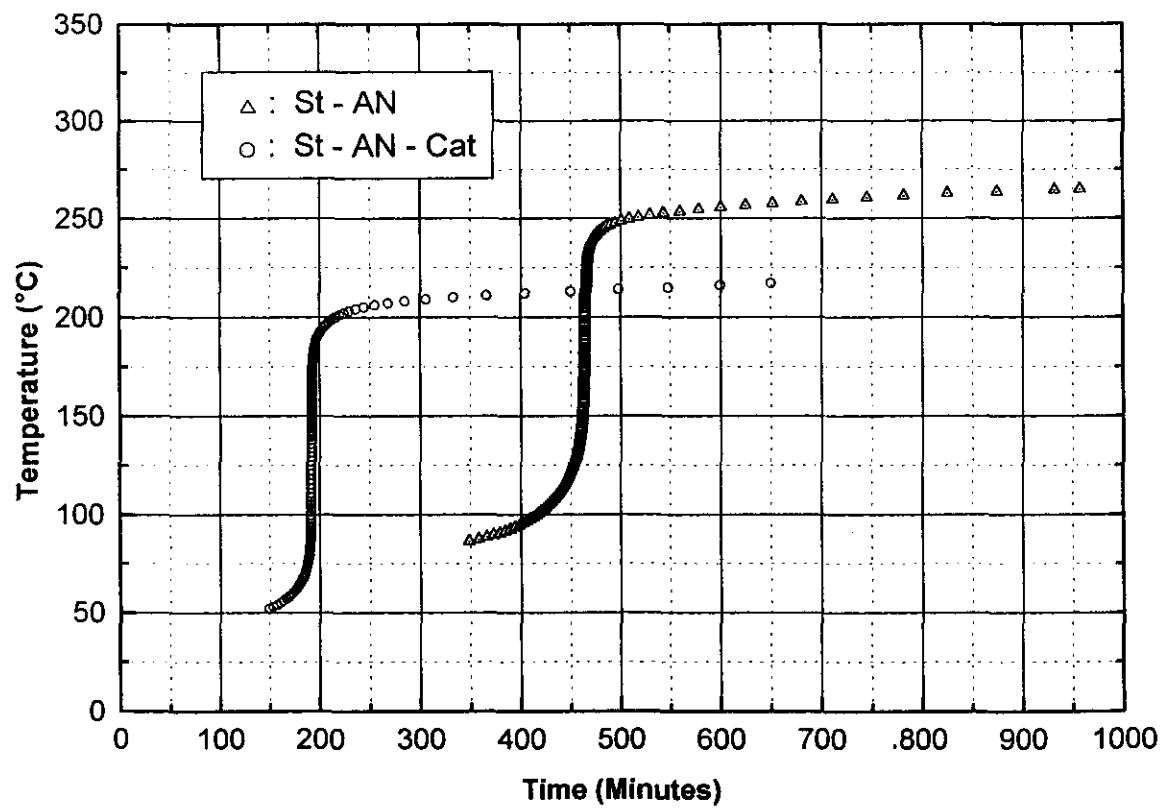
단열온도상승, ΔT_{AB} 는 $\phi = 2.29$ 를 고려할 경우 대략 409°C 이며, 반응에 의해서 도달할 수 있는 최대온도, $T_{\max}$ 는 495.7°C 로서 아주 높다.

또한 이 반응에서 최대발생압력은 중합반응 개시시간 부터 1시간 56분 후, 217°C 에서 143 psi였다. 이 때 발생압력은 주로 Styrene 과 Acrylonitrile 모노마의 증기압력에 의한 것으로 Styrene 단독중합시($\phi = 1.92$) 최대발생압력이 58.9 psi 와 비교할 때 아주 더 높음을 알 수가 있다.

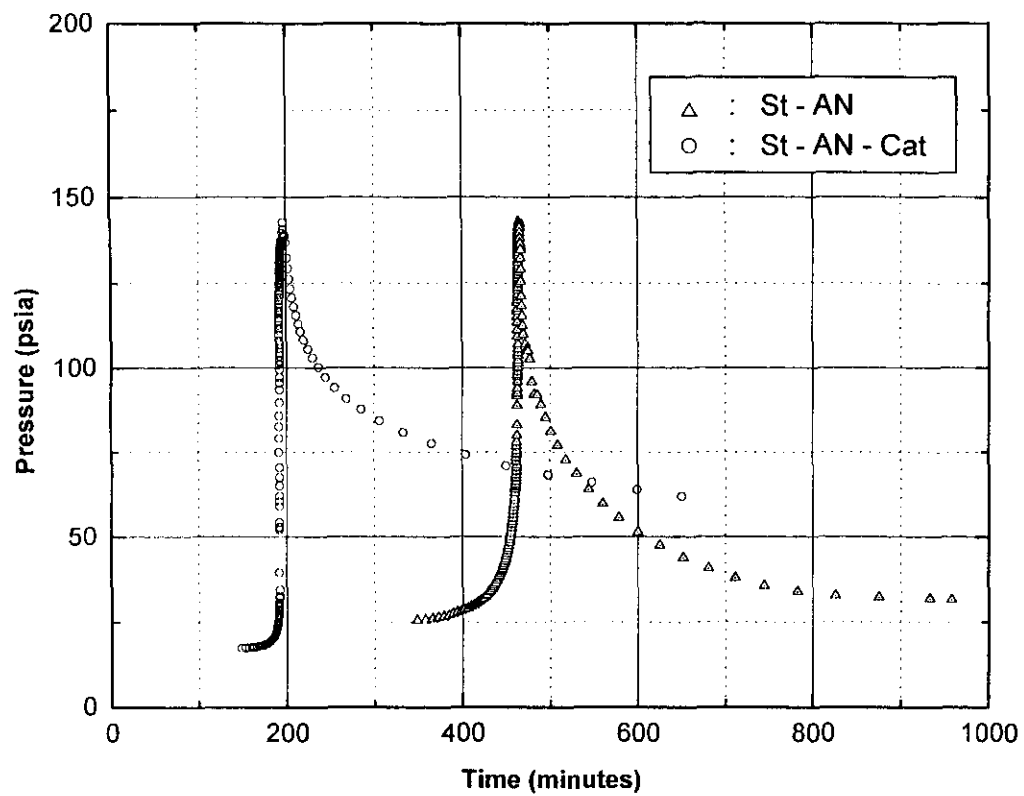
상기 중합반응에서 열보정계수가 대략 $\phi = 2.29$ 로서 Styrene 모노마 중합($\phi = 1.92$)과 비교할 경우 중합반응이 급격하게 야기되고 최대발생압력이 높음을 알 수가 있는 데 앞장에서 언급한 바와 같이 시료용기와 시료에 의한 열보정계수 ϕ 값이 작은 경우에는 자기발열속도가 빨라짐으로서 반응시간이 더욱 짧아지게 된다고 생각할 경우 그 위험성이 더욱 높은 실정이다.

[그림 6-11] 및 [그림 6-12]은 앞에서 제시한 촉媒가 첨가되지 중합과 Styrene - Acrylonitrile 모노마에 AIBN 촉매를 0.03g 첨가시킨 중합의 결과를 비교하여 나타낸 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선으로서 촉매가 첨가된 경우 2시간 28분 후, 52.1°C 에서 발열반응이 개시되어 10시간 49분 후, 217.1°C 에서 반응이 종결되었음을 알 수 있다.

여기서 단열도달온도(T_f)는 각각 265.2°C 및 217.1°C 로서 촉매가 첨가된 경우가 더 저온에서 반응이 일어남을 알 수가 있다. 그러나 최대발생압력은 촉매가 첨가되지 않은 경우 217°C 에서 143 psi 이나 촉매가 첨가된 경우는 186°C 에서 142 psi로서 최대발생압력은 유사하나 최대발생압력에 달하는 온도는 촉매가 첨가된 경우가 훨씬 더 낮음을 알 수가 있다.



[그림 6-11] Styrene-Acrylonitrile 共重合에서의 觸媒添加 效果 - 시간에 대한 발열온도곡선(AIBN 0.03g, Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 6-12] Styrene-Acrylonitrile 共重合에서의 觸媒添加 效果 - 시간에 대한 압력곡선(AIBN 0.03g, Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

