

연구보고서

반응위험성 평가를 위한 이론과 실험법의 비교 연구

이근원 · 한인수 · 최이락

산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원



요 약 문

□ 연구제목 : 반응위험성 평가를 위한 이론과 실험법의 비교 연구

1. 연구 필요성 및 목적

화학반응과 화학물질의 구조변환에 대한 화학물질 특성을 파악하는 것이 화학 공정산업의 안전성을 확보하는 주요한 인자이다. 화학반응은 화학물질을 활용한 제품에 대한 다양성을 제공한다. 그러나 화학반응에 대한 적절한 이해와 제어가 이루어지지 않으면 화학반응은 중대한 위험성을 나타낼 수 있다. 화학반응성은 반드시 화학물질의 고유 특성이라고 할 수 없다. 반응위험성은 운전온도, 운전압력, 농도, 촉매효과가 있는 불순물의 존재, 취급량 등과 같은 화학 공정변수와 관련이 있다.

본 연구에서는 반응위험성 평가에 대한 이론적 고찰과 화학물질의 반응 위험성 평가 프로그램인 CHETAH(CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation), CRW(Chemical Reactivity Worksheet) 및 RMT(Reactivity Management Tool)을 비교·고찰을 실시하였다. 또한 화학물질의 반응위험성 평가에 대한 실험적 방법과 사용 프로그램을 활용한 방법을 적용하여 사례연구를 실시한 후 중소규모 화학공정에서 반응위험성 평가 프로그램에 대한 현장 적용성을 평가하여 화학사고 예방에 기여하고자 하였다.

2. 연구 내용 및 방법

1) 국내외 관련문헌 조사 및 고찰

- 화학물질의 반응 위험성평가에 대한 이론적 고찰
- 화학물질의 반응 위험성평가 실험법 고찰

- 프로그램을 활용한 화학물질의 반응 위험성평가 문헌 고찰
- 2) 반응위험성 평가 프로그램의 비교·분석 및 고찰
 - CHETHA(CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation) 프로그램
 - CRW(Chemical Reactivity Worksheet) 프로그램
 - RMT(Reactivity Management Tool) 프로그램
- 3) 사례연구 대상 화학반응공정 선정 및 반응위험성 평가 실시
 - 사례연구 화학반응공정 선정 : n-butyl propionate 합성반응공정
 - 실험적 방법을 활용한 폭발반응 등의 반응위험성 평가 실시
 - 프로그램을 활용한 폭발반응 등의 반응위험성 평가 실시
 - 실험적 방법과 프로그램을 활용한 반응위험성 평가의 비교
- 4) 중소규모 화학공장에서 프로그램을 활용한 반응위험성 평가 현장 적용성 평가

3. 연구결과

- 1) 반응위험성 평가에 대한 이론적 고찰을 통해 반응위험성의 정의와 종류에 대한 소개, 화학반응공정에서 냉각실패 등에 의한 반응위험성 평가 절차와 기준 제시, 반응위험성 평가 실험법에 대해 소개할 수 있었다. 실험적 방법을 활용한 반응위험성 평가는 반응위험성 이론에 대한 충분한 이해가 수반되어야 가능하였다.
- 2) 반응위험성 평가 프로그램인 CHETAH, CRW, RMT 프로그램을 고찰한 결과는 다음과 같았다.
 - CHETAH 프로그램은 에너지방출평가 등의 열역학적 데이터로부터 단일물질 또는 순수물질에 대한 위험성을 평가하는데 유용한 프로그램이었다.
 - CRW 프로그램은 다양한 화학물질들 간의 정성적인 혼합위험성 평가에 매우 유용한 프로그램이었으며, 화학물질의 저장, 혼합, 폐기 공정 등에서

실용적으로 사용이 가능할 것으로 판단되었다.

- RMT 프로그램은 화학반응공정의 사고 시나리오 분류에 따른 폭주반응 등의 반응위험성 평가에 활용이 가능한 프로그램이며, RMT 프로그램을 활용하기 위해서는 해당 화학반응의 반응열과 비열 등에 대한 정보가 필요하였다.
- 3) 사례연구로 실시된 실험적 방법을 활용한 화학반응공정의 반응위험성 평가는 위험성 등급 결정 등 정량적인 반응위험성 평가가 가능하였다. 평가 자료는 공정설계 및 공정운전조건 최적화 설정에 사용이 가능하였으나 많은 시간과 비용 및 실험결과 해석에 필요한 전문지식이 필요하였다.
- 4) 사례연구로 실시된 프로그램을 활용한 화학반응공정의 반응위험성 평가는 정성적이고 개략적인 반응위험성 평가를 수행할 수 있고, 비용과 시간적인 측면에서 제한이 없어 중소규모 화학공장의 반응위험성 평가 Screening Tool로 활용이 가능할 수 있을 것으로 판단되었다.
- 5) 효과적인 반응위험성 평가는 표준반응조건에서 열적거동 등의 기본적인 실험자료 확보를 위한 실험적 방법과 프로그램을 활용한 방법을 상호 보완적으로 사용하는 것이라고 할 수 있다.

4. 활용 및 기대효과

- 안전관련 학회(화공학회, 안전학회, 가스학회 등)에 연구결과 발표 등으로 관련분야 전문가의 기술 및 연구 자료로 활용
- 화학물질 사용·취급 근로자에게 반응위험성 평가 정보제공 및 관련 사업장의 안전교육 자료로 활용
- 실험적 방법 및 프로그램을 활용한 반응위험성 평가 도구 제공

5. 중심어

반응위험성, 폭발반응, 혼합위험성, CHETAH, CRW, RMT

6. 참고문헌 및 연락처

□ 참고문헌

- 이근원, “화학물질 혼합위험성 결정을 위한 반응성 매트릭스 개발(I)”, 2014-연구원-598, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2014).
- 이근원, “화학물질 혼합위험성 결정을 위한 반응성 매트릭스 개발(II)”, 2015-연구원-1094, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2015).
- Bernard Martel, “Chemical Risk Analysis : A Practical Risk Anaysis”, Paperback Edition, Kogan Page Science, (2004).
- S.R. Saraf et al., “ Prediction of Reactive Hazards Based on Molecular Structure”, J. of Hazardous Materials, pp.15-29, (2003).
- D.A. Crowl and T.I. Elwell, “ Identifying Criteria to Classify Chemical Mixtures as ‘Highly Hazardous’ due to Chemical Reactivity”, J. of Loss Prevention in the Process Industries 17, pp.279-289, (2004).

□ 연락처

- ▶ 연구책임자 : 산업안전보건연구원 화학물질독성연구실 이근원 소장
- ▶ 연구원 담당자 : 산업안전보건연구원 화학물질독성연구실 이근원 소장
- ▶ 연락처 : T)042-869-0310, F)042-863-9002, E) leekw@kosha.or.kr

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 연구 필요성 및 목적	1
2. 연구범위 및 내용	3
II. 반응위험성의 이론적 고찰	5
1. 반응위험성의 이해	5
2. 화학반응 공정의 반응위험성 평가	6
3. 반응위험성 평가를 위한 실험법	27
III. 반응위험성 평가 프로그램 고찰	30
1. CHETAH 프로그램	30
2. CRW 프로그램	41
3. RMT 프로그램	43
IV. 사례 연구	48
1. 실험적 방법에 의한 반응위험성 평가	49

2. 프로그램을 활용한 반응위험성 평가	61
3. 실험적 방법과 프로그램을 활용한 반응위험성 평가의 비교	68
V. 결 론	71
1. 연구결과	71
2. 연구의 제한점 및 제언	73
참고문헌	74
Abstract	76

표 차 례

<표 2-1> 폭발반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준	20
<표 2-2> 폭발반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	20
<표 2-3> 실험실에서 사용되는 열량계의 종류	29
<표 4-1> n-butyl propionate 합성반응에 사용되는 반응기 사양	57
<표 4-2> 반응온도 및 반응물 공급속도에 따른 열적거동 특성값	58
<표 4-3> 공정운전조건에서 반응위험성 평가 결과	60
<표 4-4> 반응위험성 평가 결과 비교	69

그림 차례

[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이	11
[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_C	13
[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA	14
[그림 2-4] 냉각실패 시나리오	15
[그림 2-5] 시나리오의 위험도(criticality) 등급	21
[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차	25
[그림 2-7] 경제성을 고려한 실질적인 위험평가 절차	26
[그림 2-8] 열량계의 온도제어 방식에 따른 시료와 주위의 온도 추이	28
[그림 3-1] 그룹 가산성 벤슨법(Benson's Method of Group Additivity) 예시 ...	30
[그림 3-2] CHETAH에서 제공된 에탄올에 대한 열역학적 데이터	32
[그림 3-3] CHETAH에서 제공된 아크릴아미드에 대한 열역학적 데이터 ...	34
[그림 3-4] CHETAH에서 제공된 염산 수용액에 대한 열역학적 데이터	35
[그림 3-5] CHETAH에서 계산된 페놀의 연소열 결과	36
[그림 3-6] CHETAH에 의한 니트로벤젠의 에너지 방출 평가 결과	38
[그림 3-7] CHETAH에 의한 황산나트륨 합성반응 평가 결과	39
[그림 3-8] CHETAH에 의한 프로판과 노말부탄의 연소성	40
[그림 3-9] CRW를 이용한 반응위험성 예측 결과 예시	42
[그림 3-10] RMT 프로그램의 Flow Chart	44

[그림 3-11] RMT 프로그램의 초기화면 45

[그림 3-12] RMT 프로그램의 반응위험성 매트릭스 차트 45

[그림 3-13] RMT 프로그램의 화학반응공정 반응위험성평가 결과(예) 47

[그림 4-1] n-butyl propionate 합성반응식 48

[그림 4-2] 반응온도 70 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동 50

[그림 4-3] 반응온도 80 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동 51

[그림 4-4] 반응온도 90°C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동 52

[그림 4-5] 반응온도 100 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동 53

[그림 4-6] 반응온도 및 공급시간 vs 최대 열방출속도 및 열 축적율의 관계 54

[그림 4-7] 반응생성물의 열 안정성 결과 56

[그림 4-8] 반응위험성을 고려한 공정운전조건 최적화 60

[그림 4-9] CHETAH 프로그램을 이용한 반응위험성 평가 결과 63

[그림 4-10] CRW 프로그램을 이용한 혼합위험성 평가 결과 64

[그림 4-11] RMT 프로그램을 이용한 반응위험성 평가 결과 66

[그림 4-12] RMT 프로그램을 이용한 보완된 반응위험성 평가 결과 67

I. 서론

1. 연구 필요성 및 목적

화학반응과 화학물질의 구조변환에 대한 화학물질 특성을 파악하는 것이 화학 공정산업의 안전성을 확보하는 주요한 인자이다. 화학반응은 화학물질을 활용한 제품에 대한 다양성을 제공한다. 그러나 화학반응에 대한 적절한 이해와 제어가 이루어지지 않으면 화학반응은 중대한 위험성을 나타낼 수 있다. 화학반응성은 반드시 화학물질의 고유 특성이라고 할 수 없다. 반응위험성은 운전온도, 운전압력, 농도, 촉매효과가 있는 불순물의 존재, 취급량 등과 같은 화학공정 변수와 관련이 있다[1].

화학반응공정에서의 핵심 역량은 안전하게 화학반응을 수행하는 것이다. 그러나 화학반응은 다량의 열, 에너지 및 반응 부산물인 가스를 빠르게 방출시킬 수 있다. 따라서 제어되지 않은 화학반응은 화재·폭발 및 독성물질 누출 등의 심각한 화학사고를 유발시킬 수 있다. 이러한 인적 및 물적인 측면 그리고 환경적인 측면에서 심각한 피해를 줄 수 있는 화학사고는 화학물질의 저장, 혼합, 반응 등의 공정에서 나타날 수 있는 화학반응 위험성을 확인하지 않고 공정을 운전하여 발생하는 경우가 대부분이다. 미국 CSB(Chemical Safety and Hazard Investigation Board)에서 발행한 보고서에 의하면 화학반응과 관련된 화학사고 167건을 분석한 결과 비혼화성(Chemical incompatibility)과 관련된 사고가 36 %, 폭발반응(Runaway Reaction)과 관련된 사고가 35 %, 충격 또는 열적으로 민감한 물질(Impact or thermally sensitive materials)에 의한 사고가 10 %로 나타났으며, 19 %는 사고원인이 알려지지 않았다. CSB에서 조사된 167건의 화학사고 중 81 %가 화학물질의 반응위험성에 의한 화학사고이다[1].

화학물질의 반응위험성 평가는 안전한 화학반응공정의 운전이나 설계를 위한 중요한 정보이나, 모든 화학물질의 반응위험성을 실험적으로 평가하는 것은 시간적으로나 비용적으로 제한을 받는다. 특히 중소규모 화학공장의 경우 화학물질의 반응위험성 평가를 실험적 방법으로 수행하기에는 더 많은 제약조건들이 존재할 것이다. 따라서 다양한 응용 프로그램을 활용하여 화학물질의 반응위험성을 평가한다. 화학물질의 반응위험성을 평가할 수 있는 응용 프로그램에는 ASTM (American Society for Testing and Materials)에서 개발한 화학물질의 에너지 방출 등을 평가할 수 있는 CHETAH(CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation), 미국 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 개발한 두 물질간의 반응성을 예측할 수 있는 CRW (Chemical Reactivity Worksheet), CCPS(Center for Chemical Process Safety)에서 개발한 화학공정과 관련된 반응위험성을 알아 볼 수 있는 RMT(Reactivity Management Tool) 등이 있다.

화학물질 반응위험성 평가 응용 프로그램을 활용한 외국 선행연구로는 C. Wei (2004년)이 1980년부터 2001년까지 미국 CSB에서 발행한 화학사고 보고서를 분석한 결과 화학물질의 반응위험성 평가를 MSDS, CRW와 CHETAH 프로그램을 이용하여 선별(Screening) 할 수 있음을 증명하였다[2]. Yen-Shan Liu 등 (2006년)은 MSDS 및 Bretherick's Handbook과 CRW 프로그램을 활용한 화학물질의 반응위험성 평가 조합은 실험적 방법으로 수행되는 반응위험성 평가의 비용을 줄이고 공정안전을 향상시킬 수 있음을 제시하였다[3]. Davis 등(2012)은 저장, 혼합, 반응 등의 화학공정에서 유틸리티 손실(Loss of Utility), 기계적 고장, 분해 반응 등의 사고 시나리오를 적용할 수 있는 화학물질 반응위험성 평가 프로그램인 RMT를 소개하였으며[4], Dave Gorman 등 (2014)은 화학물질의 혼화성(Compatibility) 결정을 위한 향상된 CRW 3.0를 소개하였다[5]. 국내 연구로는 이근원 등(2014)이 CHETHA 프로그램으로부터 얻은 화학물질의 에너지 방출수준과 NFPA 인화성 지수를 활용하여 화학물질의 위험성을 평가하고, 그 결과를 위

험물질 등급분류의 기초자료로 제고하고자 하였다[6]. 또한 이근원 등(2015)은 반도체 산업에서 많이 사용되고 있는 화학물질의 혼합 위험성에 의한 화재·폭발 사고예방을 위하여 CRW 프로그램을 이용한 화학물질의 반응성 매트릭스를 제공하고 혼합에 따른 반응 위험성을 제시하였다[7].

본 연구에서는 반응위험성 평가에 대한 이론적 고찰과 화학물질의 반응 위험성 평가 프로그램인 CHETAH(CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation), CRW(Chemical Reactivity Worksheet), 및 RMT(Reactivity Management Tool)을 비교·고찰을 실시하였다. 또한 화학물질의 반응위험성 평가에 대한 실험적 방법과 프로그램을 활용한 방법을 적용하여 사례연구를 실시한 후 중소기업 화학공정에서 반응위험성 평가 프로그램에 대한 현장 적용성을 평가하여 화학사고 예방에 기여하고자 하였다.

2. 연구범위 및 내용

본 연구는 화학물질 반응위험성 평가에 대한 이론과 사용 소프트웨어인 CHATHA, CRW 및 RMT의 응용 프로그램을 고찰한 후 이론과 프로그램을 활용하여 기존 화학사고에 대한 반응위험성 평가를 사례연구로 실시하였다. 또한 사례연구를 바탕으로 중소기업 화학공장에서 프로그램을 활용한 반응위험성 평가의 적용성에 대한 평가를 수행하였다. 이들 연구범위와 내용을 요약하면 다음과 같다.

1) 국내외 관련문헌 조사 및 고찰

- 화학물질의 반응 위험성평가에 대한 이론적 고찰
- 화학물질의 반응 위험성평가 실험법 고찰
- 프로그램을 활용한 화학물질의 반응 위험성평가 문헌 고찰

2) 반응위험성 평가 프로그램의 비교·분석 및 고찰

- CHETHA(CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation) 프로그램
- CRW(Chemical Reactivity Worksheet) 프로그램
- RMT(Reactivity Management Tool) 프로그램

3) 사례연구 대상 화학반응공정 선정 및 반응위험성 평가 실시

- 사례연구 화학반응공정 선정 : n-butyl propionate 합성반응공정
- 실험적 방법을 활용한 폭발반응 등의 반응위험성 평가 실시
- 프로그램을 활용한 폭발반응 등의 반응위험성 평가 실시
- 실험적 방법과 프로그램을 활용한 반응위험성 평가의 비교

4) 중소규모 화학공장에서 프로그램을 활용한 반응위험성 평가 현장 적용성 평가

II. 반응위험성의 이론적 고찰

1. 반응위험성의 이해

반응위험성에 대한 공정안전관리는 연구·개발 단계에서부터 폐기 단계까지인 공정 라이프 사이클(Process life cycle)에서 체계적으로 반응 위험성을 파악(Identification)하고 평가(Evaluation)하여 통제(Control)하는 것이다. 이것은 화학물질의 저장·취급에서부터 제조 및 폐기공정까지 다양한 화학공정을 포함한다[1].

CCPS(Center for Chemical Process Safety)는 위험성(Hazard)을 인간의 생명, 재산과 환경에 해를 끼칠 수 있는 가능성을 가지고 있는 물리·화학적 상태라고 정의하였으며, 반응위험성은 화학반응에 의하여 사고로 이어질 수 있는 가능성을 가지고 있는 것이라고 하였다.

화학물질의 반응위험성에는 다음의 사항들이 포함된다[1].

- 충격(Impact) 또는 열적으로(Thermally) 민감한 물질 : 충격 또는 열이 가해지면 폭발적인 에너지 방출을 하면서 분해되는 물질
- 폭주반응(Runaway reaction) : 화학반응에 의하여 생성된 열이 냉각매체 등을 통하여 제거되는 열을 초과하여 일어나는 제어되지 않은 반응
- 두 개 이상의 화학물질 간의 비혼화성(Incompatibility) : 화학물질이 다른 화학물질과 갑자기 혼합되거나 접촉되었을 때 위험성이 발생

반응위험성은 화학물질이 구조가 변화하면서 열, 에너지, 부산물인 가스가 발생할 가능성이 있을 때 존재한다. 에너지 방출속도가 아주 빠르고 방출되는 에너지를 제어하지 못하면 화재, 폭발, 독성물질 누출과 같은 심각한 결과를 초래하게 된다.

다양한 화학반응들은 잠재적인 위험성을 가지고 있다. 문헌이나 화학사고 사례에서는 중합반응, 분해반응, 산-염기반응, 산화-환원반응, 물반응성 등 일반적인 산업화된 반응에서의 위험성을 강조하고 있다. 중합반응과 분해반응은 하나의 화학물질에 의하여 반응이 일어나기 때문에 자가 반응(Self-reaction)으로 분류되어 질 수 있다. 그러나 촉매나 불순물 등의 물질은 의도하지 않게 이러한 반응들을 촉진시킬 수 있다. 화학물질의 비혼화성에 대한 위험성은 두 개 이상의 물질이 서로 접촉함으로써 존재하게 된다. 의도된 반응이 분해반응과 같은 2차 반응을 개시시킬 수 있는 충분한 열과 에너지를 방출하게 될 때 반응위험성을 평가하기 위해서는 복잡한 반응 거동을 해석하여야 한다.

그러므로 화학반응성은 반드시 단일화학물질의 고유특성이 아니라고 할 수 있다. 반응위험성의 강도(Severity)는 화학공정의 온도, 압력, 농도, 취급량, 불순물의 촉매효과, 다른 화학물질과의 혼화성 등과 같은 공정변수에 영향을 받는다[1].

2. 화학반응 공정의 반응위험성 평가

화학반응 공정의 반응위험성 평가에서 가장 중요한 부분은 폭주반응(Runaway reaction)에 대한 열적 위험성평가이다. 화학반응 공정에서 폭주반응에 대한 열적 위험성평가에 대한 이론은 다음과 같다.

1) 화학반응공정의 열수지[8-10]

화학반응공정의 열적 위험성평가(assessment of thermal risk)를 고려할 때 열수지(heat balance)를 이해하는 것은 필수적이다. 이것은 실험실 스케일(laboratory scale)의 열량계 실험(calorimeter experiment) 결과의 이해를 위해서 뿐만 아니라 상업적 스케일(industrial scale)의 반응기에도 적용되어진다.

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현되어 질 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex} + q_{fd} + q_s + q_{loss} \quad (2-1)$$

여기서 q_{ac} = heat accumulation, q_{rx} = heat of reaction, q_{ex} = heat removal, q_{fd} = sensible heat due to feed, q_s = stirrer, q_{loss} = heat loss of reactor를 의미한다.

열 생성(heat production)은 반응에 의한 열방출속도(heat release rate)에 상응한다. 그러므로, 열 생성은 반응속도와 반응 엔탈피(reaction enthalpy)에 비례한다.

$$q_{rx} = (-r_A) V(-\Delta H_r) \quad (2-2)$$

열 생성(열방출속도) 항은 반응기 안전의 관점에서 가장 중요하다. 즉, 반응에 의한 열방출속도를 제어하는 것은 반응기 안전의 핵심이라고 할 수 있다. single nth-order 반응에서 반응속도는 식 (2-3)과 같이 표현되어 질 수 있다.

$$-r_A = k_0 e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \quad (2-3)$$

이 식으로부터 반응속도는 전환율(conversion)의 함수이므로, 비연속식 반응기에서 반응속도는 시간에 따라 변한다. 열방출속도는 식 (2-4)로 표현할 수 있다.

$$q_{rx} = k_0 e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \cdot V(-\Delta H_r) \quad (2-4)$$

이 식의 두 가지 특징은 반응기 안전의 목적에서 매우 중요하다. 첫째는, 반응의 열방출속도는 반응온도에 따라 지수적으로 상승한다는 것이고, 둘째는, 열방출속도는 부피에 비례적으로 증가하므로 반응물질을 담고 있는 반응기 길이(linear dimension)의 3승(L3)의 함수로 변화한다는 것이다.

