

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

# 화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가

2019년도 화학물질 위험성평가 보고서



## 화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가

### 요 약 문

본 위험성평가에서는 2019년 8월 충주 소재 화장품원료 생산 공장에서 발생한 폭발 사고의 원인 규명과 관련하여 화장품원료 중 보습 및 방부기능을 위해서 사용하는 1,2-옥탄디올의 생산 공정에서 사용하는 원료, 중간제품, 제품 및 공정 혼합물에 대해서 열량계를 이용하여 열적 안정성을 평가하였다. 그 결과, TGA를 이용한 열중량 분석에서는 활성분위기에서 110 °C 부근까지 저비점 물질의 휘발에 의한 흡열 peak이 관측되었고, 120 °C 부근에서 주요 질량변화가 발생했으며, 모든 시료가 250 °C 아래에서 초기 투입한 시료대비 98 % 이상의 질량감소를 나타냈다. 그리고 시차주사열량계를 이용한 열적안정성 평가결과, 밀폐형 팬을 이용한 분석에서는 주목할 만한 발열 경향이 관측되지 않았으나, 개방형 팬을 이용한 분석에서는 반응기 2호에서 채취한 시료가 100 °C미만에서 증발에 의한 흡열과 이후 상대적으로 큰 발열을 나타내어 다른 2종의 시료와 다른 경향을 보였다. 가속속도열량계(ARC)를 이용한 폭주반응 특성 평가에서는 중간 생성물인 1,2-에폭시옥탄의 경우 단일조건에서 약 240 °C이후에서 폭주반응이 개시되었으며, 약 60 °C의 단일온도상승을 보였다. 반면에 개미산과 과산화수소수의 수상혼합물과 개미산+과산화수소수+옥텐의 전체 반응혼합물은 약 40 °C이하에서 발열이 개시되어 최대 약 175 °C이상의 단일온도상승과 400 J/g 이상의 반응열을 나타냈으며, 온도기준으로 “Medium”의 위험등급과 반응열기준으로 “Medium”과 “High”의 위험등급을 갖는 것으로 평가되었다. 소규모 반응열량계를 이용한 반응열 평가에서는 내부 물질의 증발에 의한 보상효과를 초과하는 정도 이상의 발열 peak은 관측되지 않았기 때문에 PFA합성 및 1,2-에폭시옥탄의 합성과 관련된 반응열을 평가하는 것은 불가능 하였다. 그리고 가스크로마토그래피를 이용한 반응 종료물질의 성분 분석결과, 소규모 반응열량계 반응 조건에서 목적 생성물인 1,2-에폭시옥탄의 합성이 충분하게 이루어지지 않았음을 확인하였다. 추가적으로 실시한 혼합 후 반응경과시간에 따른 반응 혼합물의 가속속도열량계 분석에서는 반응의 진행정도가 감소할수록 혼합물의 폭주반응 특성을 나타내는 값들이 증가하는 경향을 보였는데, 최대온도상승속도는 약 47,500배가 증가하였고 최대압력상승속도는 약 92,400배 증가하는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 종합하면 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 반응의 경우에 반응진행 정도

에 따라서 폭발반응의 위험성을 대변하는 특성 값들이 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 반응초기 혼합물은 폭발반응의 개시온도가 낮고 폭발반응 강도가 상대적으로 큰 특성을 갖고 있기 때문에 목적하고자 하는 반응의 진행정도나 종결시점에 대한 정확한 기준을 확립할 필요가 있다. 그리고 목적하는 제품의 성능 확보를 전제로 반응 시스템의 발열과 제열능력의 관계를 고려하여 상업 생산용 운전용량을 감소시키는 방법이나, 반응온도 상승에 의한 반응속도 증가 및 혼합도를 증가시킬 수 있는 연속식 혼합기에 의한 합성 등 미반응물의 시스템 내 축적에 의한 회분식 반응기의 폭발반응에 대한 잠재적 위험성을 감소시키는 방법을 대안으로 고려 할 수 있다.

**중심어** : 1,2-알칸디올, 1,2-옥탄디올, 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC), 가속속도열량계(ARC), 폭발반응

# 차 례

## 요 약 문

<b>I. 서 론</b> .....	1
1. 개요 .....	1
2. 옥탄디올(1,2-Octanediol)의 합성 .....	3
3. 제조공정 및 사고발생 개요 .....	6
4. 평가범위 및 항목 .....	7
<b>II. 평가장비 및 방법</b> .....	9
1. 열중량분석 .....	9
2. 시차주사열량분석 .....	11
3. 가속속도열량계분석 .....	13
4. 소규모 반응열량계 .....	15
<b>III. 열적 안정성 평가의 이론적 고찰</b> .....	17
1. 화학반응의 열 수지와 폭주반응 .....	17
2. 냉각실패 시나리오 .....	22
3. 폭주반응의 피해크기와 가능성 .....	25
4. 열적 위험성에 대한 위험등급의 평가 .....	27
<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	31
1. 열중량분석 .....	31
2. 시차주사열량분석 .....	32
3. 가속속도열량계 분석 결과 .....	37
4. 소규모 반응열량계 분석결과 .....	46
5. 화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가 .....	49
<b>V. 요약 및 결론</b> .....	53
<b>참고문헌</b> .....	55

## 표 차례

<표 1> 평가대상 원료, 중간체 및 제품의 주요 특성요약	8
<표 2> 평가대상 물질 및 주요평가 항목	8
<표 3> TGA 사양	10
<표 4> DSC measuring sell 사양	12
<표 5> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	14
<표 6> 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가기준	26
<표 7> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가기준	26
<표 8> 평가대상 물질의 열중량분석 결과요약	31
<표 9> 평가대상 물질의 DSC분석 결과요약	32
<표 10> 평가대상 물질의 ARC결과에 따른 폭주반응 특성값	45
<표 11> 혼합 후 경과시간에 따른 혼합물질의 ARC결과에 따른 폭주반응 특성값	50

## 그림 차례

[그림 1] 화장품 원료 생산 공정 화재폭발 사고 .....	2
[그림 2] 대표적인 1,2-Alkanediol의 구조식 .....	3
[그림 3] 사고발생 공정의 옥탄디올 합성반응 개요 .....	4
[그림 4] epoxidation의 부반응 .....	5
[그림 5] 사고발생 공정의 흐름도 및 사고당시 공정진행 개략도 .....	6
[그림 6] 사고현장 시료 회수 개소 및 시료모습 .....	7
[그림 7] 열중량분석(TGA)장치 .....	9
[그림 8] 열중량분석의 개요 .....	10
[그림 9] 시차주사열량분석(DSC)장치 .....	11
[그림 10] DSC 그래프 해석 방법 .....	12
[그림 11] 가속속도열량계(ARC:Accelerating Rate Calorimeter) .....	13
[그림 12] 소규모 반응열량계 .....	15
[그림 13] 단열온도상승 크기에 따른 반응시스템의 온도변화 .....	20
[그림 14] 냉각매질의 온도에 따른 반응시스템의 Semenov선도 .....	21
[그림 15] 회분식반응기에서 스케일에 따른 열수지 차이의 개념 .....	22
[그림 16] 냉각실패 시나리오 .....	23
[그림 17] 시나리오의 위험도 등급 .....	27
[그림 18] 현장채취시료 1,2,3 및 1,2옥탄디올의 TGA분석 결과 .....	31
[그림 19] 현장채취시료 1,2,3의 DSC 결과 .....	33
[그림 20] 1,2-에폭시옥탄의 DSC 결과 .....	34
[그림 21] 개미산의 DSC결과 .....	34
[그림 22] 과산화수소수의 DSC 결과 .....	35
[그림 23] 과산화수소수 + 개미산의 DSC 결과 .....	35
[그림 24] 옥텐의 DSC 결과 .....	35
[그림 25] 1,2-옥탄디올의 DSC 결과 .....	36

[그림 26] 과산화수소수+개미산+옥텐의 DSC결과 ..... 36

[그림 27] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과:시간에 따른 온도 및 압력변화 ..... 38

[그림 28] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과:온도에 따른 압력변화 ..... 38

[그림 29] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과:폭주구간에서 시간에 따른 온도/방력 변화 ..... 39

[그림 30] ARC혼합물 평가를 위한 사전혼합 ..... 40

[그림 31] FA+HP혼합물의 ARC분석결과:시간에 따른 온도 및 압력변화 ..... 40

[그림 32] FA+HP 혼합물의 ARC분석결과:온도에 따른 압력 변화 ..... 41

[그림 33] FA+HP 혼합물의 ARC분석결과:온도에 따른 온도상승률 변화 ..... 41

[그림 34] FA+HP 혼합물의 ARC분석결과:온도상승 속도와 압력상승 속도와 관계 ..... 42

[그림 35] FA+HP+OT 혼합물의 ARC분석결과: 시간에 따른 온도 및 압력변화 ..... 43

[그림 36] FA+HP+OT 혼합물의 ARC분석결과: 온도에 따른 압력변화 ..... 43

[그림 37] FA+HP+OT 혼합물의 ARC분석결과: 온도에 따른 온도상승률변화 ..... 44

[그림 38] FA+HP+OT 혼합물의 ARC분석결과: 온도상승 속도와 압력상승 속도와 관계 ..... 44

[그림 39] 소규모 반응열량계를 이용한 1,2-에폭시옥탄 합성반응의 온도변화 ..... 46

[그림 40] 소규모 반응열량계 시험시 반응기 내부변화 ..... 47

[그림 41] 소규모 반응열량계 시험 종료 후 시료의 GC분석 결과 ..... 47

[그림 42] 반응 혼합물의 ARC분석결과 : 반응 경과시간 별 시간에 따른 온도변화 ..... 49

[그림 43] 반응 경과시간에 따른 반응혼합물의 폭주반응 특성 변화 ..... 50

# I. 서론

## 1. 개요

살균제 내에 포함된 유해화학물질로 인하여 많은 사람들이 사망하거나 폐질환 등으로 현재까지 고통 받고 사회적 문제로 남아있는 가습기 살균제 사건이나 2016년 핸드폰 부품공장에서 발생한 메탄올 중독사건을 계기로 2018년 메탄올 위셔액의 판매가 전면 금지되는 등 일상생활에서 화학물질에 의한 인체유해성에 대한 문제 제기과 일반국민들의 관심이 지속적으로 높아지고 있다. 일부에서는 베이킹소다나 구연산 등을 이용해 세제나 살균제를 스스로 만들어 사용하는 이른바 “노케미족”도 늘어나고 있다. 개인의 생활환경 및 패턴에 따라 다르지만 하루 동안 약 200종의 화학물질에 노출된다는 보고도 있다. 이러한 경향은 생활용품용 화학물질 첨가제 사용에 대한 사회적 환기는 물론 대체재 개발에 대한 필요성을 증가시키고 있다.

우리가 일상생활에서 흔히 접하고 있는 화장품에도 보습, 보존 및 살균 등의 목적으로 다양한 화학물질이 사용되고 있다. 파라벤, 페녹시에탄올 등은 화장품에 사용되는 대표적인 향균 및 방부제 성분으로 이중에서 파라벤은 내분비교란, 유방암, 남성 생식 능력저하 가능성이 있는 것으로 보고된 바 있으며, 페녹시 에탄올은 피부에 대한 두드러기, 습진 및 경구 투입 시 구토 및 설사의 우려가 있다고 알려져 있다. 직쇄상의 1,2-알칸디올(1,2-Alkanediols)은 원래는 진정제나 보습제로 사용되었는데, 향균작용이 밝혀지면서 기존의 물질을 대체하는 원료로 주목받고 있다. 이 중에서 Caprylyl glycol로 알려진 1,2-옥탄디올(1,2-Octanediol)은 안정성과 살균작용이 우수해서 ethylhexyl glycerin으로 알려진 1,2-헥산디올(1,2-hexanediol)과 함께 최근 화장품 원료로 많이 사용되고 있다.

2019년 8월 충북 충주시 소재의 화장품 원료 생산 공장에서 반응기가 폭발하여 1명이 실종되고 8명이 부상당하는 재해가 발생하였다. 해당 공장은 회분식 반응기를 이용하여 화장품 원료인 1,2-옥탄디올(이하 12OD)을 합성하는 공정을 운전 중이었으며, 폭발 사고는 최종제품인 옥탄디올의 중간원료인 1,2-에폭시옥탄(1,2-epoxyoctane, 이하 1,2EO)을 합성하는 과정에서 발생한 것으로 추정된다. [그림 1]은 폭발사고가 발생하기 직전에 사고현장의 폐쇄회로에 녹화된 모습과 화재를 진화 한 후 사고현장의 모습을 나타내는데, 폭발이 발생할 당시 반응기 내부 물질로 추정되는 가연성 물질의 유출정황과 사고에 의한 피해규모를 개략적으로 살펴볼 수 있다. 사고 발생 당시 현장에

는 2개의 반응기에서 동일한 절차의 반응이 각각 병렬로 운전 중이었으며, 특정 시점에서 원인미상의 유증기가 반응기 외부로 유출되어 공장 내부에 확산된 후 점화되어 폭발로 이어진 것으로 추정된다. [그림 1]의 a는 현장 폐쇄회로에 녹화된 사고당시 가연성물질의 누출 및 발화 정황을 나타낸 것으로 폭발이 발생하기 전부터 생산 공정이 위치한 공장동의 출입구로 추정되는 개소(붉은 점선표시) 등을 통해서 유증기로 추정되는 물질의 유출이 관측되고 공장 동 상부를 통한 급격한 유출에 이은 폭발(푸른 점선표시)을 확인할 수 있다.



[그림 1] 화장품 원료 생산 공정 화재폭발 사고

[그림 1]의 b는 화재가 진화된 후 현장의 모습을 보여주는 사진으로 사고 당시 발생한 폭발에 의한 구조물의 파손과 비산된 잔해가 확인되며, 박승규<sup>2)</sup>의 연구에 의하

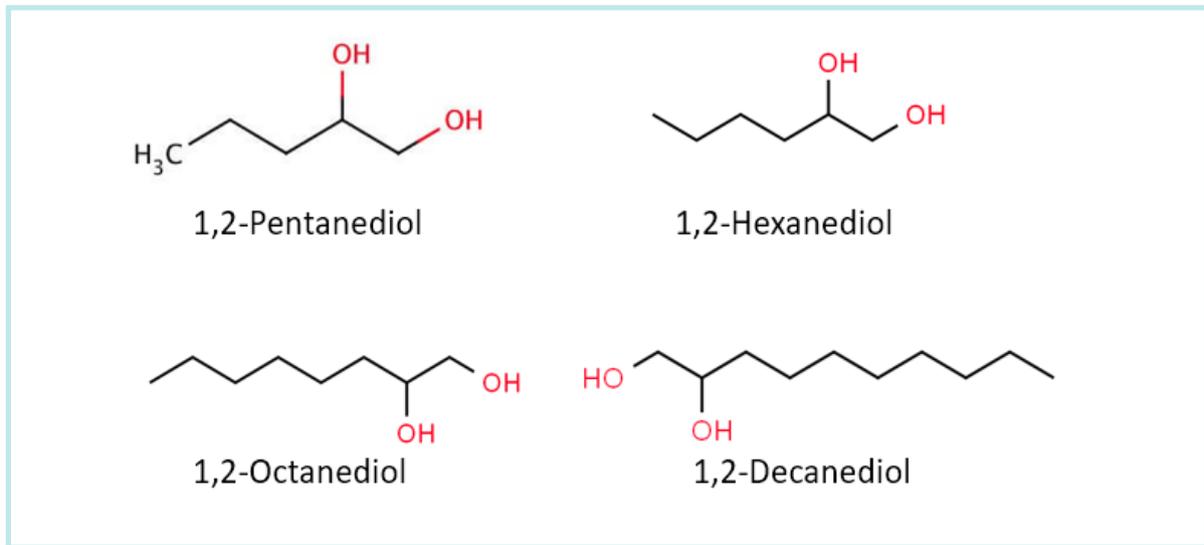
1) 충북지역본부 화학사고예방센터 제공자료

2) 박승규, "Consequence Analysis on Explosion Accident on 30 August in Korea, APSS, 2019

면 사고당시 폭발에 의한 직접적인 피해가 폭발중심으로부터 최대 약 640 m에 달하는 것으로 조사되었다. 2019년 10월 안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터에서는 해당 사고의 원인을 규명하기 위하여 사고현장에서 채취한 시료 및 원료 물질에 대한 물리적위험성의 시험 및 평가를 의뢰하였다.

## 2. 옥탄디올(1,2-Octanediol)의 합성

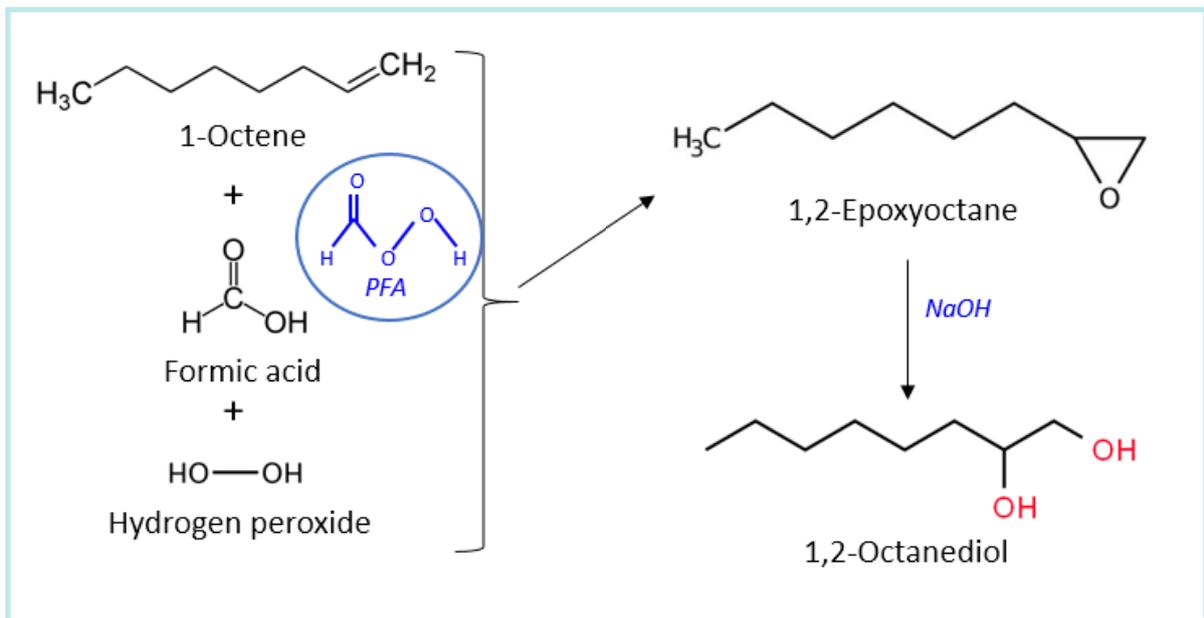
사고발생 공정에서 생산하는 옥탄디올은 앞서 살펴 본 바와 같이 1,2-헥산디올(1,2-hexanediol 또는 ethyl hexyl glycerin), 1,2-펜탄디올(1,2-pentanediol) 등과 함께 화장품에 원료로 사용되는 직쇄상 1,2-알칸디올(1,2-Alkanediol)의 일종이다.