(2) 溫度에 대한 發熱速度 및 壓力發生速度

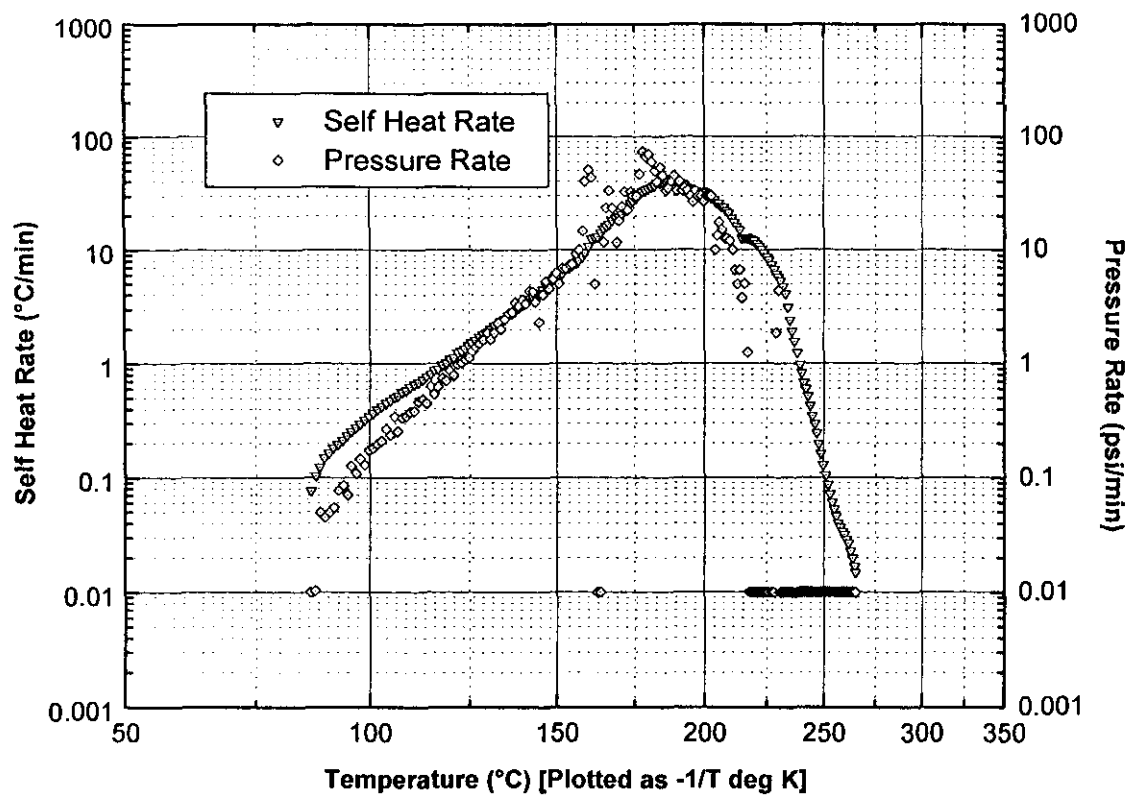
Styrene-Acrylonitrile 공중합에서 촉매가 첨가되지 않은 반응에 대하여 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도를 [그림 6-13]에 나타내었다. 이 그림에 의하면 대체로 발열속도와 압력속도가 반응초기에는 거의 직선적으로 증가함을 알 수가 있다.

먼저 발열곡선에서 최대발열속도에 달하는 시간과 온도는 7시간 43분에서 188.0℃이며, 이때의 발열속도는 41.3℃/min으로서 Styrene 單獨重合($\phi = 1.92$)에 있어서 7.5℃/min과 비교할 때 5.5배 정도 더 급격하게 반응함을 알 수가 있다. Styrene 單獨重合($\phi = 1.39$)의 경우 최대발열속도가 17.8℃/min임을 고려할 때 이 공중합의 경우 발열속도가 어느 정도인지를 추정할 수가 있다.

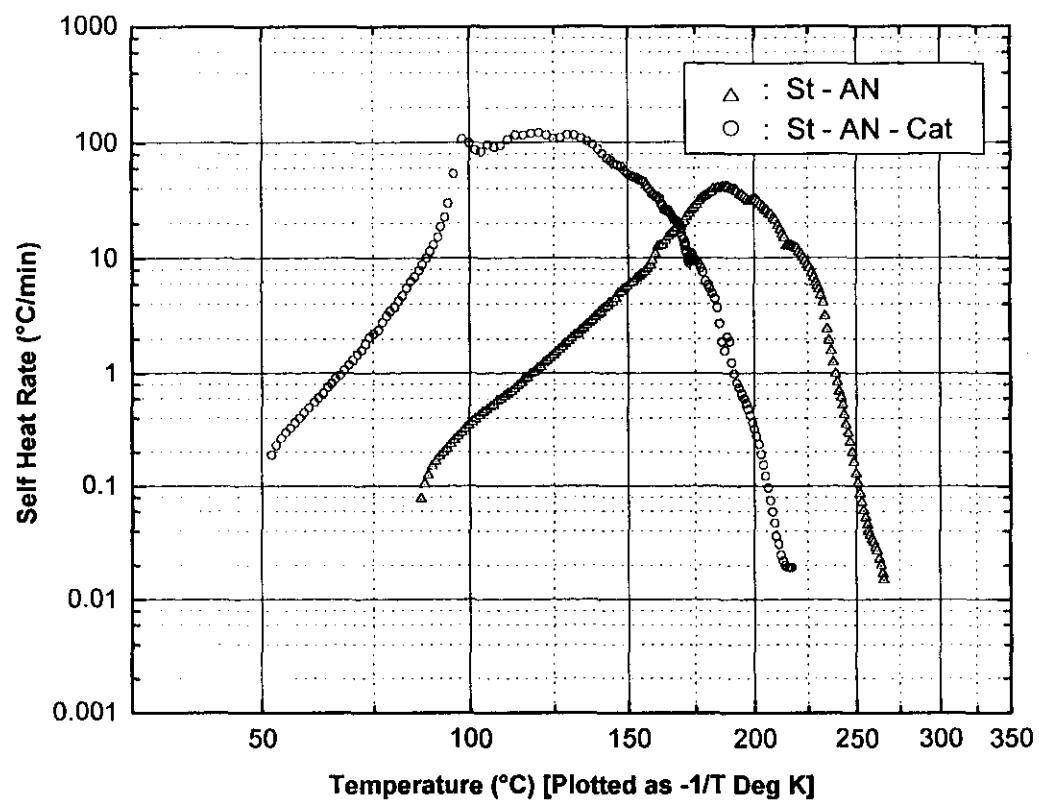
또한 이 발열속도곡선에 의하면 88℃~187℃의 온도영역에서는 $\ln(dT/dt)$ 와 $1/T$ 사이에 직선관계를 보이며 중합속도에 대응한다고 볼 수가 있다. 아울러 이 영역에서는 대체로 발열속도와 발생압력속도가 거의 일치함을 알 수 있다.

다음 [그림 6-14]과 [그림 6-15]는 앞에서 제시한 촉매가 첨가되지 않은 경우와 Styrene-Acrylonitrile 모노마에 AIBN 촉매를 0.03g 첨가시킨 공중합 결과와 비교한 것으로 시간에 대한 발열속도 및 압력발생속도 곡선을 각각 나타낸 것이다.

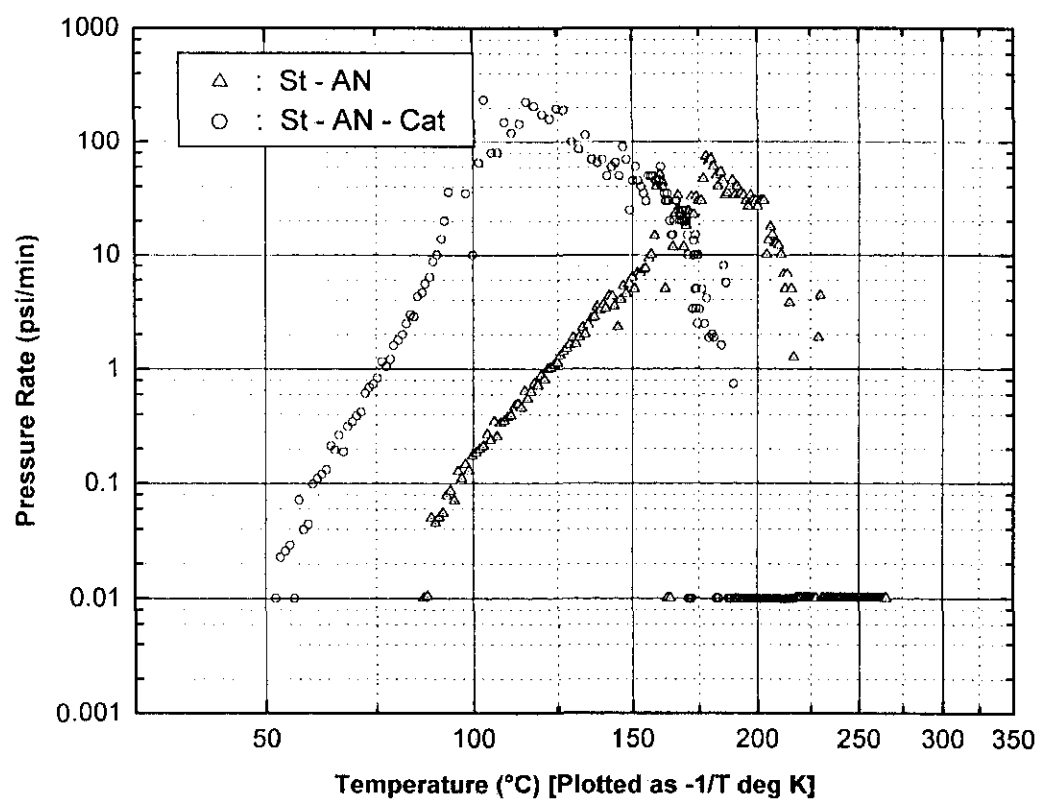
이 그림에서 발열속도의 경우 촉매가 첨가되지 않은 경우 188.0℃에서 41.3℃/min이나 촉매가 첨가된 경우는 120℃에서 121.5℃/min으로서 이 결과에 의하면 촉매가 첨가된 경우 훨씬 더 저온에서 발열이 개시되고 발열속도 또한 대략 3배 정도가 더 높음을 알 수가 있다.