열 제거(heat removal)은 냉각매체(cooling medium)와 반응물(reactant)과의 온도구배에 의하여 반응기 벽을 통하여 제거되는 열을 말한다.

$$q_{ex} = UA \cdot (T_c - T_r) \quad (2-5)$$

식(2-5)로부터 열 제거는 총괄열전달계수(overall heat exchange coefficient : U), 온도구배(temperature difference)와 열교환면적(A)에 비례적으로 변화한다. 열교환면적에 비례적으로 변화한다는 것은 반응기 길이(linear dimension)의 2승(L²)의 함수로 변화한다는 것이다. 이는 scale-up을 위해 반응기의 크기를 바꿀 때 열 제거 용량의 증가는 열방출속도의 증가보다 느리다는 것을 의미한다. 그러므로 반응기 크기가 클수록 열 수지(heat balance)는 더욱 위험한 상태가 될 수 있다.

열 축적(heat accumulation)은 온도와 반응 시스템의 내용물의 에너지 변화에 상당한다. 비연속식 반응기에서 열 축적은 식 (2-6)으로 나타낼 수 있다.

$$q_{ac} = M_r c_p \frac{dT_r}{dt} = \rho V c_p \frac{dT_r}{dt} \quad (2-6)$$

열 축적은 열발생속도와 냉각속도의 차이의 결과이기 때문에 반응기 내의 반응물의 온도 변화를 발생시킨다. 그러므로, 만약 열교환이 정확하게 반응에 의한 열방출속도를 보상하여 주지 못한다면 반응기 내의 온도는 식 (2-7)과 같이 변화할 것이다.

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{q_{rx} - q_{ex}}{M_r \cdot c_p} \quad (2-7)$$

반응물의 공급에 의한 현열(sensible heat due to feed)은 반응기 내용물과 공급되는 반응물의 온도 차이로 나타나는 효과이며, 이는 반회분식 반응공정에서 반응물의 공급시간이 매우 빠르거나 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물과의 온도차가 클 때 매우 중요한 역할을 한다. 식 (2-8)로 현열에 대한 효과를 표현할 수 있다.

$$q_{fd} = \dot{m}_{fd} \cdot c'_{pfd} \cdot (T_{fd} - T_r) \quad (2-8)$$

교반기(stirrer)에 의하여 소모된 기계적 에너지(mechanical energy)는 점성마찰(viscous friction) 에너지로 변화되어지고 최종적으로 열적 에너지로 바뀌어진다. 화학반응에 의하여 방출되는 열과 비교되어질 때 교반에 의한 열은 대부분 무시되어 질 수 있다. 그러나 중합반응처럼 점도가 높은 물질을 사용하는 반응에서는 교반에 의하여 생성되는 열을 열수지에 흡산되어야 한다. 교반에 의한 열은 식 (2-9)와 같이 나타낼 수 있으며, Ne 는 power number를 의미한다.

$$q_s = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_s^5 \quad (2-9)$$

열 손실(heat loss)은 반응기와 반응기 주변의 온도차이로 인하여 발생한다. 상업적 크기의 반응기(industrial reactor)에서는 안전상의 이유와 경제적인 이유로 보온을 실시하고 있고 열 손실이 작기 때문에 무시할 수 있으나, 실험실 크기의 반응기(laboratory scale reactor)에서는 열 손실 항을 고려하여야한다. 식 (2-10)으로 열 손실 항을 표현할 수 있으며, α 는 열손실계수(heat loss coefficient)를 의미한다.

$$q_{loss} = \alpha \cdot (T_{amb} - T_r) \quad (2-10)$$

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현할 수 있지만, 반응기 안전을 목적으로 한 열 수지(heat balance)는 교반에 의한 열 발생 항과 반응기의 열 손실 항은 무시할 수 있다. 그러므로 회분식 반응공정과 반응물의 공급시간이 아주 느리고 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물의 온도차가 작은 회분식 반응공정에서의 열 수지는 식 (2-11)과 같이 단순화 하여 표현할 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} - q_{ex} = \rho V c_p' \frac{dT_r}{dt} = (-r_A) V (-\Delta H_r) - UA(T_r - T_c) \quad (2-11)$$

식 (2-11)은 n-th반응에 대하여 식 (2-12)와 같이 표현한 수 있다.

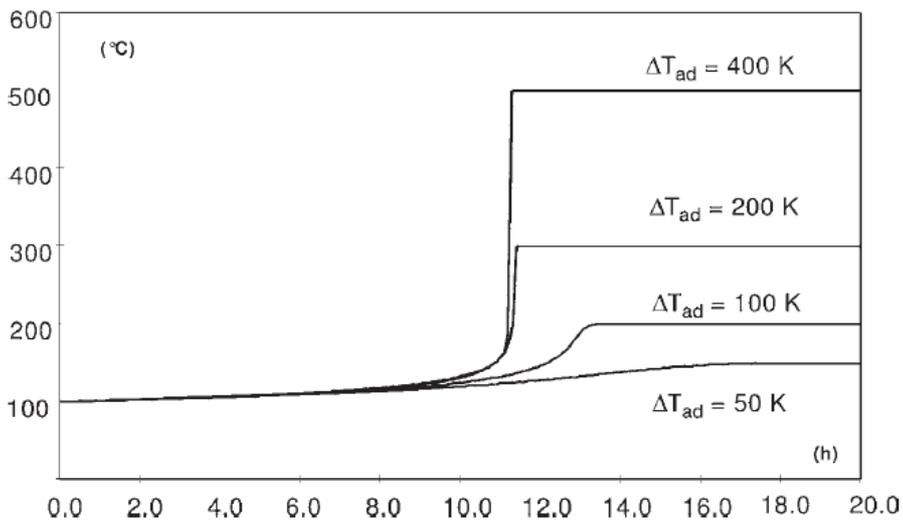
$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{C_{A0}^{m-1}} - \frac{UA}{\rho V c_p'} (T_r - T_c) \quad (2-12)$$

여기서 단열온도상승 ΔT_{ad} (adiabatic temperature rise)는 전환율(conversion)과 관련하여 식 (2-13)과 같이 정의되어 진다.

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_r) C_{A0} X_A}{\rho c_p'} \quad (2-13)$$

식 (2-3)과 식 (2-13)에 의하여, 단열상태에서 발열반응의 진행은 온도상승과 이로 인한 반응의 가속을 발생시킨다. 그러나 같은 시간에서 반응물질의 소멸(depletion)은 반응속도의 감소를 이끈다. 이들 두 개의 영향은 서로 상반되게 작용을 한다. 즉, 온도상승은 속도상수를 지수적으로 증가(exponential increase)시켜 반응속도의 지수적 증가로 연결되고, 반응물의 소멸은 반응속도를 감소시킨다.

식 (2-13)에 따르면, 단열상태에서 온도상승과 전환율(conversion)은 반응열에 의존한 직선적 관계이므로, 주어진 전환율에서 생성된 단열온도 상승은 그 크기에 따라 식 (2-12)의 열 수지(heat balance)에서 가장 중요한 변수가 될 수 있다. [그림 2-1]은 서로 다른 단열온도상승을 가진 반응에서 단열상태의 온도 진행을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 단열온도상승($\Delta T_{ad} < 200$ K)에서는 반응물의 소멸이 S자 모양의 곡선을 이끌고, 이 곡선에서 자기발열(self-heating)은 상당히 있으나 급격한 열적 폭발(thermal explosion)의 특성을 나타내지는 않는다. 반면에 높은 단열온도상승 ($\Delta T_{ad} > 200$ K)에서는 반응물의 소멸이 반응속도에 실제적으로 영향을 주지 못하며, 반응속도의 감소는 높은 전환율에서 나타난다. 이 경우 5%의 전환율은 10 K 이상의 단열온도상승을 이끌어 온도상승에 따른 반응속도의 가속은 반응물의 소멸에 따른 영향보다 우세하다.

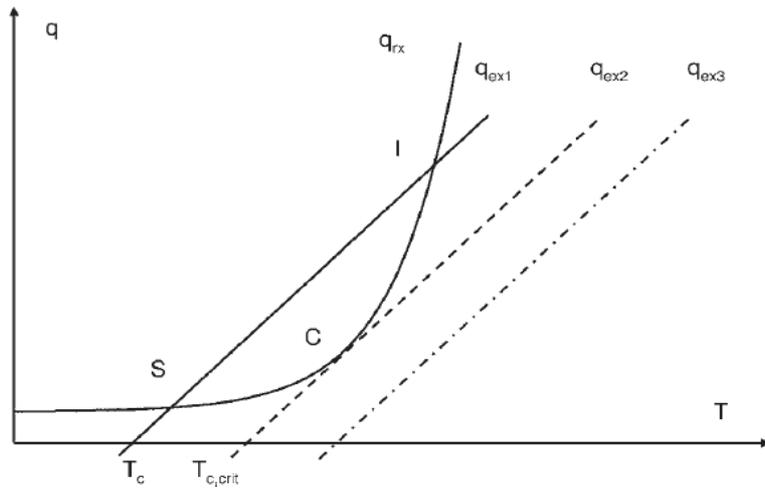


[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이

2) 폭주반응[8-10]

만약 냉각속도(cooling power)가 반응에 의한 열방출속도보다 낮다면, 반응기 내의 온도는 상승할 것이다. 온도가 높을수록 반응속도는 더 빨라지므로 열방출속도는 증가할 것이다. 온도의 증가에 따라 반응에 의한 열방출속도는 지수적으로 증가하지만 반응기의 냉각용량(cooling capacity)은 직선적으로 증가하기 때문에 냉각용량은 충분하지 않게 되어 반응기 내의 온도는 상승하게 된다. 따라서 폭주반응(runaway reaction) 또는 열적 폭발(thermal explosion)은 발생하게 된다.

0차 반응의 발열반응에 대한 단순화된 열 수지를 생각해보면, 반응에 의한 열 방출속도 $q_{rx} = f(T)$ 는 온도의 지수함수로 변하고 냉각시스템에 의한 열 제거 $q_{ex} = f(T)$ 는 온도에 따라 직선적으로 변한다. 이 직선의 기울기는 $U \cdot A$ 이며, 가로축과의 교점은 냉각시스템의 온도 T_c 이다. 이 열 수지는 [그림 2-2]와 같이 Semenov Diagram으로 표현되어질 질 수 있다. 열방출속도와 열 제거가 같을 때 ($q_{rx} = q_{ex}$) 평형을 이룬다. Semenov Diagram에서 열적 평형은 열방출속도 곡선과 열 제거 직선이 만나는 두 개의 교점에서 발생한다. 낮은 온도에서의 교점(S)에서 온도가 높은 값으로 편차(deviation)가 발생하면 열 제거 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 교점(S)로 감소될 것이다. 또한 낮은 온도로 편차가 생기면 열 방출속도 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 평형이 되는 교점(S)까지 상승할 것이다. 그러므로 낮은 온도에서의 교점(S)를 안정한 평형점(stable equilibrium point) 또는 안정한 운전 지점(stable operating point)라고 한다. 반면에 높은 온도에서의 교점(I)에서는 불안정한 시스템을 보여준다. 교점(I)에서 낮은 온도로의 편차는 열 제거 항이 우세하기 때문에 온도는 교점(S)까지 감소할 것이나, 높은 온도로의 편차는 열방출속도 항이 우세하기 때문에 폭주반응 상태가 일어날 것이다.

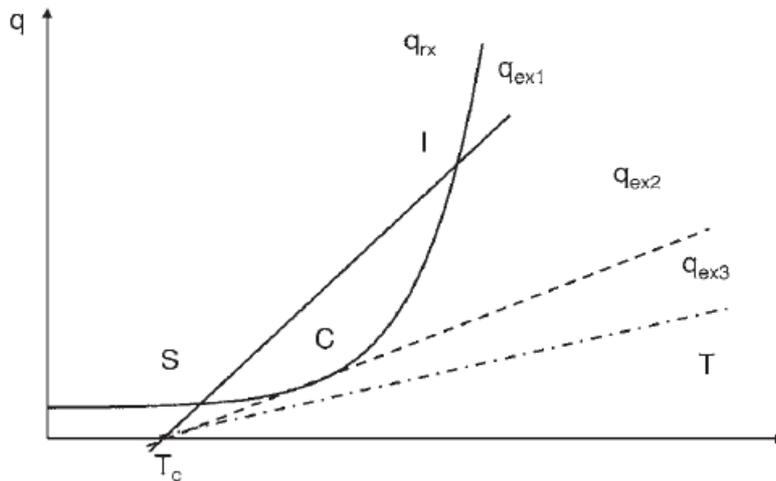


[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c

열 제거 향의 직선(q_{ex1})과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도(T_c)를 나타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높을수록 열 제거 향의 직선은 오른쪽으로 평행 이동한다(점선). 두 개의 교점은 하나의 교점(C)으로 될 때까지 간격은 가까워진다. 이 교점은 접선(tangent)이 되며 불안정한 운전 조건이 된다. 이 조건에서의 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다($T_{c,crit}$). 냉각 매체(cooling medium)의 온도가 $T_{c,crit}$ 보다 높을 경우 열 제거 향(q_{ex3})은 열방출속도 향과 교점을 가지지 않으므로 열 수지 방정식에 해법(solution)은 없으며 폭주반응은 불가피하게 발생하게 된다.

냉각매체의 임계온도에서 공정이 운전될 때 냉각매체의 약간의 온도 증가는 폭주상황을 이끈다. 열 제거 향의 직선의 기울기는 $U \cdot A$ 이므로 총괄열전달계수(U)의 감소는 직선 기울기의 감소를 의미하며, [그림 2-3]에서 열 제거 향의 직선이 q_{ex1} 에서 q_{ex2} 로의 이동하여 임계상황(point C)을 이끈다. 이러한 현상은 열 교환 시스템에 파울링(fouling)이 발생하였거나, 반응기 내부 표면의 스케일로 인

하여 발생할 수 있다. 또한 Scale-up으로 인한 열교환면적(A)이 변함으로써 열 제거 항의 기울기가 변하여 공정조건이 임계조건(point C)으로 바뀔 수 있다. 이렇듯 U , A , T_c 와 같은 공정변수(operating parameter)의 변화에 의하여 반응공정의 공정조건이 "안정(stable)"에서 "불안정(instable)"으로 바뀔 수 있다는 것에 유의하여야 한다.



[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA

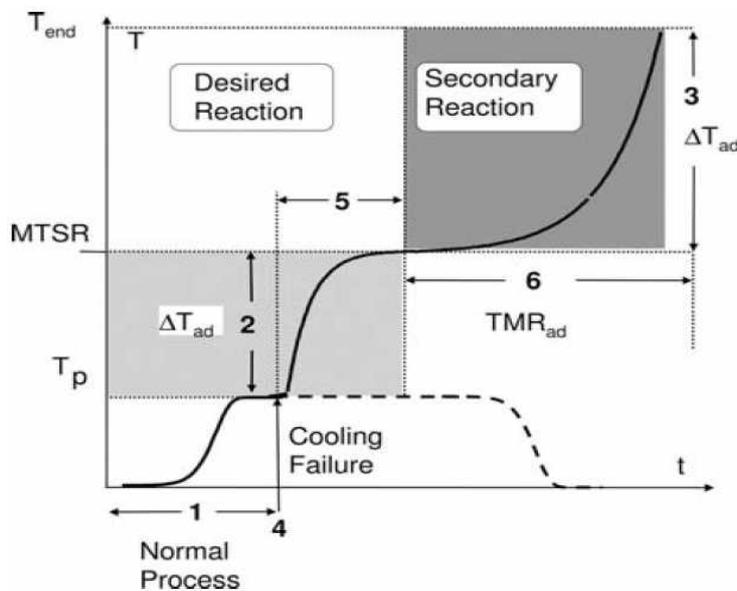
3) 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)[8-10]

열적위험성 평가에서 최악의 시나리오는 반응기의 냉각의 실패이고 반응물질이 단열상태에 따르게 된다. 일반적인 절차는 반응기에 반응물을 실온에서 충전하고 일정한 교반속도 하에서 반응온도까지 가열하고 일정한 액위(liquid level)를 유지하면서 일정 반응시간 동안 반응시켜 반응물(제품)의 수율이 최적화 되면 반응이 완료된 후 반응기를 냉각시키고 반응물을 빼낸다.

[그림 2-4]에서와 같이 반응기가 반응온도 T_p 에서 냉각실패가 일어난다고 가정

하자(Point 4). 만약 냉각실패 순간에서 반응기 내에 미 반응물질이 존재한다면, 미 반응물의 반응에 의하여 반응기 내의 온도는 상승하게 될 것이다. 냉각 실패에 따른 반응기 내의 온도 상승은 미 반응물의 양에 의하여 결정되며, *MTSR* (Maximum Temperature of Synthesis Reaction) 라 불리는 온도수준까지 상승하게 된다. 이 온도에서 2차 분해반응이 개시되어 지고, 분해반응에 의해 생성된 열은 더 높은 온도 상승을 가져와 최종온도(T_{end})에 도달하게 된다. 요구되는 반응(desired reaction)인 합성반응의 제어 실패로 인하여 2차 분해반응이 시작된다는 것을 알 수 있다.

다음의 질문은 폭주반응의 시나리오를 전개하는데 도움을 줄 수 있는 6가지 요점이며, 화학반응공정의 열적 위험성평가를 위해 요구되어지는 데이터 결정을 위한 가이드를 제공한다. 여기서는 냉각실패에 따른 위험성평가 절차를 기술하였다.



[그림 2-4] 냉각실패 시나리오

질문 1 : 공정온도(T_p)는 냉각시스템에 의해 제어 할 수 있는가?

정상운전(normal operation) 동안 반응기의 온도를 제어하기 위한 충분한 냉각의 보장으로 반응 진행(reaction course)을 제어하는 것은 필수적이다. 반응의 열적 제어를 보장하기 위해서는 반응기 내에서 방출되는 열을 제거하기 위한 냉각시스템의 능력(power of cooling system)이 충분해야 한다. 중합반응과 같은 반응물질의 점도변화와 반응기 벽에서의 파울링(fouling)의 경우 냉각 능력이 나빠질 수 있으므로 특별한 주의를 기울여야 한다. 요구되는 데이터는 열방출속도(q_{rx})와 반응기의 냉각용량(q_{ex})이며, 이것은 반응열량계의 실험으로부터 얻을 수 있다.

질문 2 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주반응 후 도달하게 되는 온도는?

만일 냉각 실패 후 미 반응물이 반응 혼합물에 여전히 존재 한다면, 그들은 제어되지 않는 경로로 반응 될 것이고 단열온도상승을 이룰 것이다. 반응기에 남아 있는 미 반응물은 축적된 반응물로 간주되어 진다. 단열온도상승에 이용 가능한 에너지는 미 반응물의 축적 분율에 비례한다. 따라서 질문 2에 대한 답변을 위해서는 시간의 함수로써 미 반응물의 축적율(the degree of accumulation : X_{ac})에 대한 데이터가 필요하다. *MTSR*(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$MTSR = T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad,rx} \quad (2-14)$$

*MTSR*을 계산하기 위한 미 반응물의 축적율(X_{ac})와 단열온도상승($\Delta T_{ad,rx}$)는 반응열량계 등의 실험에서 얻어진 반응열(heat of reaction) 등의 데이터로부

터 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta T_{ad,rx} = \frac{Q'}{c_p'} \quad (2-15)$$

$$X_{ac}(t) \approx 1 - X_{th}(t) = 1 - \frac{\int_0^t q_r dt}{\int_0^\infty q_r dt} \quad (2-16)$$

식 (2-16)에서 X_{th} 는 열적 전환율(thermal conversion), $1 - X_{th}$ 는 열 축적율을 의미한다. 미 반응물의 축적율(X_{ac})은 열 축적율($1 - X_{th}$)로써 계산된다.

질문 3 : 2차 분해반응의 폭주 후 몇 도까지 도달할 수 있는지?

$MTSR$ 의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이룰 것이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 분해반응에서의 단열온도상승($\Delta T_{ad,d}$)과 $MTSR$ 의 온도로부터의 최종온도를 구할 수 있다.

$$T_{end} = MTSR + \Delta T_{ad,d} \quad (2-17)$$

최종온도(T_{end})는 폭주반응으로 인하여 발생할 수 있는 결과를 예측할 수 있는 지표이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 DSC, ARC, Calvet calorimeter 등의 열량계 실험에 의하여 얻을 수 있다.

질문 4 : 냉각실패가 어떤 최악의 결과를 발생시키는가?

냉각실패의 시간을 알 수 없으므로 최악의 순간에 일어난다고 가정한다. 즉, 폭주는 미 반응물의 축적율이 최대이거나 반응 혼합물의 열적 안정성(thermal stability)이 임계(critical)에 있을 때 발생한다고 가정하는 것이다. 미 전환된 반응물의 양과 반응열량의 열적 안정성은 시간에 따라 변한다. 따라서 열적 포텐셜(thermal potential)이 가장 높은 미 반응물의 양이 최대가 되는 순간을 아는 것은 중요하다. 미 반응물이 존재하는 각각의 순간에서 냉각실패에 따른 반응기의 온도는 식 (2-18)과 같이 계산 할 수 있으며 최대값이 $MTSR$ 이 된다.

$$T_{cf} = T_p + X_{ac}(t) \cdot \Delta T_{ad,rx} \quad (2-18)$$

$$MTSR = [T_{cf}]_{\max} \quad (2-19)$$

질문 5 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주는 얼마나 빠르가?

냉각실패 시 반응기의 온도가 공정온도(T_p)에서 $MTSR$ 까지 상승하기 위해서는 시간이 소요될 것이다. 그러나 일반적으로 상업적 반응기(industrial reactor)는 요구되는 반응(desired reaction)이 빨리 진행될 수 있는 온도에서 운전되기 때문에, 정상운전조건의 반응온도 이상의 온도 상승은 반응의 가속을 일으킬 것이다. 대부분의 경우 이 기간은 매우 짧다(그림 2-4의 5구간).

요구되는 반응(desired reaction)에서 폭주반응이 일어나는 기간은 식 (2-20)과 같이 반응의 초기 열방출속도(initial heat release rate)와 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions) 개념으로 추정할 수 있다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_p^2}{q(T_p) \cdot E} \quad (2-20)$$

질문 6 : $MISR$ 에서 시작된 분해반응의 폭주는 얼마나 빠른가?

$MISR$ 의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이룰 것이다. 2차 분해반응의 역학(dynamics)은 사고의 가능성(probability)을 결정하는 중요한 역할을 한다. TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념은 이 목적을 위해 사용되어 진다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_{MISR}^2}{q_{(MISR)} \cdot E} \quad (2-21)$$

4) 폭주반응의 피해 크기(Severity)와 가능성(Probability)[8-10]

일반적으로 위험(risk)은 사고피해의 크기(severity)와 가능성(probability)과의 곱으로 정의 되므로, 위험성 평가(risk assessment)를 위해서는 가능성과 피해크기의 평가가 필요하다. 화학반응공정에서 열적 위험은 공정조건 실패로 인한 폭주반응이다. 그러므로 해당 반응공정에 대한 폭주반응의 피해크기(severity)와 발생 가능성(probability)에 대한 이해가 필요하다.

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(ΔT_{ad})를 활용하여 <표 2-1>과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각 실패 시 반응기의 온도상승 속도는 빨라진다. 특히, 200 K 이상의 단열온도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어나며, 50 K 이하의 단열온도상승에서는 반응기 내에 열적 폭발(thermal explosion)은 발생하지 않아 압력상승에 의한 위험이 존재하지 않는다면 사고의 피해크기(severity)는 낮다고 할 수 있다.