[그림 2] 대표적인 1,2-Alkanediol의 구조식

1,2-알칸디올은 미생물의 세포벽 형성을 막아 성장을 억제하는 항균효과가 알려지면서 파라옥시안식향산류(파라벤)나 페녹시에탄올처럼 기존에 화장품에 사용되었던 방부제보다 상대적으로 인체에 대한 부작용이 작아서 대체물질로 평가받고 있다. 특히 이 중에서 옥탄디올은 1,2-헥산디올과 함께 대표적인 화장품 내 항균작용 기능의 원료로 대체되어 사용되는 것으로 알려져 있다. 대표적인 1,2-알칸디올의 구조식을 [그림 2]에 나타내었다. 일반적으로 알칸디올들은 물의 존재 하에서 불포화탄화수소인 알켄의 일종인 알파-올레핀들(alpha-olefins)의 고리열림(ring-opening)반응에 의해서 제조된다. 사고가 발생한 공정은 개미산(formic acid, 이하 FA), 옥텐(1-Octene, 이하 OT), 과산화수소(hydrogen peroxide, 이하 HP) 및 수산화나트륨 등을 원료로 옥탄디올을 합성하는 공정으로 관련된 화학반응의 개요를 [그림 3]에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 개미산(Formic acid :FA)과 과산화수소수(HP)의 반응에 의해서 형성된 퍼포믹산(Performic acid : PFA)가 옥텐(1-Octene)과 반응하여 Epoxide를 형성하고, 형성된 Epoxide가 산촉매로 작용할 수 있는 FA, PFA, HP 등과 반응하여 alcohol formate, 1,2-octanediol 등을 생성하고, alcohol formate 등을 포함하는 부산물들의 1,2-octanediol로의 전환을 최대로 유도하기 위해 NaOH로 가수분해 시킨다.

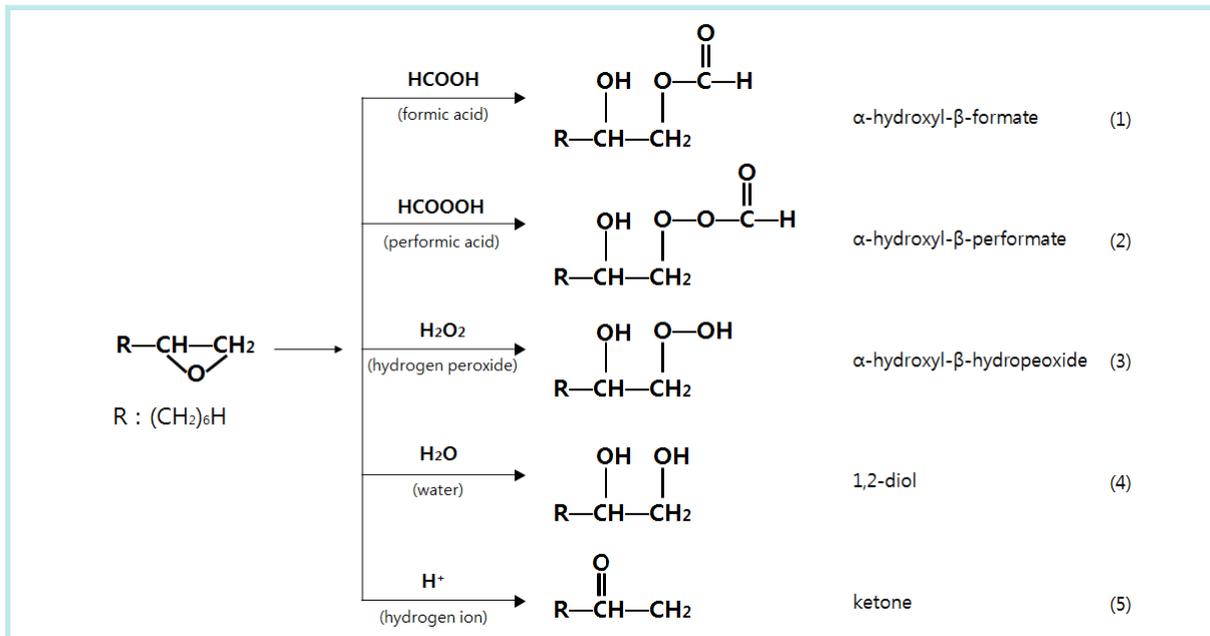


[그림 3] 사고발생 공정의 옥탄디올 합성반응 개요

[그림 3]에서 푸른원으로 표시된 물질은 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 과정에서 생성되는 중간물질인 퍼포믹산을 나타낸다. 퍼포믹산은 퍼아세트산(peracetic acid, 이하 PAA)과 더불어서 매우 강력한 산화제로써 환경 및 화학공업에서 오일상의 에폭시반응에 사용되고 있다. 특히 PFA는 PAA보다 더 활성이 강한 것으로 알려져 있으며 불안정하기 때문에 조건에 따라서 산소 또는 이산화탄소와 물로 분해될 수 있는 것으로 알려져 있다. 개미산과 과산화수소를 이용하여 PFA를 합성하는 반응은 개미산의 분해에 의해서 수소를 배출하기 때문에 다른 산의 첨가가 없더라도 충분히 빨리 진행되어 개미산 자가촉매에 의한 PFA합성이라고도 불린다.

1,2-옥탄디올의 중간생성물으로써 1,2-에폭시옥탄의 에폭시기의 반응성이 크고 산촉매의 존재 하에서 1-옥텐 이외의 다른 모든 물질과 부반응을 일으킬 수 있는데 이와 관련된 반응기작을 [그림 4]에 나타내었다. 사고발생 사업장의 내부 기술자료에 의하면 [그림 4]의 (4)번 반응은 1,2-옥탄디올을 제조한다는 측면에서 정반응이 되며, 반응

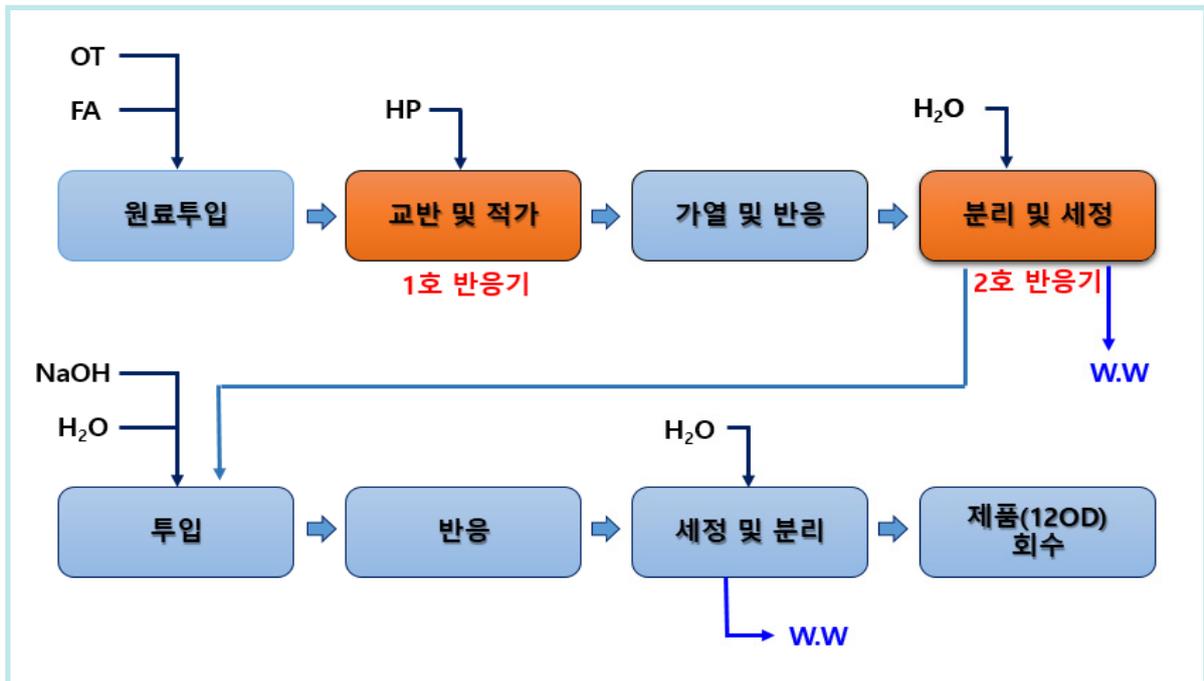
(1)~(3)에서 생기는 부산물들은 물에 의해 가수분해되어 1,2-옥탄디올로 전환될 수 있기 때문에 높은 수율을 얻기 위해서는 1,2-옥탄디올로의 전환을 최대로 유도할 필요가 있다. 반응 (5)에서 생성되는 케톤은 가수분해 되지 않기 때문에 수세하더라도 제거되지 않아 최종적으로 제품에 혼재할 수 있다. 또한 문헌에 의하면 반응 혼합물 중 남아있는 개미산이 1,2-옥탄디올의 알코올 작용기와 반응하여 역반응이 일어나 formyl ester가 생성되기 때문에 개미산의 분리, 가수분해 등의 처리를 통해 부산물의 생성을 방지할 필요가 있다.



[그림 4] epoxidation의 부반응

### 3. 제조공정 및 사고발생 개요

사고가 발생한 공정의 흐름도 및 사고 발생 당시의 공정 진행도를 [그림 5]에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 합성은 개미산(FA)과 과산화수소(HP)를 원료로 수상(water phase)에서 중간생성물로 퍼포믹산(PFA)를 형성한 후 오일상(oil phaes)의 옥텐(OT)와 반응시켜서 1,2-에폭시옥탄(1,2EO)을 합성하는 2상(two phase)반응이다. 좀 더 자세하게는 진공을 이용하여 OT를 먼저 투입한 후 FA를 투입하여 2시간가량 교반을 실시한다. 이후 희석된 과산화수소수를 일정한 속도로 적가하면서 1차 반응을 유도한다. 이후 가열과 숙성과정을 통해서 1차 반응의 목적 전환율을 달성한 후 상분리(phase separation)와 수세(washing)를 이용하며 미반응 FA 및 HP의 제거를 실시한다. 이후 동일한 반응기에 수산화나트륨 수용액을 적가하면서 2차 반응을 시작하여 추가의 물을 투입한 후 가열과 교반을 유지하면서 12OD의 생성을 유도한다. 이후 추가적인 수세 및 증류 등의 분리과정을 통해서 최종 제품인 12OD를 회수한다.



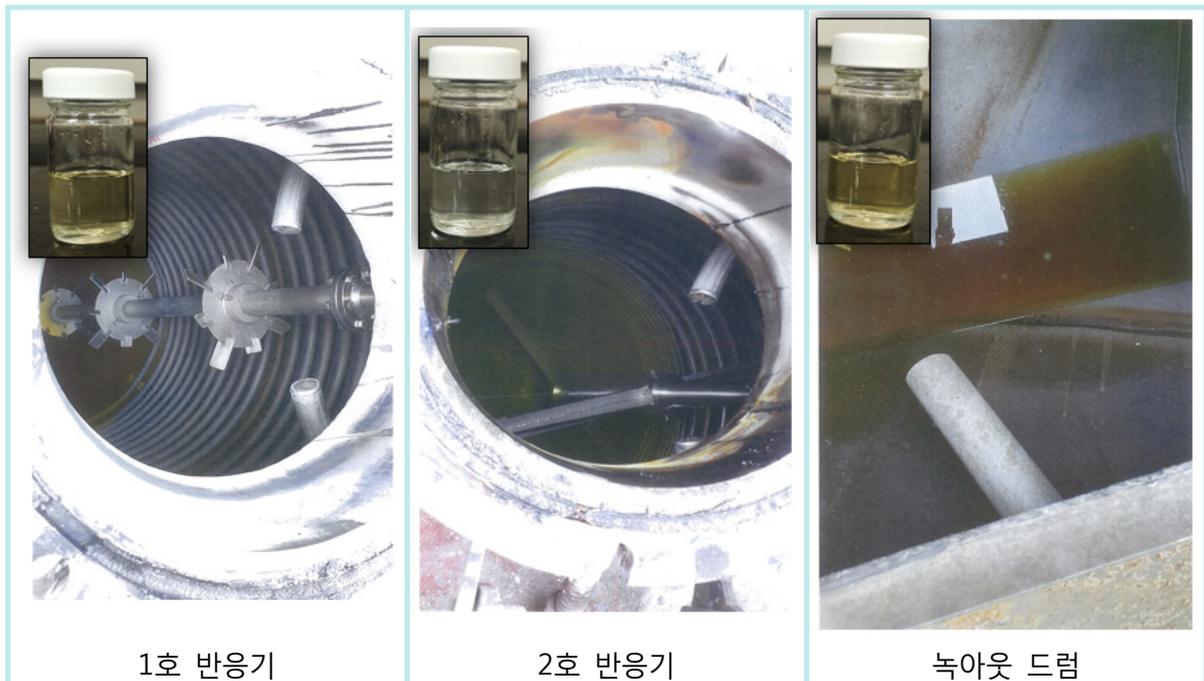
[그림 5] 사고발생 공정의 흐름도 및 사고당시 공정진행 개략도

안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터의 조사에 의하면 사고 발생 당시, 1호 반응기는 1차반응의 HP투입과정이 진행 중이었으며, 2호 반응기는 HP투입과 1차 반응이 종료 된 후 미반응 물질의 재반응을 목적으로 하는 교반을 시행 중이었던 것으로 확인되었다.

#### 4. 평가범위 및 항목

본 보고서에서는 사고 현장 2종의 반응기 및 녹아웃드럼 내부에서 회수된 시료, 반응에 사용된 원료 및 1차 반응혼합물에 대한 열적안정성을 검토하여 폭주반응에 의한 가연성증기의 누출 및 폭발 가능성에 대해서 평가하고자 한다.

[그림 6]은 사고 현장에서 회수된 시료의 성상을 보여준다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 1호 반응기에서 채취한 시료는 옅은 노란색을 띠는 액체이며, 2호 반응기에서 채취한 시료는 투명한 액체로 1호 반응기 시료와 비교하여 상대적으로 상온에서 점도가 높으며, 녹아웃 드럼에서 채취한 시료는 3가지 시료 중 가장 짙은 노란색을 띠는 것을 알 수 있다. 사고 공정에서 사용한 원료물질은 제조사로부터 상용 공정에서 사용하는 등급의 원료를 제공받았다. 그러나 1,2-에폭시옥탄은 중간생성물인 관계로 제조사 공급이 불가능하여 시약을 구매하여 평가를 실시하였다.



[그림 6] 사고현장 시료 회수 개소 및 시료모습

제조사 및 시약의 물질안전보건자료상의 정보를 근거로 평가대상 물질의 주요특성을 요약하여 <표 1>에 나타내었다. <표 1>에 나타나지 않은 반응혼합물은 기 입수된 사고조사 내용을 근거로 실제 사고공정에서 투입된 혼합비율을 기준으로 별도로 조제하였다. 평가 대상 시료 별 주요 분석항목을 요약하여 <표 2>에 나타내었다.

〈표 1〉 평가대상 원료, 중간체 및 제품의 주요 특성 요약

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

〈표 2〉 평가대상 물질 및 주요평가 항목

대상물질	평가항목	비고
현장채취시료#1 (반응기1호기 내용물)	TGA, DSC	
현장채취시료#2 (반응기2호기 내용물)	TGA, DSC	
현장채취시료#3 (K/O DRUM 내용물)	TGA, DSC	
1,2-epoxyoctane	TGA, DSC, ARC	외부시약 구매
원료1(개미산)	TGA, DSC	현장 사용원료
원료2(과수)	TGA, DSC	현장 사용원료
원료3(옥텐)	TGA, DSC	현장 사용원료
제품(12OD)	TGA, DSC	현장 사용원료
반응혼합물 (과수+개미산)	TGA, DSC, ARC	사고공정 혼합비
반응혼합물 <sup>3)</sup> (과수+개미산+옥텐)	TGA, DSC, ARC	사고공정 혼합비

3) 정상 반응을 기준으로 모든 원료가 투입이 완료된 시점에서의 혼합비율을 기준으로 혼합물 제조

## II. 평가 장비 및 방법

### 1. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다.

#### 1) 평가장비

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



[그림 7] 열중량분석(TGA) 장치

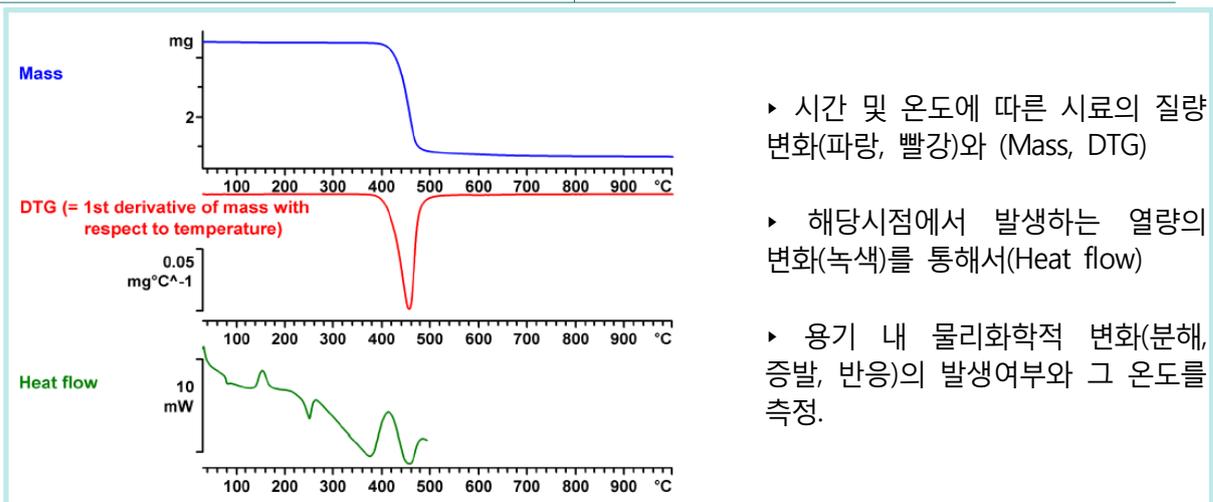
- 장비 구성/사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator로 구성.

## 2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)
- 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100  $\mu\text{l}$ 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미늄)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10)  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 측정.