[그림 6-13] Styrene-Acrylonitrile 共重合의 溫度에 대한 發熱 및 壓力速度曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 6-14] Styrene-Acrylonitrile 共重合에서의 發熱速度에 대한 觸媒添加效果
(AIBN 0.03g, Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 6-15] Styrene-Acrylonitrile 共重合에서의 壓力速度에 대한 觸媒添加效果
(AIBN 0.03g, Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

최대발생압력속도의 경우 촉매가 첨가되지 않은 경우는 178℃에서 대략 73 psi/min이나 촉매가 첨가된 경우는 103℃에서 235psi/min으로 역시 촉매가 첨가된 경우 발생압력속도가 최대치를 기준시 발열속도와 유사하게 대략 3배 정도 더 높음을 알 수가 있다.

아울러 $\ln(dT/dt)$ 와 $1/T$ 사이에 직선관계를 보이는 온도영역도 촉매가 첨가된 경우는 대략 52℃~105℃ 범위이나 촉매가 첨가되지 않은 경우는 대략 87℃~180℃임을 알 수가 있다. 이 온도 범위는 발생압력속도의 경우도 유사하였다.

(3) 反應速度 및 反應熱

앞의 [그림 6-14] 및 [그림 6-15]에 의하면 촉매를 첨가하지 않은 경우 86.7℃에서 중합에 의한 발열이 개시(0.08℃/min)되어 1시간 56분 후 188℃에서 최대속도(41.3℃/min)에 달하였으며, 촉매가 첨가된 경우는 52.1℃에서 발열(0.18℃/min)이 개시되어 43분 후 120.4℃에서 최대속도(121.5℃/min)에 달함을 알 수 있으며, 여기서 최대발열속도를 기준으로 할 경우 촉매가 첨가된 경우 반응속도가 대략 3배 정도 빠름을 알 수 있다.

그리고 중합완료 시간은 촉매를 첨가하지 않은 경우 265.2℃로서 斷熱溫度上昇, ΔT_{AB} 는 408.8℃이며, 촉매가 첨가된 경우 중합완료 시간은 217.1℃로서 斷熱溫度上昇, ΔT_{AB} 는 372.9℃였다. 상기 데이터를 이용할 경우 중합열은 촉매를 첨가하지 않은 경우 대략 192.1cal/g, 촉매를 첨가한 경우 대략 175.3cal/g였다.

(4) 最大反應速度에 달하기 까지의 時間

최대반응속도에 달하기 까지의 시간(t_{MR})은 앞에서도 기술한 바와 같이 위험성 예측에 중요한 요소가 된다. Styrene-Acrylonitril의 공중합에서 촉매가 첨가되지

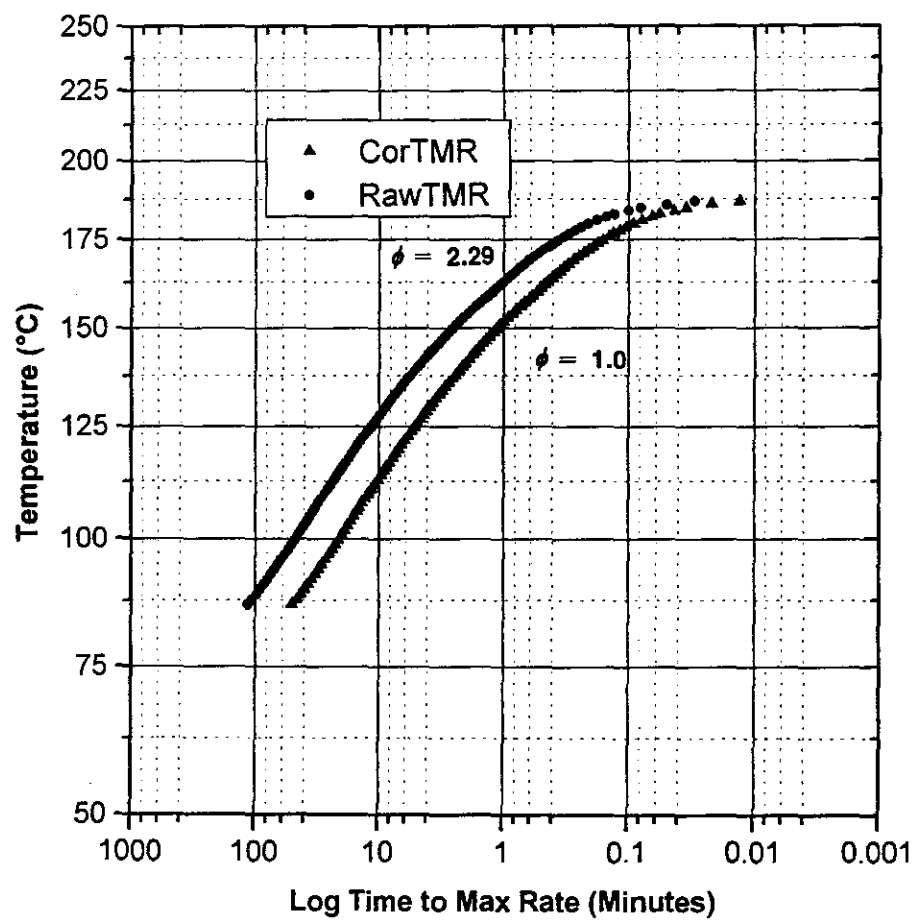
않은 경우와 첨가된 경우의 최대반응속도에 달하기 까지의 시간에 대하여 도시하면 각각 [그림 6-16] 및 [그림 6-17]과 같다. 촉매가 첨가되지 않은 경우($\phi = 2.29$) 90℃로 온도를 유지하게 되면 91분, $\phi = 1.0$ 에 대하여 산출하면 40분 이내에 폭주반응이 일어나게되며, 촉매가 첨가된 경우($\phi = 2.26$) 90℃로 유지하게 되면 0.47분, $\phi = 1.0$ 에 대하여 산출하면 0.2분 이내에 폭주반응이 일어나는 것으로 추정할 수가 있다.

(5) 等溫에이지(Isothermal age) 重合

Styrene 모노마 2.106g과 Acrylonitril 모노마 1.062g에 촉매 AIBN 0.03g을 첨가하여 Titanium Bomb(무게 9.608g)에 넣어 30℃의 일정 斷熱溫度로 유지시켰을 때 중합반응 즉, Isothermal age 실험결과로서 시간에 대한 발열온도와 압력곡선 그리고 온도에 대한 압력곡선을 각각 [그림 6-18] 및 [그림 6-19]에 나타내었다.

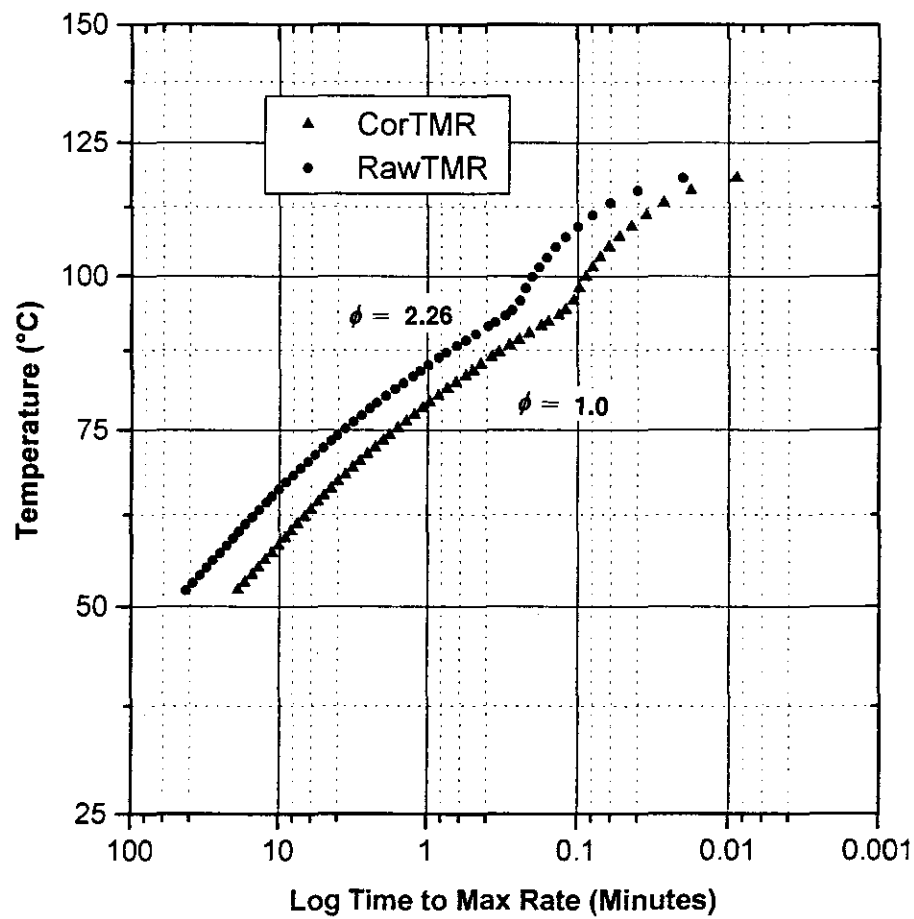
[그림 6-18]에 의하면 30℃에서 대략 16시간 12분이 경과한 후 35.0℃에서 발열이 검지(발열속도 0.026℃/min)되었으며, 발열개시 후 3시간 26분 후에 폭주반응을 나타내는 급격한 온도상승과 압력상승이 발생되었다. ARC에서 검지될 수 있는 발열속도는 0.02℃/min으로서 이것은 장치의 Sensitivity상의 문제이며, 따라서 35℃ 보다 낮은 온도에서는 이 보다 낮은 발열에 의해 미세한 온도상승이 있다고 보아야 한다. 결과적으로 이 ARC 실험결과에 의하면 30℃를 유지하였을 경우 20시간 이내에 폭주반응이 일어나지만 열보정계수($\phi = 1.79$)를 고려하면 대략 12시간 이내에 폭주반응이 일어나는 것으로 추정된다. 하지만 대용량의 반응기나 탱크인 경우에는 부피비에 대하여 표면적이 적기 때문에 폭주반응이 일어날 수 있는