<표 2-1> 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

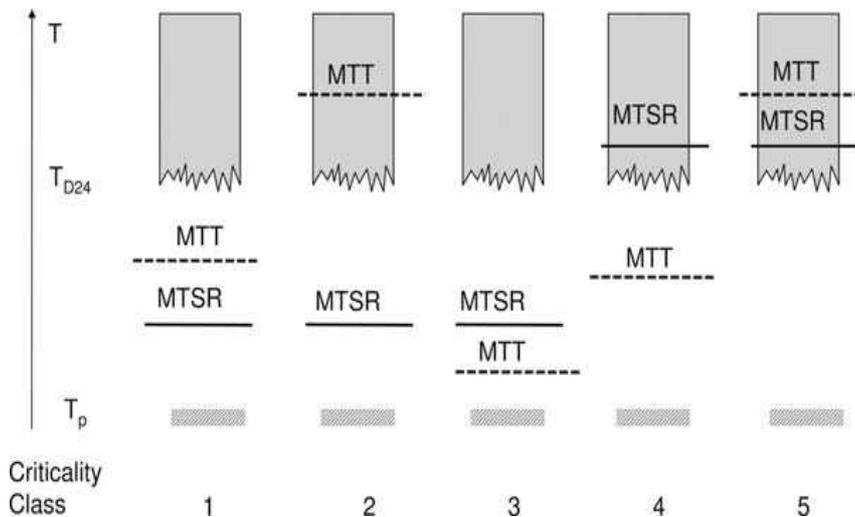
폭주반응의 가능성(probability)은 시간 스케일(time-scale)로 표현되어지는 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념을 활용하여 <표 2-2>와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어 질수 있다. 만약 반응기의 냉각실패 후 2차 분해반응으로 인한 매우 빠른 폭주가 일어나기 전에 충분한 시간이 있어 비상조치를 취할 수 있다면 폭주반응의 가능성(probability)은 낮을 것이다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 TMR_{ad} 가 24 시간 보다 길면 폭주반응의 가능성(probability)은 낮다고 할 수 있으며, 8시간 보다 짧으면 폭주반응의 가능성(probability)은 높다고 할 수 있다.

<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	TMR_{ad} (hr)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100

5) 열적 위험성에 대한 위험도(Criticality) 평가[8-10]

[그림 2-5]에서 볼 수 있듯이 공정온도, *MTSR* 등의 온도레벨(temperature levels)에 따라 반응공정의 열적 위험성에 대한 위험도(criticality)을 평가할 수 있으며, 이로부터 여러 형태의 시나리오를 만들 수 있다. 또한 위험도 등급(criticality classes)은 위험성평가 뿐만 아니라 적절한 위험감소 대책을 선택하기 위한 도구로도 활용할 수 있다. [그림 2-5]에서 T_p 는 공정온도(process temperature), *MTSR*(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)은 냉각실패 시 합성반응에 의하여 반응기가 도달할 수 있는 최대온도, *MTT*(Maximum Temperature for technical reasons)는 기술적 근거에 의한 최대온도(개방계 반응시스템에서는 끓는점이 되고, 밀폐계 반응시스템에서는 안전밸브나 과열관의 설정압력으로 반응시스템의 최대허용압력에서의 온도), T_{D24} 는 *TMR_{ad}*가 24시간이 되는 온도를 의미한다.



[그림 2-5] 시나리오의 위험도(criticality) 등급

(1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)

반응공정의 온도제어 실패 후 반응기의 온도는 기술적 허용치(technical limit, $MTSR < MTT$)에 도달하지 않고, $MTSR$ 이 T_{D24} 이하로 유지됨으로 분해반응은 촉발될 수 없다. 단지 반응물이 열 축적(heat accumulation) 상태로 오랫동안 유지된다면 MTT 에 다다를 수 있다. 그래서 증발냉각(evaporative cooling)이 추가적이 안전장벽(safety barrier)의 역할을 한다. 위험도 등급 1의 반응공정은 열적 위험성이 낮다.

이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되지 않는다. 그러나 열 축적 조건하에서 반응물이 장시간 유지되어서는 안 된다. 증발냉각이나 비상시 압력완화장치의 설계가 적절한 안전장벽으로 활용할 수 있다.

(2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치 ($MTSR < MTT$)에 도달하지 않고, $MTSR < T_{D24}$ 이므로 분해반응은 촉발될 수 없다. MTT 가 T_{D24} 보다 높음에도 불구하고 위험도 등급 1과 유사하다. 만약 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되면 분해반응이 발생하고 MTT 에 도달하게 된다. 이 경우 MTT 에서 열방출속도가 매우 높다면 끓는점에 도달하는 것은 위험이 될 수 있다. 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되지 않는다면 위험도 등급 2의 반응공정은 열적 위험성이 낮다.

열 축적을 피할 수 있다면 특별한 안전조치는 필요하지 않고, 열 축적을 배제할 수 없다면 증발냉각 또는 비상압력완화장치가 안전장벽으로 활용되어야 한다.

(3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치($MTSR > MTT$)에 도달하게 되나 $MTSR < T_{D24}$ 이므로 분해반응은 촉발되지 않는다. 이 상황에서 공정의 안전은 MTT 에서 반응의 열방출속도에 의존하게 된다.

그 첫 번째 조치는 증발냉각을 사용하거나 감압을 사용하는 것이다. 증류 시스템은 비상조치의 목적으로 설계되어야 하고 유틸리티 실패 시에도 비상조치의 기능을 가져야 한다. 백업 냉각시스템(backup cooling system), 반응물의 덤프(dumping) 또는 급냉(quenching)도 사용할 수 있다. 그 대신에 압력완화장치를 사용할 경우 이것은 2상 흐름(two phase flow)으로 설계가 되어져야 하고 장비 외부로의 반응물 분출을 피하기 위하여 Catch Pot를 설치하여야 한다.

(4) 위험도 등급 4 (Criticality class 4)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치($MTSR > MTT$)에 도달하게 되고 $MTSR > T_{D24}$ 이므로 이론적으로 분해반응은 촉발될 수 있다. 이상황에서 공정의 안전은 MTT 에서의 열방출속도와 분해반응에서의 열방출속도에 의존하게 된다. 증발냉각과 비상시 압력완화장치가 안전장벽으로 활용 할 수 있다. 위험도 등급 4는 위험도 등급 3과 비슷하지만, 한 가지 커다란 차이점은 기술적 조치(technical measures)가 실패할 경우 2차 분해반응이 촉발된다는 것이다. 따라서 신뢰성 있는 기술적 조치가 요구되며 이것은 위험도 등급 3과 같은 방법으로 설계되어져 한다. 추가적으로 2차 분해반응에 대한 열방출속도를 고려하여야 한다.

(5) 위험도 등급 5 (Criticality class 5)

반응공정의 온도제어 실패 후 $MTSR > T_{D24}$ 이므로 2차 분해반응은 촉발될 것이고, 2차 분해반응 동안에 기술적 허용치에 도달하게 된다. 이 경우 MTT 에서 2차 분해반응의 열방출속도가 매우 높아 임계압력증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력방출장치가 안전장벽으로 작용을 할 없다. 따라서 위험도 등급 5의 반응공정은 열적위험성이 매우 높다.

위험도 등급 5의 반응공정에서는 요구되는 반응(desired reaction)과 2차 분해반응 사이에 안전장벽이 없으므로 단지 급냉(quenching)이나 덤프(dumping)을 사용할 수 없다. 대부분의 분해반응은 높은 에너지를 방출하기 때문에 안전조치의

설계 시 특별한 주의를 기울여야 한다. 폭발반응에 대한 피해크기(severity)나 가능성(probability)을 줄이기 위하여 대안적인 공정설계(alternative design of the process)를 고려할 수도 있다. 대안적인 공정설계로는 미 반응물의 축적량을 줄이기 위해 반회분식 공정의 최적화, 회분식에서 반회분식 공정으로의 변경, 농도의 감소(reduce the concentration), 연속공정(continuous)으로의 변경 등이 있다.

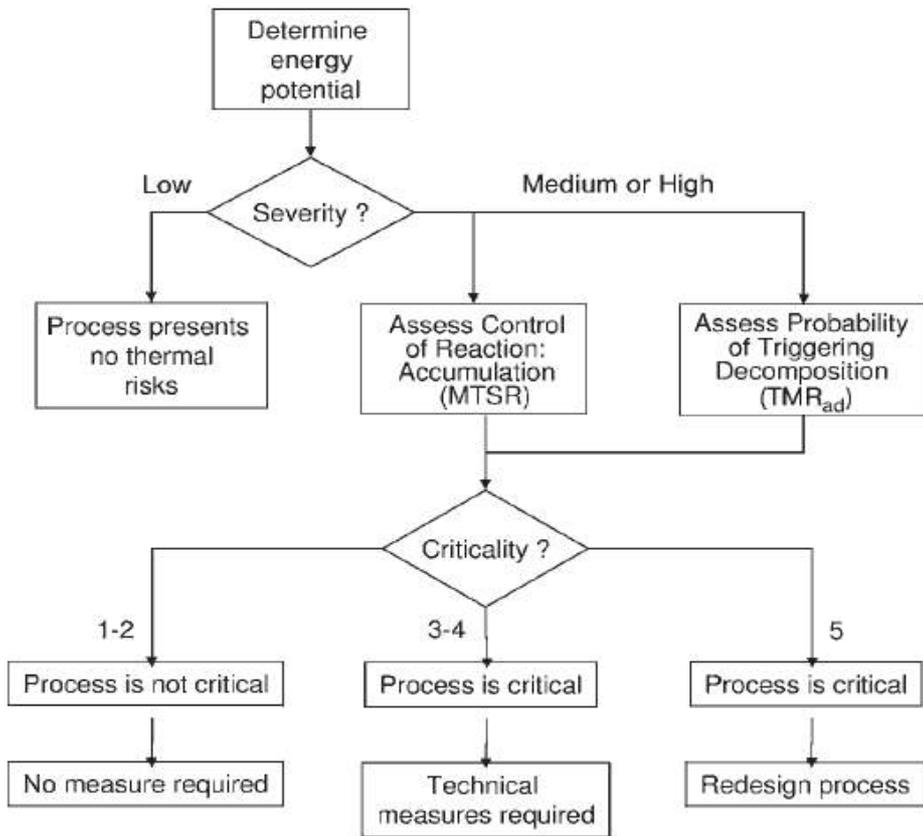
(6) 안전장벽(safety barrier)으로서 *MTT* 이용의 고려

위험도 등급 3과 4에 대응되는 시나리오에서 기술적 허용치(technical limit)는 중요한 역할을 한다. 증류나 환류 시스템에서 두 손실(head loss)을 증가시킬 수 있는 반응물의 팽윤(swelling)이나 증발 관(vapor tube)에서의 범람(flooding)의 가능성이 있다면 특별한 주의를 기울여야 한다. 응축기(condenser)는 상대적으로 높은 증발속도(vapor velocity)에서 충분한 용량을 제공하여야 한다. 더 나아가 환류 시스템(reflux system)은 일반적인 모드 실패를 피하기 위하여 독립적인 냉각매체 운전되도록 설계되어야 한다.

밀폐계 반응시스템에서 기술적 허용치는 반응기의 압력완화시스템의 설정압력에 도달하는 온도가 될 것이다. 이 경우 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어로 감압이 가능할 것이다. 이것으로 제어할 수 있는 온도에서 반응을 완화시킬 수 있다.

6) 열적 위험성평가 절차[8-10]

반응기의 냉각실패에 대해 기술된 6개의 핵심 질문은 화학반응공정의 열적 위험성 평가와 확인을 도와준다. 그 첫 번째 단계는 평가의 기초로 활용되고 이해가 쉽게 되도록 냉각실패 시나리오를 결정하는 것이다. [그림 2-6]에서 제안된 절차는 사고의 피해크기(severity)와 가능성(probability)을 분리하여 경제적인 측면을 고려하여 제안한 것이다. 두 번째 단계는 위험을 감소시키기 위한 조치(measures)의 설계(design)와 선택에 도움을 줄 수 있도록 위험도 등급을 결정

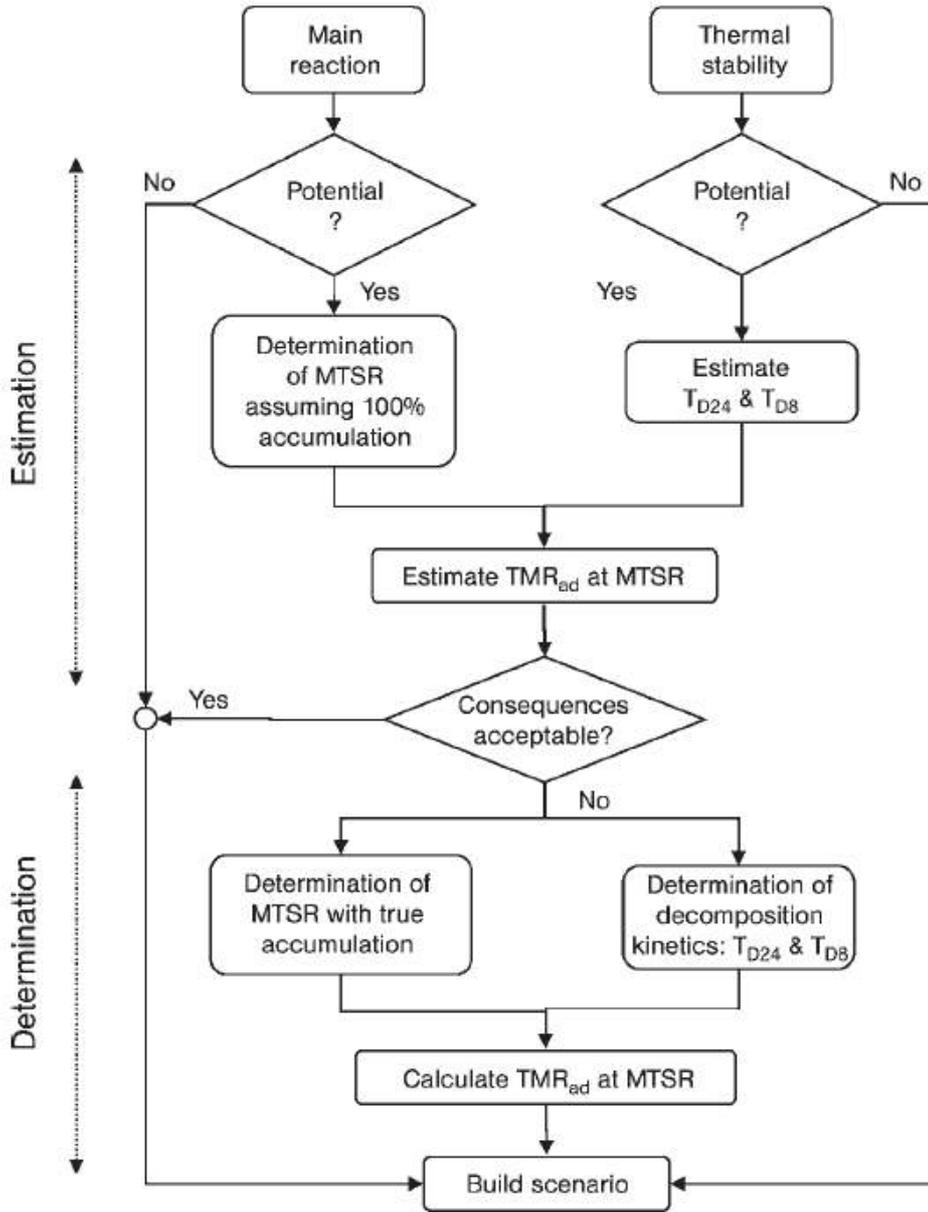


[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차

하는 것이다.

또한, 경제성을 고려하여 열적 위험평가를 실제적이고 체계적인 절차를 [그림 2-7]에 제안하였다. 반응물질의 열적 안정성을 평가해야 하는 경우에 반응 전후나 반응 중에 수행되어지는 반응물질에 대한 DSC실험으로부터 얻을 수 있다. 물질의 열적 안정성을 평가할 때 반응물질의 샘플이 감소하게 된다. 만일 단열온도 상승이 50 K 보다 적은 경우 에너지 퍼텐셜이 중요하지 않으면 과압의 영향은 없다. 만일 높은 에너지 퍼텐셜을 가진다면, 과압이 1차 반응이나 이차 반응에서 발생하는지를 찾아야 한다. 만일 그 퍼텐셜이 원하는 반응(1차 반응)에서 생긴다면 열

방출속도, 냉각용량, 축적량, 즉 MTSR에 관련된 모든 면이 검토되어야 한다. 만일 그 퍼텐셜이 2차 반응에서 생긴다면 MTSR에서 TMR_{ad} 을 결정하기 위해 속도



[그림 2-7] 경제성을 고려한 실질적인 위험평가 절차

론적 검토가 있어야 한다. 만일 최악의 경우의 평가결과를 수용할 수 없다면, 1차 반응이 진행되는 동안 반응물의 축적량은 반응열량계에 의해서 계산하여 MTSR을 결정한다. 반응제어로부터 생기는 문제, 즉 최대 열방출속도는 반응기의 냉각 용량과 비교해야 한다. TMR_{ad} 은 이차반응의 속도론에서 온도의 함수로서 결정할 수 있다. 이것이 TMR_{ad} 이 24시간(T_{D24})에서 온도의 결정에 해당된다.

3. 반응위험성 평가를 위한 실험법[8]

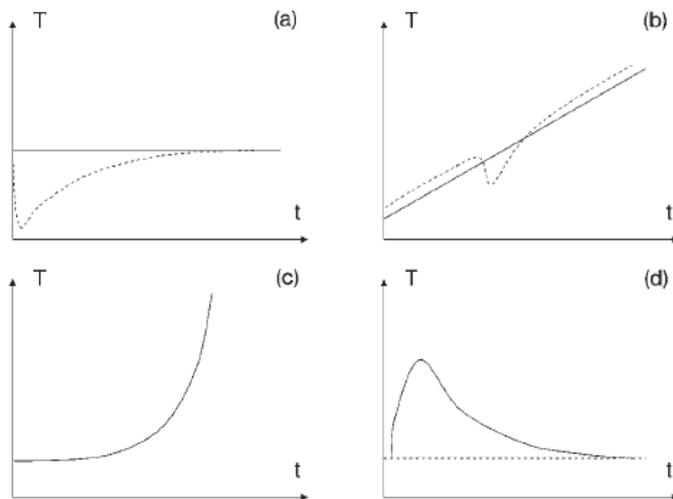
화학물질의 반응위험성을 실험적으로 평가하기 위해서는 열량계(Calorimeter)를 사용하여 화학물질의 반응에 의하여 생성되는 열량, 발열개시온도 등을 측정하는 것이 필요하다.

열량(Heat)은 직접적으로 측정되어 질 수 없다. 대부분의 경우 열량측정은 온도측정을 이용하여 간접적으로 측정되어 진다. 그럼에도 불구하고 몇몇의 열량계는 열방출속도와 열량을 직접적으로 측정할 수 있다. 열량측정법(Calorimetry)는 매우 오래된 기술이며, 18세기 Lavoisier에 의하여 정립되어 졌다.

열량계의 분류는 열량측정의 방법과 열분석 방법 등에 의하여 분류되어 질 수 있다. 시료의 양에 따라 마이크로(Micro) 열량계, 매크로(Macro) 열량계, 벤치 스케일(Bench scale) 열량계로 분류할 수 있으며, 물론 시료의 양이 많을수록 제조 공정을 보다 정확하게 모사할 수 있다. 또 다른 관점에서 열량계는 싱글 또는 트윈 열량계로 분류 할 수 있으며, 트윈 열량계는 대칭적으로 설치된 열량계 셀의 열 방출 차이를 측정하여 열량을 계산한다. 또한 열량계는 열적 민감도에 따라 분류될 수 있으며, 열적 민감도는 mW/kg 에서 $10 \sim 20 W/kg$ 까지의 범위를 갖는다. TMR_{ad} (Time to Maximum Rate at adiabatic condition)를 결정하기 위한 열 방출 속도를 측정에서는 열량계의 열적 민감도가 아주 중요하며, 화학물질의 저장 공정에서 열적 위험성을 평가하기 위해서는 열적 민감도가 아주 높은 열량계를

사용하여야 한다. 또한 열 수지(Heat balance) 사용 방법에 따라 열량계를 분류할 수 있으며, 여기에는 이상적인 열 축적량(Ideal heat accumulation)을 반영한 열량계인 단열열량계와 이상적인 열 흐름(Ideal heat flow)를 적용한 등온(Isothermal) 열량계 또는 Isoperibolic(주위의 온도가 일정하게 유지) 열량계가 있다.

대부분의 열량계는 다른 온도제어 방식(Control mode)를 사용한다. 온도제어 방식에는 등온방식(Isothermal mode), 승온방식(Dynamic mode), 단열방식(Adiabatic mode), Isoperibolic 방식이 있다. [그림 3-7]은 열량계의 온도제어 방식에 따른 시료와 주위의 온도변화를 나타낸 그림이며, <표 2-3>은 온도제어 방식과 활용분야 등에 따라 열량계의 종류를 나타낸 것이다.



[그림 2-8] 열량계의 온도제어 방식에 따른 시료와 주위의 온도 추이
(a) 등온방식 (b) 승온방식 (c) 단열방식 (d) Isoperibolic 방식

등온방식은 주위(Surroundings)의 온도 조절로 시료의 온도는 일정하게 유지되는 모드이다. 등온방식의 장점은 반응속도의 전환율을 평가할 때 온도의 증가에 따라 반응속도가 지수적으로 증가하는 온도에 대한 영향을 배제할 수 있다는 것

이다. 승온방식은 시료의 온도가 주어진 온도범위에서 직선적으로 변화한다. 승온방식은 넓은 온도범위에서의 시료의 열적 거동에 대한 정보를 얻을 수 있고 측정 시간이 짧다는 장점이 있는 반면에 정교한 열적 거동 평가 기법이 요구된다. 단열방식은 시료의 온도는 시료의 열적 거동의 결과로부터 나타난다. 즉, 시료의 열적 거동에 의하여 발생하는 열량은 외부로 나가지 않고 시료 자체에 축적이 되어 시료의 온도를 상승시키게 된다. 단열방식은 열적 폭주 커브를 직접적으로 평가할 수 있는 기법이며, 단열방식으로 나타나는 결과물에는 봄베의 열손실을 반영하기 위하여 Phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. Isoperibolic 방식은 주위의 온도는 일정하게 유지되고 시료의 온도가 변화는 온도제어 방식이다.