〈표 3〉 TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) $^{\circ}\text{C}$
온도 정밀도	$\pm 0.25 \text{ K}$
저울 측정 범위	$\leq 1 \text{ g}$
Balance resolution	$0.1 \mu\text{g}$
Calorimetric resolution	$0.5 \text{ mW}$
Sample volume	$100 \mu\text{l}$



[그림 8] 열중량분석의 개요

## 2. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며  $mW \cdot s$ 나  $mJ$ 로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

### 1) 평가장비

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- 장비 구성/사양 : 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성.



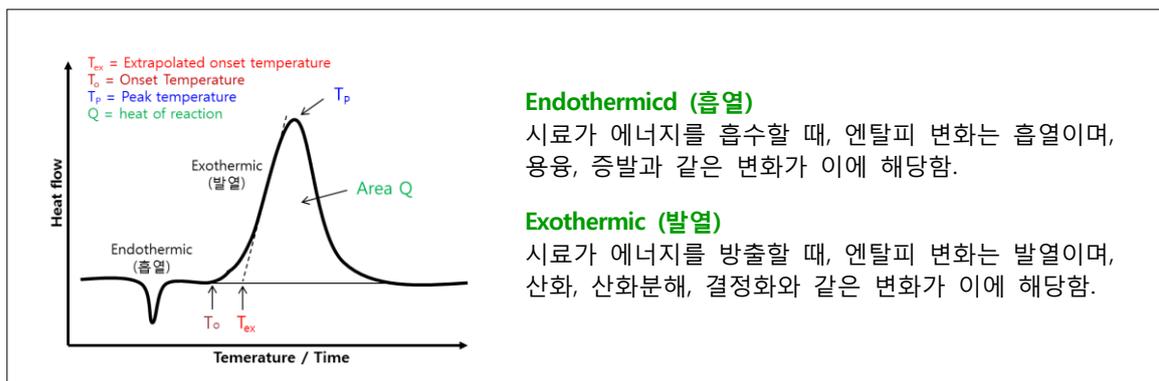
[그림 9] 시차주사열량분석(DSC) 장치

〈표 4〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μW

2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)
- 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 μl이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.
- 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.



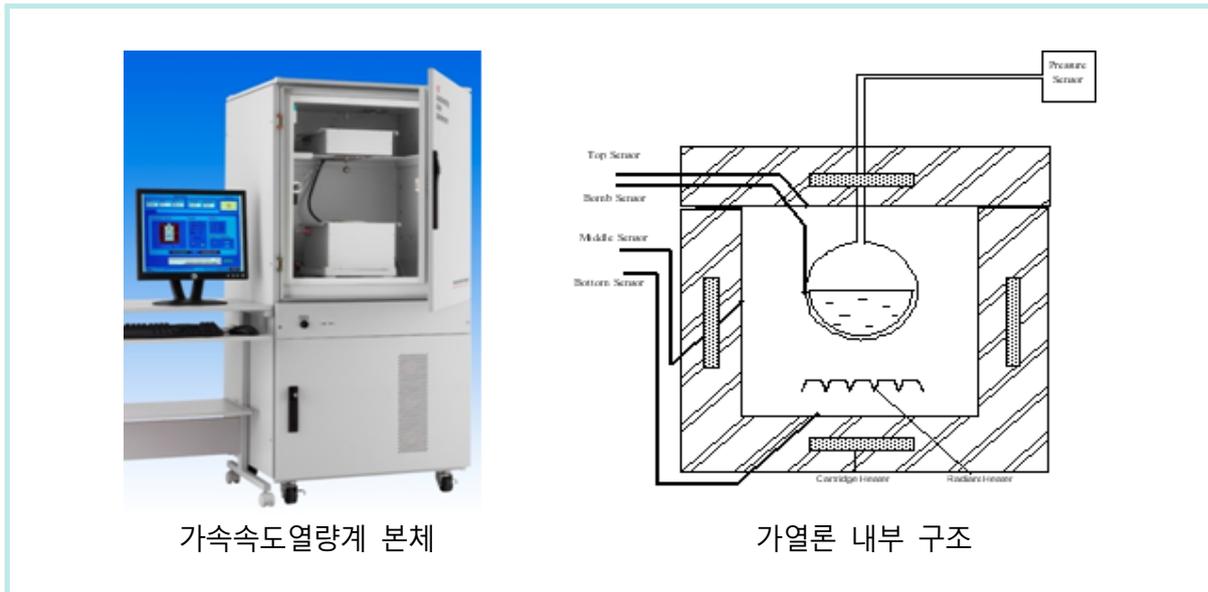
[그림 10] DSC 그래프 해석 방법

### 3. 가속속도열량계(ARC)

가속속도열량계(ARC)는 1970년대 다우케미칼(Dow Chemical)사에 의해서 개발된 열량계의 한 종류로 앞서 살펴본 열중량분석기와 같은 비단열 열량계와 달리 폭발 반응 등을 상정한 가혹조건(단열)에서 화학물질의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서 사용한다. 결과물로는 단열조건에서 평가되는 물질의 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다.

#### 1) 평가장비

- 장비명 : ARC(Accelerating Rate Calorimeter)
- 제작사 : THT(Thermal Hazard Technology) (영국)
- 장비 구성 : 시료가 담긴 봄(bomb)을 장착하고 단열조건을 형성하는 가열로와 이를 조절하는 control box와 DAQ system으로 구성.
- 장비사양 : 온도 = (0 ~ 600) °C, 압력 = (0 ~ 200) bar,  
감도 = 0.02 °C/min exotherm onset detection



[그림 11] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

## 2) 평가방법

10 ml 용량의 bomb에 투입된 시료를 목적 온도구간에서 일정한 속도로 가열하면서 시료의 열적 안정성을 평가한다. 시료는 사전에 설정된 조건에서 발열개시가 탐색될 때까지 지속적으로 『가열(heat)-유지(wait)-탐색(search)』을 반복하는데, 일단 발열개시가 관측되면 더 이상의 외부가열을 멈추고 내부 발열에 의한 온도상승을 따라가면서(단열조건 유지) 시간에 따른 내부 온도 및 압력의 변화를 측정한다. <표 5>는 본 평가에서 사용한 가속속도열량계의 실험조건을 요약하여 나타낸 것이다.

<표 5> 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	SUS 316L (10 ml)
Temperature range	(30 ~ 500) °C
Operation mode	heat - wait - seek, ramping
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	air
sample volume	(0.5 ~ 5) ml

#### 4. 소규모 반응열량계(multimax reaction calorimeter)

소규모 반응열량계는 스위스 Mettler Toledo사에서 제작한 반응열량계의 일종으로 그 외형을 [그림 12]에 나타내었다. 이 장치는 4개의 개별적인 소형반응기 블록이 들어 있는 반응기 박스(reactor box), 원료투입 시스템, 제어 및 기록을 위한 DAQ등으로 구성되어 PC에 의해서 기동한다. 반응기 내에 터빈 형태의 pitched paddle 형식의 교반기를 가지고 있으며 반응 온도는 내부( $T_R$ ) 및 외부( $T_J$ )온도를 목적변수로 설정하여 가온 및 등은 등의 조건으로 제어할 수 있으며, 투입속도나 교반수처럼 다양한 반응변수에 대한 영향을 검토하는데 사용한다. 열량은 반응기 내외부 온도차를 측정하고 보정히터에 의해서 측정된 총괄열전달계수( $U$ )와 열교환면적( $A$ )을 이용하여 계산되어진다.

##### 1) 평가장비

- 장비명 : Multimax Reaction Calorimeter
- 제작사 : METTELR TOLEDO (스위스)
- 장비 구성 : 50 ml의 소형 반응기를 장착하는 블록, 시료 투입을 위한 Injection box, 컨트롤러 및 냉각용 쿨러로 구성.
- 장비사양 : 온도 = (0 ~ 180) °C, 교반속도 = (200 ~ 1500) rpm



[그림 12] 소규모 반응열량계

## 2) 평가방법

실제 사고발생 공정에서 사용한 조성비를 기준으로 사전에 계량된 옥텐과 개미산을 반응 용기에 투입하고 상분리가 발생하지 않도록 적절한 교반수를 설정하여 교반을 시작한 후 45 °C로 가열하고, 총괄열전달계수와 전열면적을 추산하기 위한 가열히터를 가동한다. 이후 디스펜서를 이용하여 미리 준비한 과산화수소수를 투입하고 일정기간 동안 반응이 진행되도록 교반과 온도제어를 유지한다. 이후 다시 가열히터를 가동하여 총괄열전달계수와 전열면적을 추산한 후 관측된 온도데이터를 기초로 소프트웨어를 이용하여 반응열 등을 추산한다.

### Ⅲ. 열적 안정성 평가의 이론적 고찰

#### 1. 화학반응의 열 수지(Heat balance)와 폭주반응

화학반응의 열적 위험성평가를 고려할 때 반응시스템에서 발생하는 열 수지를 이해할 필요가 있는데, 이러한 반응시스템의 열수지에 대한 이해는 반응최적화를 위한 실험실 규모 뿐 아니라 상업화를 위한 반응기 설계 등에도 필수적인 요소이라고 할 수 있다. 일반적으로 화학반응에서 반응시스템을 기준으로 하는 열 수지는 식 (1)로 표현되어 질 수 있다.

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

여기서  $q_{ac}$ ,  $q_{rx}$ ,  $q_{ex}$ ,  $q_{fd}$  및  $q_s$ 는 각각 반응기 내부 축열속도, 반응에 의한 발열속도, 외부로부터 입수 또는 유출되는 열속도, 투입되는 물질에 의한 열유입속도 및 교반에 의한 시스템에 유입되는 열유속을 나타낸다. 반응에 의한 발열속도는 반응속도 및 총 반응열에 비례하여 식 (2)와 같이 표현할 수 있으며,

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

여기서 반응속도는 n차 반응을 가정하는 경우 Arrhenius 속도표현식을 준용하여 반응전환율의 함수로써 식 (3)과 같이 표현된다.

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

식 (2)와 식(3)으로부터 회분식 반응기에서 반응에 의한 시스템 내부에서 시간에 따른 발열속도는 식 (4)와 같이 총 반응열과 전환율의 함수로 나타낼 수 있다.

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

반응기 내/외부 온도차이에 의해서 제거되거나 투입되는 열유속은 식(5)로 표현되며, 통상 발열반응의 경우에는 외부 냉각시스템에 의해서 반응시스템으로부터 제거되는 항목이며 해당 시스템의 총괄열전달계수(U)와 열교환면적(A) 및 온도구배에 비례한다.

$$q_{ex} = U \cdot A \cdot (T_c - T_r) \quad \text{----- 식 (5)}$$

반응시스템 내부에 축적되는 열은 내부온도와 내부에 존재하는 물질의 에너지 변화에 상당하는데 회분식 반응기에서 그 속도는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

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

이러한 열 축적은 시스템내부의 열발생 및 제거(냉각)속도의 차이에 기인하며 그 수지에 따라서 반응기 내부온도의 변화속도는 식 (7)로 표현할 수 있다.

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

반 회분식 반응기의 경우에는 중간에 투입되는 물질에 의한 에너지 수지를 고려해야 하는데, 기본적으로 투입되는 물질과 반응시스템 내부의 온도 차이에서 발생하며 식 (8)로 표현될 수 있다. 이 외에 고려할 수 있는 사항으로 교반기(stirrer)와 시스템 내부 물질과의 점성 마찰에 의한 에너지와 주변과의 온도차이에 의한 열손실이 있으며 이는 각각 식 (9)와 식 (10)으로 표현될 수 있다.

$$q_{fd} = \dot{m}_{fd} \cdot c_{pfd} \cdot (T_{fd} - T_r) \quad \text{----- 식 (8)}$$

$$q_s = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_s^5 \quad \text{----- 식 (9)}$$

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

상기 식 (9)와 (10)에서  $Ne$ 와  $\alpha$ 는 각각 교반기의 물리적형태에 주로 영향을 받는 동력수(power number)와 열손실 계수를 의미한다. 일반적으로 회분식 반응공정에서 반응물의 공급속도가 느리고 투입되는 물질의 온도에 의한 영향을 배제할 수 있는 경우에 식 (1)은 다음 식 (11)과 같이 단순화시킬 수 있으며, 반응속도 개념을 도입하여 시스템의 시간에 따른 온도변화는 식 (12)로 나타낼 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} - q_{ex} = \rho V c_p' \frac{dT_r}{dt} \quad \text{----- 식 (11)}$$

$$= (-r_A) V (-\Delta H_r) - UA(T_r - T_c)$$

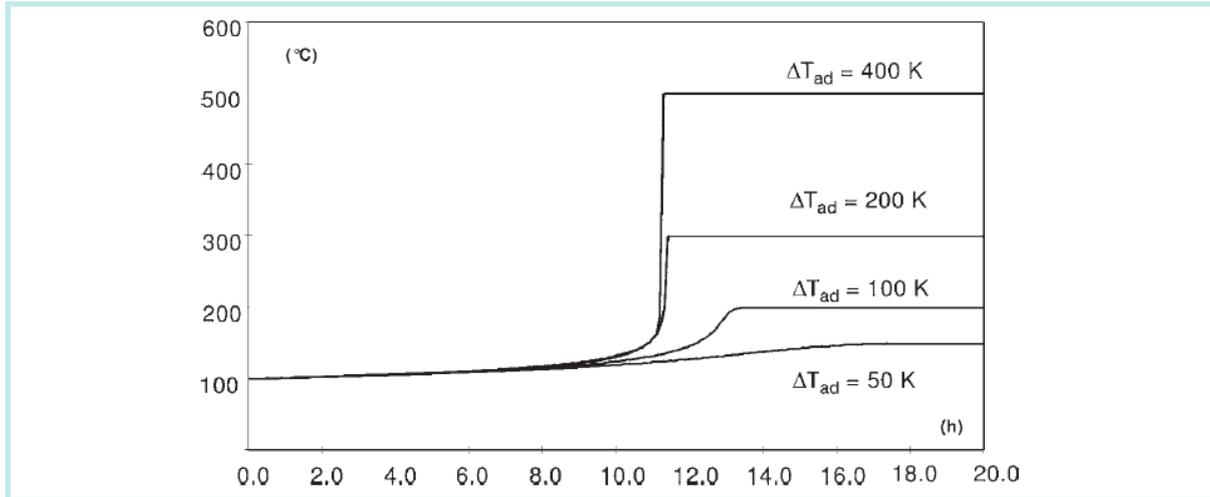
$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{C_{A0}^{m-1}} - \frac{UA}{\rho V c_p'} (T_r - T_c) \quad \text{----- 식 (12)}$$

식 (12)에서  $\Delta T_{ad}$ 는 단열온도상승을 의미하며 식 (13)으로 정의되는데 외부로의 열손실이 없는 상태에서 전환율에 따른 반응열에 의해서 시스템이 도달할 수 있는 최대온도를 의미한다.

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

단열상태에서 온도상승과 전환율은 반응열에 의존한 직선적 관계이고 임의의 전환율에서 생성된 단열온도상승은 그 크기에 따라 식 (12)의 열 수치에서 가장 중요한 변수가 될 수 있는데, 반응이 진행되면서 발열에 의한 온도상승은 반응속도를 지수적으로 가속화 시키지만 반대로 반응물질의 감소는 반응속도의 감소를 유도하는데 이러한 관계를 [그림 13]에 나타내었다. [그림 13]은 서로 다른 단열온도상승을 가진 반응에서 단열상태의 온도 진행을 나타낸 것으로 낮은 단열온도상승( $\Delta T_{ad} < 200$  K)에서는 반응물의 소비에 의한 발열의 감소가 S자 모양의 곡선을 이끌고, 이 곡선에서 자기발열은 상당히 있으나 급격한 열적 폭발의 특성을 나타내지는 않는다. 반면에 높은 단열온도상승 ( $\Delta T_{ad} > 200$  K)에서는 반응물의 소비가 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

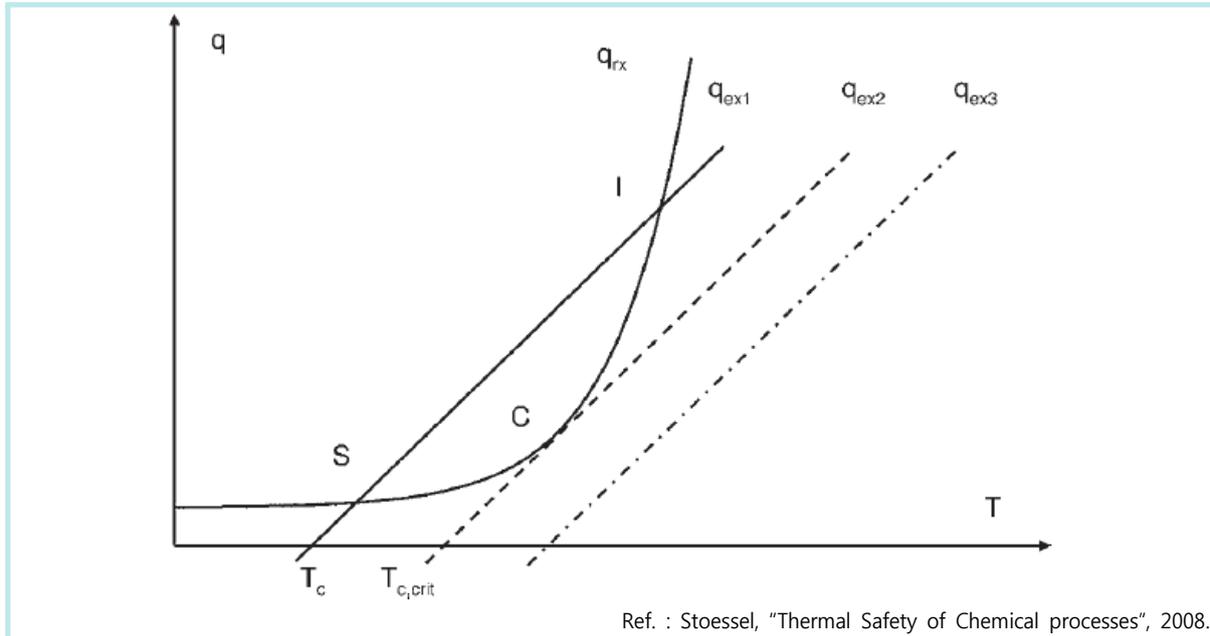
따른 영향보다 우세하다.