PARAMETERS:
 Initial Temperature = 86.65 °C
 Temperature of Maximum Rate = 187.97 °C
 Time to Maximum Rate = 463.63 Minutes
 TMR (Corrected): PHI = 1
 TMR (Raw): PHI = 2.29

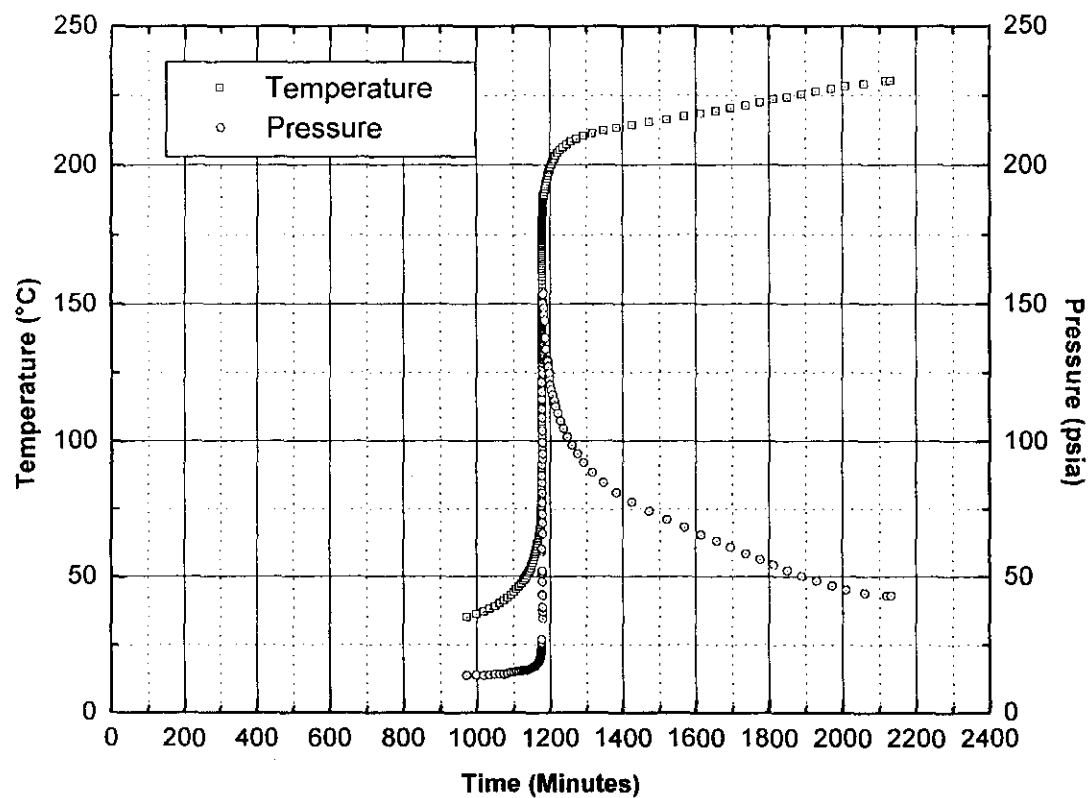


[그림 6-16] Styrene-Acrylonitrile 共重合에 있어서 最大反應速度에 달하기 까지의 時間(觸媒 非添加時)

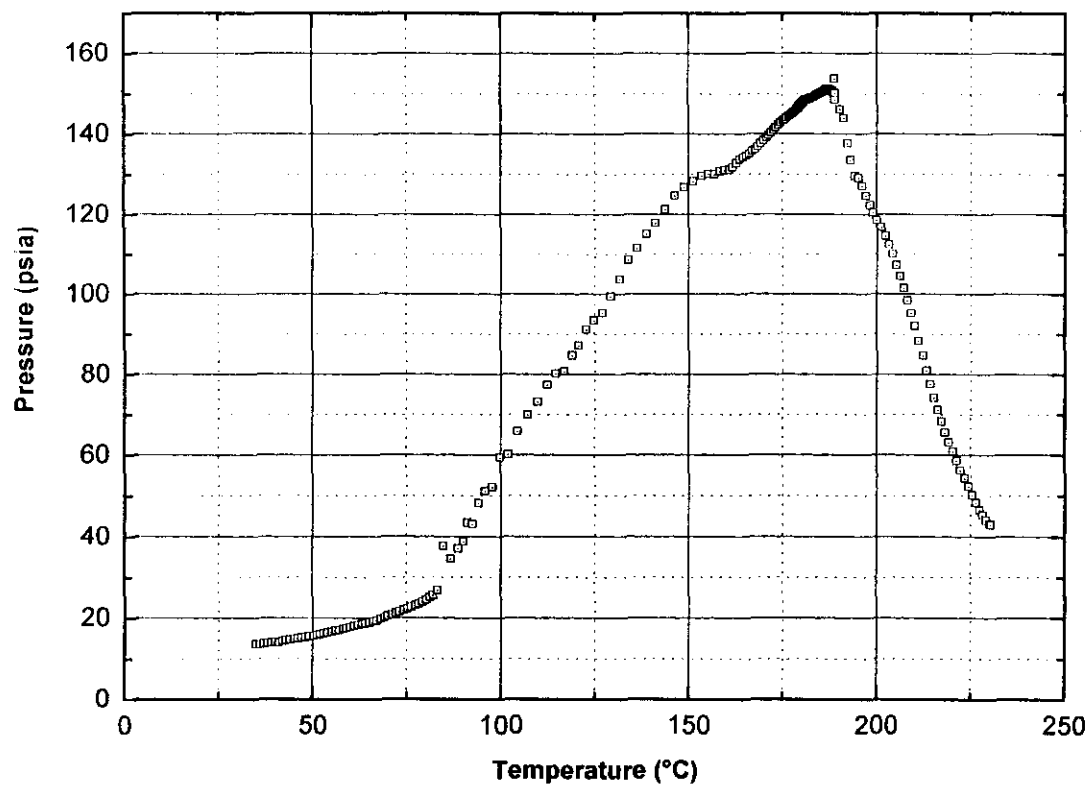
PARAMETERS:
 Initial Temperature = 52.13 °C
 Temperature of Maximum Rate = 120.41 °C
 Time to Maximum Rate = 191.64 Minutes
 TMR (Corrected): PHI = 1
 TMR (Raw): PHI = 2.26



[그림 6-17] Styrene-Acrylonitrile 共重合에 있어서 最大反應速度에 달하기 까지의 時間(觸媒 添加時)



[그림 6-18] Styrene-Acrylonitrile의 等溫下에서 중합시 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선
(AIBN 0.03g, Isothermal Aging 30°C)

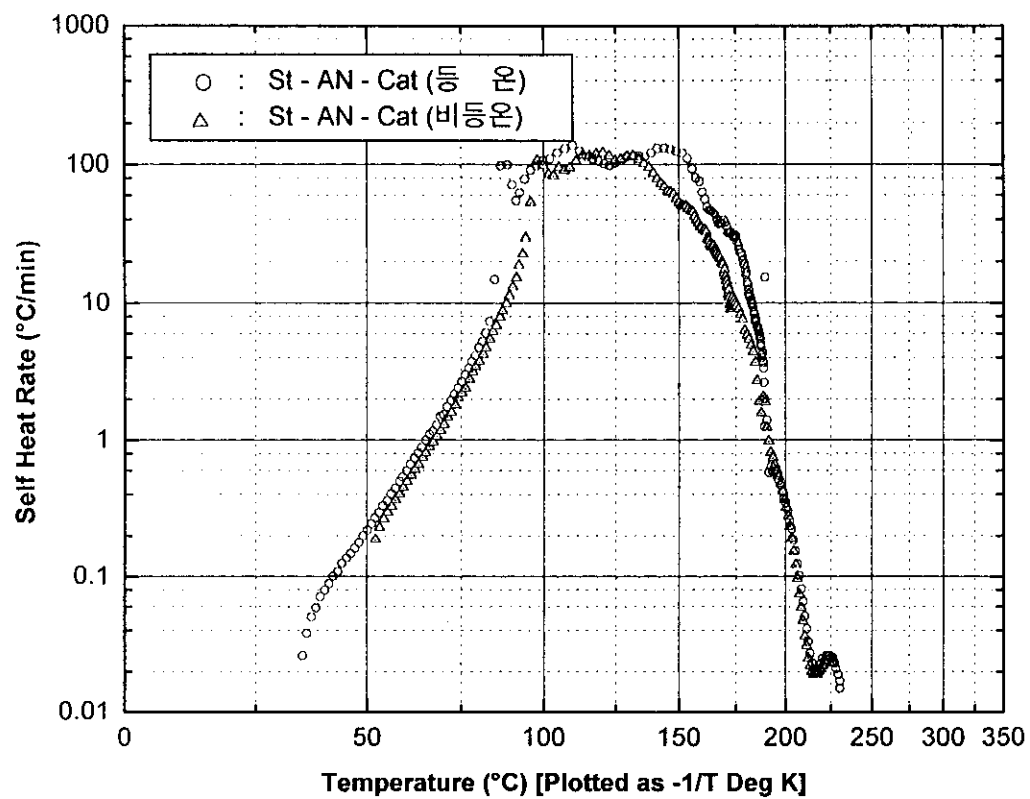


[그림 6-19] Styrene-Acrylonitrile의 等溫下에서 중합시 온도에 대한 압력곡선
(AIBN 0.03g, Isothermal Aging 30°C)

열축적이 더욱 용이하다고 보아야 한다.