<표 2-3> 실험실에서 사용되는 열량계의 종류

Method	Measuring principles	Application range	Sample size	Temperature range	Sensitivity W kg ^{-1a)}
DSC differential scanning calorimetry	Differential, ideal flux, or isoperibolic	Screening, secondary reactions	1-50 mg	-50 + 500°C	(2) ^{b)} -10
Calvet	Differential, ideal flux	Main and secondary reactions	0.5-3 g	30 à 300°C	0.1
ARC accelerating rate calorimeter	Ideal accumulation	Secondary reactions	0.5-3 g	30 à 400°C	0.5
SEDEX sensitive detector of exothermal processes	Isoperibolic, adiabatic	Secondary reactions, storage stability	2-100 g	0-400°C	0.5 ^{c)}
RADEX	Isoperibolic	Screening, secondary reactions	1.5-3 g	20-400°C	1
SIKAREX	Ideal accumulatipon, isoperibolic	Secondary reactions	5-50 g	20-400°C	0.25
RC reaction calorimeter	Ideal flux	Main reactions	300-2000 g	-40 à 250°C	1.0
TAM thermal activity monitor	Differential, ideal flux	Secondary reactions, storage stability	0.5-3 g	30 à 150°C	0.01
Dewar	Ideal accumulation	Main reactions and thermal stability	100-1000 g	30 à 250°C	d)

a) Typical values.

b) Most recent instruments under optimal conditions.

c) Depends on cell used.

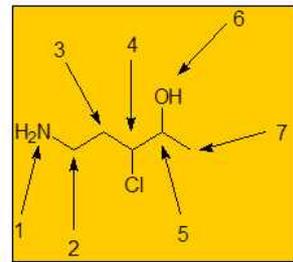
d) Depends on volume and Dewar quality.

Ⅲ. 반응위험성 평가 프로그램 고찰

1. CHETAH 프로그램

미국 ASTM의 CHETAH(CheMical Thermodynamic and Hazard Evaluation) 프로그램은 순수물질과 혼합물질 및 화학반응과 관련된 열역학적 특성값과 연소 특성값 그리고 반응성 화학물질의 위험성을 예측할 수 있는 프로그램이다. 이 프로그램의 예측 계산값은 화학물질 구성성분의 분자구조와 관련된 정보인 “그룹 가산성 벤슨법(Benson’s method group additivity)”에 의하여 계산되어 진다. [그림 3-1]은 벤슨법(Benson’s method)에 대한 예시를 나타낸 그림이다.

Atom	Benson Group	Contribution to $\Delta H_f(g)$, kcal/mol
1	NH ₂ - (C)	4.80
2	CH ₂ - (N, C)	-6.60
3	CH ₂ - (2C)	-4.93
4	CHCl - (2C)	-14.80
5	CH - (O, 2C)	-7.20
6	OH - (C)	-37.88
7	CH ₃ - (C)	-10.08
		Total: -76.69



[그림 3-1] 그룹 가산성 벤슨법(Benson's Method of Group Additivity) 예시

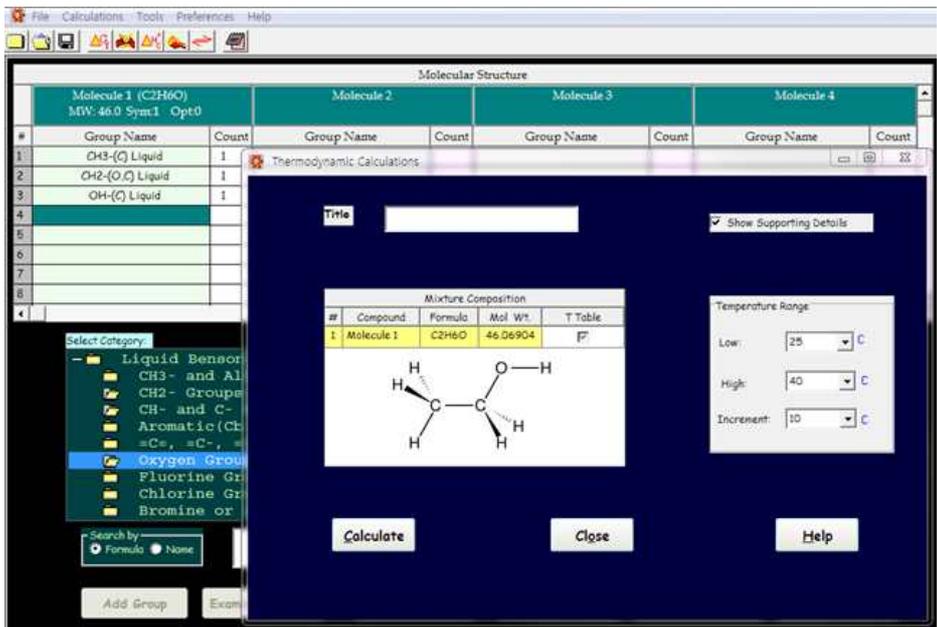
CHETAH 프로그램으로 예측할 있는 특성값을 구체적으로 정리하면 다음과 같다.

- 열역학적 특성값(Thermodynamic Chemistry)

- 반응열(heat of reaction)
- 연소열(heat of combustion)
- 평형상수(equilibrium constants)
- 기타 열역학적 특성값(misc. thermodynamic properties)
- 에너지 방출 평가(Energy Release Evaluation)
 - 화학물질의 “폭발” 경향(tendency for a material to “explode”)
- 연소 하한값의 예측(Predicts Lower Flammable Limit)

1) 열역학 테이블(Thermodynamic Table)[11]

CHETAH 프로그램은 액상(liquid phase) 분자에 대한 열역학적 데이터를 제공하기 위하여 379개 액상 벤슨 그룹(Benson Group)에 대한 데이터베이스를 가지고 있다. 액상에 대한 벤슨 그룹은 순수 액상 유기분자(pure liquid organic molecule)의 열역학적 특성값을 예측하는데 사용되어진다. 액상의 벤슨 그룹과 가스 또는 고체의 벤슨 그룹과의 혼합은 해당분자에 대한 열역학적 데이터 제공 측면에서 적당하지 않다. [그림 3-2]는 CHETAH 프로그램에서 제공한 액상인 에탄올에 대한 열역학적 데이터를 보여주는 그림이다. [그림 3-2]에서 볼 수 있듯이 에탄올의 열용량(heat of capacity), 엔트로피(entropy), 깁스에너지(Gibbs energy), 생성열(heat of formation), 평형상수(equilibrium constant) 등에 대한 열역학적 데이터를 얻을 수 있다.



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

PURE COMPOUND THERMOCHEMISTRY

Compound Name : Molecule 1
Formula : C2H6O
Molecular Weight : 46.069

Standard State Pressure = 1 atm and Enthalpy Reference Temperature = 25.000C

Temp C	Cp cal/(mol-C)	S cal/(mol-C)	gef cal/(mol-C)	Ht-H298 kcal/mol	delHf kcal/mol	delGf kcal/mol	logKf
25.00	27.399	38.171	38.171	0.000	-65.676	-41.047	30.088

Other temperatures cannot be done because of missing data

Literature References

- 1 E.S. Domalski and E.D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data, 22(4), 816-829, 1993.

Contributing Details :-

Description	Count	S [cal/mol-K]	delHf [kcal/mol]
CH3-(C) Liquid	1	19.900	-11.374
CH2-(O,C) Liquid	1	7.786	-8.863
OH-(C) Liquid	1	10.486	-46.749

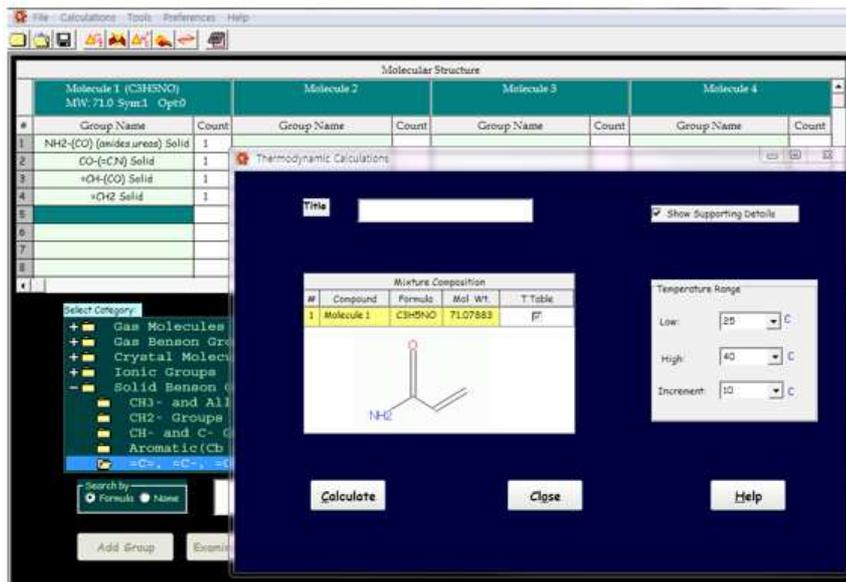
Notes about Data for this Compound:-

- Koppes rule accuracy at elevated temperatures is uncertain
- Cp at 1800 K missing for molecule.. value estimated
- Cp at 400 K missing for molecule.. value estimated
- Cp at 800 K missing for molecule.. value estimated
- Cp at 600 K missing for molecule.. value estimated
- Cp at 800 K missing for molecule.. value estimated
- Cp at 1000 K missing for molecule.. value estimated

[그림 3-2] CHETAH에서 제공된 에탄올에 대한 열역학적 데이터

CHETAH 프로그램은 고체상(Solid phase) 분자에 대한 열역학적 데이터를 제공하기 위하여 306개 고체상 벤슨 그룹(Benson Group)에 대한 데이터베이스를 가지고 있다. 고체상에 대한 벤슨 그룹은 순수 고체상 유기분자(pure liquid organic molecule)의 열역학적 특성값을 예측하는데 사용되어진다. 고체상의 벤슨 그룹과 액상 또는 기체의 벤슨 그룹과의 혼합은 해당분자에 대한 열역학적 데이터 제공 측면에서 적당하지 않다. [그림 3-3]은 CHETAH 프로그램에서 제공한 고체상인 아크릴아미드에 대한 열역학적 데이터를 보여주는 그림이다. [그림 3-3]에서 볼 수 있듯이 아크릴아미드의 열용량(heat of capacity)과 생성열(heat of formation) 등에 대한 열역학적 데이터를 얻을 수 있다.

또한 CHETAH 프로그램은 수용액 875종의 벤슨 그룹에 대한 데이터베이스를 가지고 있다. [그림 3-4]는 염산 수용액(HCl in 1000 H₂O)에 대한 열역학적 데이터를 보여주는 그림이다. [그림 3-4]에서 볼 수 있듯이 염산 수용액(HCl in 1000 H₂O)에 대한 열용량(heat of capacity)과 생성열(heat of formation) 등에 대한 열역학적 데이터를 얻을 수 있다.



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

PURE COMPOUND THERMOCHEMISTRY

Compound Name : Molecule 1
Formula : C3H5NO
Molecular Weight : 71.079

Standard State Pressure = 1 atm and Enthalpy Reference Temperature = 25.000C

Temp C	Cp cal/(mol-C)	S cal/(mol-C)	gef cal/(mol-C)	Ht-H298 kcal/mol	delHf kcal/mol	delGf kcal/mol	logKf
25.00	3.516			0.000	-55.569		

(Full Thermodynamic Table cannot be done because of missing Entropy Data)

Other temperatures cannot be done because of missing data

Literature References

- 1 E.S. Domalski and E.D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data, 22(4), 816-829, 1993.

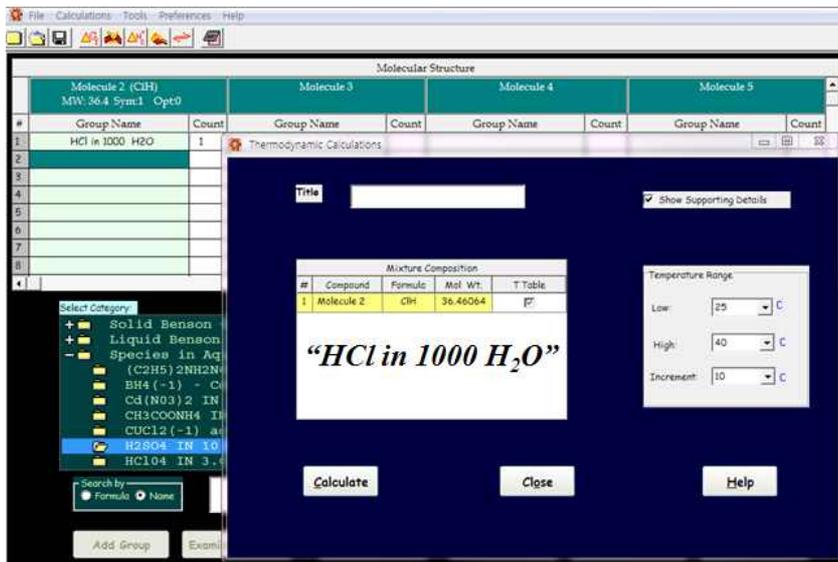
Contributing Details :-

Description	Count	S [cal/mol-K]	delHf [kcal/mol]
NH2-(CO) (amides.ureas) Solid	1	4.300	-14.274
CO-(C-N) Solid	1		-48.621
=OH-(CO) Solid	1	6.877	1.868
=OH2 Solid	1		5.359

Notes about Data for this Compound:-

Kopp's rule accuracy at elevated temperatures is uncertain
Cp at 1800 K missing for molecule.. value estimated
Cp at 400 K missing for molecule.. value estimated
Cp at 500 K missing for molecule.. value estimated
Cp at 600 K missing for molecule.. value estimated
Cp at 800 K missing for molecule.. value estimated
Cp at 1000 K missing for molecule.. value estimated
S at 298 K missing for molecule.. cannot compute entropy

[그림 3-3] CHETAH에서 제공된 아크릴아미드에 대한 열역학적 데이터



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

AQUEOUS SPECIES THERMOCHEMISTRY

Compound Name : Molecule 2
Formula : ClH
Molecular Weight : 36.461

Standard State Pressure = 1 atm and Enthalpy Reference Temperature = 25.000C

Temp C	Cp cal/(mol-C)	S cal/(mol-C)	gef cal/(mol-C)	Ht-H298 kcal/mol	delHf kcal/mol	delGf kcal/mol	logKf
25.00	8.017			0.000	-39.832		
40.00	8.021			0.120	-39.825		

(Full Thermodynamic Table cannot be done because of missing Entropy Data)

Literature References

- 1 D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, and R. L. Nuttall, The NBS Tables of Chemical and Thermodynamic Properties, Journal of Physical Chemical Reference Data, Vol. 11, 1982, Supplement No. 2.

Contributing Details :-

Description	Count	S [cal/mol-K]	delHf [kcal/mol]
HCl in 1000 H2O	1		-39.832

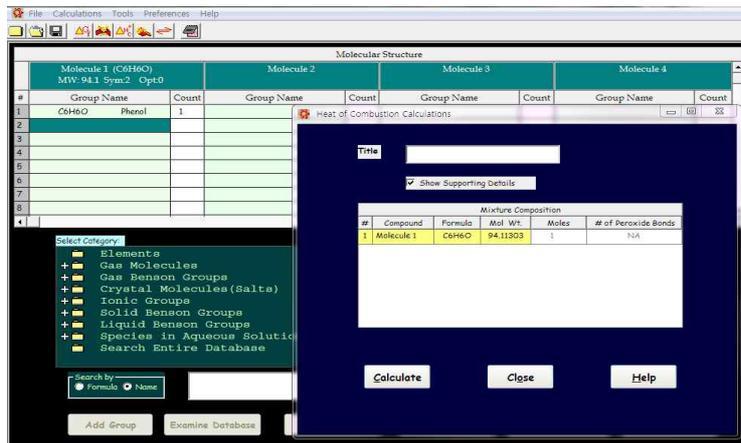
Notes about Data for this Compound:-

- S at 298 K missing for molecule., cannot compute entropy
- Cp at 300 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 1500 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 400 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 500 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 600 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 800 K missing for molecule., value estimated
- Cp at 1000 K missing for molecule., value estimated

[그림 3-4] CHETAH에서 제공된 염산 수용액에 대한 열역학적 데이터

2) 연소열(heat of combustion) 계산[11]

CHETAH 프로그램은 주기율표에 있는 약 70개 원소로서 구성된 화합물 또는 혼합물에 대한 연소열(heat of combustion)을 계산할 수 있다. 연소열 계산은 반응물을 298 K에서 이상기체로 존재한다고 가정하여 이루어진다. [그림 3-5]는 CHETAH 프로그램에서 페놀의 연소열을 계산한 결과를 보여주는 그림이다. [그림 3-5]에서 볼 수 있듯이 페놀의 연소열과 연소 생성물을 확인할 수 있다.



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

COMBUSTION HEAT

Compound Name : Molecule 1
 Formula : C6H6O
 Molecular Weight : 94.113
 Amount : 1 Mole(s)
 Heat of Formation at 25 C : -23.030 kcal/mol

Fuel Value (Net Heat of Combustion):

Mass Basis		Mole Basis	
-7.534	kcal/g	-714.670	kcal/mol
-31.772	kJ/g	-2990.179	kJ/mol
-13668.734	Btu/lb		

Combustion Products (Chosen for Fuel Value and Net Heat of Combustion):

Moles	State	Species	
6.000	gas	CO2	Carbondioxide
3.000	gas	H2O	Water Ideal Gas

Groups Present in this Compound:-

Description	Phenol	Count
C6H6O		1

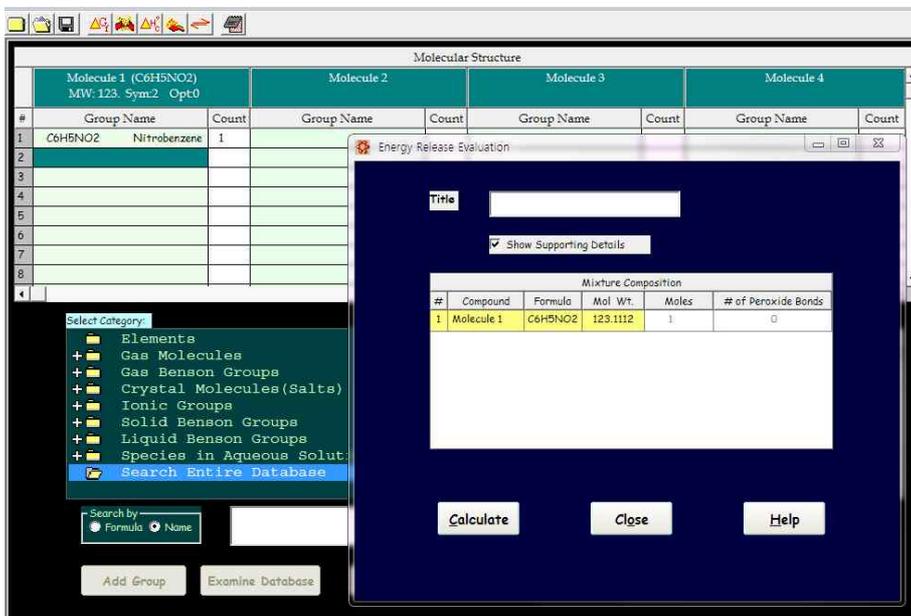
[그림 3-5] CHETAH에서 계산된 페놀의 연소열 결과

3) 에너지 방출 평가[11]

CHETAH 프로그램은 화합물 또는 단일물질에 대한 잠재적인 위험성을 예측할 수 있다. 에너지 방출에 대한 위험성 평가는 6가지의 인자(factor)에 의하여 결정되어진다. 평가기준이 되는 인자는 최대분해열(Maximum heat of decomposition), 연료가-분해열(Fuel value-Heat of decomposition), 산소수지(Oxygen Balance), 총괄에너지 방출포텐셜(Over-all Energy Release Potential), 순 과열 밀도(Net plosive density), 단열분해온도상승(Adiabatic Decomposition Temperature Rise)이다. 6개의 인자 중 총괄에너지 방출포텐셜(Over-all Energy Release Potential)이 화학물질의 위험성을 결정하는데 가장 정확한 기준이라고 알려져 있다. [그림 3-6]은 CHETAH 프로그램에서 니트로벤젠의 에너지 방출에 대한 평가를 실시한 결과를 보여주는 그림이다. [그림 3-6]에서 볼 수 있듯이 니트로벤젠의 에너지 방출에 따른 위험성을 최대분해열 등의 각 인자에 따라 평가되는 것을 알 수 있다.

4) 화학반응(Chemical reaction) 평가[11]

CHETAH 프로그램은 15종까지 포함되는 화학반응에 대한 반응열 등의 열역학적 데이터를 제공하여 준다. 반응열 등의 열역학적 데이터는 온도의 함수로써 주어진다. [그림 3-7]은 CHETAH 프로그램에서 황산(H_2SO_4)과 수산화나트륨($NaOH$)이 반응하여 물(H_2O)과 황산나트륨(Na_2SO_4)이 생성되는 반응에 대하여 평가한 결과를 보여주는 그림이다. [그림 3-7]에서 볼 수 있듯이 해당 반응에 대한 반응열, 깃스에너지, 열용량 등의 열역학적 데이터를 온도의 함수로써 확인할 수 있다. 그러나 모노머에 의한 중합반응 등의 반응정도에 따라 열역학적 데이터가 달라지는 반응에 대한 평가는 이루어지지 않는다는 단점이 이 있다. 또한 벤젠 그룹으로 적용하기 어려운 화학반응에 대한 평가도 이루어지지 않는다.