[그림 13] 단열온도상승 크기에 따른 반응 시스템의 온도변화

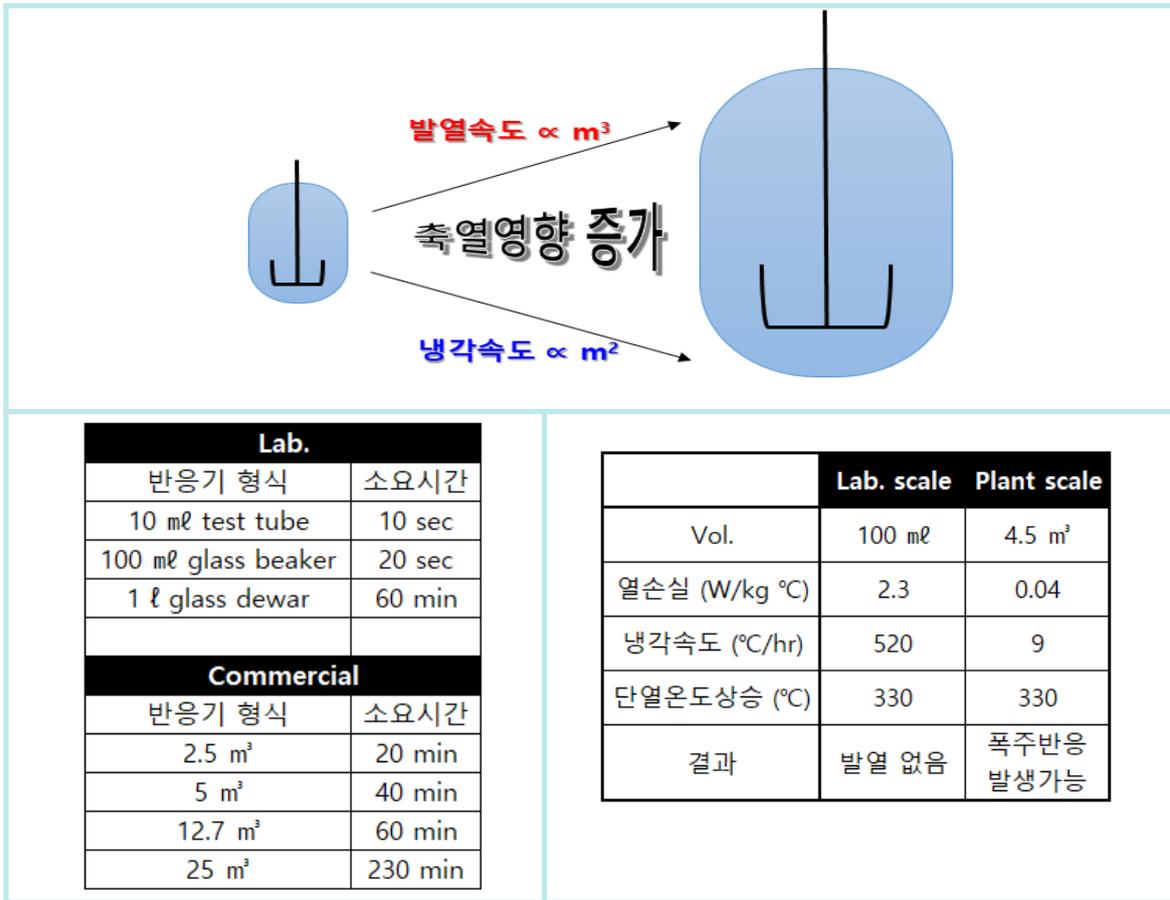
앞서 살펴본 회분식 반응기의 열수지에 기초하여 어떤 반응시스템에 있어서 냉각속도가 반응에 의한 열방출속도보다 낮다면, 반응기 내의 온도는 상승하고 이러한 온도의 상승은 반응속도를 증가시킴으로써 열방출 속도를 가속시킨다. 이러한 열적 불균형이 발생하는 경우 열방출 속도는 지수적으로 증가하지만 반응기의 냉각용량은 선형적으로 증가하기 때문에 냉각용량은 충분하지 않게 되어 반응기 내의 온도는 상승하면서 결국에는 폭주반응이나 열적 폭발이 발생할 수 있다. 0차 반응을 가정하는 반응시스템에 있어서 발열과 냉각에 대한 열수지 관계에 있어서 냉각 매질의 온도에 따른 관계는 [그림 14]와 같은 Semenov Diagram으로 표현되어질 질 수 있다. [그림 14]를 기준으로 반응시스템에서 열방출속도와 냉각속도의 관계를 자세히 살펴보면 열적 평형은 열방출속도 곡선과 열 제거 직선이 만나는 두 개의 온도가 존재한다. 냉각 매질의 온도가 낮은 교차점(S)보다 높아지면 냉각속도가 우세하기 때문에 온도는 다시 교차점(S)으로 회귀하게 된다. 교차점(S)보다 낮은 온도에서는 발열속도가 우세하여 온도는 다시 평형이 되는 교차점(S)까지 상승한다. 이렇게 낮은 온도에서 교차점(S)을 안정한 평형점 또는 안정한 운전 지점이라고 할 수 있다. 반면에 높은 온도에서의 교차 온도(I)를 고려하면, 교차점(I)보다 낮은 온도에서는 냉각속도가 우세하기 때문에 온도는 교점(S)까지 감소하지만 그보다 높은 온도의 경우에는 발열속도가 우세해지면서 반응시스템의 온도가 지수적으로 증가하게 된다. 냉각속도를 나타내는 직선( $q_{ex1}$ )과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도( $T_c$ )를 나타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높아질수록 해당 직선을 오른쪽으로 이동하고 앞서 언급한 교차점 S와 I는 하나의 온도(교차점 C)로 수렴하는데 이 교차점을 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다( $T_{c, crit}$ ). 냉각 매

질의 온도가  $T_{c, crit}$  보다 높을 경우 열 제거 항( $q_{ex3}$ )은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으며 이는 반응시스템에서 폭주반응의 발생을 의미한다고 할 수 있다.



[그림 14] 냉각매질의 온도에 따른 반응시스템의 Semenov 선도

지금까지 살펴본 바와 같이 회분식 반응시스템에 있어서 내부 축열을 증가시키는 발열 속도는 체적에 비례하고 내부 축열을 감소시키는 냉각속도는 총괄열전달계수 및 면적에 비례하며, 이러한 항목은 반응 스케일과 반응기의 물리적 형태가 결정되면 종속적으로 결정된다. 발열 반응을 동반하는 회분식 반응 시스템에서 스케일에 따른 발열 속도 및 냉각속도의 개념과 예를 [그림 15]에 나타내었다. [그림 15]에서 하단부 왼쪽의 반응기 형식에 따른 냉각소요시간은 내부온도가 80 °C이고 주변 온도가 20 °C인 경우에 내부온도가 1 °C 내려가는데 걸리는 시간을 의미하며, 오른쪽은 반응열이 416 kJ/kg이고 비열이 1.26kJ/kg °C인 반응물이 냉각시스템과 80 °C의 차이를 가지고 운전하는 경우에 스케일에 따른 열손실과 냉각속도 차이에 따른 폭주반응 발생가능성을 수치적으로 표현한 것이다.



Ref. : HSE, "Designing and operating safe chemical reaction processes", 2008.

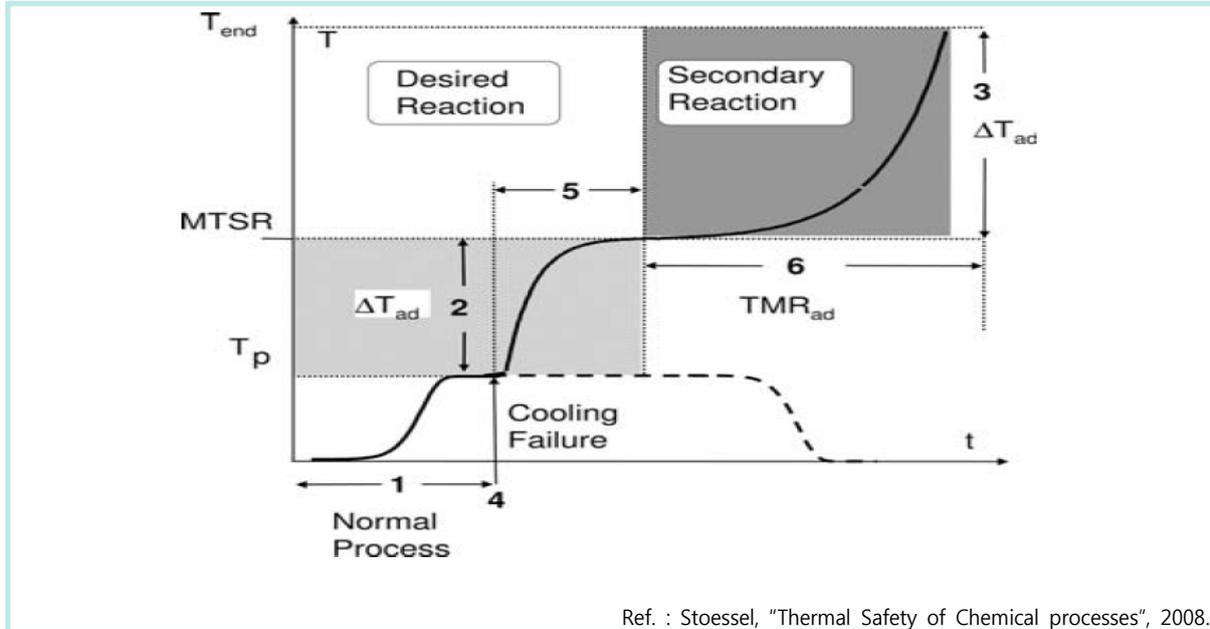
[그림 15] 회분식 반응기에서 스케일에 따른 열수지 차이의 개념

따라서 발열 반응을 동반하는 경우에 반응시스템의 크기가 커질수록 내부 축열을 방지하기 위한 냉각능력의 확대에 물리적으로 한계가 있음을 인지할 필요가 있으며, 반응물질을 포함하여 반응기작을 바꾸거나 미반응 용매의 추가에 의한 잠열에 의한 시스템의 냉각 능력 증대 등 발열 속도를 감소시키기 위한 다른 조건을 검토해야 한다.

## 2. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)

[그림 16]은 특정 반응온도( $T_p$ )에서 열수지 균형이 깨짐으로써 냉각시스템이 실패하는 경우에 시간의 경과에 따른 반응 시스템 내부의 온도변화를 모식적으로 나타낸 것이다. 냉각이 실패하는 시점(그림내부 4)에서 반응기 내부에 미 반응물질이 존재하는 경우에는 잔여물질의 반응에 의한 발열로 반응기 내부의 온도가 상승하며, 상승하

는 온도는 미반응 물질의 양에 의존하며 이때 상승하는 온도를 합성에 의한 최대반응 온도(MTSR:Maximum temperature of synthesis reaction)라 한다. 만일 이 온도가 생성물의 분해온도에 근접하게 되는 경우에는 2차 분해반응이 개시되고, 분해반응에 의해 생성된 열은 더 높은 온도 상승으로 이어져 시스템의 온도를 최종온도( $T_{end}$ )에 도달하게 한다.



[그림 16] 냉각실패 시나리오(Cooling Failure Scenario)

이러한 시나리오를 고려할 때 화학반응공정의 열적 위험성평가를 위해 요구되는 데이터 결정을 위한 가이드는 다음과 같은 질문으로 대변될 수 있다.

✓ Q 1 : 공정온도( $T_p$ )는 설계된 냉각시스템에 의해 제어 될 수 있는가?

정상운전이 진행되는 동안 반응기의 온도를 제어하기 위한 충분한 냉각능력의 확보는 반응진행의 정도를 제어하기 위해서 필요하며, 특히 중합반응처럼 반응 진행도에 따라 물질의 점도변화나 파울링(fouling)이 발생하는 경우에는 설계된 냉각능력이 감소할 수 있기 때문에 주의를 기울여야 한다. 요구되는 데이터는 발열속도와 냉각용량이며 반응열량계의 실험으로부터 얻을 수 있다.

✓ Q 2 : 기대하는 반응(desired reaction)이 폭주 후 도달하게 되는 온도는?

냉각 실패 후 미반응 물질이 반응 혼합물에 존재하면, 해당 잔여물질은 제어되지 않는 경로로 반응하여 단일온도상승을 유도한다. 반응기에 남아있는 미 반응물질은 축적된 반응물로 간주되고 단일온도상승에 소요되는 에너지는 해당

물질의 축적율에 비례한다. 따라서 이를 위해서는 시간의 함수로써 미 반응물의 축적율( $X_{ac}$ )에 대한 데이터가 필요하며 이를 이용하여 앞서 언급된 MTSR을 표현하면 식 (14)와 같다.

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

MTSR을 계산하기 위한 목적반응에서 축적율( $X_{ac}$ )과 단열온도상승( $\Delta T_{ad,rx}$ )은 반응열량계 등의 실험에서 얻어진 반응열 등의 데이터로부터 식 (15)와 식 (16)을 이용하여 각각 산출할 수 있다.

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

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

식 (16)에서  $X_{th}$ 와  $1 - X_{th}$ 는 각각 열적전환율과 열 축적율을 의미하며, 미반응물의 축적율( $X_{ac}$ )은 열 축적율( $1 - X_{th}$ )로 같음할 수 있다.

√ Q 3 : 2차 분해반응의 폭주 후 도달되는 온도는?

MTSR은 설계된 정상공정 온도보다 높아 질 수 있으며, 이는 반응시스템 내부 물질의 분해에 의한 2차 반응을 유발 할 수 있다. 이 경우에 분해반응의 열적 데이터는 단열온도상승( $\Delta T_{ad,d}$ )과 MTSR로부터 반응시스템이 도달 가능한 최종온도( $T_{end}$ )를 식 (17)을 이용하여 추산할 수 있다.

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

최종온도는 폭주반응으로 인하여 발생할 수 있는 결과를 예측할 수 있는 지표이며, 2차 분해반응의 열적 데이터는 DSC, ARC, Calvet calorimeter 등의 열량계 실험에 의하여 얻을 수 있다.

√ Q 4 : 어느 순간에서의 냉각실패가 최악의 결과를 발생시키는가?

반응을 진행하면서 시스템의 냉각실패가 발생하는 시간을 알 수 없기 때문에 열적안정성을 평가하는 경우에는 최악의 시나리오를 상정하는 것이 바람직하다. 이는 미 반응물의 축적율이 최대이거나 반응 혼합물의 열적 안정성이 임계

상황에 있을 때를 가정한다. 그러나 미 반응 물질의 양과 반응 혼합물의 열적 안정성은 시간에 따라 변하기 때문에 잠재적 위험성이 높은 미 반응물의 양이 최대가 되는 시점을 아는 것이 중요하다. 따라서 특정 잔여물질의 축적율에서 냉각실패에 따른 반응기의 온도는 식 (18)에 따라 산정할 수 있으며, 최대값이 해당 시스템의 MTSR이 된다.

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

✓ Q 5 : 기대하는 반응(desired reaction)의 폭주는 얼마나 빠르나?

냉각실패 시 반응기의 온도가 공정온도( $T_p$ )에서 MTSR까지 상승하기 위해서는 [그림 16]의 5로 표현되는 일정시간이 필요한데, 이는 반응의 초기 열방출속도와 식 (19)로 표현되는  $TMR_{ad}$ 개념을 통해서 산출할 수 있다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_p^2}{q(T_p) \cdot E} \quad \text{----- 식 (19)}$$

✓ Q 6 : MTSR에서 시작된 분해반응의 폭주는 얼마나 빠르나?

MTSR은 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작되어 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 추가적인 폭주반응을 유발한다. [그림 16]의 구간 6으로 표현되는 2차 분해반응이 발생하는데 필요한 시간은 사고발생의 가능성을 결정하는데 중요한 역할을 하며 MTSR과  $TMR_{ad}$ 개념을 이용하여 식 (20)을 통해서 산출할 수 있다.

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

### 3. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 가능성(Probability)

일반적으로 위험(risk)은 사고피해의 크기(severity)와 가능성(probability)의 곱으로 정의되며, 위험성 평가를 위해서는 특정 사고가 발생할 가능성과 그로 인한 피해크기에 대한 평가가 필요하다. 통상적으로 발열반응을 수반하는 화학공정에서 발생할 수 있는 사고는 공정조건 실패로 인한 폭주반응이다. 폭주반응의 피해크기는 단열온도상승( $\Delta T_{ad}$ )를 활용하여 <표 6>과 같이 구분할 수 있다. 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 폭발은 발생하지 않아 압력상승에 의한 위험이 존재하지 않으며 사고의 피해크기는 낮다고 할 수 있다.

〈표 6〉 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	$\Delta T_{ad}$ (K)	amount of heat release $Q'$ (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

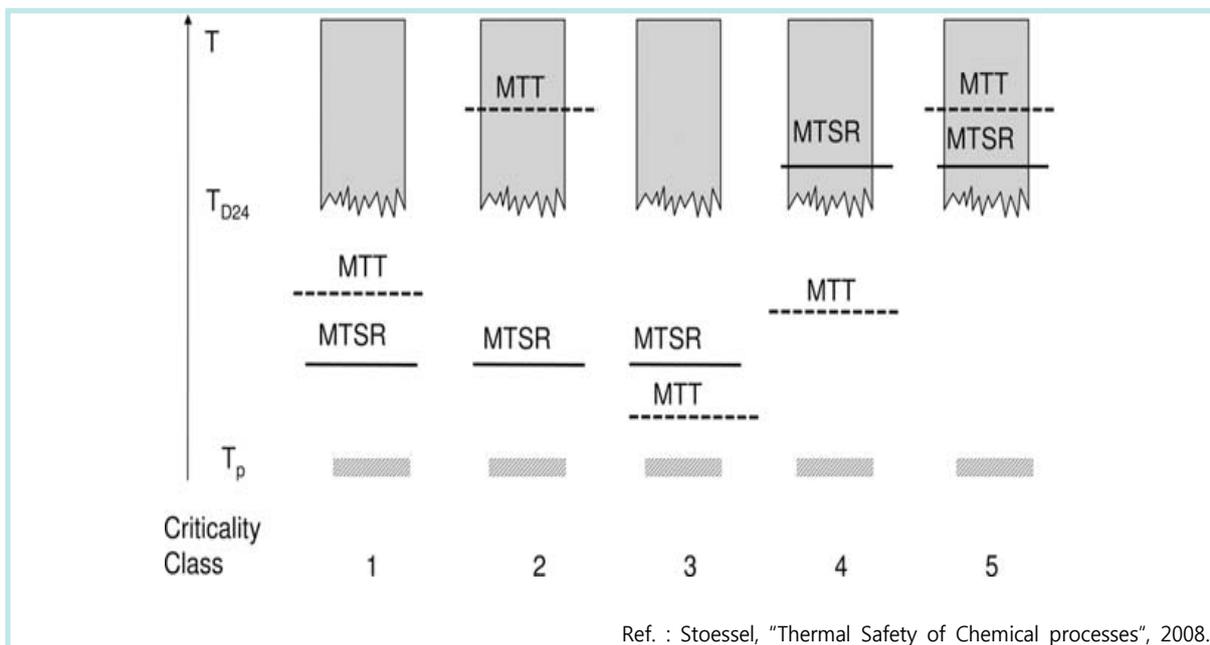
폭주반응의 가능성은 시간단위로 표현되는  $TMR_{ad}$ 의 개념을 활용하여 <표 7>에서 볼 수 있는 바와 같이 구분할 수 있다. 만약 반응기의 냉각실패 후 2차 분해반응으로 인한 매우 빠른 폭주가 일어나기 전에 충분한 시간이 있어 비상조치를 취할 수 있다면 폭주에 의한 사고발생의 가능성은 낮아진다. 통상 공장규모의 반응시스템에서 특정 온도에서  $TMR_{ad}$ 이 24시간 보다 길면 폭주반응의 가능성이 낮다고 평가할 수 있으며, 이때의 온도를  $ADT_{24}$ (Adiabatic decomposition temperature for 24hr)로 표현하기도 한다. 그리고  $TMR_{ad}$ 이 8시간 보다 짧으면 폭주반응의 가능성은 높다고 할 수 있다.