그리고 [그림 6-19]의 온도에 대한 발생압력곡선에 의하면 최대발생압력은 189℃에서 154 psi로서 앞에서 기술한 비등온하에서의 중합의 경우 186℃, 142 psi와 유사하였다. 여기서 약간의 차이는 열보정계수의 차이로 생각되며 일단 중합반응 자체는 거의 일치하는 것으로 추정된다.

참고로 [그림 6-20]은 상기 등온하에서와 비등온하에서의 중합반응에 있어서 온도에 대한 자기발열속도곡선을 비교하여 나타낸 것으로서 온도에 대한 자기발열속도 또한 거의 일치함을 알 수가 있다. 또한 두 경우 모두 35℃~105℃의 온도영역에서는 $\ln(dT/dt)$ 와 $1/T$ 사이에 직선관계를 나타내었다.



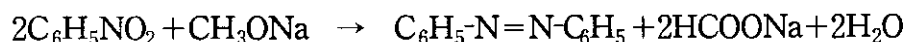
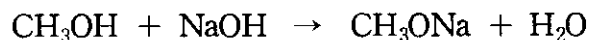
[그림 6-20] Styrene-Acrylonitrile의 等溫 및 非等溫下에서의 중합시 온도에 대한 자기발열속도곡선

第 7 章 아조벤젠(Azobenzene) 合成反應의 危險性評價

1. 危險性評價 概要

Benzidine dihydrochloride 제조공정 중 Azobenzene을 생성하는 1차 還元反應工程은 Nitrobenzene을 취급하며 높은 발열반응으로 인하여 그 위험성이 아주 높은 반응공정이다. 국내에서도 “OO산업(주)”에서 중대재해가 발생한 사례가 있는 바 ARC 장치를 이용하여 이 반응공정에 대한 위험성을 고찰하고자 하였다.

Benzidine dihydrochloride 제조공정은 여러 단계의 반응을 거쳐 생성되나 Azobenzene을 합성하는 1차 還元反應이 가장 문제가 되고 있는 반응으로서 그 화학반응식은 다음과 같다.



2. 實驗方法

가. 試藥 및 機器

(1) 試藥

이 실험에서 사용한 NaOH는 藥理化學工業(株)의 95% 特級試藥, Methanol은 Aldrich Chemical Co. Inc.의 99% 特級試藥, Nitrobenzene은 關東化學(株)의 99.5% 特級試藥을 정제하지 않고 사용하였으며 DCNQ(2,3-Dichloro-1,4

naphthoquinone)은 공업용을 사용하였다.

(2) 機 器

본 실험에 사용한 斷熱測定裝置는 Colombia Scientific Industries Co.의 加速速度熱量計(ARC)를 사용하였으며 샘플용기는 Titanium(Wall thickness 0.02 in. 및 0.032 in., Bursting pressure 4,500 psi)재로서 압력측정을 위해 구경 1/8 in., 길이 1 in.인 튜브가 부착된 공칭직경 1 in.의 구형 Bomb를 사용하였다.

나. 實 驗

실험은 2차에 걸쳐 수행하였으며 먼저 Titanium bomb(6.34g)에 NaOH 1.09g과 DCNQ 0.02g을 넣은 후 Methanol 1.8g을 주입하여 25℃~95℃ 온도범위에서 반응을 수행하였으며, 다시 동일 Bomb에 Nitrobenzene을 1.73g을 마이크로 주사기를 사용하여 주입한 후 40℃~350℃ 온도범위에서 1차 還元反應을 수행하였다.

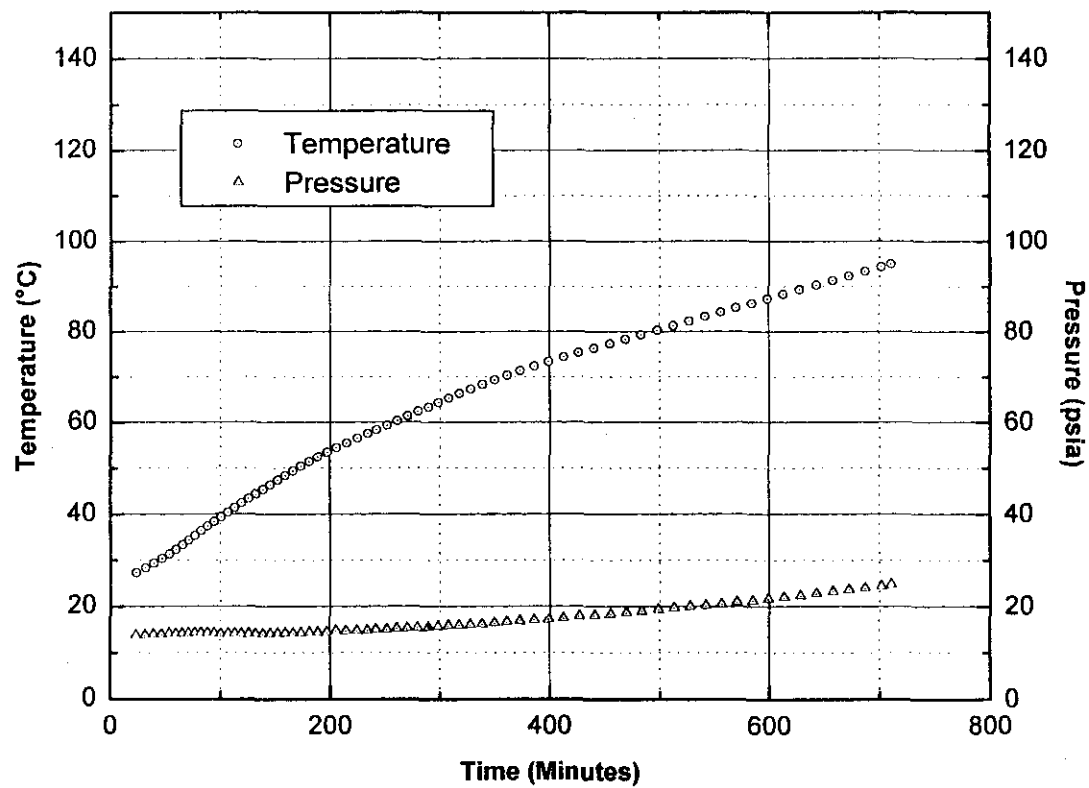
실험조건은 공기분위기하에서 Heat step 5℃/min, Wait time 15분, Slope sensitivity 0.02℃/min 등의 조건에서 실험하였다.

3. 結果 및 考察

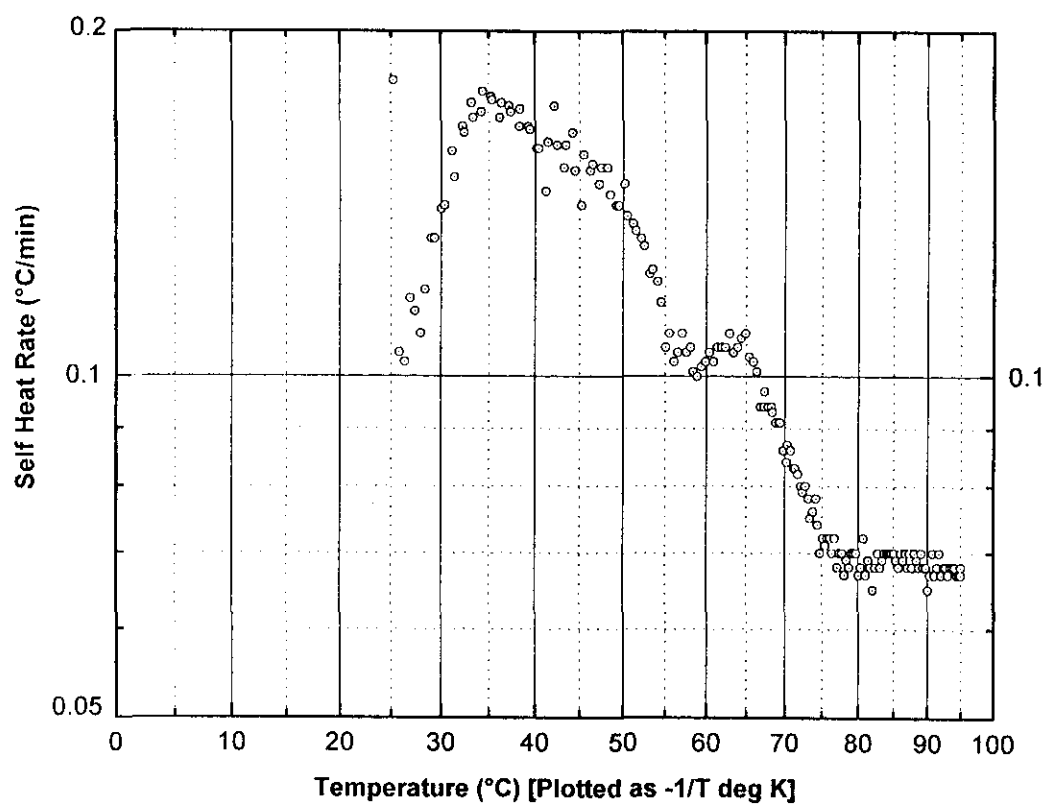
가. 소디움 메틸레이트(Sodium Methylate) 合成反應

Titanium bomb(6.34g)에 NaOH 1.09g과 DCNQ 0.02g을 넣고 Methanol 1.8g을 주입한 후 즉시 Bomb를 ARC에 연결하여 25℃~95℃ 온도범위에서 반응을 수행하였으며, 그 결과로서 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선 그리고 온도에 대한 발열속도곡선을 각각 [그림 7-1] 및 [그림 7-2]에 나타내었다.