ENERGY RELEASE EVALUATION

Compound Name : Molecule 1
 Formula : C6H5NO2
 Molecular Weight : 123.111
 Amount : 1 Mole(s)
 Heat of Formation at 25 C : 16.500 kcal/mol

Hazard Classification Section:

Primary Results:

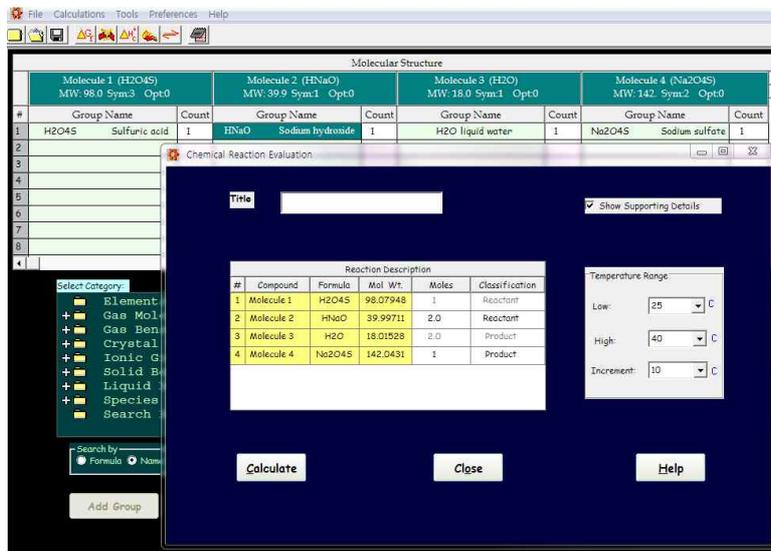
Criterion	Value	Units	Hazard Classification(#1)
Maximum heat of decomposition (#2)	-1.109	kcal/g	HIGH
Over-all Energy Release Potential	-0.298		HIGH
Net Positive Density (#4)	Cannot be determined		
Adiabatic Decomposition Temp (#5)	2548.15	Kelvin	MEDIUM

Secondary Results:

The following criteria are parameters of the over-all ERE calculation and serve to enhance the fit for particular classes of compounds, but are not generally useful for hazard analysis out of context:

Criterion	Value	Units	Hazard Classification(#1)
Fuel Value - Heat of Decomposition	-4.782	kcal/g	MEDIUM
Oxygen Balance (#3)	-162.449	g O2/100g	MEDIUM
CHETAH ERE Criterion 4	108.203	kcal ² /gmole.gm	MEDIUM
Total Number of Peroxide Bonds	0.000		

[그림 3-6] CHETAH에 의한 니트로벤젠의 에너지 방출 평가 결과



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

REACTION THERMOCHEMISTRY

Reaction:



Temp C	delHrxn kcal/mol	delGrxn kcal/mol	logK	delCp cal/(mol-C)	delSRxn cal/(mol-C)
25.00	-86.550	-77.382	56.722	20.098	-30.750
40.00	-86.251	-76.928	53.688	19.699	-29.772

Reactant(s):

Compound Name: Molecule 1
Formula: H2O4S Amount: 1 Mole(s)
Molecular Weight: 98.079 State: Gas
Symmetry: 3 Optical Isomers: 0
Number:
Group(s) Present:

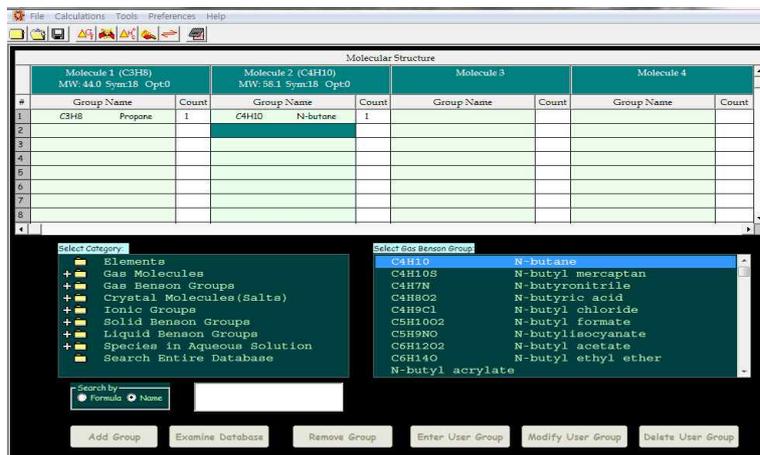
Description	Count
H2O4S Sulfuric acid	1

Compound Name: Molecule 2
Formula: HNaO Amount: 2 Mole(s)
Molecular Weight: 39.997 State: Crystal
Symmetry Number: N/A Optical Isomers: N/A
Group(s) Present:

[그림 3-7] CHETAH에 의한 황산나트륨 합성반응 평가 결과

5) 연소성(Flammability)[11]

CHETAH 프로그램은 단일물질과 혼합물질의 연소성과 관련된 연소하한계(LFL), 최소산소농도(LOC), 최소점화에너지(MIE) 등을 예측할 수 있다. 연소하한계는 Britton's method와 Bothwell's method를 활용하여 예측한다. [그림 3-8]은 CHETAH으로 프로판과 노말부탄의 연소성을 예측한 그림이다.



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

FLAMMABILITY PREDICTIONS

Lower Flammability Predictions by Britton's Method at 298K

Chemical Name	Formula	MW	Moles	LFL (mole %)	LOC (mole %)	LLFT (K)	T-Max (K)	Su (cm/s)	qd (mm)	LMIE (mJ)
Molecule 1	C3H8	44	1	1.93	9.66	1452	2284	43.87	1.8	0.241
Molecule 2	C4H10	58	1	1.48	9.65	1452	2285	43.92	1.8	0.24
Mixture	N.A.	51	2	1.68	9.66	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Details related to Britton's Method calculation

Chemical Name	Formula	MW	Moles	S	-ΔHc (kcal/mole)	-K2 (kcal/mole)
Molecule 1	C3H8	44	1	5	488.34	97.67
Molecule 2	C4H10	58	1	6.5	635.17	97.72

Lower Flammability Predictions by Bothwell's Method at 298K

Chemical Name	Formula	MW	Moles	Temp	LFL (mole %)
Molecule 1	C3H8	44	1	298K	2.2
Molecule 2	C4H10	58	1	298K	1.69
Mixture	N.A.	51	2	298K	1.91

[그림 3-8] CHETAH에 의한 프로판과 노말부탄의 연소성

2. CRW 프로그램[12]

화학물질의 반응성이란 본래의 화학물질이 다른 화학물질로 변하려는 성향을 말한다. 이 과정에서 열(에너지)과 독성가스가 방출됨으로써 위험성을 가지게 된다.

CRW(Chemical Reactivity Worksheet)는 미국 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)와 EPA에서 화학물질의 혼합에 따른 잠재적인 반응위험성을 결정하기 위하여 개발한 프로그램이다. CRW 데이터베이스는 수천종의 화학물질에 대한 고유의 위험성 정보와 공기, 물, 다른 화학물질과의 화학반응 여부에 대한 정보를 가지고 있다. CRW는 화학물질 간의 반응성을 예측하기 위하여 반응성 그룹(reactive group)을 사용하며, CRW에는 이러한 반응성 그룹이 68개 존재한다.

CRW에서 반응위험성을 예측하기 위해서는 프로그램에서 각 화학물질의 반응성 그룹을 확인한 후 각 화학물질이 쌍으로 혼합되었을 때 화학반응 유무를 결정하게 된다. CRW는 두 개의 화학물질 간을 화학반응에 대해서만 설명이 가능하며, 세 개 이상의 화학물질 혼합에 대한 반응위험성은 예측할 수 없다. 또한 두 물질의 혼합에 의한 반응위험성을 정성적으로 판단할 수 있으며 정량적인 데이터는 얻을 수 없다.

CRW를 이용한 화학물질의 반응위험성 분석방법은 프로그램의 Mixture manager 메뉴에 조사대상 모든 화학물질을 입력하고 View Chart를 실행시키면 반응성 매트릭스 차트가 완성된다. 매트릭스 차트의 각 물질 간의 반응성 결과(교차점)를 선택하게 되면 추가적인 정보를 얻을 수 있다. [그림 3-9]은 반도체 공정에서 사용되는 다양한 화학물질에 대한 반응위험성을 예측한 매트릭스 차트를 보여주는 그림이다.

CRW 프로그램은 저장, 운송, 폐기 등의 공정에서 사용할 수 있는 유용한 프로그램이며, 추가적으로 화학물질과 흡수제 또는 설비 재질과의 양립성에 대한 정보도 제공하여 준다.

The screenshot shows the 'Mixture Manager' software interface. At the top, there are tabs for 'Mixture Manager', 'Mixture Report', 'Compatibility Chart', 'Reactive Groups', 'Custom Chemical List', and 'Absorbent Incompatibilities'. The 'Mixture Manager' tab is active, displaying search criteria and results. The search results list 'PHOSPHINE' with CAS # 7803-51-2, UN # 2199, DOT Label 'Poison Gas, Flammable Gas', and Formula 'H3P'. Below this, there is a 'General Description' and 'Reactive Group(s)' section. At the bottom, a 'Mixture: SEMI Materials' section lists 22 chemicals with their CAS numbers and RSC numbers.

		AMMONIA ANHYDROUS	ARGON	ARSENIC	BORON TRICHLORIDE	BORON TRIFLUORIDE	BROMOTRIFLUOROMETHANE	CARBON DIOXIDE	CARBON TETRACHLORIDE	CHLORINE	CHLOROPENTAFLUOROETHANE	CHLOROTRIFLUOROMETHANE	DIBORANE	DICHLORODIFLUOROETHANE	DICHLOROSILANE	GERMANE	HELIUM
3	1	AMMONIA ANHYDROUS															
		ARGON	Y														
4	2	ARSENIC	Y	Y													
		BORON TRICHLORIDE	N	Y	N												
4	0	BORON TRIFLUORIDE	N	Y	N	C											
		BROMOTRIFLUOROMETHANE	Y	Y	Y	Y	Y										
		CARBON DIOXIDE	Y	Y	Y	Y	Y	Y									
3	0	CARBON TETRACHLORIDE	Y	Y	N	N	N	Y	Y								
4	0	CHLORINE	N	Y	N	N	N	Y	Y	N							
		CHLOROPENTAFLUOROETHANE	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y							
		CHLOROTRIFLUOROMETHANE	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y						
4	2	DIBORANE	N	N	N	N	N	C	N	N	N	C	C				
		DICHLORODIFLUOROETHANE	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	C			
4	2	DICHLOROSILANE	N	Y	N	N	N	Y	Y	C	N	Y	Y	N	Y		
4	3	GERMANE	N	N	N	N	N	C	N	N	N	C	C	C	C	N	
		HELIUM	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N	Y	Y	N	

Chart Legend

Y : Compatible
No hazardous reactivity issues expected.

N : Incompatible
Hazardous reactivity issues are expected.

C : Caution
May be hazardous under certain conditions.

SR : Self-Reactive
Potentially Self-Reactive (e.g., polymerizable)

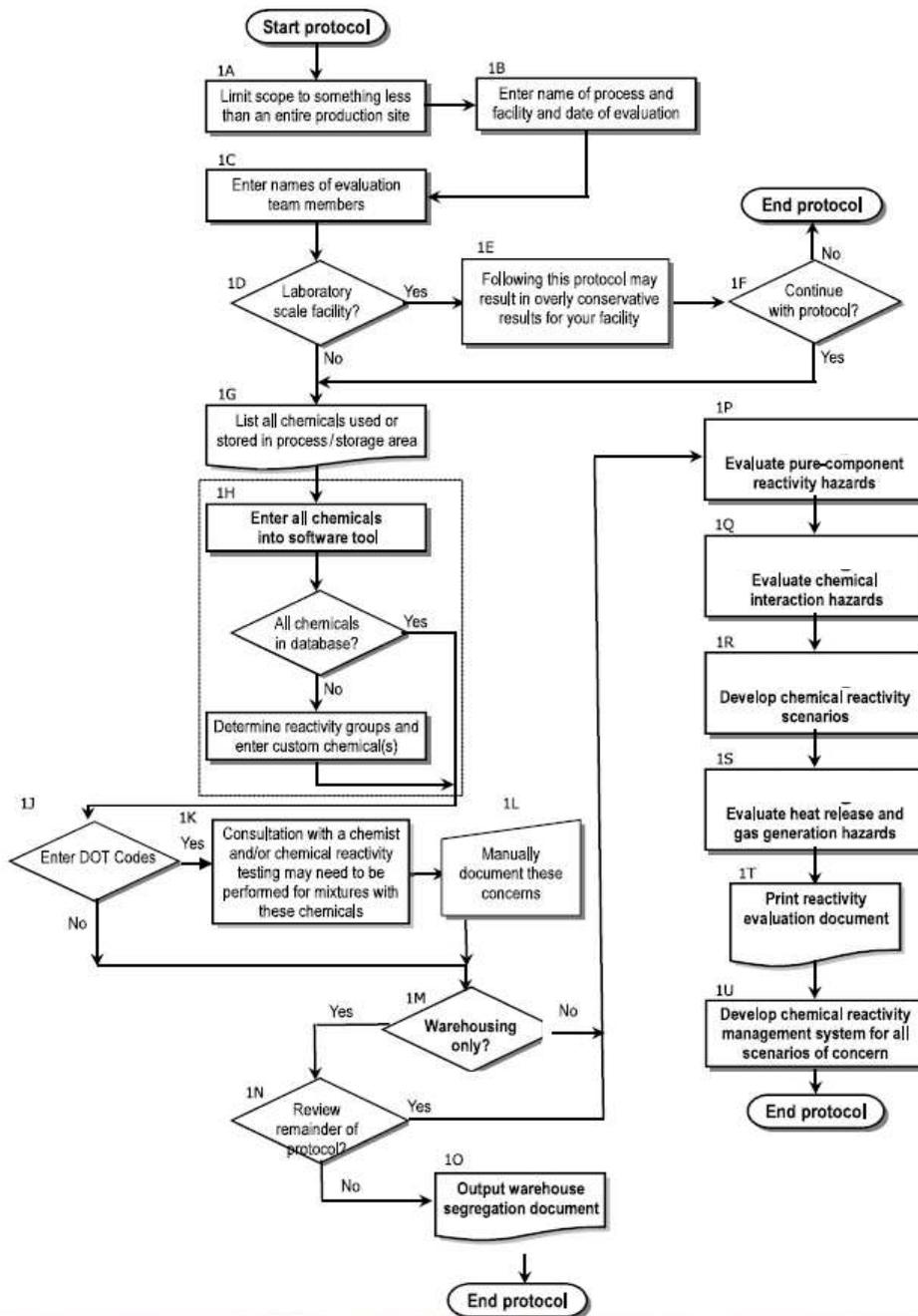
[그림 3-9] CRW를 이용한 반응위험성 예측 결과 예시

3. RMT 프로그램[13]

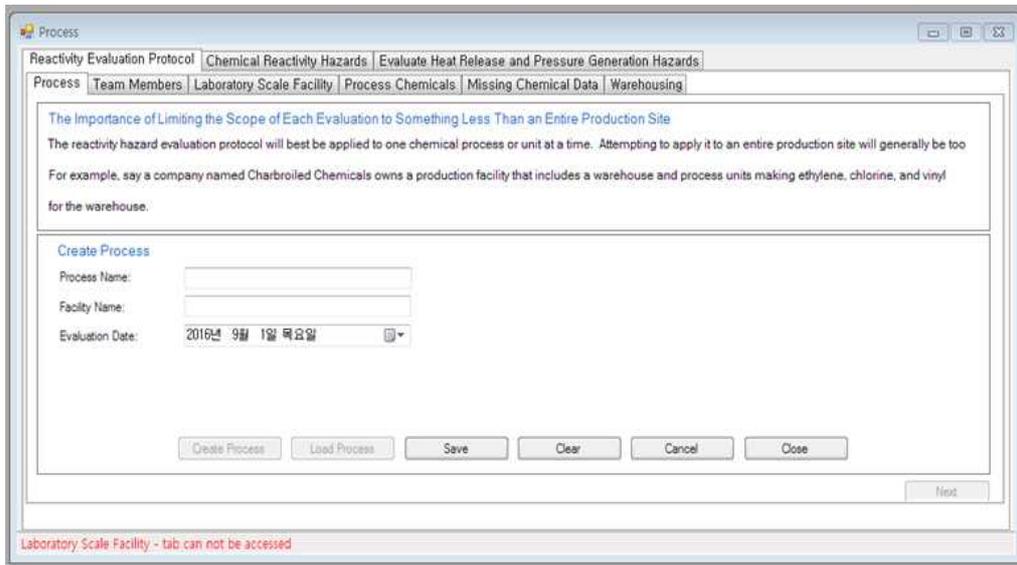
RMT(Reactivity Management Tool) 프로그램은 미국 CCPS에서 중소규모 화학공장을 위하여 화학공정과 관련된 반응위험성 평가에 활용할 수 있도록 개발한 프로그램이다. RMT 프로그램의 화학물질에 대한 데이터베이스는 CRW 프로그램의 데이터베이스를 사용하고 있다.

RMT 프로그램은 두 종류의 반응위험성 평가에 사용되어진다. 첫 째는 저장, 운송, 폐기 공정 등에서 사용할 수 있는 두 화학물질 간의 반응위험성을 확인할 있다. 이는 CRW 프로그램의 반응위험성평가와 동일한 결과를 얻을 수 있다. 또 다른 하나는 화학반응공정 또는 혼합공정에서 폭주반응 등의 사고 시나리오에 따른 반응위험성평가를 수행할 수 있다. RMT 프로그램을 이용하여 화학반응공정의 반응위험성을 평가하기 위해서는 기본적인 반응열, 비열 등의 열역학적 데이터가 필요하며, 시나리오에 따른 온도 및 압력에 대한 반응위험성 평가를 위해서는 반응공정 전문가 참여가 필수적이다. 화학반응 사고 시나리오는 7가지 유형으로 분류되어 작성되어 진다. 사고 시나리오 유형 7가지는 유틸리티 손실(Loss of utilities), 공정조건 이탈(Process variation or upset), 에너지 공급 변화(Energy input variation), 기계적 실패(Mechanical Failure), 의도하지 않은 혼합(Inadvertent mixing), 휴먼 에러(Human error), 기타 부반응(side reaction) 또는 분해반응(decomposition reaction) 시나리오로 구분된다.

[그림 3-10]는 RMT 프로그램의 Flow Chart를 보여주는 그림이다. [그림 3-10]에서 볼 수 있듯이 먼저 반응위험성 평가 공정을 선정한 후 해당 공정에서 사용·저장되는 모든 화학물질을 입력하여 저장공정에서의 반응위험성평가 결과를 얻거나 사고시나리오에 따른 반응공정 위험성평가 결과를 얻을 수 있다.



[그림 3-10] RMT 프로그램의 Flow Chart



[그림 3-11] RMT 프로그램의 초기화면

Matrix	ALUMINUM POWDER UNCOATED	BENZALDEHYDE	ISOPROPANOL	SODIUM HYDROSULFITE	WATER	Potassium carbonate
BENZALDEHYDE	B5, D1					
ISOPROPANOL	B5, C	C, G				
SODIUM HYDROSULFITE	A2, C, G	B5, C	A6, B1, B5, C			
WATER	B6			B6, D3, D6, D7		
Potassium carbonate	A3, A6, B1, B5, C	A6, C, D4		C, D3	B5, D7, E	
ACR 9031	B5, D1, A3, A6, B1, C, A2, G	B5, D1, A6, C, D4	C, G, B5, A6, B1	B5, C, A2, G, D3, F	B6, B5, D7, E, D3, D6	A6, C, D4, A3, B1, B5, D3

- A1 Explosive when dry.
- A2 Risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition.
- A3 Forms very unstable explosive metallic compounds.
- A4 External heating may cause an explosion.
- A5 May form explosive peroxides.
- A6 Reaction proceeds with explosive violence and/or forms explosive products.
- A8 Explosive when mixed with combustible material.
- A9 Heat generated from chemical reaction may initiate explosion.
- A10 Increased sensitivity to detonation.
- B1 May become highly flammable or may initiate a fire, especially if other combustible materials are present.
- B3 Spontaneously flammable in air.
- B4 Spontaneous ignition of reactants or products due to reaction heat.
- B5 Combination liberates gaseous products, at least one of which is flammable. May cause pressurization.
- B6 Combination liberates gaseous products, including both flammable and toxic gases. May cause pressurization.
- C Exothermic reaction. May generate heat and/or cause pressurization.
- D1 Exothermic, potentially violent polymerization. May cause pressurization.
- D3 Combination liberates gaseous products, at least one of which is toxic. May cause pressurization.
- D4 Combination liberates nonflammable, nontoxic gas. May cause pressurization.
- D5 Combination liberates combustion-enhancing gas (e.g., oxygen). May cause pressurization.
- D6 Exothermic, generation of toxic and corrosive fumes.
- D7 Generation of corrosive liquid.
- E Generates water soluble toxic products.
- F May be hazardous but unknown.
- G Reaction may be intense or violent.
- H Possible exposure to radiation.
- I Members of this group are highly reactive. They may be incompatible with members of the same group.

[그림 3-12] RMT 프로그램의 반응위험성 매트릭스 차트

[그림 3-11]은 RMT 프로그램의 초기화면을 보여주는 그림이다. 프로그램을 [그림 3-10]의 Flow Chart에 따라 관련 정보를 입력하여 저장 또는 운송 공정에서의 반응위험성 평가를 실시하면, 저장 공정에서의 반응위험성 평가 결과로서 [그림 3-12]과 같은 두 물질 간의 반응위험성에 대한 매트릭스 차트를 확인

할 수 있다. 이는 CRW 프로그램의 반응위험성 평가 결과와 동일하다는 것을 알 수 있지만 두 물질 간의 반응위험성을 평가하기 위한 프로그램 사용은 최신화가 자주 이루어지는 CRW를 사용하는 것이 RMT 프로그램을 사용하는 것보다 효율적이라 볼 수 있다.

또한, RMT 프로그램에 반응위험성 사고 시나리오와 반응열, 비열, 초기온도, 관심 온도, 관심 압력 등을 입력한 후 반응위험성 평가를 실시하면 [그림 3-13]와 같은 반응공정의 반응위험성 평가 결과를 확인할 수 있다. 결과에는 입력한 사고 시나리오 유형과 내용 등이 작성되어지며, 단열상승온도와 MTSR (Maximum Temperature of Synthesis Reaction)이 계산되고 온도와 압력에 대한 권고내용을 보여준다. 온도와 압력에 권고내용은 “The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.”이다 따라서 경험이 많은 반응공정 전문가에 의하여 온도와 압력에 대한 재평가가 이루어져야 화학반응공정의 반응위험성 평가가 완료된다.

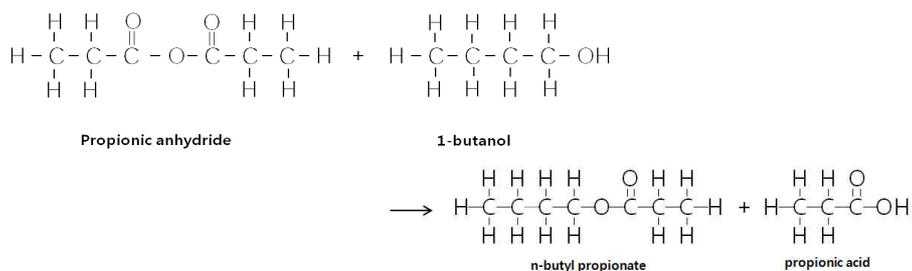
Scenario Name	Scenario Type	Scenario Status	Heat Of Reaction	Full Description	Comments	Adiabatic Temp Rise	Initial Temperature	Max Reaction Pressure	Temperature Of Concern	Pressure Of Concern	MTSR	Temperature recommendation	Pressure recommendation
UTL-01	Loss of Utility Scenario	Completed	1500	Inertion gas interrupted causing loss of inertion in Blender. Static ignites Benzaldehyde vapors	Fire Scenario 1500Kj/Kg used to represent complete combustion, assumed cp=2, used 10X rule of thumb to determine Pmax. MWAPx2.5 pressure of concern. Pressure analysis assumes no decomp - improbable	750	20	10	200	17	770	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The information entered for the pressure analysis of this scenario indicates that this scenario has a low probability of causing a major chemical reactivity incident. See help guide.
VAR-01	Process Variation Scenario	Completed	972	Overfill causes stress in intensifier bar bearings causing a coolant leak.	Water reacts with vessel contents. Gas and heat evolved. Heat of reaction very high - expect spontaneous ignition of Al and or Na2O4S2. 5000Kj/Kg chosen to represent large heat of reaction	486	20	175	200	17	506	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
ERG-01	Energy Input Variation Scenario	Completed	972	Jacket stem valve leak causes jacket to exceed setpoint	assume complete failure to ~130C	486	20	175	200	17	506	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
MEC-01	Mechanical Failure Scenario	Completed	972	Bearing failure leads to localized overheating. Self-sustaining decomposition initiated that spreads to entire batch		486	20	175	200	17	506	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
MIX-01	Inadvertent Mixing Scenario	Completed	5000	Fire suppression system activated by event not connected with process during a charging operation	Must determine best course of action. Close manway or something else. What are the consequences of disabling fire protection during charging? Ignore Pressure because requires venting calc not done	2500	20	0	200	17	2520	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.