〈표 7〉 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

#### 4. 열적 위험성에 대한 위험등급(criticality class)의 평가

공정온도, MTSR 등 반응시스템의 상황에서 따라서 발생 가능한 온도변화에 따라서 화학반응 공정의 열적위험성에 대한 위험도를 개념적으로 표현하여 [그림 17]에 나타내었다. 이를 활용하여 여러 형태의 시나리오를 만들 수 있으며, 시나리오에 따른 위험도 등급(criticality classes)은 위험성평가 뿐만 아니라 적절한 위험감소 대책을 선택하기 위한 도구로 활용할 수 있다.



[그림 17] 시나리오의 위험도(Criticality) 등급

[그림 17]에서  $T_p$ 는 공정온도, MTSR은 앞서 언급했듯이 냉각실패 시 합성반응에 의하여 반응시스템이 도달할 수 있는 최대온도, MTT는 maximum temperature for technical reasons로써 기술적으로 타당한 최대온도를 의미하는데, 개방계 반응시스템에서는 내부 물질의 끓는점으로 설정할 수 있으며, 밀폐계의 경우에는 안전밸브나 과열판의 설정압력으로 반응시스템의 최대허용압력에서의 온도에 해당한다. 그리고  $T_{D24}$ 는 앞서 언급한 바와 같이  $TMR_{ad}$ 이 24시간되는 온도를 의미한다. 이러한 온도들의 상대적 크기에 따라서 화학반응 시스템의 위험도는 [그림 17]에서 볼 수 있는 바와 같이 5개의 위험등급으로 구분할 수 있으며, 각 위험등급에 대한 자세한 설명은 다음과 같다.

● 위험도 등급 1

임의 시점에서 냉각이 실패해도 시스템의 온도가 MTT에 도달하지 않고 ( $MTSR < MTT$ ),  $MTSR$ 이  $T_{D24}$  이하이므로 2차 분해반응이 발생할 위험성이 없다. 이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되지 않지만 열 축적 조건하에서 반응물이 장시간 유지되는 경우에는 내부온도가 MTT에 도달 할 수 있기 때문에 증발에 의한 냉각 등의 추가적인 안전대책이나 비상시 압력완화장치의 설계 등의 적절한 안전대책을 활용할 수 있다.

● 위험도 등급 2 (Criticality class 2)

임의 시점에서 냉각이 실패해도 시스템의 온도가 MTT에 도달하지 않고 ( $MTSR < MTT$ ),  $MTSR$ 이  $T_{D24}$  이하이므로 2차 분해반응이 발생할 위험성이 없고, MTT가  $T_{D24}$ 보다 높지만 위험도 등급 1과 유사하다. 만약 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되면 분해반응에 의해 온도가 MTT에 도달할 수 있으며, 이 경우 MTT에서 발열속도가 매우 높으며 내부물질의 끓는점에 도달할 위험이 있다. 이러한 위험성이 없다면 위험도 등급 2의 반응공정은 열적 위험성이 낮다. 그렇지 않다면 증발냉각 또는 비상압력완화장치등의 안전대책을 고려해야 한다.

● 위험도 등급 3 (Criticality class 3)

냉각 실패 후  $MTSR$ 이 MTT를 초과하지만  $MTSR$ 이  $T_{D24}$ 보다 낮기 때문에 분해반응이 유발되지 않는다. 하지만 시스템의 안전은 MTT에서 반응에 의한 발열속도에 의존하게 되며, 증발냉각이나 감압조건을 사용한다. 증류 시스템은 비상조치의 목적으로 설계되어야 하고 유틸리티 실패 시에도 그 기능을 유지해야 한다. 백업 냉각시스템, 반응물의 덤핑(dumping) 또는 급냉을 고려할 수 있으며, 그 대신에 비상압력완화장치를 고려하는 경우에는 2상 흐름(two phase flow)으로 설계하고 배출물을 위한 Catch Pot를 설치하여야 한다.

● 위험도 등급 4 (Criticality class 4)

냉각 실패 후  $MTSR$ 이 MTT와  $T_{D24}$ 를 초과하여 이론적으로 분해반응이 발생할 수 있는 상황으로 공정의 안전은 MTT에서 열방출속도와 분해반응에서의 열방출속도에 의존하게 된다. 위험도 등급 4는 위험도 등급 3과 비슷하지만,

MTSR이  $T_{D24}$ 보다 높기 때문에 냉각 실패 후 준비된 기술적 조치가 실패할 경우 2차 분해반응이 촉발된다는 차이가 있다. 증발냉각과 비상시 압력완화장치가 안전장벽으로 활용 될 수 있고, 신뢰성 있는 기술적 조치가 요구되며 위험도 등급 3과 같은 방법으로 설계되어져 한다. 추가적으로 2차 분해반응에 대한 열방출속도를 고려하여야 한다.

### ● 위험도 등급 5 (Criticality class 5)

냉각 실패 후 도달할 수 있는 MTSR이  $T_{D24}$ 보다 높기 때문에 2차 분해반응의 촉발과 분해반응 동안에 기술적 허용치에 도달하게 된다. 이 경우 MTT에서 2차 분해반응의 열방출속도가 매우 높아 임계압력증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력방출장치가 안전장벽으로 작용을 할 없어서 위험도 등급 5의 반응공정은 열적위험성이 매우 높다.

이 등급의 반응공정에서는 기대하는 반응과 2차 분해반응 사이에 안전장벽이 없으므로 단지 급냉이나 덤핑을 사용할 수 없다. 대부분의 분해반응은 높은 에너지를 방출하기 때문에 안전조치의 설계 시 특별한 주의를 기울여야 하며, 폭주반응에 대한 피해크기나 가능성을 줄여서 등급을 낮추기 위하여 다른 공정설계 방안을 고려할 수도 있다. 이러한 예로 미 반응물의 축적량을 줄이기 위한 반회분식 공정의 최적화, 회분식에서 반회분식 공정으로의 변경, 농도의 감소(용매에 의한 희석), 연속공정으로의 변경 등이 있다.

### ※ 안전장벽(safety barrier)으로서 MTT 이용에 대한 고려

위험도 등급 3과 4에서 기술적 허용치(technical limit)는 중요한 역할을 한다. 따라서 증류나 환류(reflux) 방식을 이용하는 경우에 그 효과를 감소시킬 수 있는 반응물의 팽윤(swelling)이나 증발관에서의 플러딩(flooding) 발생 가능성이 있다면 특별한 주의를 기울여야 한다. 응축기는 상대적으로 높은 증발속도에서 충분한 용량을 제공하여야 하며, 환류 시스템은 통상의 운전 실패 시에서도 가동 될 수 있도록 독립적인 냉각시스템으로 운전되도록 설계되어야 한다. 밀폐계 반응시스템에서 기술적 허용치는 내부 압력이 반응기의 압력완화시스템의 설정압력에 도달하는 온도이므로, 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어를 통해서 감압을 실시함으로써 통제 가능한 온도에서 반응을 완화시킬 수 있으며, 그렇지 않은 경우에 2상 흐름을 고려한 압력배출장치를 고려해야 한다.



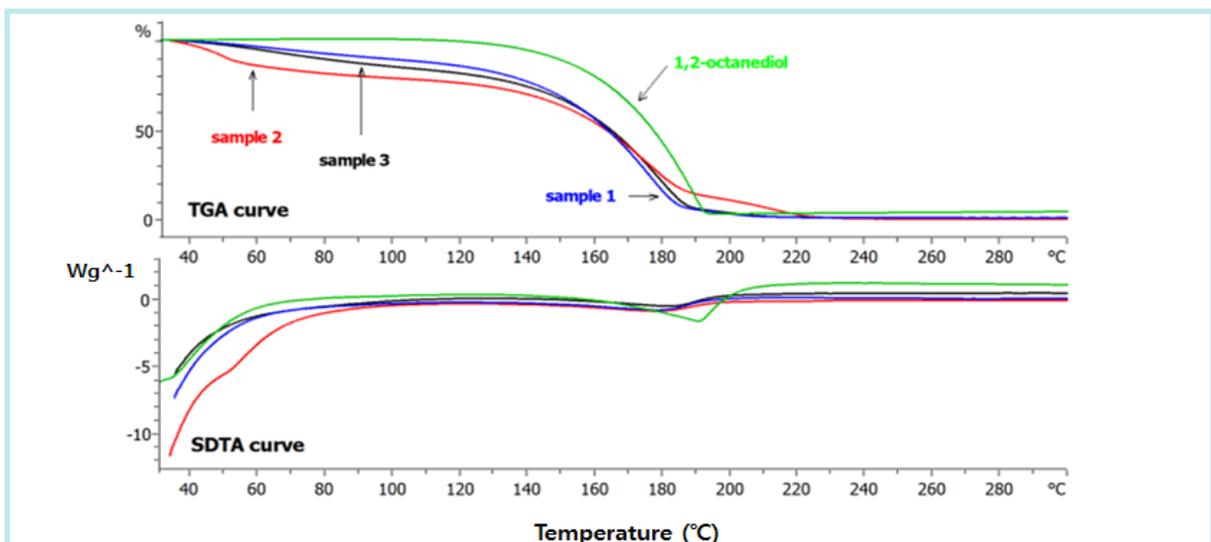
## IV. 결과 및 고찰

### 1. 열중량 분석 결과

활성(air) 분위기에서 10 °C/min의 속도로 (30 ~ 300) °C까지 가열하면서 열중량 분석을 실시한 결과를 <표 8>에 요약하였다. 상온에서 가열을 시작하자마자 무게가 감소하기 시작하면서 110 °C 부근까지 저비점 물질의 휘발에 의한 흡열 피크를 보였으며, 120 °C 부근에서 주요무게손실이 시작되었다.

<표 8> 평가대상 물질의 열중량 분석결과 요약

시료명	step 1		step 2	
	온도범위 [°C]	질량변화율 [%]	온도범위 [°C]	질량변화율 [%]
현장채취시료1	35 ~ 113	-13	113 ~ 217	-86
현장채취시료2	34 ~ 114	-23	114 ~ 235	-77
현장채취시료3	35 ~ 119	-18	120 ~ 222	-80
1,2-옥탄디올	97 ~ 195	-98		



[그림 18] 현장채취시료 1, 2, 3 및 1,2-옥탄디올의 TGA 분석 결과

시료 내 미지 물질에 대하여 전분석을 실시한 국립과학수사연구원의 법화학감정서 등의 성분분석결과를 참고하여 비교했을 때, step 1에서는 개미산(bp 101 °C), 옥텐(bp

122 °C)의 휘발로 인한 무게 감소로 추정되며, step 2는 비교적 고비점을 갖는 1,2-옥탄디올(bp 267 °C) 및 고분자량을 갖는 부반응 생성물 등에 의한 휘발로 예상할 수 있다.

## 2. 시차주사열량분석 결과

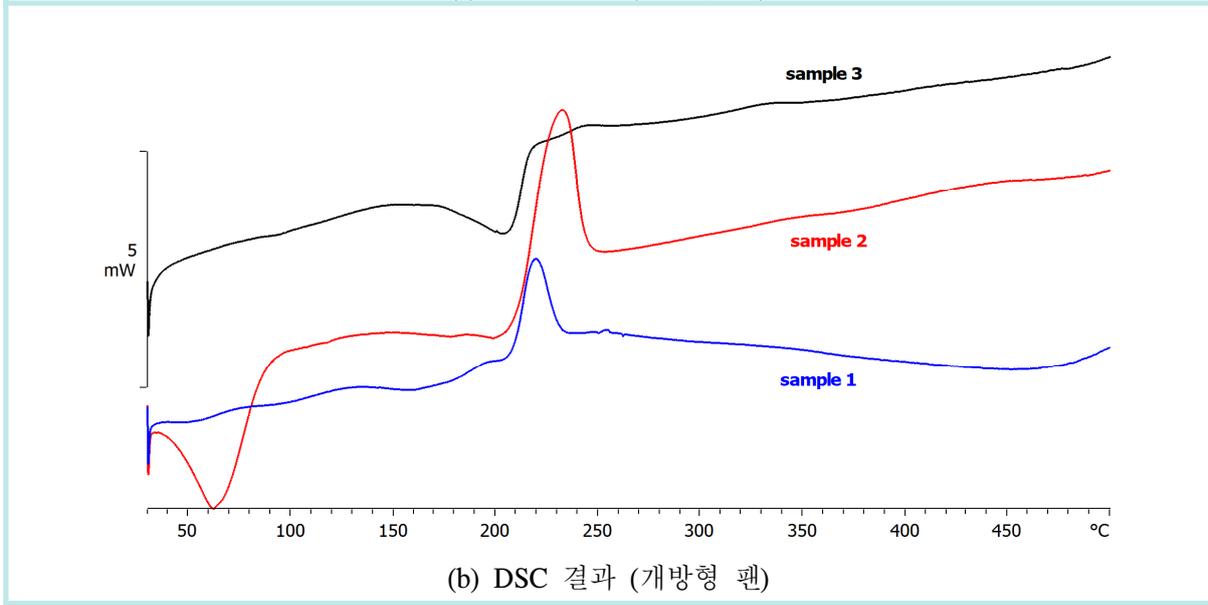
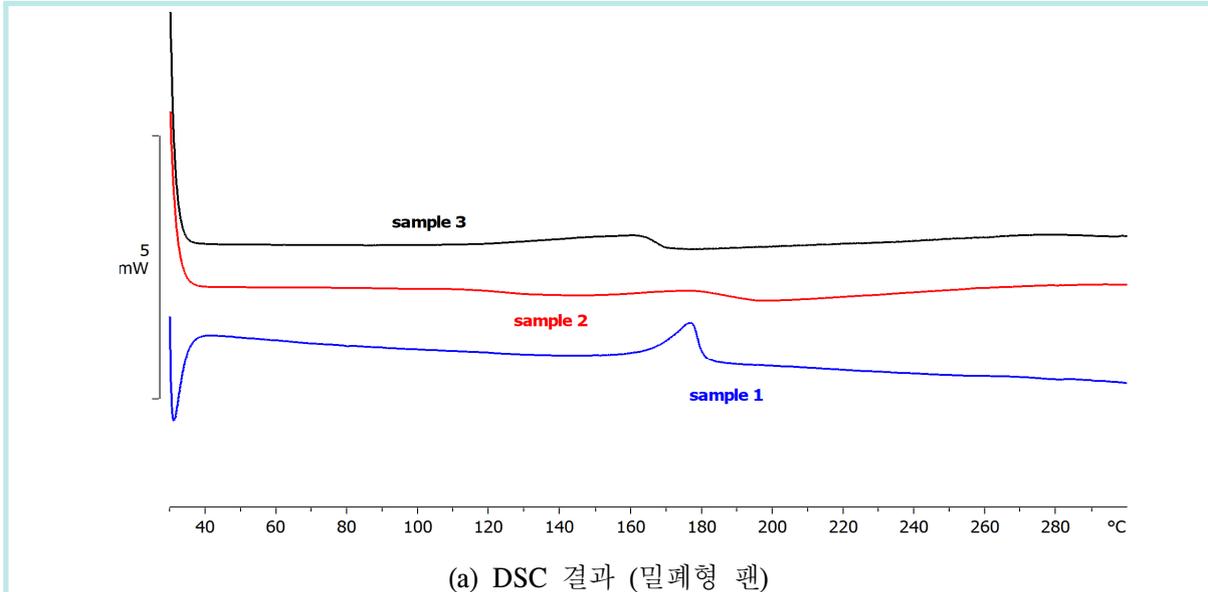
고압전용 stainless steel 재질의 밀폐형 pan에 시료를 담은 후, 활성(air) 분위기에 서 5 °C/min의 속도로 (30 ~ 300) °C까지 가열하면서 시차주사열량분석을 실시한 결과를 <표 9>에 요약하였다.

<표 9> 평가대상 물질의 DSC 분석결과 요약

순번	시료명	발열				흡열			
		T <sub>i</sub> [°C]	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	Q [J/g]	T <sub>i</sub> [°C]	T <sub>o</sub> [°C]	T <sub>p</sub> [°C]	Q [J/g]
1	현장채취시료1	141	165	177	46				
2	현장채취시료2					108	117	142	-19
						178	180	200	-51
3	현장채취시료3	110	123	161	25				
4	1,2-에폭시옥탄	182	187	197	17	168	171	173	-3
5	개미산	119	131	151	46	197	229	277	-329
7	과수	38	85	95	851				
6	과수+개미산	38	69	104	1,044	144	180	180	284
8	옥텐	131	150	165	28	259	264	-	-
9	1,2-옥탄디올	158	170	186	63				
10	과수+개미산+옥텐	35	60	110	980				
		147	163	178	106				
		214	229	246	284				

시차주사열량분석을 수행함에 있어서 구멍이 있는 개방형 팬을 사용하는 것이 일반적이지만, 평가 시료처럼 낮은 온도에서 증발에 의한 흡열과 분해에 의한 발열이 동시에 발생하는 경우에는 증발효과를 제거하기 위하여 고압의 밀폐형 팬을 사용할 수 있다. 본 평가에서는 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel 재질의 밀폐형

팬을 사용하여 앞서 언급한 바와 같이 기화에 의한 내부물질의 방출을 배제하여 분해 등의 화학반응에 의한 발열반응을 관찰하고자 하였다. 그러나 이때 관측된 엔탈피는 증발열 차이로 인해 개방형 팬과 다른 값을 가질 수 있음을 인지할 필요가 있다.