[그림 7-1]에 의하면 대략 27℃에서 발열(0.11℃/min)이 개시되어 시간에 비례하여 95℃ 까지 발열반응이 진행되었으며, 최대발열속도는 34.4℃에서 0.18℃/min



[그림 7-1] Sodium methylate 합성反應에 있어서 時間에 대한 發熱溫度 및 壓力曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 7-2] Sodium methylate 合成反應에 있어서 溫度에 대한 自體發熱 速度曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

로서 발열반응이 급격하지 않았다. 발생압력 또한 95℃에서 최대발생압력이 24.7 psi로서 그렇게 높지 않았다.

[그림 7-2]에서 95℃에 달하기까지의 시간은 대략 12시간 정도로서 ARC 작동 중지 후의 시간등을 고려하여 Sodium methylate가 생성된 것으로 추정하였다.

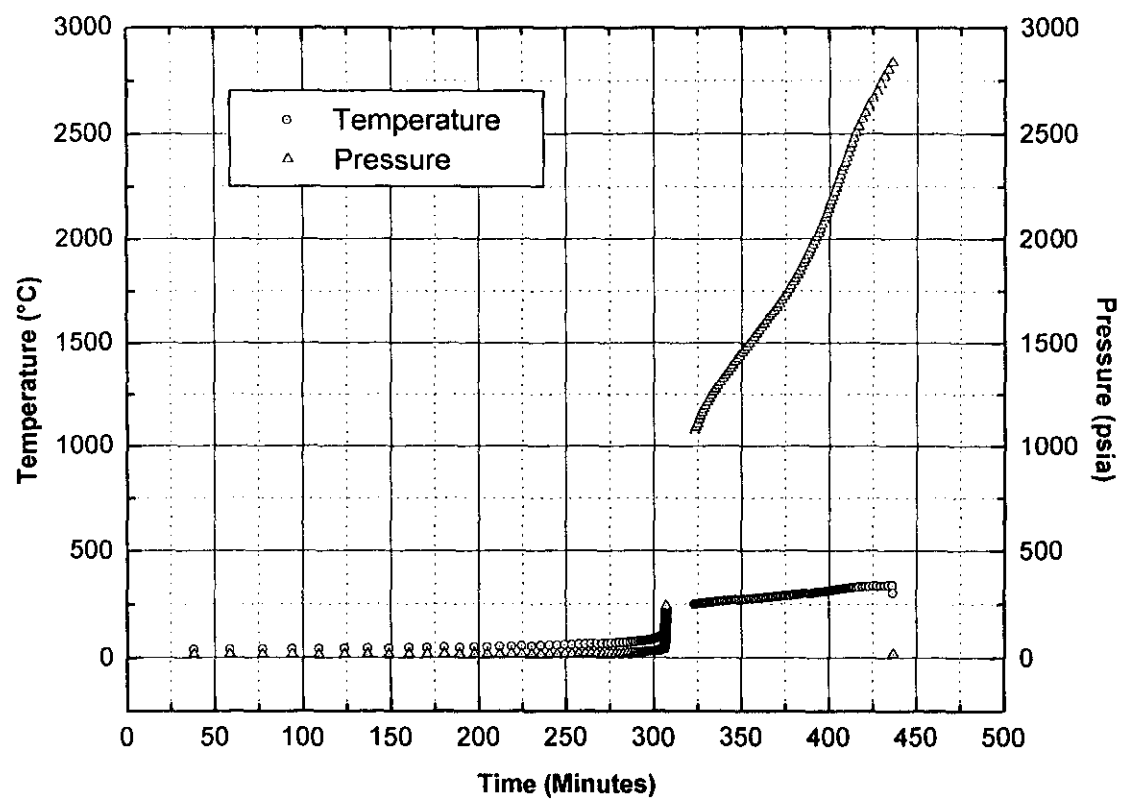
나. 아조벤젠(Azobenzene) 合成反應

상기 Sodium methylate 합성반응에 이어 동일 Bomb에 Nitrobenzene 1.73 g 을 주입하여 동일 실험조건으로 40℃~350℃ 온도범위에서 ARC 실험을 수행하였다. 이 때 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선, 온도에 대한 자기발열속도곡선 그리고 온도에 대한 발생압력곡선을 각각 [그림 7-3], [그림 7-4] 및 [그림 7-5]에 나타내었다.

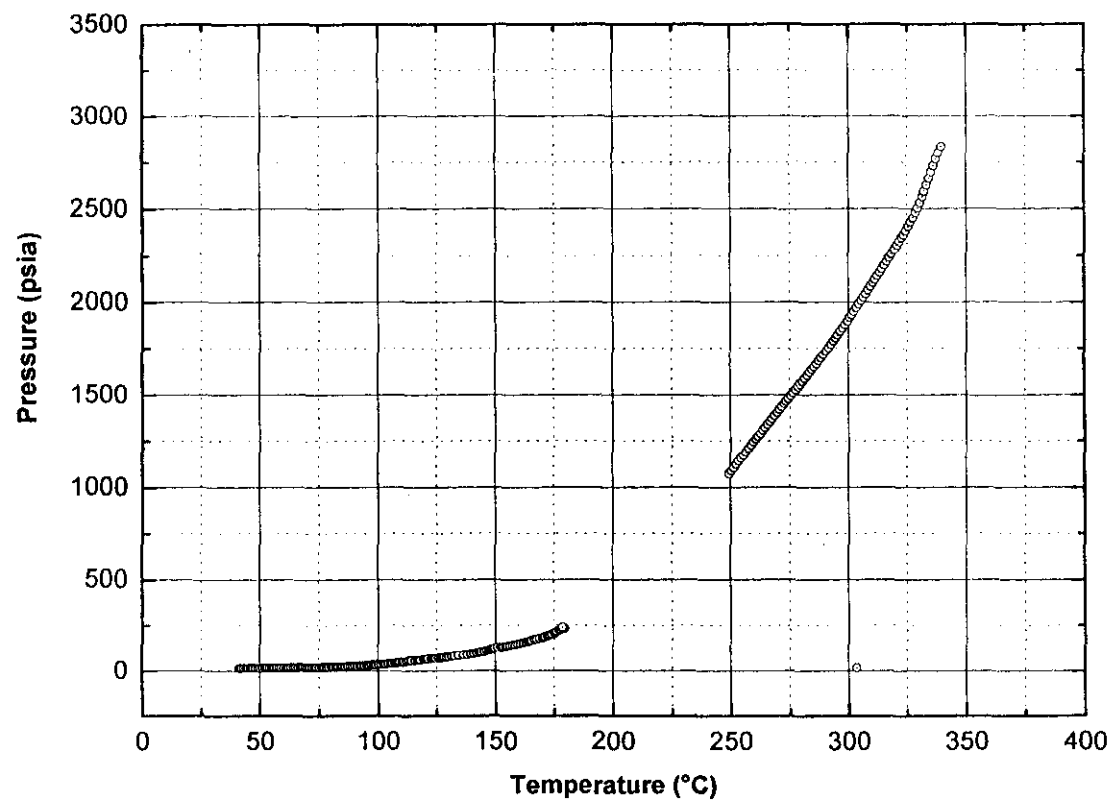
[그림 7-3] 및 [그림 7-4]에 의하면 38분 후 41.1℃에서 발열(0.043℃/min)이 개시되어 대략 5시간 후 178℃에서 온도와 압력이 급변하여 온도의 경우 249℃ 그리고 압력의 경우 1,025 psi로 급상승함을 보여 주는 듯하나 실제 발열속도와 발생압력속도가 최대값을 갖는 영역은 아니다.

발열속도와 발생압력속도는 [그림 7-5]에 나타난 바와 같이 41℃~135℃ 온도범위에서 대체적으로 직선성을 보이며 발열개시 후 최대발열속도는 4시간 28분 후 136.5℃에서 106℃/min이었으며, 최대발생압력속도는 4시간 29분 후 178℃에서 255psi/min로서 이 시점에서 순간적인 폭주반응이 발생됨으로서 막대한 발열과 압력이 발생됨을 알 수가 있다. 그러나 Bomb는 최대폭주반응이 발생된 후 압력이 계속 상승되어 대략 2시간 10분 후에 파열되었다.