[그림 3-13] RMT 프로그램의 화학반응공정 반응위험성평가 결과(예)

IV. 사례 연구

본 연구에서는 반응위험성 평가 프로그램의 현장 적용성을 평가하기 위하여 사례연구를 수행하였다. 사례연구는 하나의 화학반응공정을 선정하여 반응위험성 평가 이론에 의한 실험적 방법의 반응위험성 평가와 CHETAH, CRW 및 RMT 프로그램을 이용한 반응위험성 평가를 수행하여 각각의 방법에 대한 장·단점에 대하여 비교하였다. 또한 중소규모 화학공장에서 반응성평가 프로그램이 활용이 가능한가에 대하여 검토하였다.

반응위험성 평가를 위한 사례연구 반응공정은 식품, 화장품 및 제약 산업에서 광범위하게 사용되어지는 n-butyl propionate 합성반응 공정을 선정하였다. n-butyl propionate 합성반응공정 진행순서는 먼저 상온에서 Propionic anhydride를 반응기에 일정량 투입한 후 일정 교반속도를 유지하며 반응온도까지 승온시킨다. 승온된 반응온도에서 1-butanol을 원하는 공급시간(속도) 동안 반응기 내로 투입하면서 반응을 진행시키고, 반응이 완료될 때까지 반응온도를 유지시켜 준다. 이때 반응온도는 70~100 °C이고 반응물(1-butanol) 공급시간은 30~240 min이다. n-butyl propionate 합성반응식은 [그림 4-1]과 같다.

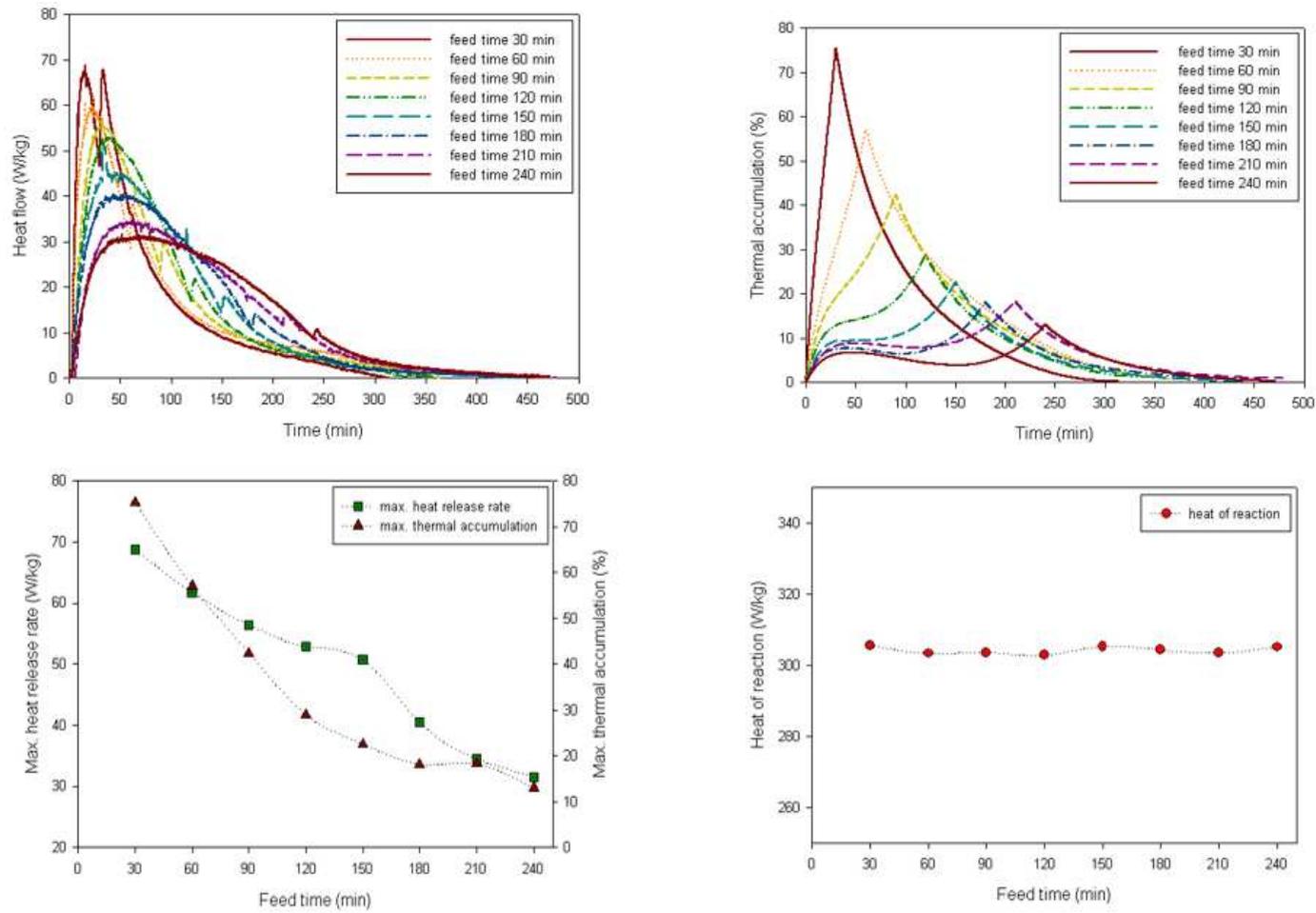


[그림 4-1] n-butyl propionate 합성반응식

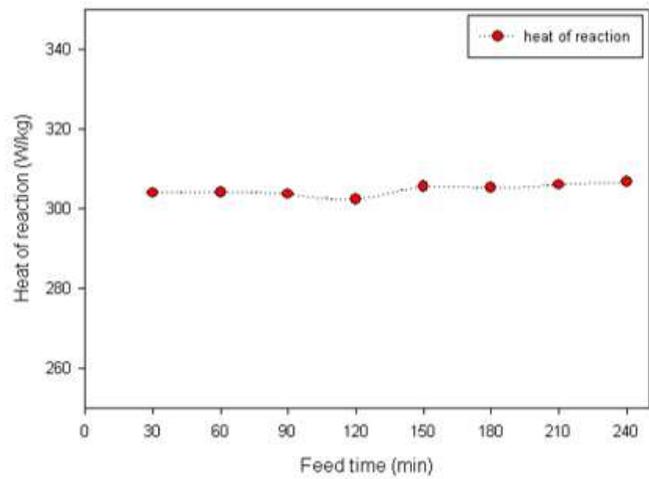
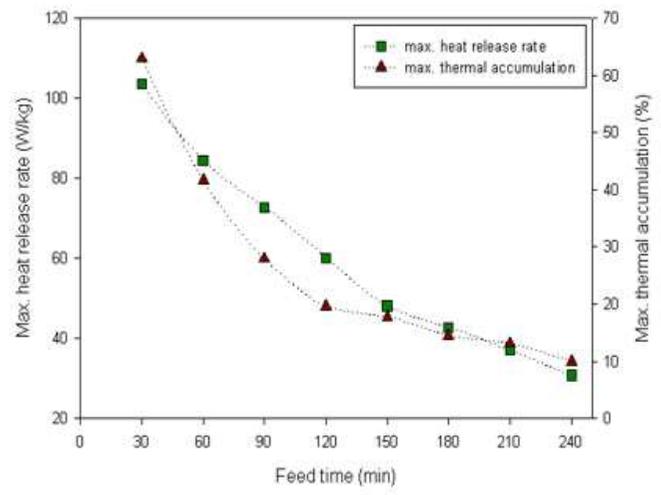
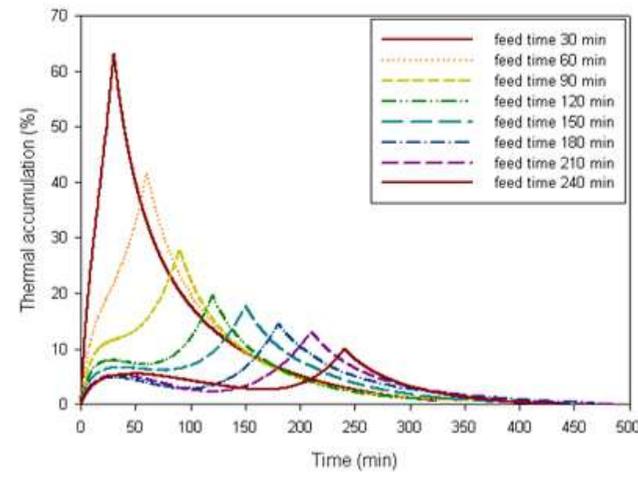
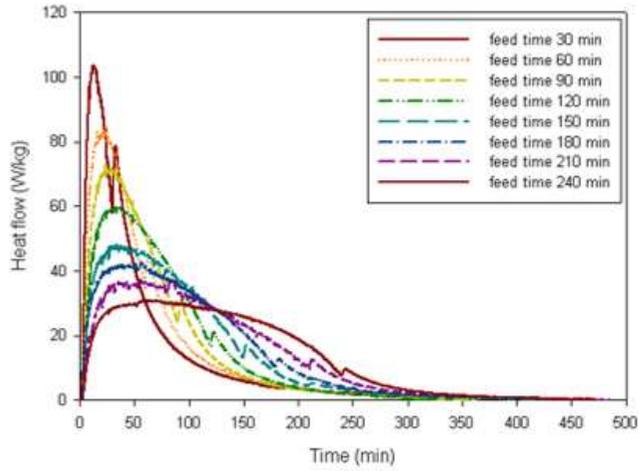
1. 실험적 방법에 의한 반응위험성 평가[10]

n-butyl propionate 합성반응 공정의 실험적 방법에 의한 반응위험성 평가를 수행하기 위하여 다음과 같은 실험자료를 사용하였다. 반응온도와 반응물 공급속도에 따른 열적거동 특성을 파악하기 위하여 반응열량계의 일종인 Multimax Reactor System을 사용하여 얻은 실험자료와 반응생성물의 열 안정성을 조사를 위하여 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)를 사용하여 얻은 실험 자료를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 실험 자료는 이근원 등(2012)이 연구한 “화학반응공정의 열적 위험특성을 고려한 공정 조건 최적화 방법 연구”에서 인용하였다[10]. 따라서 본 연구에서 사용된 실험 자료의 정확하고 자세한 해석에 대해서는 해당 연구보고서를 참고 하였다.

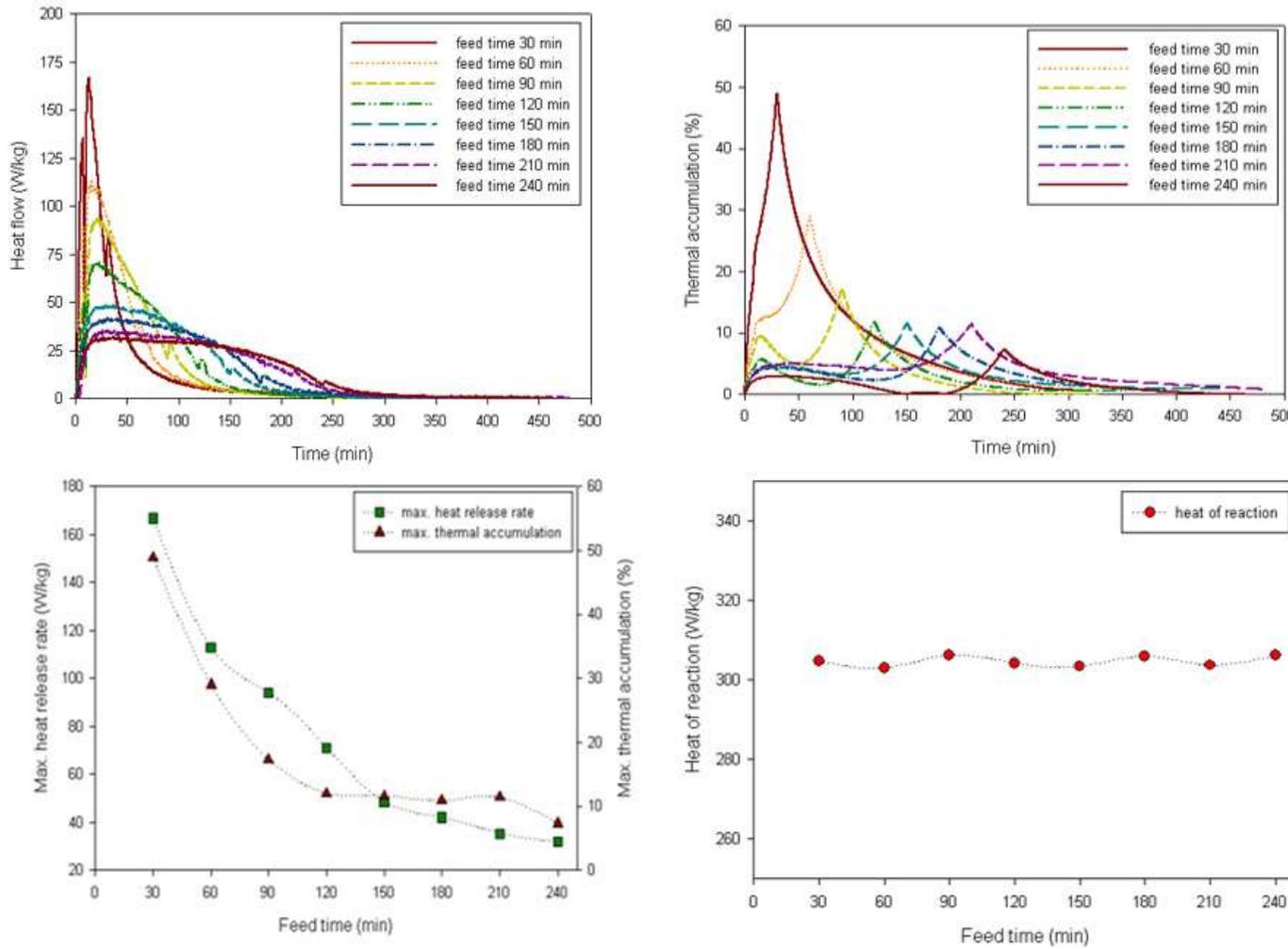
[그림 4-2] ~ [그림 4-5]은 반응온도 70, 80, 90 및 100 °C에서 반응물의 공급속도에 따른 열적거동을 나타낸 그림이다. [그림 4-2] ~ [그림 4-5]에서 볼 수 있듯이 각 반응온도에서 반응물의 공급속도에 따른 열 흐름(Heat flow), 열 축적율(Thermal accumulation), 최대열방출속도(Maximum heat release rate), 반응열 등의 경향을 확인할 수 있다. 열 흐름과 최대열방출속도에 대한 그림은 각 반응 조건에서 반응기의 냉각용량을 결정할 수 있는 데이터를 제공해 주며, 또한 정상 운전조건에서 반응온도 및 반응물의 공급속도 등이 변화할 때 반응기 내의 열적 거동을 예측할 수 있는 자료이다. 열 축적율은 반응공정 운전 중 냉각실패가 발생하였을 경우 반응기가 최대로 도달할 수 있는 온도에 대한 정보를 제공하여 준다. 즉, 반응조건에 따른 열적거동을 파악할 수 있으면 반응조건 등의 변화에 따른 폭주반응에 대한 반응위험성을 평가할 수 있다.



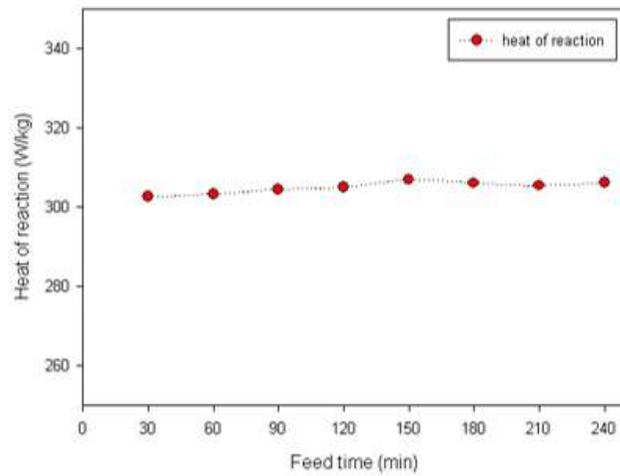
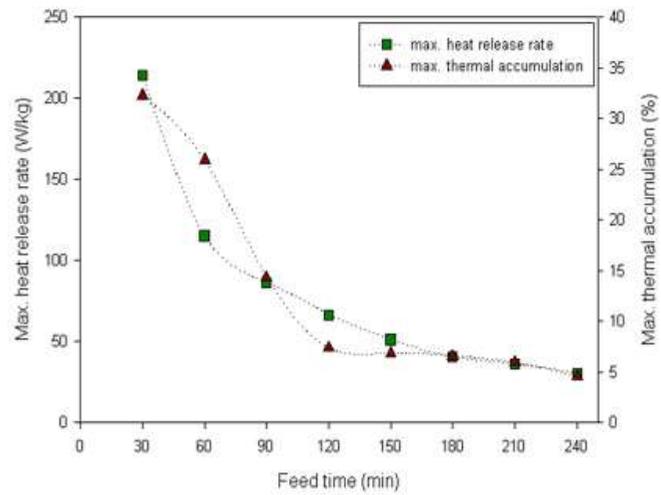
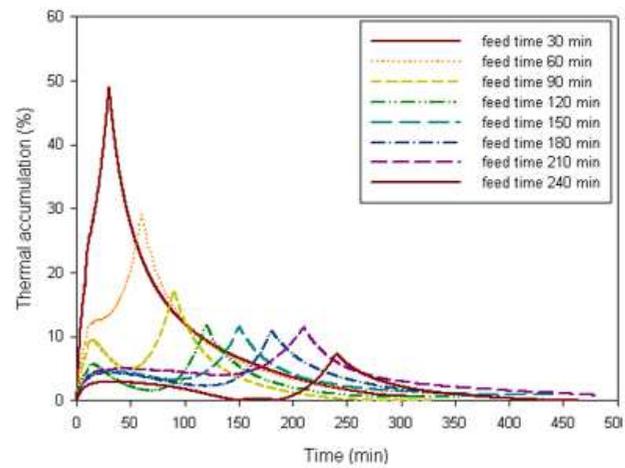
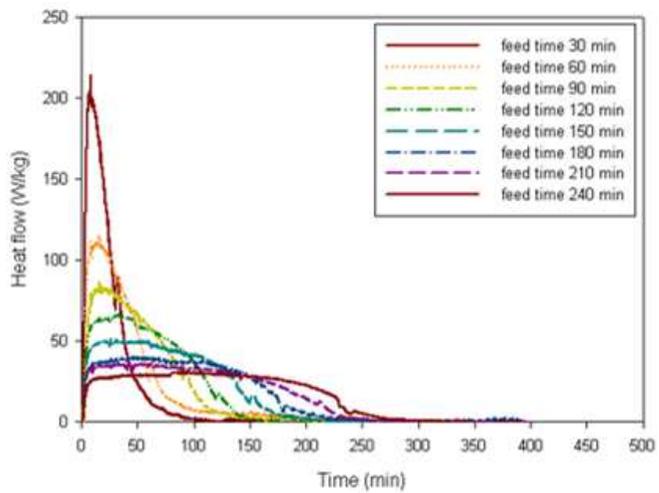
[그림 4-2] 반응온도 70 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동



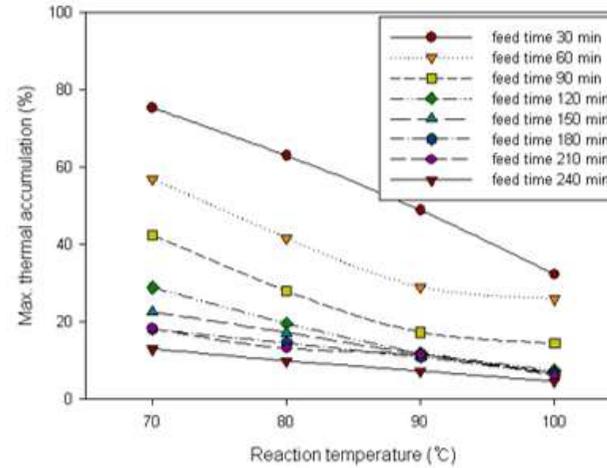
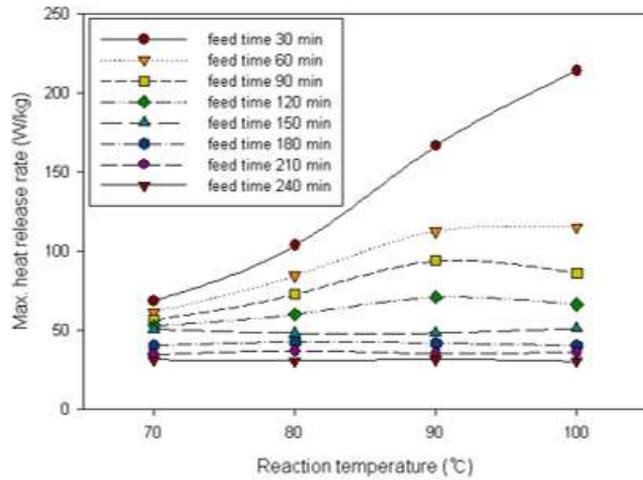
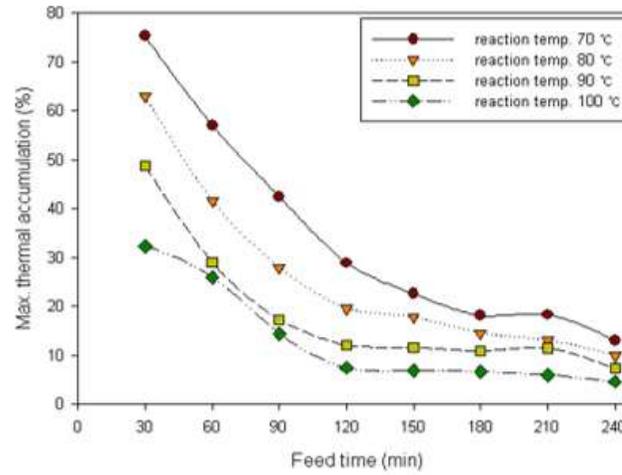
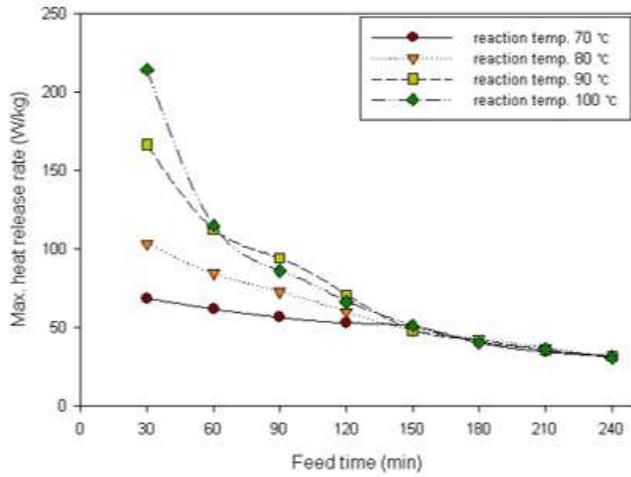
[그림 4-3] 반응온도 80 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동