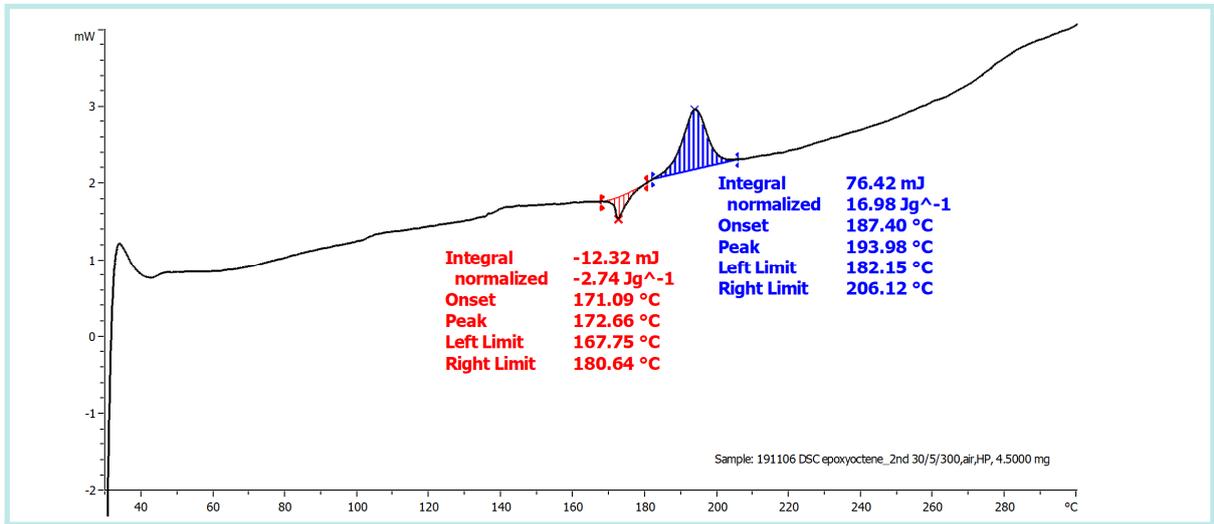


[그림 19] 현장채취시료 1, 2, 3의 DSC 결과

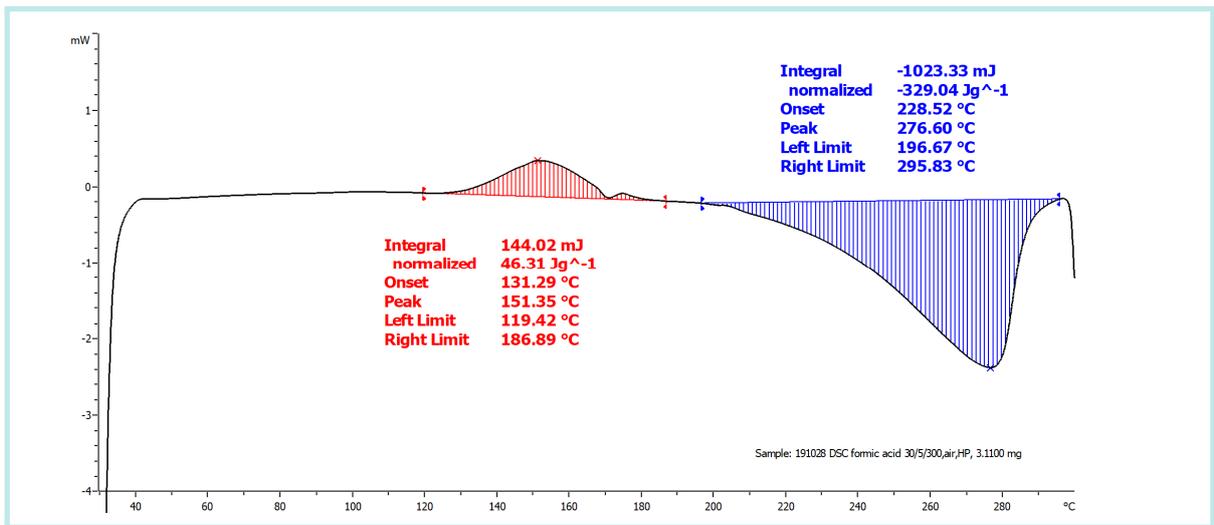
현장채취시료 1, 2, 3에 대한 DSC 분석결과를 [그림 19]에 나타내었다. 고압의 밀폐형 팬을 이용한 시험결과에의 경우 3종의 시료에서 분해에 의한 급격한 발열은 관찰되지 않았으나 상부에 핀홀이 있는 개방형 팬을 사용한 경우에는 시료 2에서 100 °C 이하에서 저비점 물질의 증발로 인한 흡열이 관찰되었으며, 200 °C 부근에서 급격한 발열을 보였다.

1,2-옥탄디올 제조과정의 중간생성물로 알려진 1,2-에폭시옥탄의 DSC분석 결과와

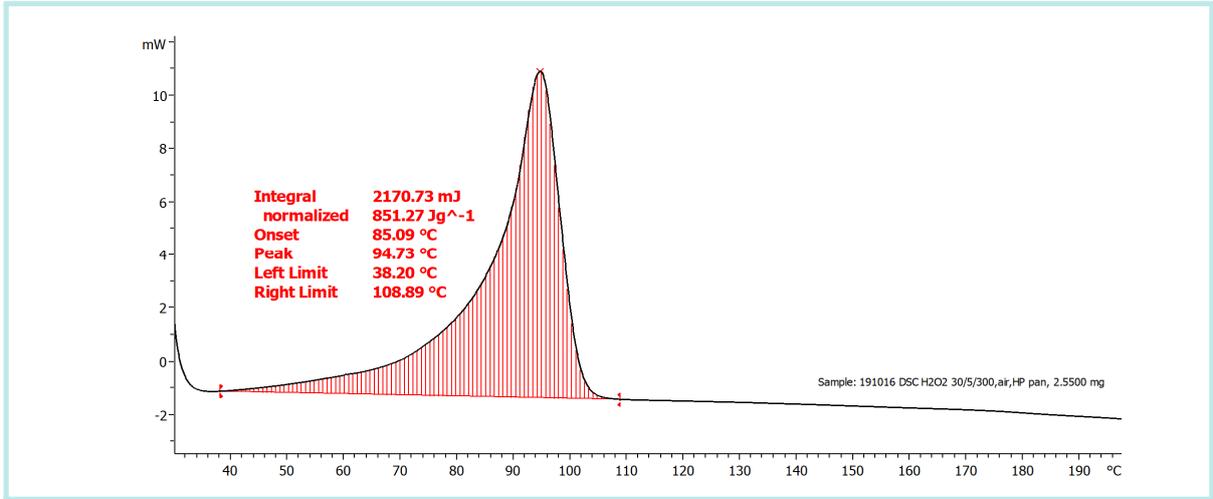
개미산의 결과를 각각 [그림 20]과 [그림 21]에 나타냈다. 1,2-에폭시옥탄의 경우는 휘발에 의한 흡열에 이어 182 °C 부근에서 발열이 관찰되었으며, 개미산은 (119 ~ 187) °C 구간에서는 발열이, (197 ~ 296) °C 구간에서 329 J/g의 흡열을 보였다. 개미산은 탈수소반응( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )과 탈수반응 ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )의 두 가지 경로로 분해반응이 일어날 수 있는데 산성 또는 가열 조건에서는 탈수반응이 주로 일어나는 것으로 알려져 있다. 또한 개미산은 저장중 일산화탄소를 방출하며 서서히 분해되는데 밀봉할 경우 압력 축적으로 인해 과열될 수 있다고 알려져 있어 보관방법에 주의해야 한다. [그림 22]은 과산화수소의 열분석 결과로써 38 °C에서 발열이 시작되면서 외삽발열개시온도는 85 °C, 발열량은 851 J/g이며 이는 밀폐형 pan에서의 결과로써 상압에서는 더 높아질 수 있다.



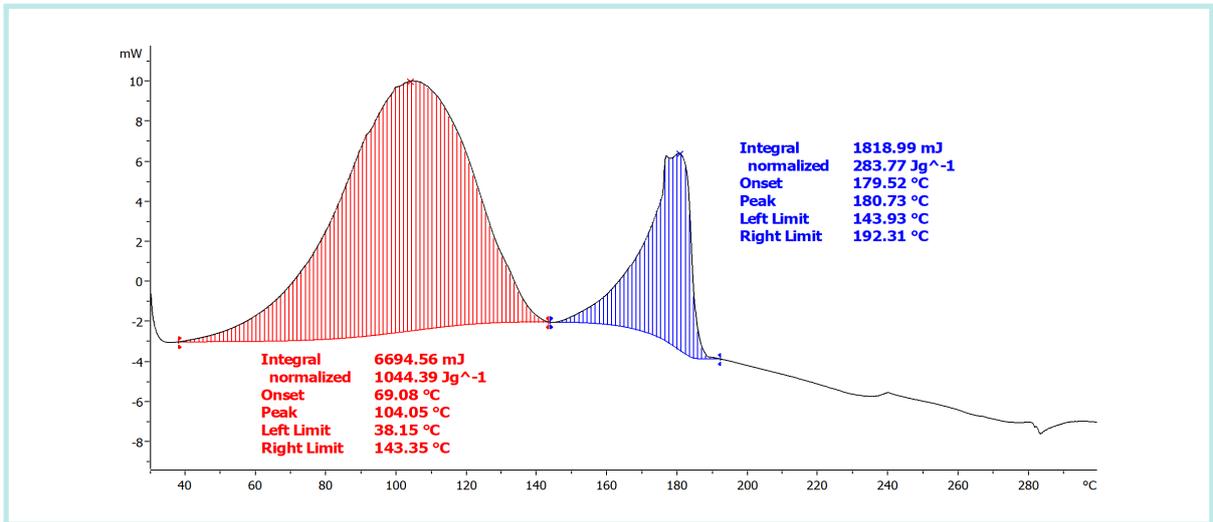
[그림 20] 1,2-에폭시옥탄의 DSC 결과



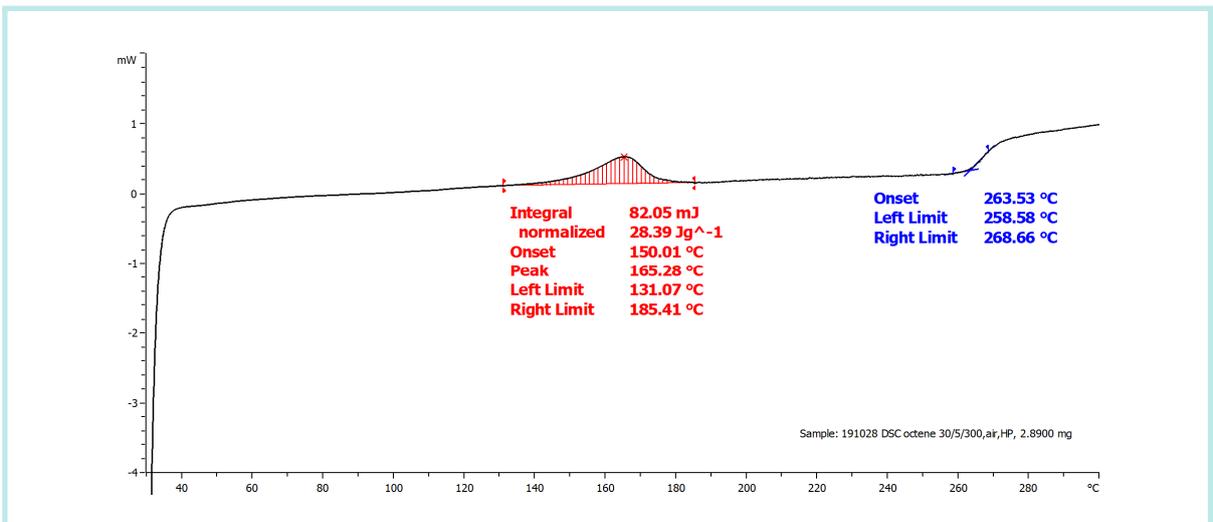
[그림 21] 개미산의 DSC 결과



[그림 22] 과수의 DSC 결과

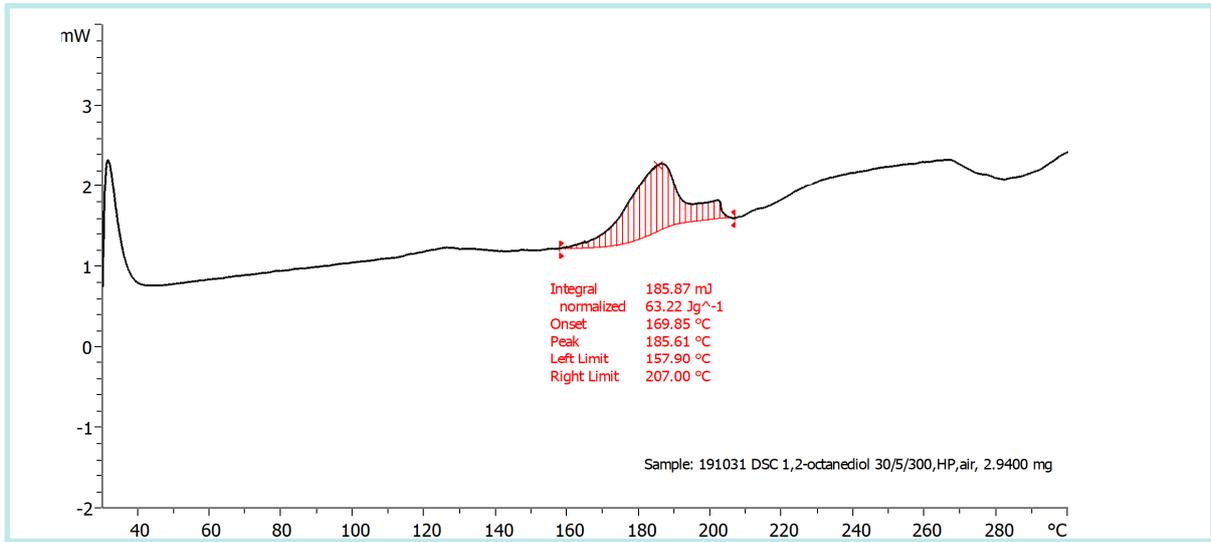


[그림 23] 과수+개미산의 DSC 결과

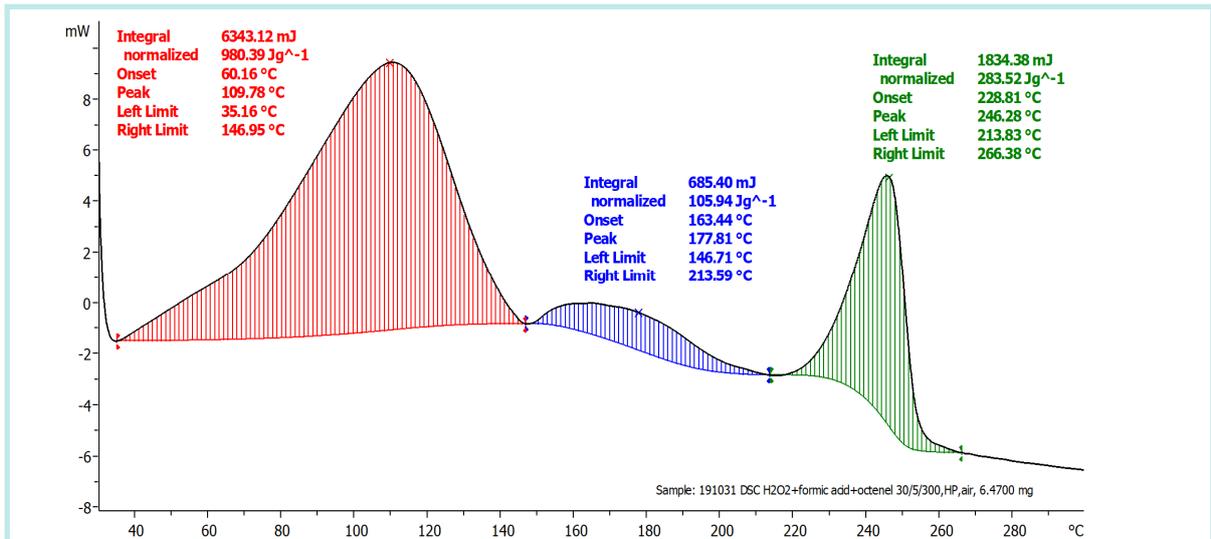


[그림 24] 옥텐의 DSC 결과

[그림 23]는 과수와 개미산 혼합물의 열분석 결과로써, [그림 22]의 과수와 비교하여 외삽발열개시온도가 85 °C에서 69 °C로 다소 낮아졌으며 발열량은 196 J/g 증가하였다. [그림 24] 및 [그림 25]은 원료물질인 옥텐 및 최종제품인 1,2-옥탄디올의 열분석결과로써 밀폐형 pan에서 각각 131 °C, 160 °C부터 발열이 시작된다. [그림 26]은 과수, 개미산, 옥텐 혼합물의 열분석 결과를 나타낸 것으로 3개 물질을 비이커에 넣고 교반상태의 혼합물을 채취하여 pan에 투입(약 4 mg)한 결과이기 때문에 pan 내부에서 충분히로 인해 계면에서만 반응이 일어날 수 있어 실제 공정에서 교반을 통해 생성되는 반응물 및 생성물의 열거동과는 차이가 있을 수 있다.