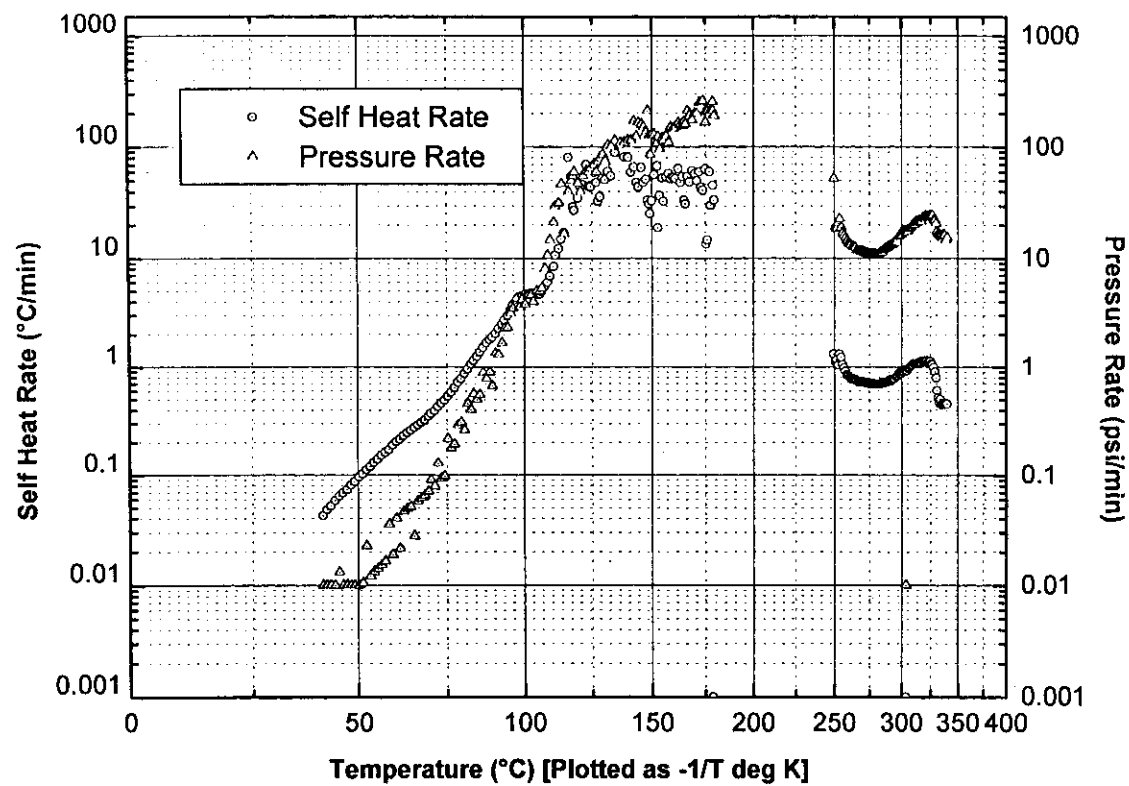
이 반응에서 온도에 대한 최대압력은 340℃에서 2,833psi로 검지되었으나 이는 Bomb의 파열로 장치가 압력을 검지하지 못하였기 때문이며, 실제 Titanium bomb의 파열압력(Bursting pressure)이 4,500psi로서 그 이상의 압력이 발생된 것으로 추정할 수가 있다.



[그림 7-3] Azobenzene 合成反應에 있어서 時間에 대한 發熱溫度 및 壓力曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 7-4] Azobenzene 合成反應에 있어서 溫度에 대한 發生壓力曲線
(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)



[그림 7-5] Azobenzene 合成反應에 있어서 溫度에 대한 自己發熱速度 및 發生壓力速度曲線(Heat step 5°C/min, Wait time 15분)

第 8 章 結 論

화학물질을 혼합하거나 반응에 의해서 원하는 화학물질을 합성할 경우 폭발반응으로 인한 폭발,화재의 위험성이 높으며 최근 국내에서도 이로 인한 重大災害가 발생되고 있다. 이와 같은 폭발반응은 폭발반응 원인분석에서도 지적인 바와 같이 취급하고자 하는 화학물질이나 공정에 대한 위험성평가의 미수행, 플랜트설계 또는 운전상의 문제로 야기되는 반응공정에서의 온도제어 결함, 반응물 또는 觸媒의 혼합비 부적절 및 보수유지상의 문제점 등으로 인하여 발생되고 있다. 그러나 무엇보다도 이와 같은 문제점을 해결하는 데에 있어서 중요한 기본적인 사항은 화학물질이나 반응에 대한 위험성을 조사하는 것으로서 조사결과에 따라서 설비나 장치가 설계되고 운전방법 등이 결정되어야 한다. 따라서 화학공업 특히 회분식 또는 반회분식 공정을 주로하고 있는 사업장에서는 이와 같은 물질에 대한 위험성평가의 수행은 물론 물질안전자료시트(MSDS) 등을 확보하여 안전에 만전을 기하여야 한다.

앞의 중대재해 사례에서도 언급한 바와 같이 폭발반응 등으로 인한 폭발,화재는 단순한 일반적인 재해와 달리 막대한 인명과 재산상의 피해를 야기함으로써 중대 산업사고를 야기하게 되는 바 이에 대한 대책을 마련이 시급한 실정이라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 '94년의 “反應性化學物質의 危險性評價에 관한 研究”에 이어서 “混合危險物質의 反應危險特性에 관한 研究”를 수행하였는 바 특히 각 사업장에서 反應危險性 評價方法을 활용하는 데에 도움이 될 수 있도록 화학반응 위험성, 폭발반응 원인분석은 물론 화학반응위험성 평가방법과 그 이론적 배경을

종합적으로 기술하였다.

아울러 외국에서 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 斷熱測定裝置인 加速速度熱量計(ARC)를 이용하여 가장 사고사례가 많고 실제 발생된 사례가 있는 重合反應(Styrene 單獨重合 및 Styrene-Acrylonitrile 共重合反應)과 아조벤젠(Azobenzene)合成反應에 대하여 위험성을 고찰하고자 하였는 바 그 결과는 다음과 같다.

구 분	Styene 중합		Styrene-Acrylonitril 중합			Azobenzene 합 성
	$\phi=1.39$	$\phi=1.92$	$\phi=2.29$	$\phi=2.26$ (촉매 첨가)	$\phi=1.79$ (30℃ Aging)	
발열개시 시간	11시간 51분	19시간 56분	5시간 48분	2시간 28분	16시간 12분	38분
온도(℃)	92.0	88.2	86.7	52.1	35.0	41.1
최대발열(폭주) 시간 * 1)	2시간 54분	4시간 43분	1시간 55분	43분	3시간 26분	4시간 28분
온도(℃)	219	208	188	120	110	136.5
속도(℃/min)	17.8	7.5	41.3	121.5	137.0	106.0
최대발생압력(psi)	90.2	58.9	143.0	142.0	154.0	2,833(검지압력, Bomb파열)
최대발생압력속도 (psi/min)	11.0	7.5	73.0	235.0	-	255.0
반응열(cal/g)	-	171.6	192.1	175.3	-	-
활성화에너지 (Kcal/mol)	-	23.0	-	-	-	-
반응 최대온도 T _{max} (℃)	390.2	453.4	495.7	425.0	380.5	-

구 분	Styrene 중합		Styrene-Acrylonitril 중합			Azobenzene 합 성
	$\phi = 1.39$	$\phi = 1.92$	$\phi = 2.29$	$\phi = 2.26$ (촉매 첨가)	$\phi = 1.79$ (30℃ Aging)	
온도별폭주 반응 시간* ²⁾						
90℃	2시간 19분	-	40분	12초	-	-
100℃	1시간 12분	1시간 16분	20분	5초	-	-
150℃	8분36초	9분	1분	-	-	-

*¹⁾ 발열개시후 시간

*²⁾ $\phi = 1.0$ 으로 보정한 시간

1. Styrene 단독중합에 있어서 발열개시온도(T_0)는 熱補正係數 $\phi = 1.39$ 인 경우 88.2℃, $\phi = 1.92$ 인 경우 92.0℃였으며, 斷熱到達溫度(T_d)는 각각 306.5℃ 및 278.4℃였다. 그리고 발열개시에서 종료까지의 시간은 각각 4시간 23분 및 6시간 47분이었다.

가. 斷熱溫度上昇(ΔT_{AB})은 $\phi = 1.39$ 인 경우 298.2℃였으며, 따라서 반응에 의해서 도달될 수 있는 온도(T_{max})는 390.0℃로 추정되는 바 아주 높음을 알 수가 있다.

나. 반응중 最大發熱速度는 $\phi = 1.39$ 인 경우 219℃에서 17.8℃/min로 발열 속도가 아주 높으며, 발열개시 후 최대속도에 달하는 시간은 2시간 54분으로서 $\phi = 1.39$ 를 고려하면 대략 2시간 이었다.

다. 最大發生壓力은 $\phi = 1.39$ 의 경우 90.2psi이며, 最大壓力上昇速度는 11psi/min으로서 높은 편이다.

라. 反應熱은 $\phi = 1.92$ 의 경우 171.6 cal/g이었으며, 활성화에너지는 1차 반응을 가정할 경우 23.0 kcal/mole이었다.

마. 최대속도에 달하기 까지의 시간은 $\phi = 1.92$ 의 경우 100℃로 저장시 2시간 27분, 150℃로 저장시 16분 이내에 최대반응속도에 달하여 폭주반응이 일어나게 된다. 그러나 $\phi = 1.0$ 으로 유추하면 100℃로 유지시 1시간 16분, 150℃로 유지시 9분 이내에 폭주반응이 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

2. Styrene-Acrylonitrile 공중합반응에서 발열개시온도(T_o)는 촉매가 첨가되지 않은 경우($\phi = 2.29$) 86.7℃, 촉매가 첨가(0.03g)된 경우($\phi = 2.26$) 52.1℃였으며, 斷熱到達溫度(T_f)는 각각 265.2 5℃ 및 217.1℃였다. 그리고 발열개시에서 종료 까지의 시간은 각각 대략 10시간 12분 및 8시간 20분이었다.