[그림 4-4] 반응온도 90 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동



[그림 4-5] 반응온도 100 °C에서 반응물 공급시간에 따른 열적거동

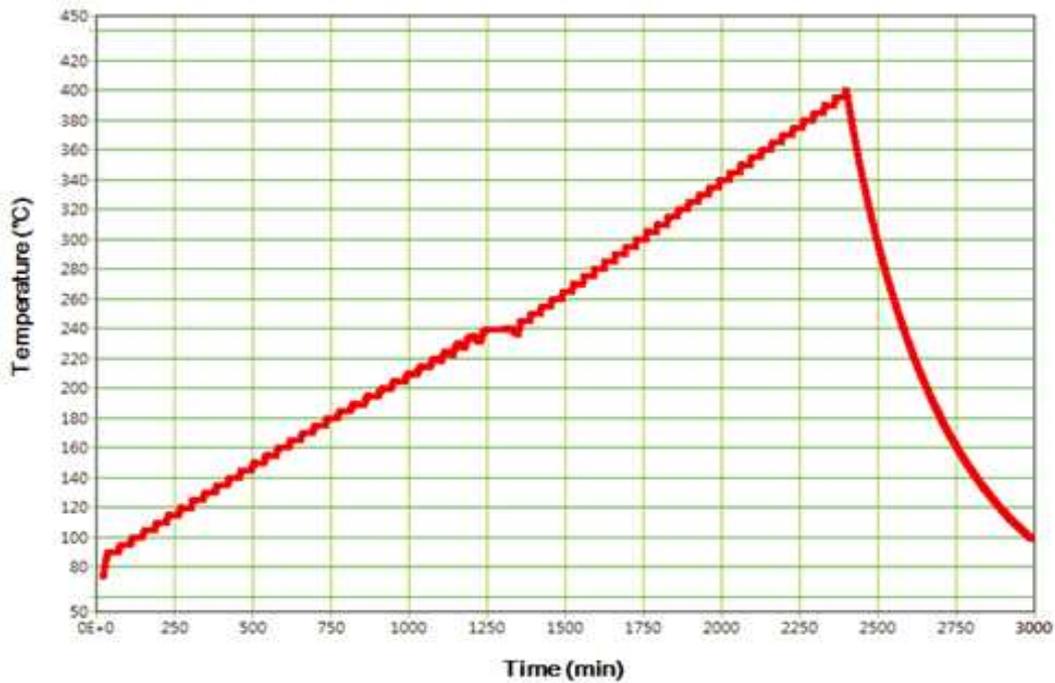


[그림 4-6] 반응온도 및 공급시간 vs 최대 열방출속도 및 열 축적율의 관계

예를 들어, 반응온도 90 °C, 공급속도 150 min으로 운전되는 공정에서 반응온도가 100 °C로 변경되었을 때 최대열방출속도가 증가하여 반응기의 냉각용량을 초과하는가를 평가할 수 있다. 또한 반응기의 냉각실패가 발생하였을 때, 반응온도와 최대열축적율과의 관계로부터 MTSR(Maximum Temperature of Synthesis Reaction)을 계산함으로써 MTSR이 MTT(Maximum Temperature for technical reasons)를 초과하는가를 평가할 수 있다.

[그림 4-6]은 각 반응온도와 반응물의 공급속도에 따른 열적거동 데이터를 바탕으로 반응온도 및 공급시간에 따른 최대열방출속도와 열축적율을 보여주고 있는 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각각의 반응물의 공급속도에서 반응온도가 변화함에 따라 최대열방출속도와 열축적율이 변하는 경향을 알 수 있으며, 또한 각각의 반응온도에서 반응물의 공급속도가 변화함에 따라 최대열방출속도와 열축적율이 변하는 경향을 알 수 있다. 이러한 정보는 반응조건의 변화와 휴먼에러 등으로 반응조건 설정 등의 오류가 발생하였을 경우 반응기의 냉각실패 등에 대한 반응위험성 평가에 중요한 자료가 된다.

[그림 4-7]는 반응생성물의 열 안정성을 가속속도열량계(ARC)로 측정된 결과를 나타낸 그림이다. 반응생성물의 열 안정성은 2차 분해반응의 위험성평가라고 할 수 있다. 즉, 반응기의 냉각실패가 일어날 경우 각각의 반응조건의 MTSR에서 반응생성물이 분해반응이 일어날 수 있는가를 평가하는 것이다. [그림 4-7]에서 볼 수 있듯이 90 °C에서 400 °C까지의 온도범위에서 반응생성물의 분해 등에 의한 발열이 나타나지 않았다. 이는 반응생성물이 400 °C까지 분해반응이 발생하지 않는 안전한 물질로 판정할 수 있다.



[그림 4-7] 반응생성물의 열 안정성 결과

화학반응공정의 반응위험성을 평가하기 위해서는 각 반응조건에서의 열적거동 뿐만 아니라 냉각용량 등의 반응기 사양에 대한 정보가 필요하다. <표 4-1>은 n-butyl propionate 합성반응에 사용되는 반응기 사양을 나타낸 것이다. <표 4-1>에서 볼 수 있듯이 반응기의 냉각용량이 반응온도에 따라 달라지는 것을 알 수 있으며, 이 냉각용량과 반응조건에 따른 열적거동 중의 하나인 최대열방출속도와 비교함으로써 공정운전조건에서 반응기의 냉각실패 여부를 예측할 수 있다.

<표 4-1> n-butyl propionate 합성반응에 사용되는 반응기 사양

반응기 용량(V_f)	반응기 운전 용량(V_o)	열전달 면적(A)	총괄열전달 계수(U)	냉각매체 온도(T_{cool})	냉각용량 (Cooling capacity)
4 m ³	3 m ³	7.4 m ²	350 W/m ² ·K	30 °C	34 W/kg($T_r=70^\circ\text{C}$) 43 W/kg($T_r=80^\circ\text{C}$) 51 W/kg($T_r=90^\circ\text{C}$) 60 W/kg($T_r=100^\circ\text{C}$)

<표 4-2>는 각 반응온도에서 반응물의 공급속도에 따른 최대열방출속도, 최대 열축적용, MTSR에 대한 열적거동 특성값을 나타낸 것이다. <표 4-2>에서 볼 수 있듯이 각 반응온도에서 반응기의 냉각실패가 발생하지 않고 MTT (Maximum Temperature for technical reasons)를 초과하지 않는 반응물의 공급속도를 파악할 수 있다. 즉, 반응온도 70 °C에서는 반응물의 공급속도가 240 min 이상, 반응온도 80 °C에서는 반응물의 공급속도가 180 min 이상, 반응온도 90 °C에서는 반응물의 공급속도가 150 min 이상, 반응온도 100 °C에서는 반응물의 공급속도가 210 min 이상이 되어야 반응기의 냉각실패가 일어나지 않고, 냉각매체 공급차단 등의 이유로 냉각실패가 발생하더라도 즉시 반응물의 공급을 중단하면 반응기 내의 온도가 MTT를 초과하지 않아 반응기 내의 압력 상승을 억제할 수 있어 안전한 반응공정의 운전이 가능하다고 평가할 수 있다. 또한 <표 4-2>로부터 반응 위험성을 고려하여 설정된 각각의 반응온도 및 반응물의 공급속도에서 공정운전 조건 이탈 시 반응기 내의 거동을 정량적으로 예측할 수 있으므로 신뢰성 있는 사고 시나리오에 따른 반응위험성 평가를 수행할 수 있다.

<표 4-2> 반응온도 및 반응물 공급속도에 따른 열적거동 특성값

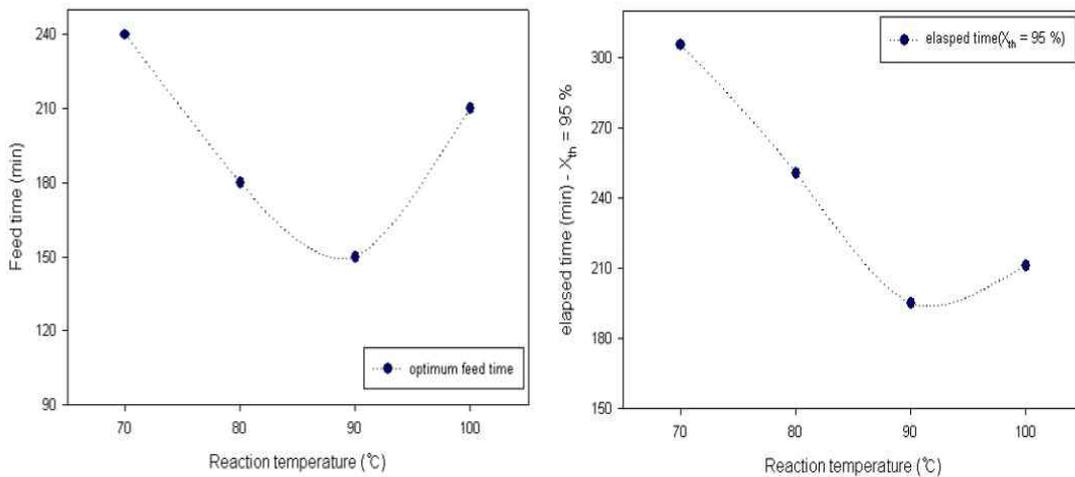
반응온도	70 °C			80 °C			90 °C			100 °C		
반응물 공급속도	최대열방출 속도 (W/kg)	최대열 축적율 (%)	MTSR (°C)	최대열방출 속도 (W/kg)	최대열 축적율 (%)	MTSR (°C)	최대열방출 속도 (W/kg)	최대열 축적율 (%)	MTSR (°C)	최대열방출 속도 (W/kg)	최대열 축적율 (%)	MTSR (°C)
30 min	68.72	75.3	190.48	103.52	62.96	180.74	166.74	48.86	168.18	214.29	32.28	151.65
60 min	61.72	57.01	161.22	84.55	41.62	146.59	112.82	28.99	136.38	115.28	25.91	141.46
90 min	56.46	42.37	137.80	72.83	27.93	124.69	94.00	17.27	117.63	86.29	14.43	123.09
120 min	52.9	28.87	116.20	60.15	19.61	111.38	70.93	<u>11.99</u>	<u>109.18</u>	66.46	7.39	111.82
150 min	50.74	<u>22.54</u>	<u>106.06</u>	48.18	<u>17.76</u>	<u>108.42</u>	<u>48.36</u>	11.59	108.54	<u>51.22</u>	6.85	110.96
180 min	40.45	18.08	98.93	<u>42.76</u>	14.49	103.18	42.03	10.86	107.38	40.41	6.60	110.56
210 min	34.53	18.26	99.22	37.05	13.11	100.98	35.29	11.43	108.29	36.34	<u>5.97</u>	109.55
240 min	<u>31.53</u>	13.02	90.83	30.80	9.95	95.92	31.71	7.31	101.70	30.47	4.58	107.33
임계값	34	25.00	110	43	18.75	110	51	12.50	110	60	6.25	110

<표 4-3>은 반응온도에서 반응기의 냉각용량과 각각의 공정운전조건에서 발생하는 최대열방출속도에 따라 예측되는 반응기의 냉각실패 가능성과 공정온도 (TP), MTSR, MTT, TD24의 온도레벨에 따라 [그림 2-5] 의해 결정되는 반응위험성 등급을 나타낸 그림이다. 여기서 MTT는 반응물 1-butanol의 끓는점 117 °C에서 안전 마진(safe소 margin)을 적용한 110 °C로 설정하였으며, TD24는 반응생성물의 열안정성 실험결과에 의하여 400 °C 이상으로 설정하여 평가한 것이다. <표 4-3>에서 볼 수 있듯이 각 반응온도에서 반응기의 냉각실패 가능성이 없으면서 위험성 등급이 2등급 이하인 공정운전조건은 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, 반응온도 70 °C에서는 반응물의 공급속도가 240 min 이상, 반응온도 80 °C에서는 반응물의 공급속도가 180 min 이상, 반응온도 90 °C에서는 반응물의 공급속도가 150 min 이상, 반응온도 100 °C에서는 반응물의 공급속도가 210 min 이상이 되어야 각 반응온도에서 반응위험성 고려한 최적의 공정운전조건이 된다고 할 수 있다.

[그림 4-8]은 각 반응온도에서의 반응위험성을 고려한 최적의 공정운전조건(반응물의 공급속도)과 열적 전환율이 95 %에 도달에 필요한 소요시간을 나타낸 그림이다. 여기서 열적 전환율이란 해당반응공정에서 발생될 수 있는 전체 반응열이 시간에 따라 진행되는 정도를 의미한다. [그림 4-8]에서 볼 수 있듯이 반응위험성과 반응 사이클 타임(Cycle time) 등의 생산성을 고려한 최적의 공정운전조건은 반응온도 90 °C에서 반응물의 공급속도 150 min이라고 평가할 수 있다.

<표 4-3> 공정운전조건에서 반응위험성 평가 결과

반응온도	70 °C		80 °C		90 °C		100 °C	
공급속도 (min)	냉각실패 가능성	임계성 등급						
30	○	3	○	3	○	3	○	3
60	○	3	○	3	○	3	○	3
90	○	3	○	3	○	3	○	3
120	○	3	○	3	○	1	○	3
150	○	1	○	1	×	<u>1</u>	×	3
180	○	1	×	<u>1</u>	×	1	×	3
210	○	1	×	1	×	1	×	<u>1</u>
240	×	<u>1</u>	×	1	×	1	×	1



[그림 4-8] 반응위험성을 고려한 공정운전조건 최적화

n-butyl propionate 합성반응공정을 이론에 의한 실험적 방법을 활용하여 수행한 반응위험성 평가의 특징은 다음과 같다. 첫 번째 특징은 반응온도와 반응물의 공급속도에 따른 열 유속 등의 정확한 열적거동을 파악할 수 있었다. 두 번째는 공정운전조건에 따른 화학반응의 최대열방출속도를 알 수 있어 적정한 반응기의 냉각용량을 설정하고 공정운전조건에 따른 냉각실패 가능성을 파악할 수 있었다. 세 번째는 공정운전조건에 따른 열 축적을 측정으로 정확한 MTSR 산출이 가능하여, 냉각실패 시나리오에 따른 반응위험성 등급 평가가 정량적으로 수행될 수 있고 냉각실패 후 반응기의 거동 예측이 용이 하였다. 네 번째는 실험적인 방법에 의한 반응위험성 평가에 활용된 실험 자료는 반응위험성을 고려한 공정운전 조건 최적화 설정에 활용이 가능함을 알 수 있었다. 마지막으로 화학반응공정의 반응위험성을 실험적으로 평가하기 위해서는 많은 비용과 시간이 필요하며, 실험결과 해석에 필요한 전문지식이 필요하다는 것이 단점으로 작용하였다.

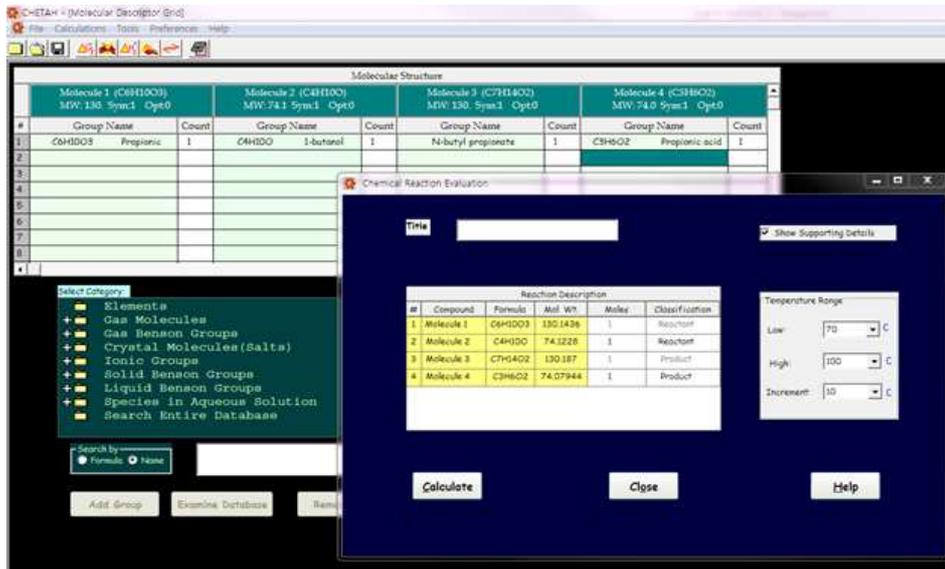
2. 프로그램을 활용한 반응위험성 평가[11-13]

n-butyl propionate 합성반응공정에 대한 반응위험성 평가를 CHETAH, CRW 및 RMT 프로그램으로 수행하였다. 우선 CHETAH 프로그램으로 화학반응에 대한 반응열 등의 열역학적 평가를 수행하였으며, CRW 프로그램으로는 반응공정에서 사용되는 화학물질의 상호 반응성에 의한 혼합위험성 평가를 수행하였다. 마지막으로 RMT 프로그램으로는 사고 시나리오에 따른 폭주반응에 의한 반응위험성 평가를 실시하였다.

[그림 4-9]은 CHETAH 프로그램을 이용하여 n-butyl propionate 합성반응에 대한 열역학적 데이터를 얻기 위하여 반응위험성 평가를 실시한 결과이다. [그림 4-9]에서 볼 수 있듯이 n-butyl propionate 합성반응의 반응열과 비열은 각각 약 380 kJ/kg과 2.2 cal/mol·°C로 나타났다. 이는 실험적 방법에 의하여 측

정된 반응열인 약 305 kJ/kg보다 약 75 kJ/kg 크게 나타났다. 반응열과 비열은 단열상승온도와 MTSR을 계산하기 위하여 화학반응공정의 반응위험성 평가에 아주 중요한 자료이다. CHETAH 프로그램에 평가된 반응열과 비열은 이후에 실시될 RMT 프로그램에 의한 사고 시나리오에 따른 폭주반응에 의한 반응위험성 평가에 활용되어 진다. 추가적으로 CHETAH 프로그램으로 각각의 단일 물질에 대한 에너지방출평가 등을 수행할 수 있으나, 본 연구에서는 수행하지 않았다.

[그림 4-10]는 CRW 프로그램을 이용하여 n-butyl propionate 합성반응공정에서 사용될 수 있는 화학물질에 대한 상호간의 반응위험성인 혼합위험성을 평가한 그림이다. [그림 3-22]에서 n-butyl propionate 반응공정에서 취급되는 반응물과 생성물 그리고 촉매로 사용될 수 있는 황산, 저장 과정에서 누수 등으로 접촉될 수 있는 물에 대한 상호간의 반응성으로 인한 혼합위험성을 확인할 수 있다. 예를 들어 사례연구 대상 화학반응공정의 반응물(propionic anhydride, 1-butanol)과 생성물(n-butyl propionate, propionic acid)은 반응공정의 촉매로 사용될 수 있는 황산과 접촉될 경우 혼합위험성이 존재하므로 반응물 및 생성물을 황산과 접촉될 수 있는 같은 장소에 보관하여서는 안 된다. 또한 반응물인 Propionic anhydride는 물과 접촉할 경우에 혼합위험성이 존재하므로 원료물질인 Propionic anhydride의 저장 시 물과의 접촉을 방지할 수 있는 대책을 수립하여야 한다.



ASTM CHETAH 9.0
COMMITTEE E-27 CHEMICAL THERMODYNAMIC AND ENERGY APPRAISAL PROGRAM

REACTION THERMOCHEMISTRY

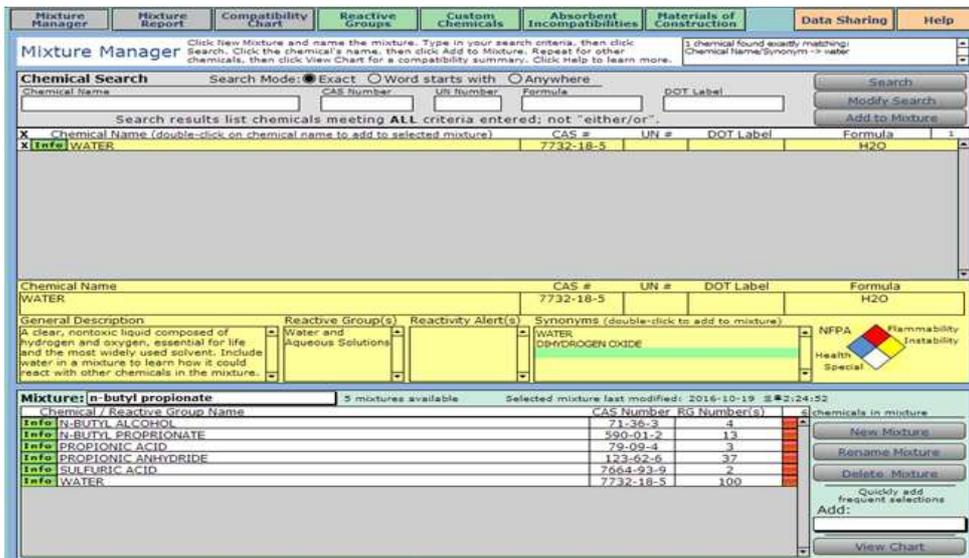
Reaction:



Temp C	delHrxn kcal/mol	delGrxn kcal/mol	logK	delCp cal/(mol-C)	delSrxn cal/(mol-C)
70.00	-18.767	-16.661	10.611	2.333	-6.137
80.00	-18.744	-16.600	10.273	2.212	-6.071
90.00	-18.722	-16.539	9.954	2.088	-6.011
100.00	-18.702	-16.479	9.652	1.967	-5.956

➤ 반응열 = 약 380 kJ/kg 비열 = 2.2 cal/mol·°C

[그림 4-9] CHETAH 프로그램을 이용한 반응위험성 평가 결과



Print Chart		Export Chart Data		NFA		Chemical Pairs													
Health	Flammability	Instability	Special	n-butyl propionate	N-BUTYL ALCOHOL	N-BUTYL PROPIONATE	PROPIONIC ACID	PROPIONIC ANHYDRIDE	SULFURIC ACID	WATER									
2	3	0		N-BUTYL ALCOHOL															
2	3	0		N-BUTYL PROPIONATE	Y														
3	2	0		PROPIONIC ACID	C	Y													
3	2	1		PROPIONIC ANHYDRIDE	C	Y	C												
3	0	2		SULFURIC ACID	N	N	N	N											
				WATER	Y	C	Y	N	C										

Chart Legend

Y : Compatible
No hazardous reactivity issues expected.