[그림 25] 1,2-옥탄디올의 DSC 결과



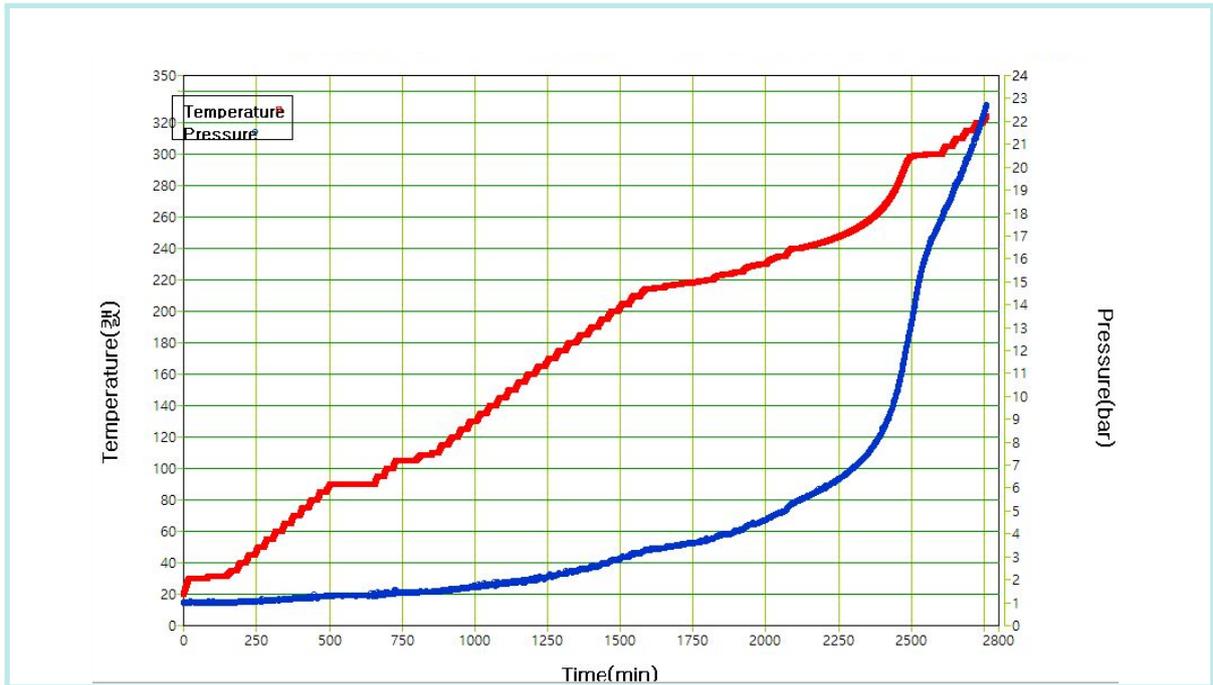
[그림 26] 과수+개미산+옥텐의 DSC 결과

### 3. 가속속도열량계(ARC) 분석 결과

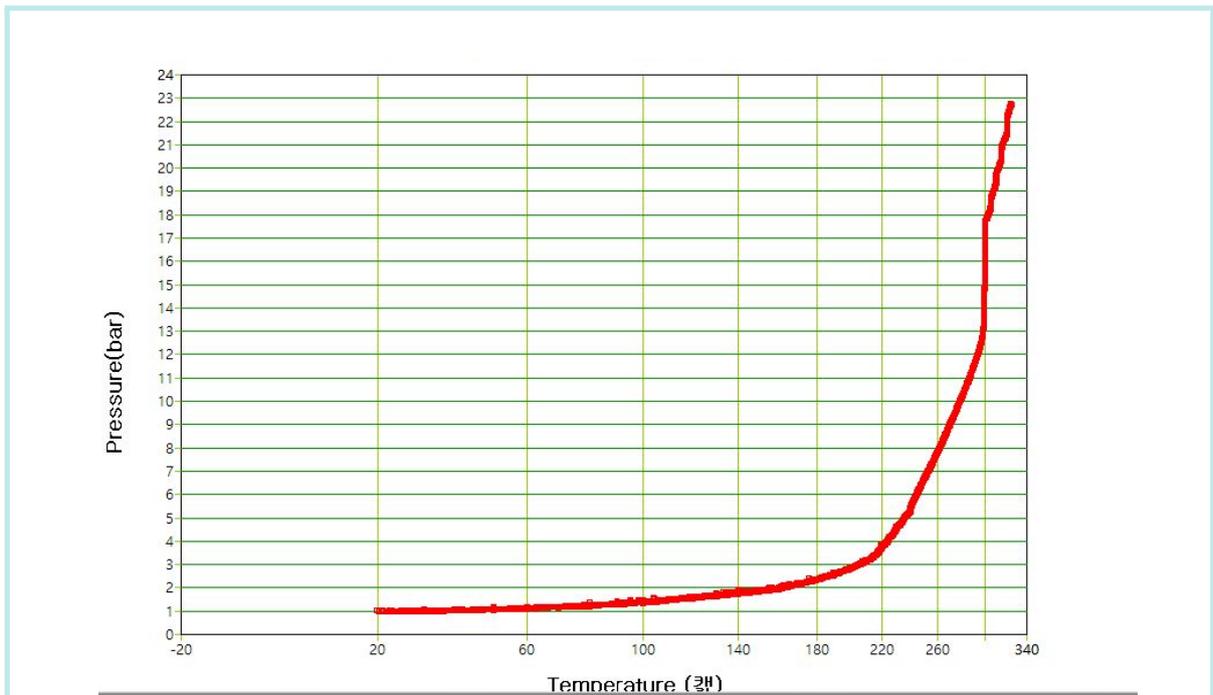
ARC는 앞서 실험방법에서 언급했으나 다시 한 번 간략히 설명하면, 압력용기에 시료를 넣고 일정한 속도와 온도 단위로 가열하면서 미리 선정한 발열판정 기준(통상 0.02 °C/min)을 초과하는 경우에 외부가열을 멈추고 내부 온도상승에 상응하는 외부온도 제어를 이용한 단열조건의 유지를 통해서 인위적인 자기가속분해 반응을 유발하는 장치이다. 「Ⅲ 열적 안정성 평가의 이론적 고찰」에서 살펴보았듯이 반응시스템의 스케일이 커질수록 발열능력에 대한 생각능력이 급속하게 감소하게 된다. 특히 자켓 방식의 냉각방법을 사용하는 회분식 반응기의 경우에는 공장 규모의 반응기에서 발열반응에 대한 생각이 실패하는 시점부터 자켓에 의한 열손실이 무의미하게 되는 준단열상태(pseudo-adiabatic condition)에 도달하기 때문에 단열조건에서 반응 혼합물 등 화학물질에 대한 열적 안정성평가는 매우 중요하다고 할 수 있다. ARC의 경우는 다음 식으로 표현되는 “열적관성에 대한 상당요소(equivalent to the thermal inertia)”인 파이팩터( $\Phi$ )를 도입함으로써 실험실 규모에서 발생할 수 있는 시료와 용기의 열용량 비율에 의한 열적 안정성 평가결과의 과소 평가요인을 제거하는 것이 가능하다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot c'_{pr} + M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}}$$

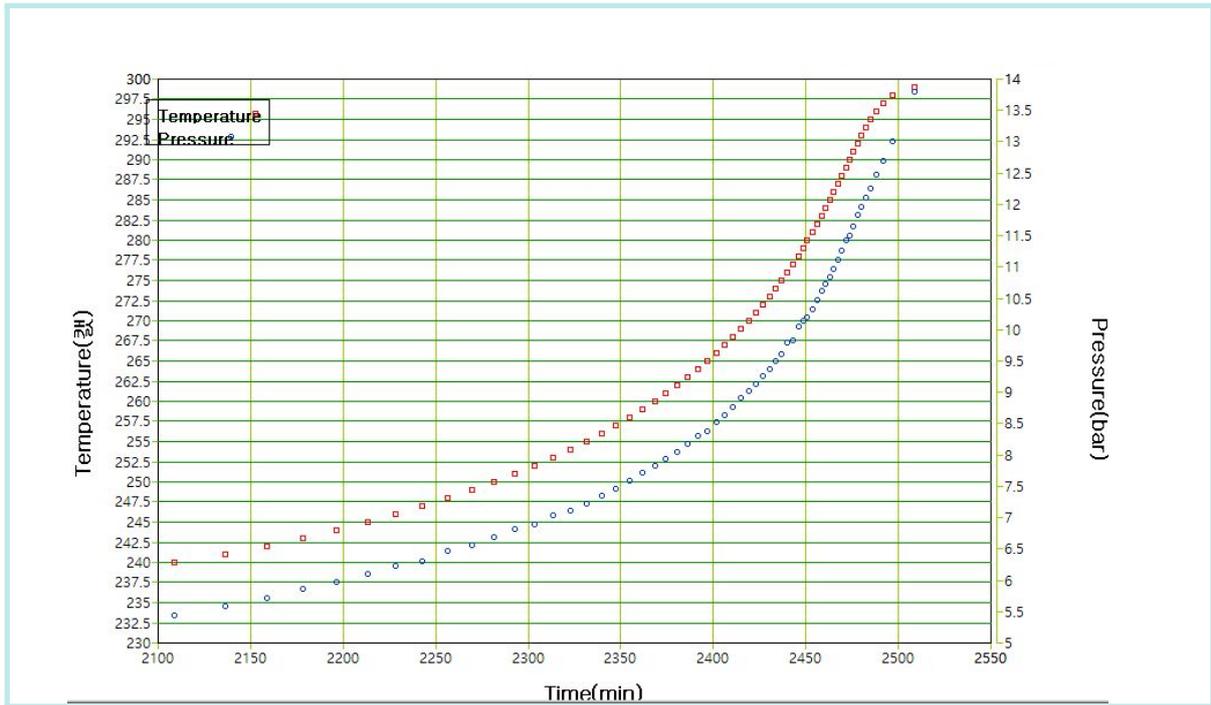
반응 중간생성물인 1,2-에폭시옥탄과 반응혼합물에 대하여 ARC를 이용하여 폭주반응특성을 평가하였으며, 그 결과를 [그림 27]부터 [그림 30]에 나타내었다. [그림 27]에서 볼 수 있는 바와 같이 1,2EO는 폭주반응 탐색과정(heat-wait-search)에서 대략 4개 구간에서 ARC의 판정기준을 벗어나는 발열이 관측되었다. 그러나 급격한 압력증가를 동반하는 발열은 약 240 °C에서 시작하였으며, 289 °C에서 약 0.5 °C/min의 최대 온도상승 속도를 나타냈다. 그리고 해당 구간에서 약 7 kPa/min의 최대압력상승속도와 1379 kPa의 최대압력을 나타냈으며, 단열상승온도는 약 60 °C로 평가되었다. 또한 평가가 종결된 후 최종 압력은 약 33 °C에서 800 kPa로 관측되었는데, 이는 분해반응에 의한 가스가 생성되었음을 의미한다고 할 수 있다.



[그림 27] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도 및 압력변화



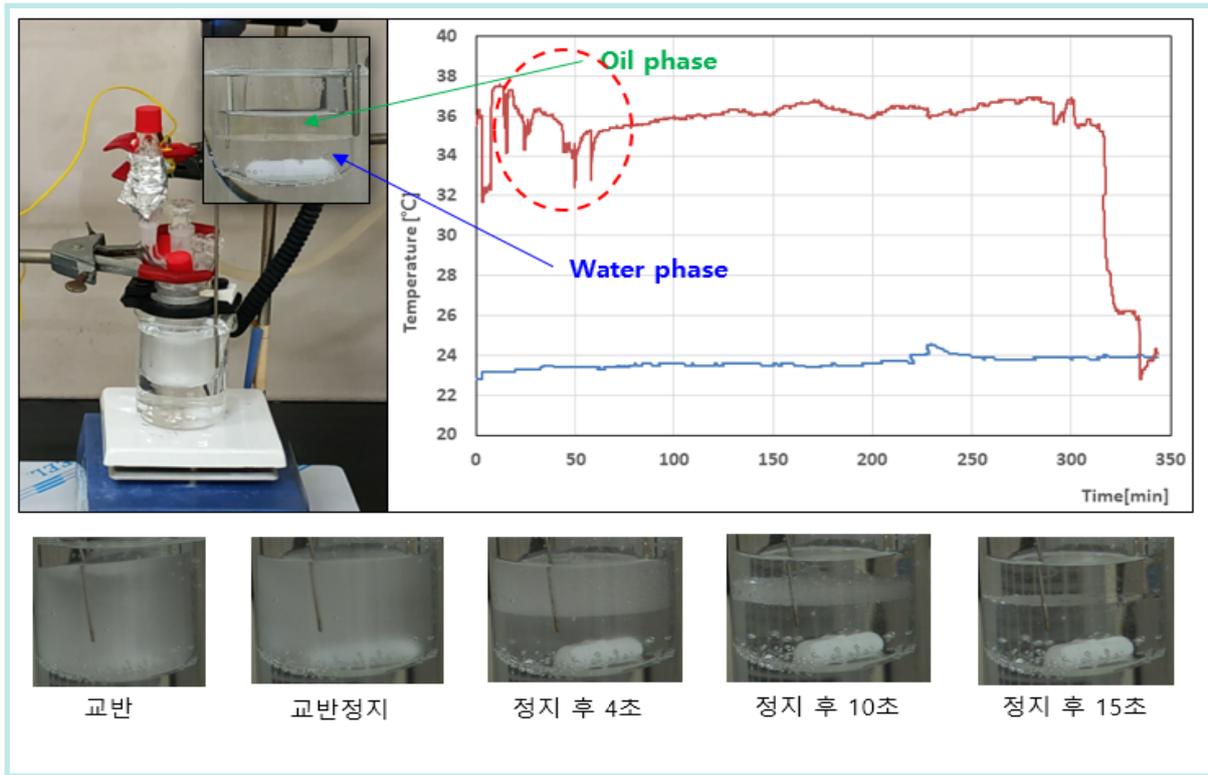
[그림 28] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과 : 온도에 따른 압력변화



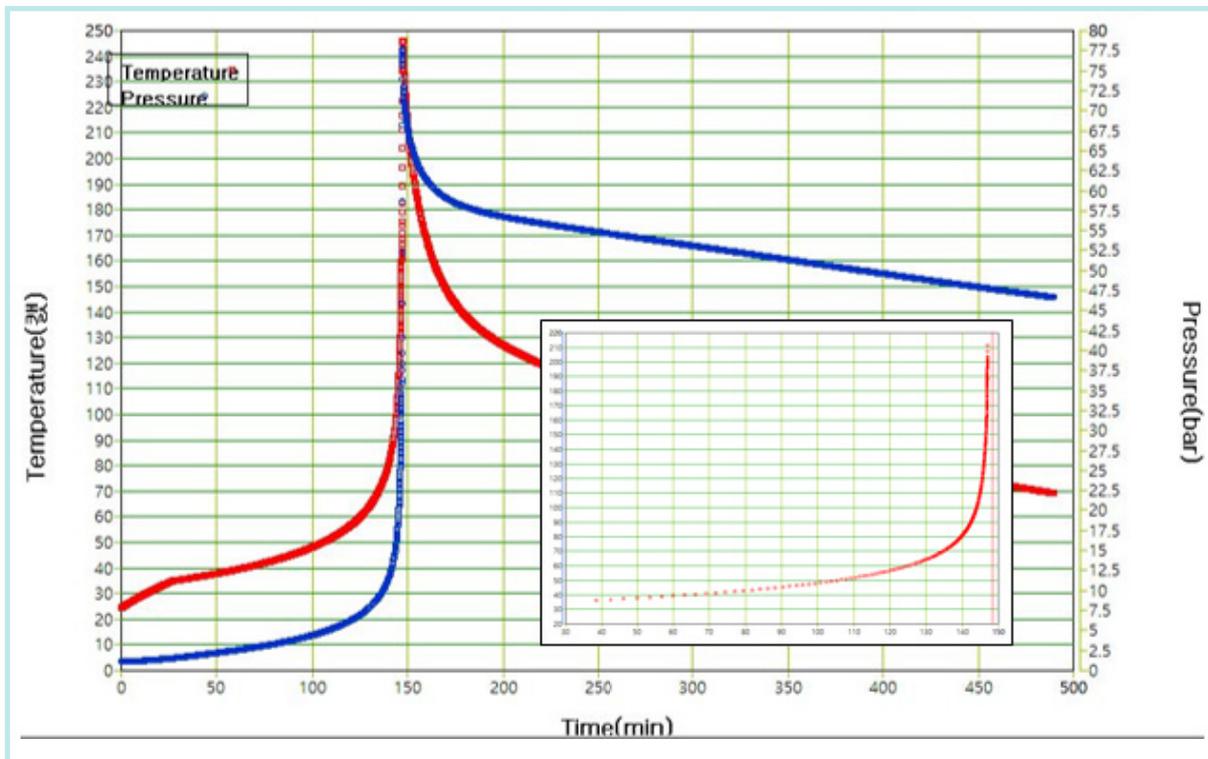
[그림 29] 1,2EO에 대한 ARC 분석결과 : 폭주구간에서 시간에 따른 온도/압력변화

반응 혼합물의 경우는 공정조건에서 사용하는 혼합 비율과 투입방식을 기준으로 예비혼합 한 후에 각각 (FA+HP)과 (FA+HP+OT) 혼합 시료를 채취하여 ARC 평가를 진행하였다. 참고로 사전 혼합을 실시한 과정에서 관측된 시료의 모습과 과산화수소를 투입하고 혼합하는 과정에서 내부의 온도변화를 [그림 30]에 나타내었다. 외부 수조의 온도를 35 °C로 설정하고 옥텐과 개미산 순으로 투입한 후 과산화수소수를 분할하여 투입하였다. 과산화수소수를 투입하는 과정에서 [그림 30]의 붉은 점선에서 볼 수 있는 바와 같이 투입원료와의 온도 차이에 의한 내부온도 하강이 관측되긴 하였으나, 급격한 온도 상승은 관측되지 않았다. 모든 시료가 투입된 혼합물은 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 상간의 경계가 명확하게 구분되는 2상으로 나누어졌으며, 충분한 교반이 이루어지는 경우에는 불투명한 에멀전 형태로 충분히 혼합됨을 확인 할 수 있었다. 그러나 교반을 정지하는 경우에는 [그림 30]의 하단에서 볼 수 있는 바와 같이 비교적 짧은 시간 내에 두 상이 깔끔하게 분리되었다. ARC 평가를 위한 과수와 개미산 혼합물은 교반을 정지한 상태에서 실린지를 이용하여 수상만을 분리하여 채취하였으며, 3가지 혼합물은 교반을 지속하는 상태에서 스포이드를 이용하여 별도의 샘플병에 채취한 후 채취한 양을 전부 측정용 bomb에 투입하는 방식으로 분석을 실시하였다.

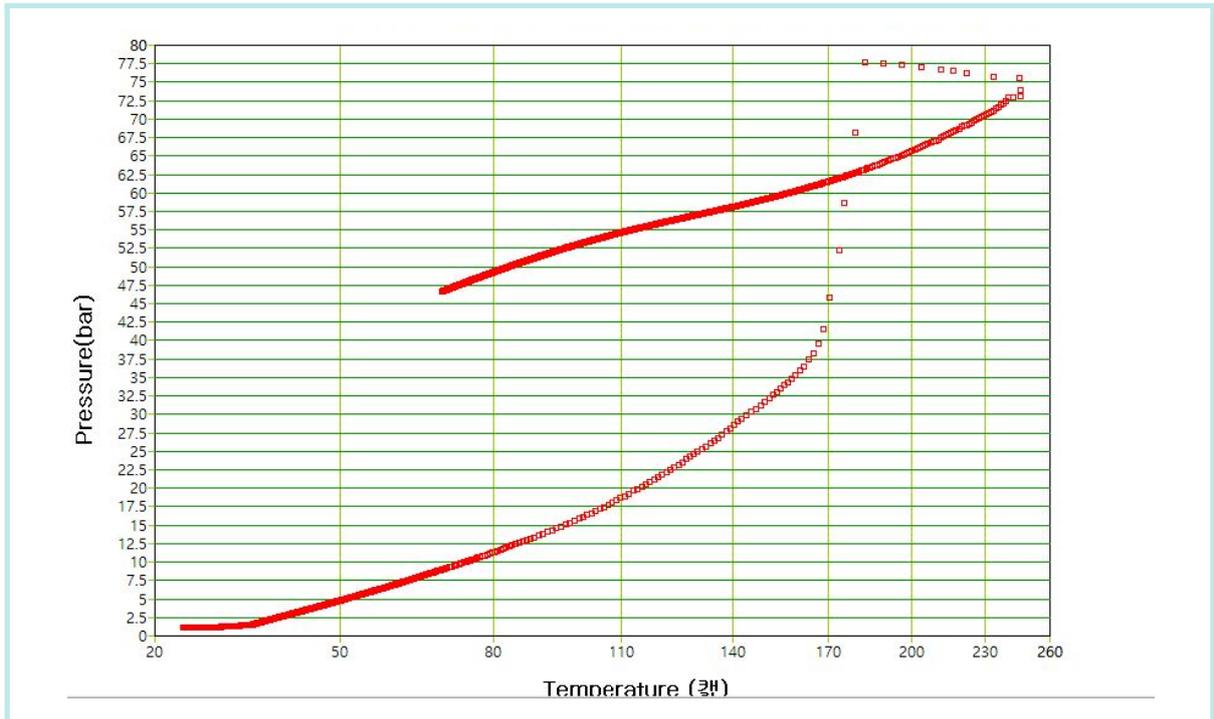
개미산과 과산화수소 혼합물에 대해서 실시한 ARC 분석결과를 [그림 31]에서 [그림 34]에 나타내었다.