가. 斷熱溫度上昇(ΔT_{AB})은 촉매가 첨가되지 않은 경우 409℃였으며, 따라서 반응에 의해서 도달될 수 있는 온도(T_{max})는 495.7℃로 추정되었다.

나. 반응중 最大發熱速度는 촉매가 첨가되지 않은 경우 188.0℃에서 41.3℃/min, 촉매가 첨가된 경우 120℃에서 121.5℃/min로서 발열속도가 아주 높으며, 특히 촉매가 첨가된 경우 발열속도가 무려 3배 정도 더 빨랐다.

다. 그러나 最大發生壓力은 촉매가 첨가되지 않은 경우 143psi, 촉매가 첨가된 경우 142psi로서 거의 일치하였다. 반면에 最大發生壓力速度는 각각 73psi/min 및 235psi/min으로서 발열속도와 동일하게 3배 정도가 더 빨랐다.

라. 反應熱은 촉매를 첨가하지 않은 경우 192.1cal/g, 촉매를 첨가한 경우 175.3cal/g이었다.

마. 최대속도에 달하기 까지의 시간은 촉매를 첨가한 경우 90℃로 저장시 28

초, $\phi = 1.0$ 으로 유추하면 12초 이내에 최대반응속도에 달하여 폭발반응이 일어나게 된다. 따라서 반응중 교반기의 정지나 냉각수의 결함이 야기될 경우 폭발반응의 위험성이 아주 높다.

3. Styrene-Acrylonitrile에 촉매를 첨가하여 30℃로 일정온도로 유지하였을 경우 16시간 12분 경과 후 35.0℃에서 발열(발열속도 0.026℃/min)이 개시되어 발열 개시 후 3시간 26분 후에 폭발반응이 일어났다. 열보정계수 $\phi = 1.79$ 를 고려하면 30℃로 유지시 11시간 이내에 폭발반응이 일어나는 것으로 추정할 수가 있다.

4. 아조벤젠(Azobenzene)合成反應 前段階인 소듐 메틸레이트(Sodium methylate)合成反應은 최대발열속도가 0.18℃/min, 최대발생압력이 24.7psi로서 위험성이 높지 않았다. 그러나 아조벤젠(Azobenzene)합성반응은 38분 후 41.1℃에서 발열이 개시되어 4시간 28분 후 136.5℃에서 106℃/min로서 최대발열속도를 나타내었으며, 반면에 최대압력발생속도는 4시간 29분 후 173.8℃에서 260psi/min였다. 따라서 이 시점에서 최대폭주반응이 발생되어 계속압력이 상승됨으로서 2시간 10분 후에 ARC 실험 중 Bomb가 폭발에 의해 파열되었다.

아조벤젠(Azobenzene)합성반응은 본 연구에 의하면 아주 위험성이 높은 반응으로서 실제 工程設計 및 運轉時에 각별한 주의가 요망된다.

参 考 文 献

1. L.V.Roekel, "Thermal Runaway Reaction: Hazard Evaluation", Chemical Process Hazard Review, American Chemical Society, 69(1985)
2. T.Grewer, Chemie. Ing. Thechn., 47, 230(1975)
3. 森崎 繁, 第18回 熱測定討論會 講演要旨集(1982)
4. American Institute of Chemical Engineers, Guidelines for Chemical Reactivity Evalution & Application to Process Design, pp. 41~42(1995)
5. S.Morisaki and N.Naito, J. Hazardous Material, 5, 49(1981)
6. 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. Ser. No. 115, 3~18(1989)
7. N.Gibson, R.L.Rogers and T.K.Wright, "Chemical Reaction Hazard: Hazards from Pressure", IChemE Symp. Ser. No. 102, 61~84(1987)
8. American Institute of Chemical Engineers, Guidelines for Chemical Reactivity Evalution & Application to Process Design, pp. 7~8 (1995)
9. The Association of the British Pharmaceutical Industry, Guideline for Chemical Reaction Hazard Evaluation, London(1989)

10. L.Bretheric, Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th Ed., Butterworths, London(1990)
11. National Fire Protection Association, 491M Manual of Hazardous Chemical Reactions, NFPA(1975)
12. S.W.Benson and J.H.Buss, "Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties, Thermodynamic Properties", J. Chem. Phys., 29, 546(1958)
13. 米田幸夫, ケモフ"ラム I, 九善(1972)
14. B.C.Bingham et al., "Ground States of Molecules, XXV, MINDO/3, An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method", J. Am. Chem. Soc., 97, 1285(1975)
15. M.J.S.Dewar and W.Thiel, "Ground States of Molecules, XXXVIII, The MNDO Method Approximations and Parameters", ibid., 99, 4899(1977)
16. M.J.S.Dewar et al., "AM1: A Molecular Model", ibid., 107, 3902(1985)
17. J.B.Pedley et al., Thermochemical Data of Organic Compounds, 2'nd Ed., Chapman & Hall, London(1986)
18. 吉田忠雄外 4人, 化学薬品の安全, 大成出版社, 東京, pp. 74~849(1984)
19. J.L.Cronin et al., "A Strategy for Thermal Hazard Assessment in Batch Chemical Manufacturing, Hazard from Pressure", IChemE Symp Ser No. 102, 113~122(1987)
20. T.K.Wright and R.L.Rogers, "Adiabatic Dewar Calorimeter, Hazards in the Preprocess Industries: Hazards IX", IChemE Symp. Ser. No. 97, 121~132(1986)

21. K.Dixon Jackson, "Heat Flow Calorimetry-application and Techniques, Hazards X : Process Safety in Fine and Speciality Chemical Plants", IChemE Symp. Ser. No. 115, 65~84(1989)
22. T.K.Wright and C.W.Butterworth, "Isothermal Heat Flow Calorimeter, Hazards from Pressure", IChemE Symp. Ser. No. 102, 85~96(1987)
23. W.Regenas, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 65, 37~49(1979)
24. P.G.Lambert and G.Amery, Chem. and Ind., 20th July, 490(1987)
25. D.I.Townsend and J.C.Tow, "Thermal Hazard Evaluation by an Acceleration Rate Calorimeter", Thermochimica Acta, 37, 1~30(1980)
26. N.Gibson et al., "Gas Studies in the Application of DIERS Venting Methods to Fine Chemical Batch and Semi-Batch Reactor, Hazards from Pressure", IChemE Symp. Ser. No. 102, 157~173(1987)
27. M.R.Ottaway, "Thermal Hazard Evaluation by Acceleration Rate Calorimetry", Analytical Proc., 23, 116(1986)
28. DIERS Report, Bench Scale ERS Sizing Tools: Equipment Details and Test Procedures: FI/84-4, AIChE(1984)
29. J.Singh, "PHI-TEC: Enhanced Vent Sizing Calorimeter", Int. Symp. on Reactions, CCPS, AIChE, 313~330(1989)
30. W.R.Dammers, W.Frankvoort and M.Tels, Thermochim. Act., 3, 133(1971)
31. 森崎 繁, "断热测定(ARC)による化学物質の反応危険性", 労働省産業安全研究所(1989)

32. 森崎 繁 外 3人, 労働省産業安全研究報告, RIIS-SRR 83-1(1983)
33. D.W.Smith, "Runaway Reactions and Thermal Explosion", Chemical Engineering, pp. 79~84(1982)
34. N.N.Semenov, Z Phys. Chem. 48, 571(1928)
35. D.A.Frank-Kamenetskii, Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, 2nd Ed. Plenum Press(1989)
36. P.R.Lee and P.Gray, "Thermal Explosion Theory, Oxidation and Combustion Reviews", C.F.M. Tipper, 2, 1(1967)
37. P.C.Bowes, "Self-Heating: Evaluation and Controlling the Hazards", HMSO, London(1984)
38. G.Leuschke, "Experimental Investigation on Self-Ignition of Dust Deposits in Hot Environments", IChemE Symp. Ser. No. 68, 2/G1-15(1981)
39. R.L.Logers, "Fact Finding and Basic Data Part 1: Hazardous Properties of Substances", IUPAC Conference Safety in Chemical Production, Basle, Blackwell(1991)
40. T.C.Hofelish and R.C.Thomas, "The Use/Misuse of the 100 degree Rule in the Interpretation of Thermal Hazard Tests", Int. Symp. on Runaway Reactions, CCPS, AIChE, 74~85(1989)
41. J.Barton and R.Rogers, Chemical Reaction Hazards, IChemE(1993)
42. L.F.Whiting and J.C.Tou, "Thermal Hazard Evaluation of Styrene Polymerization by Accelerating Rate Calorimetry", J.Thermal Anal., 24, 111(1982)

43. 森嶋 繁 外 2人, 反應性化學物質の熱安定性に関する研究, 労働省産業安全研究所(1983)
44. 日本化学会編, 化学便覧 基礎編(改訂3版), 丸善(株), pp. II256 - II259(1984)
45. P.R.Stull, "Styren, It's Polymers, Copolymus and Derivatirves", Eds R.H.Boundy & R.F.Boyer, Reinhold Publishing Corp., New York, pp. 68~69(1952)

혼합위험물질의 반응위험특성에 관한 연구

연구보고서 (화학연 95-2-11)

발 행 일 : 1995. 12. 31

발 행 인 : 원 장 이 한 훈

연구수행자 : 책임연구원 정 판 석

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업 안전 연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 부평구 구산동 34-4

전 화 : (032) 5100-844~7, 860