N : Incompatible
Hazardous reactivity issues are expected.

C : Caution
May be hazardous under certain conditions.

SR : Self-Reactive
Potentially Self-Reactive (e.g., polymerizable)

[그림 4-10] CRW 프로그램을 이용한 혼합위험성 평가 결과

[그림 4-11]은 RMT 프로그램을 이용하여 n-butyl propionate 합성반응공정의 사고 시나리오에 따른 폭발반응에 대한 반응위험성 평가를 실시한 결과이다. RMT 프로그램에 입력된 반응열과 비열은 CHETAH 프로그램에서 평가된

값을 입력하였으며, 관심온도(Temperature of concern)는 반응물인 1-butanol의 끓는점에서 안전마진을 적용한 110 °C로 설정하였고 관심압력(Pressure of concern)은 반응기의 안전밸브 설정 값인 2 bar로 하였다. [그림 4-11]에서 볼 수 있듯이 폭발반응에 대한 반응위험성 평가 결과는 각각의 시나리오에 따라 입력된 값과 설명이 기록되며 단열상승온도(Adiabatic temperature rise)와 MTSR 값이 계산되어 진다. 하지만 사고 시나리오에 의해 예측된 온도와 압력에 대한 권고사항에는 반응위험성에 대한 사항이 기술되지 않고 “추가적인 기술자료를 참고하라”고 기술된다. 따라서 해당 반응공정의 전문가에 의하여 각각의 사고 시나리오에 의한 온도와 압력을 참고하여 반응위험성 평가를 보완하여야 한다.

[그림 4-12]는 RMT 프로그램을 활용하여 실시한 반응위험성 평가를 전문가에 의하여 보완한 결과이다. [그림 4-12]에서 알 수 있듯이 RMT 프로그램에서 각각의 사고 시나리오에 따른 온도와 압력을 바탕으로 반응공정 전문가에 의해 반응위험성 평가가 수행되었다(붉은색 부분). [그림 4-12]의 시나리오 1을 예로서 설명하자면, “반응기의 자켓에 유입되는 냉각매체가 차단된 상태에서 반회분식 반응공정으로 공급되는 반응물의 공급량이 전체 공급량의 30 %가 투입되어 냉각실패가 발생하는 사고 시나리오”에 대한 단열상승온도와 MTSR은 각각 50와 142 °C로 계산되고 압력은 10 bar로 예측하였으므로 반응기의 거동은 반응공정 전문가에 의하여 “반응열 제어 실패로 반응기의 온도는 반응물의 끓는점 이상으로 상승되어 증기압에 의한 반응기 내부 압력은 안전밸브 설정압력 이상으로 상승”으로 평가 할 수 있다.

Scenario Name	Scenario Type	Scenario Status	Heat of Reaction	Full Description	Comment	Adiabatic Temp. Rise	Initial Temperature	Max. Reaction Pressure	Temperature of Concern	Pressure of Concern	MTSR	Temperature recommendation	Pressure recommendation
1	Loss of Utility Scenario	Completed	114	반응기의 자켓에 유입되는 냉각매체가 차단되어 반응열 제거 실패에 따른 냉각실패 발생	반회분식 공정으로 공급되는 반응물의 공급량은 전체량의 30%가 투입되었음. Cp = 2.2	52	90	10	110	2	142	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
2	Process Variation Scenario	Completed	380	공급설비의 오작동 등으로 반응물의 공급시간이 180분에서 120분으로 변경	반응기의 자켓으로 공급되는 냉각매체는 정상적으로 유지됨. Cp = 2.2	172	90	10	110	2	262	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
3	Energy input Variation Scenario	Completed	380	자켓 스팀배관 밸브의 leak로 설정 반응온도가 90°C에서 100°C로 상승	반응기로 공급되는 반응물은 정상적인 공급속도(120분)로 투입되고 있으며, 냉각매체도 정상적으로 공급됨.	172	90	10	110	2	262	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
4	Mechanical Failure Scenario	Completed	114	교반기의 미작동으로 반응물의 교반 실패 발생	반회분식 공정으로 공급되는 반응물의 공급량은 전체량의 30%가 투입된 후 교반기 작동. Cp = 2.2	52	90	10	110	2	142	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.
5	Inadvertent Mixing Scenario	Completed	380	반응을 촉진시킬 수 있는 황산이 투입됨	정상운전조건으로 운전되는 반응기에 에스테르와 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 황산이 반응기 내부로 투입됨.	172	90	10	110	2	262	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.	The safety of this scenario can not be determined based on thermodynamics, a kinetic evaluation or other evaluation is required. Seek additional guidance for this reaction.

[그림 4-11] RMT 프로그램을 이용한 반응위험성 평가 결과

Scenario Name	Scenario Type	Scenario Status	Heat of Reaction	Full Description	Comment	Adiabatic Temp. Rise	Initial Temperature	Max. Reaction Pressure	Temperature of Concern	Pressure of Concern	MTSR	Hazard Evaluation
1	Loss of Utility Scenario	Completed	114	반응기의 자켓에 유입되는 냉각매체가 차단되어 반응열 제어 실패에 따른 냉각실패 발생	반회분식 공정으로 공급되는 반응물의 공급량은 전체량의 30%가 투입된 후 공급 중단 Cp = 2.2	52	90	10	110	2	142	반응열 제어 실패로 반응기의 온도는 반응물의 끓는점 이상으로 상승되고, 증기압에 의하여 반응기 내부의 압력은 안전밸브 설정압력이상으로 상승
2	Process Variation Scenario	Completed	380	공급설비의 오작동 등으로 반응물의 공급시간이 180분에서 120분으로 변경	반응기의 자켓으로 공급되는 냉각매체는 정상적으로 유지됨 Cp = 2.2	172	90	10	110	2	262	반응기에 공급되는 반응물의 과다투입으로 반응에 의한 열방출속도가 냉각용량을 초과하여 냉각실패 발생 가능성이 있음. 또한 반응기 내부의 온도는 반응물과 생성물의 끓는점 이상으로 상승하여 내부압력이 급격히 증가
3	Energy input Variation Scenario	Completed	380	자켓 스팀배관 밸브의 leak로 설정 반응온도가 90°C에서 100°C로 상승	반응기로 공급되는 반응물은 정상적인 공급속도(180분)로 투입되고 있으며, 냉각매체도 정상적으로 공급됨. Cp = 2.2	172	90	10	110	2	262	반응온도의 상승으로 반응에 의한 열방출속도가 냉각용량을 초과하여 냉각실패가 발생 후 반응기 내부의 온도는 반응물과 생성물의 끓는점 이상으로 상승하여 내부압력이 급격히 증가
4	Mechanical Failure Scenario	Completed	114	교반기의 미작동으로 반응물의 교반 실패 발생	반회분식 공정으로 공급되는 반응물의 공급량은 전체량의 30%가 투입된 후 교반기 작동이 시작되었으며, 반응물은 계속적으로 투입 Cp = 2.2	172	90	10	110	2	262	일시적인 교반에 의한 급격한 반응으로 반응에 의한 열방출속도가 냉각용량을 초과하여 냉각실패가 발생 후 반응기 내부의 온도는 반응물과 생성물의 끓는점 이상으로 상승하여 내부압력이 급격히 증가
5	Inadvertent Mixing Scenario	Completed	380	반응을 촉진시킬 수 있는 황산이 투입됨	에스테르화 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 황산이 반응기 내부로 투입됨. Cp = 2.2	172	90	10	110	2	262	황산의 투입으로 반응속도 증가로 열방출속도가 냉각용량을 초과하여 반응기의 냉각실패를 유발하여 반응기 내부의 온도는 반응물과 생성물의 끓는점 이상으로 상승하여 내부압력이 급격히 증가

[그림 4-12] RMT 프로그램을 이용한 보완된 반응위험성 평가 결과

n-butyl propionate 합성반응공정을 CHETAH, CRW 및 RMT 프로그램을 활용하여 수행한 반응위험성 평가를 비교 분석한 결과는 다음과 같다. 첫 번째는 CHETAH 프로그램을 이용하여 이론에 바탕을 둔 반응열, 비열 등의 열역학 데이터 확보가 가능하였고, 두 번째는 CRW 프로그램을 활용하여 간편하게 다양한 물질에 대한 혼합위험성 평가가 가능하였다. 세 번째는 RMT 프로그램으로 각 분야별 사고 시나리오에 따른 정성적이고 개략적인 반응위험성 평가를 수행 할 수 있으며, 여기에는 반응열 등의 열역학 데이터 확보와 반응공정 전문가의 참여가 필수적이었다. 네 번째는 이들 프로그램을 활용한 반응위험성 평가 결과는 해당 화학반응공정의 반응위험성 경향 파악에 유용하였지만, 공정운전조건 및 공정설계에 필요한 기술 자료로 활용하기 위해서는 표준운전조건에서의 최대열방출속도 등의 기본적인 실험결과의 자료가 있을 경우 평가 가능할 것으로 판단되었다.

3. 실험적 방법과 프로그램을 활용한 반응위험성 평가의 비교

실험적 방법에 의한 반응위험성 평가와 CHETAH 등의 프로그램을 활용한 반응위험성 평가에 대한 결과 비교를 <표 4-4>에 나타내었다. <표 4-4>에서 볼 수 있듯이 실험적 방법에 의한 반응위험성 평가는 실험 자료를 바탕으로 정량적인 반응위험성 평가를 수행할 있고 공정설계 및 공정운전조건 최적화 설정에 활용할 수 있다. 그러나 많은 비용과 시간, 실험결과 해석에 전문지식이 필요하여 중소규모 화학공장에서 활용하기에는 어려움이 따를 수 있다.

반면에 CHETAH 등의 프로그램을 활용한 반응위험성 평가는 반응공정 전문가의 참여하에 정성적이고 개략적인 반응위험성 경향파악에 유용하나, 관련 자료를 공정설계나 공정운전조건 설정 등에 활용하기 위해서는 실험적 방법으로 보완되어야 한다. 그러나 신속하게 정성적인 반응위험성 평가 수행이 가능하며 비용과 시간에 제한이 없어 중소규모 화학공장의 반응위험성평가 Screening Tool 로써 활용이 가능한 것으로 판단된다.

<표 4-4> 반응위험성 평가 결과 비교

구분	실험적 방법	프로그램 활용 방법
열역학 정보	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응조건 등에 따른 실험적 데이터 확보 가능 - 열량계를 활용한 데이터 확보(시간과 비용이 필요) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 이론적 데이터 확보 가능 - CHETAH 프로그램을 활용한 신속한 데이터 확보
열적 거동	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응조건 등에 따른 최대열방출속도, 열축적율 등에 대한 열적 거동 파악 가능 - 공정조건 변화에 따른 정량적 냉각 실패 가능성 파악 가능 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응조건 등에 따른 최대열방출속도, 열축적율 등에 대한 열적 거동 예측 불가 - 공정조건 변화에 따른 정성적(경험적) 냉각실패 가능성 파악
MTSR, TD24 등 반응위험성 평가에 필요한 정보	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응공정의 열 축적율을 반영한 정량적인 MTSR 산출 ○ 생성물에 대한 분해온도 및 TMR 측정이 가능 ○ 정량적인 반응위험성 평가에 필요한 데이터 제공 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 이론적으로 확보된 반응열과 비열을 활용한 개략적인 MTSR 산출 - 열 축적율을 100%로 설정하여 아주 보수적인 MTSR을 산출함 ○ 정성적인 반응위험성 평가에 필요한 데이터 제공
혼합 위험성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 시간 및 비용적인 측면에서 제한적으로 수행됨 ○ 반응공정에서 불순물의 촉매효과 등에 대해 파악 가능 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 다양한 물질에 대한 혼합위험성 평가 가능(두 물질간) ○ 불순물의 촉매효과 등 세 물질 이상의 혼합위험성 평가 불가
위험성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ○ 공정운전조건에 따른 냉각실패 가능성과 위험도 등급을 정량적으로 평가 가능 ○ 시간적 또는 비용적인 측면에서 제한이 따름 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 정성적 또는 개략적인 반응위험성 평가 가능(방출위험성 경향 파악) ○ 시간적 또는 비용적인 측면에서 제한이 없음 ○ 반응공정의 반응위험성 평가의 Screening tool로 사용 가능
데이터 활용성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 정량적인 반응위험성평가 뿐만 아니라 공정설계 및 공정운전조건 최적화에 활용 가능 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응위험성에 대한 정성적 평가에 활용 가능 ○ 근로자 안전교육 등의 자료로 사용 가능
기타	<ul style="list-style-type: none"> ○ 실험결과 해석에 필요한 전문지식 필요 ○ 많은 비용과 시간이 필요 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 반응위험성 평가 시 경험이 많은 반응공정 전문가 필요 ○ 반응열등 열역학데이터가 없는 반응에 대해서 적용 불가 (반응정도에 열역학 데이터가 달라지는 중합반응 등)

그러므로 효과적인 반응위험성 평가는 시차주사열량계(DSC) 등의 열량계를 이용하여 표준반응조건에서의 최대열방출속도와 생성물의 분해온도 등의 기본적인 실험자료 확보를 위한 실험적 방법과 CHETAH, CRW, 및 RMT 프로그램을 활용한 방법을 함께 사용하여 서로의 장·단점을 보완한다면 현장 적용성이 용이한 것으로 평가된다.

V. 결 론

본 연구에서는 반응위험성 평가에 대한 이론적 고찰과 함께 화학물질의 반응 위험성 평가 프로그램인 CHETAH, CRW 및 RMT을 비교·고찰하였다. 또한, 화학물질의 반응위험성 평가에 대한 사례연구로서 n-butyl propionate 합성반응 공정을 선정하여 실험적 방법과 프로그램을 활용한 방법을 적용하여 중소규모 화학공정에서 반응위험성 평가 프로그램에 대한 현장 적용성을 평가하였다. 이들 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 연구결과

- 1) 반응위험성 평가에 대한 이론적 고찰을 통해 반응위험성의 열적 위험성의 이론과 화학반응공정에서 냉각실패 등에 의한 반응위험성 평가 절차와 기준을 제시할 수 있었다. 또한 반응위험성 평가에 활용되는 실험 장비인 열량계의 종류와 실험법에 대해 파악할 수 있었다. 실험적 방법을 활용한 반응위험성 평가는 반응위험성 이론에 대한 충분한 이해가 이루어진 경우에 수행할 수 있었다.
- 2) 반응위험성 평가 프로그램인 CHETAH, CRW 및 RMT 프로그램을 고찰한 결과는 다음과 같았다.
 - CHETAH 프로그램은 에너지방출평가 등의 열역학적 데이터로부터 단일물질 또는 순수물질에 대한 위험성을 평가하는데 유용한 프로그램이며, 특히 반응공정의 반응위험성 평가에 필요한 자료인 반응열과 비열을 제공하여 줄 수 있었다. 그러나 중합공정과 같은 반응진행정도에 따라 열역학 데이터가 변하는 화학반응에는 적용할 수 없었다.

- CRW 프로그램은 다양한 화학물질들 간의 정성적인 혼합위험성 평가에 매우 유용한 프로그램으로 화학물질의 저장, 혼합, 폐기 공정 등에서 실용적으로 사용이 가능하다. 그러나 두 물질 간의 혼합위험성 예측만 가능하고, 화학 반응공정에서 불순물의 촉매효과 등을 파악할 수 있는 세 물질이상의 혼합 위험성 예측은 불가능 하였다.
 - RMT 프로그램은 화학반응공정의 사고 시나리오 분류에 따른 폭주반응 등의 반응위험성 평가에 활용이 가능한 프로그램이며, RMT 프로그램을 활용하기 위해서는 해당 화학반응의 반응열과 비열에 대한 정보가 필요하다. 또한 반응위험성 평가 결과는 공정설계 및 공정운전조건 설정 등에 적용하기 어려운 정성적인 결과로 나타났다.
- 3) n-butyl propionate 합성반응 공정에 대한 실험적 방법을 활용한 반응위험성 평가는 공정운전조건에 따른 열적거동에 대한 실험자료 생산으로 정량적인 반응위험성 평가가 가능하였으며, 시나리오에 따른 반응기의 냉각실패 가능성과 거동예측이 용이하였다. 또한 반응위험성 평가에 의하여 생산된 자료는 공정 설계 및 공정운전조건 최적화 설정에 사용이 가능하였으나, 많은 시간과 비용 및 실험결과 해석에 필요한 전문가의 판단이 필요하였다.
- 4) n-butyl propionate 합성반응 공정을 선정하여 프로그램을 활용한 화학반응공정의 반응위험성 평가는 정성적이고 개략적인 반응위험성 평가를 수행할 수 있었지만, 생산된 자료를 공정설계 또는 공정운전조건 설정 등에 활용하기 위해서는 실험적 방법에 의한 보완이 필요하였다. 또한 해당 화학반응에 대한 반응열 등에 대한 정보가 부족할 경우 반응위험성 평가 수행이 어려울 수 있지만, 비용과 시간적인 측면에서 중소규모 화학공장의 반응위험성 평가 Screening Tool로 활용이 가능할 수 있을 것으로 판단되었다.
- 5) 반응위험성 이론 및 위험성평가 관련 프로그램의 고찰과 사례연구를 통해 효

과적인 반응위험성 평가는 표준반응조건에서의 열적거동과 생성물의 분해온도 등의 기본적인 실험자료 확보를 위한 실험적 방법과 CHETAH, CRW 및 RMT 프로그램을 활용한 방법을 함께 사용하여 각각의 단점을 보완하면 현장 적용성이 용이한 것으로 평가되었다.

2. 연구의 제한점 및 제언

본 연구는 중소규모 화학공장에서 화학물질의 반응위험성 평가 프로그램인 CHETAH, CRW 및 RMT의 현장 적용성을 평가하고자 하였다. 현장 적용성 평가는 각 프로그램의 특성 등을 고찰하고 사례연구를 활용하여 수행되어 졌다. 그러나 사례연구를 통한 적용성 평가가 하나의 반회분식 합성반응공정으로만 수행되어져 반응진행 정도에 따라 열역학 데이터가 달라지는 회분식 중합반응공정 등에 반응위험성 평가 프로그램을 적용하기 위해서는 충분한 사전검토가 필요하며, 특히 실험적 방법을 통한 반응열 등의 열역학적 데이터 확보가 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서 활용한 CHETAH, CRW, 및 RMT 프로그램은 영문판으로 각각의 고유기능을 가지고 있으나 중소규모 화학공장의 안전보건관계자가 활용하기 쉽도록 한글판 반응위험성 평가 프로그램의 개발이 필요하다. 특히, 프로그램 개발 시 화학반응공정의 사고 시나리오에 따른 폭주반응 등의 반응위험성평가 프로그램인 RMT 기능을 다양한 사고사례를 반영하여 위험성평가가 이루어질 수 있도록 보완하여 개발이 이루어져야 실용성이 높아질 것으로 판단된다.

참고문헌

1. CSB Report, "Improving Reactive Hazard Management", U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, (2002).
2. C. Wei et al., "Application of Screening tools in the Prevention of Reactive Chemical Incidents", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 17, pp.261-269, (2004).
3. Yen-Shan Liu et al., "Screening Reactive Chemical Hazards", CEP, pp.41-47, May (2006).
4. E. M. Davis et al., "The CCPS Chemical Reactivity Evaluation Tool", 8th Global Congress on Process Safety, (2012).
5. Dave Gorman et al., "Enhanced NOAA Chemical Reactivity Worksheet for Determining chemical Compatibility", Process Safety Progress, Vol.33, No.1, pp.4-18, (2014).
6. 이근원, "화학물질 혼합위험성 결정을 위한 반응성 매트릭스 개발(I)", 2014-연구원-598, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, (2014).
7. 이근원, "화학물질 혼합위험성 결정을 위한 반응성 매트릭스 개발(II)", 2015-연구원-1094, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, (2015).
8. Francis Stoessel, "Thermal Safety of Chemical Processes", Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA. Weinheim, (2008)
9. Francis Stoessel, "Planning Protection Measures against Runaway Reactions Using Criticality Classes", Process Safety and Environmental Protection, Vol. 87, pp.105-112, (2009).

10. 이근원, “화학반응공정의 열적 위험특성을 고려한 공정조건 최적화 방법 연구”, 2012-연구월-921, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, (2012).
11. CHETAH PROGRAM MANUAL, (2014).
12. CRW PROGRAM MANUAL, (2015).
13. E. M. Davis et al., "Chemical Reactivity Evaluation Tool Help Guide", CCPS, (2012).

Abstract

A Comparative Study between Theoretical and Experimental Method for Reaction Hazards Assessment

Keun Won Lee

*Chemicals Safety & Health Research Center,
Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA
30, Expo-ro 339beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, 34122, Korea*

Objectives : The capability of chemical substances to undergo reactions, or transformations in their structures, is central to chemical processing industry. Chemical reactions give rise to a diversity of manufactured products. However, chemical reactivity can lead to significant hazards if not properly understood and controlled. The main purpose of this study is to evaluate the field applicability of the reaction hazards assessment program in small and medium size chemical plants by employing of reaction hazard theory and CHETAH (CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation), CRW(Chemical Reactivity Worksheet), RMT(Reactivity Management Tool) programs and by studying relevant case study.

Methods : The field applicability of the reaction hazards assessment program was evaluated by employing of reaction hazard theory and CHETAH, CRW,

TMT programs and by studying relevant case study. The case study was studied by assessing the reaction hazards in a n-butyl propionate synthetic reaction process with an experimental method and CHETAH, CRW, RMT programs.

Results : From a theoretical perspective in reaction hazards assessment, the definition and the categories of reaction hazards were introduced, and the procedure and criteria of the reaction hazards assessment for cooling failure were proposed. A CHETAH program which uses an energy release evaluation was useful for assessing the risk of single or pure chemical substances. A CRW program was useful for qualitative hazards assessment of chemical mixing between various chemicals. A RMT program was useful for reaction hazards assessment such as a runaway reaction by classifying accident scenarios in a chemical reaction process. The reaction hazards assessment by the experimental method produced quantitative results such as criticality class, possibility of cooling failure etc., while the method with the programs produced qualitative and outline results.

Conclusions : The reaction hazards assessment by the programs can be used as a screening tool for identifying reactive hazards in terms of cost and time at small and medium size chemical plants. Additionally, applying both theoretical and experimental method is an effective way of assessing the reaction hazards in that one is supplementary to the other.

Key words : Reactivity hazard, Runaway reaction, Chemical incompatibility, CHETAH, CRW, RMT

<<연 구 진>>

연 구 기 관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (소 장, 화학물질독성연구실)

연 구 원 : 한인수 (연 구 원, 화학물질독성연구실)

최이락 (연 구 원, 화학물질독성연구실)

<<연 구 기 간>>

2016. 1. 1 ~ 2016. 11. 30

본 연구보고서에 기재된 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며, 우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

**반응위험성 평가를 위한 이론과
실험법의 비교 연구**
(2016-연구원-1255)

발 행 일 : 2016년 11월
발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김 장 호
연구책임자 : 화학물질독성연구실 소장 이 근 원
발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
주 소 : (44429) 울산광역시 중구 중가로 400
전 화 : (042) 869-0310
F A X : (042) 863-9002
Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