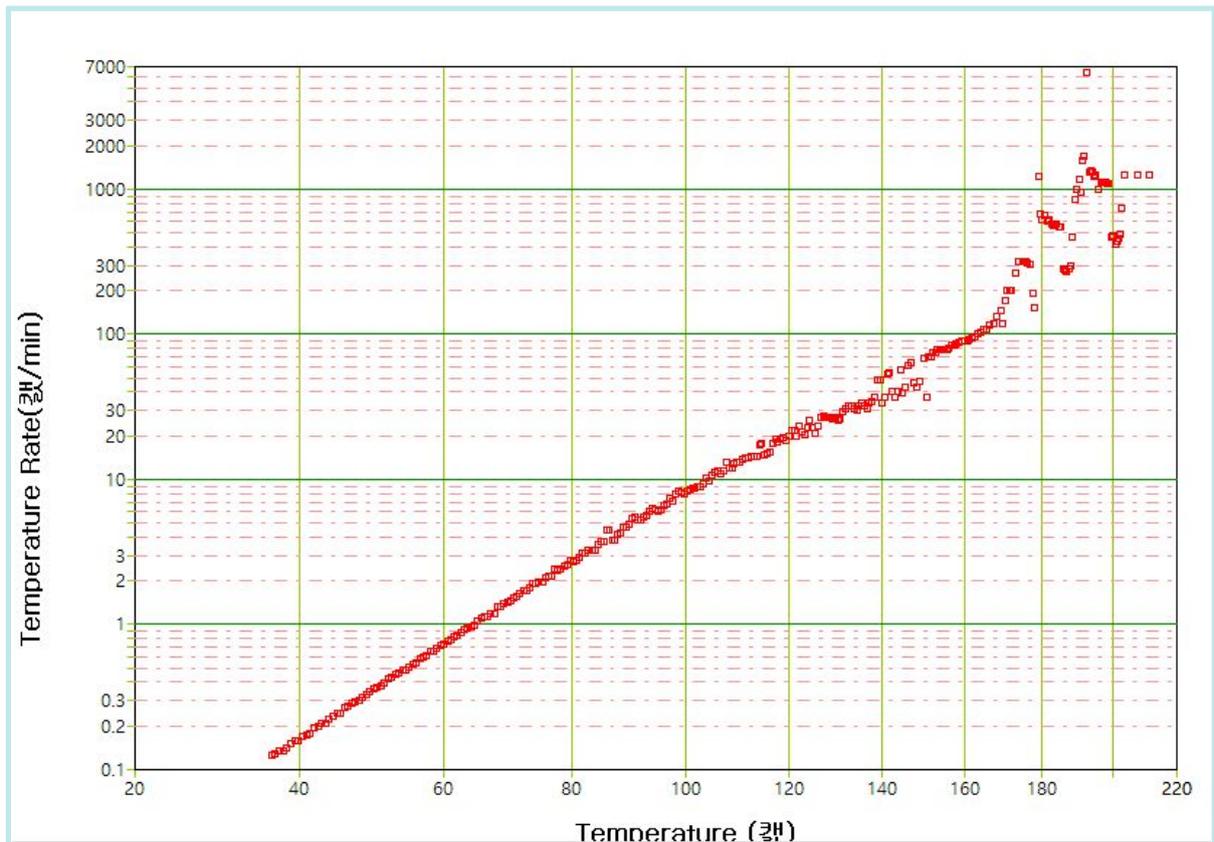
[그림 30] ARC혼합물 평가를 위한 사전혼합



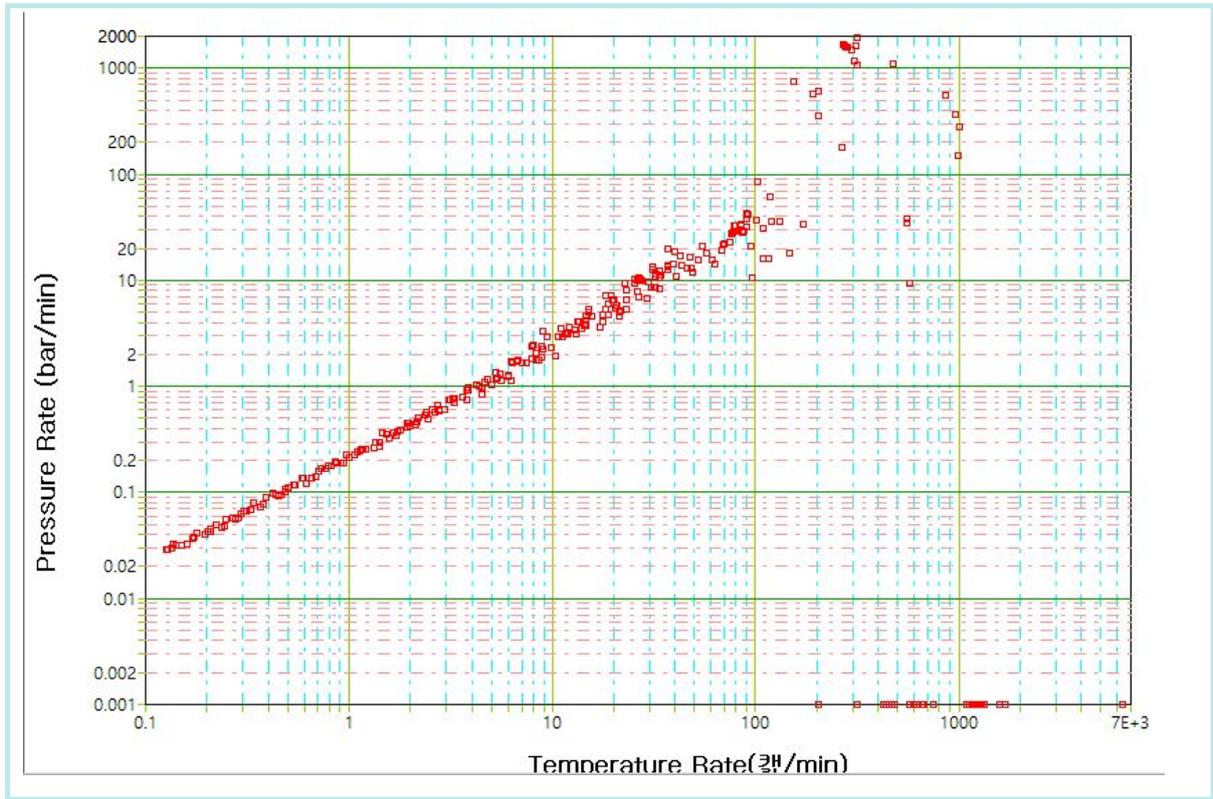
[그림 31] FA+HP 혼합물의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도 및 압력변화



[그림 32] FA+HP 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도에 따른 압력변화



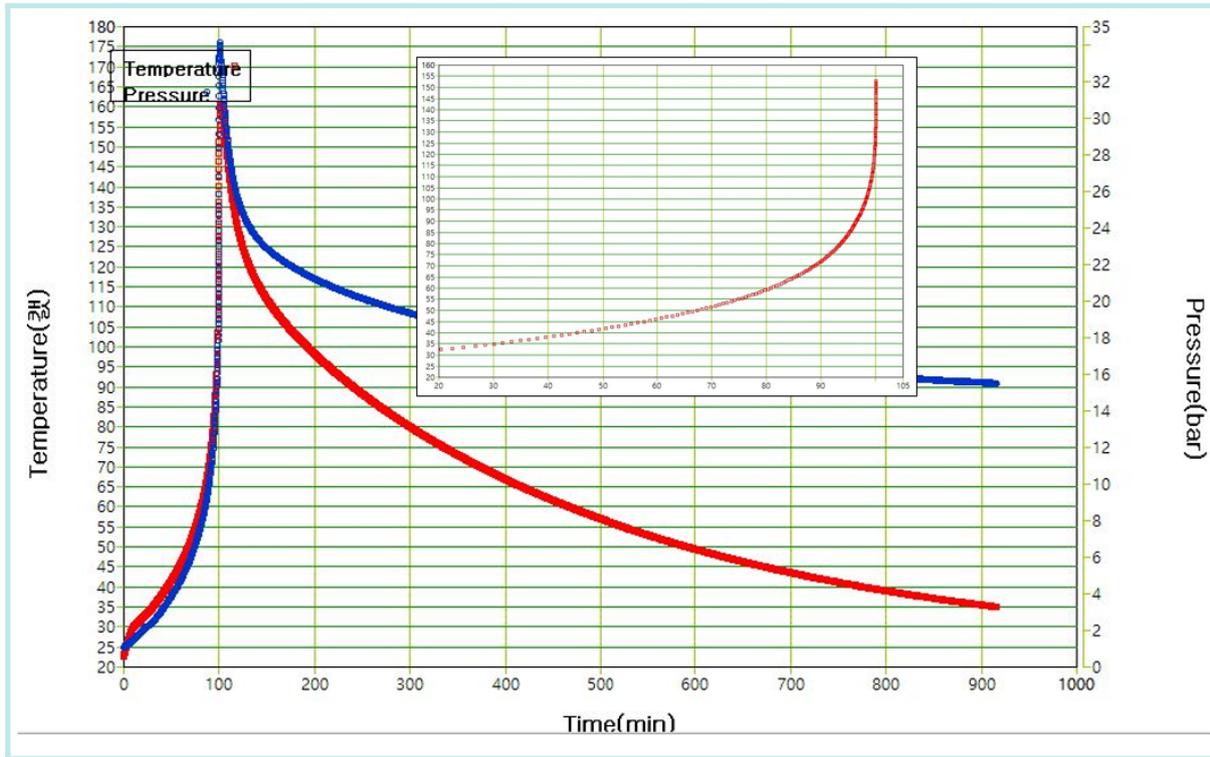
[그림 33] FA+HP 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도에 따른 온도상승률 변화



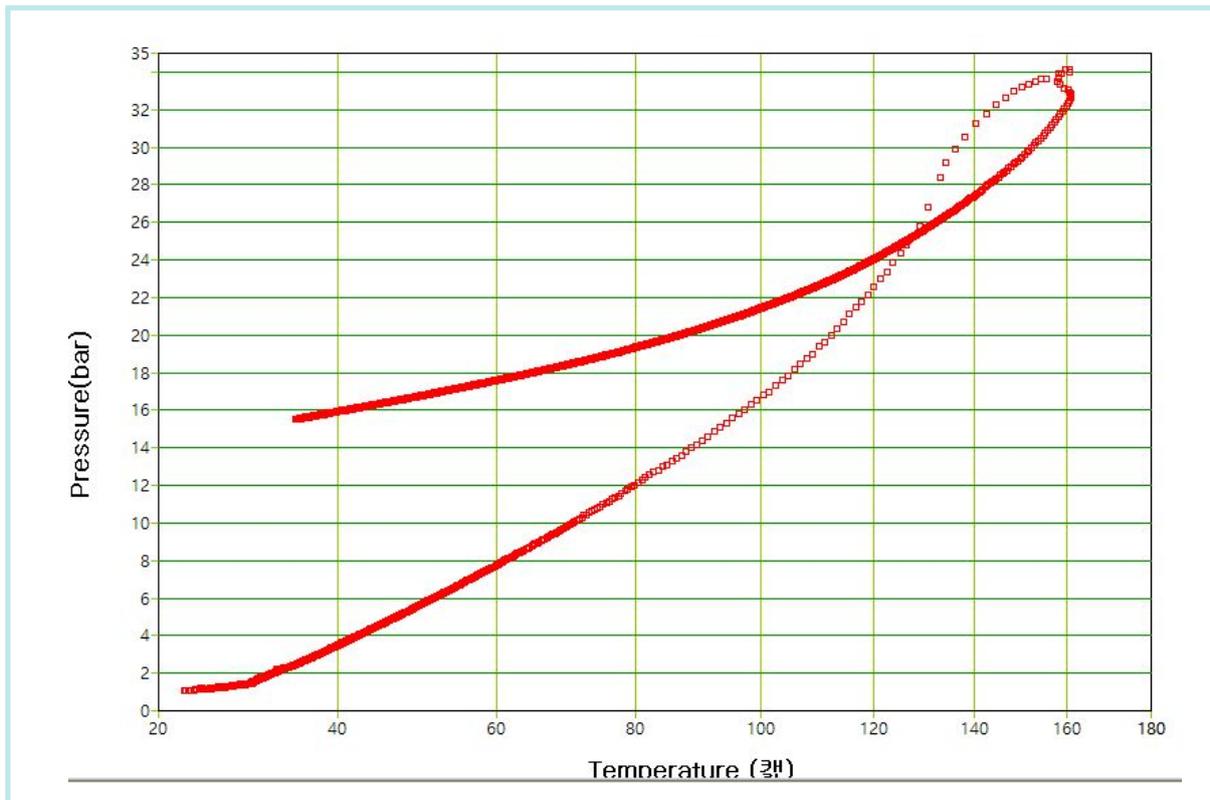
[그림 34] FA+HP 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도상승 속도와 압력상승 속도와의 관계

[그림 31]에서 볼 수 있는 바와 같이 FA+HP 혼합물의 경우에 약 36 °C에서 ARC의 폭주반응 기준을 초과하는 발열이 발생하기 시작하였으며, 폭주반응 구간의 온도 및 압력 변화를 기준(그림 내부 작은 그래프)으로 약 193 °C에서 약 6,400 °C/min의 최대온도상승 속도를 나타냈다. 그리고 해당 구간에서 약 194,100 kPa/min의 최대압력상승속도와 9,178 kPa의 최대압력을 나타냈으며, 단열상승온도는 약 175 °C로 평가되었다. 시험 구간에서 관측된 최대온도는 약 246 °C이었으며, 평가가 종결된 후 최종 압력은 약 31 °C에서 4200 kPa로 1,2EO와 비교하여 약 5배 높은 압력이 관측되었으며, 이는 1,2EO와 유사하게 분해반응에 의한 비압축성 가스 형성물질이 생성되었음을 의미한다.

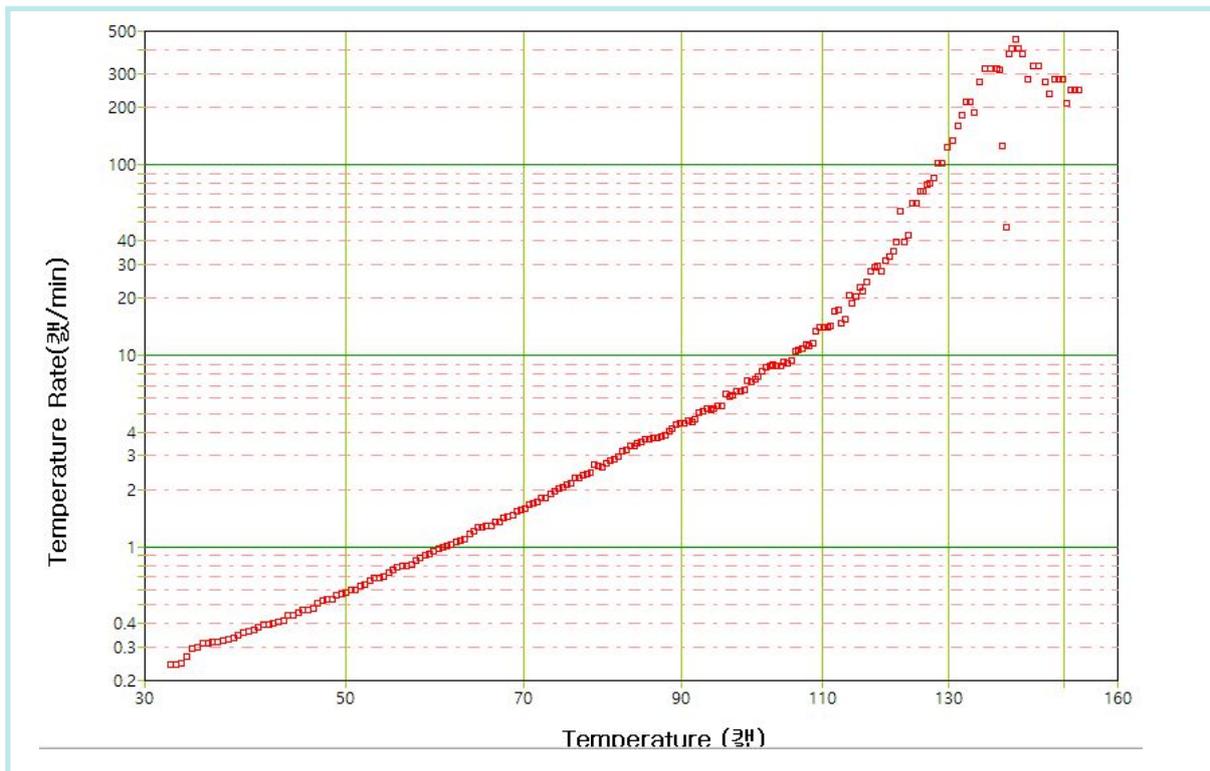
개미산, 과산화수소 및 옥텐 혼합물에 대해서 실시한 ARC 분석결과를 [그림 35]에서 [그림 38]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 FA+HP+OT 혼합물은 약 35 °C에서 폭주반응을 의미하는 발열이 발생하기 시작하여 폭주반응 구간의 온도 및 압력 변화를 기준(그림 내부 작은 그래프)으로 약 141 °C에서 약 455 °C/min의 최대 온도상승 속도를 나타냈다. 그리고 해당 구간에서 약 63,280 kPa/min의 최대압력상승 속도와 3,318 kPa의 최대압력을 나타냈으며, 단열상승온도는 약 118 °C로 평가되었다.



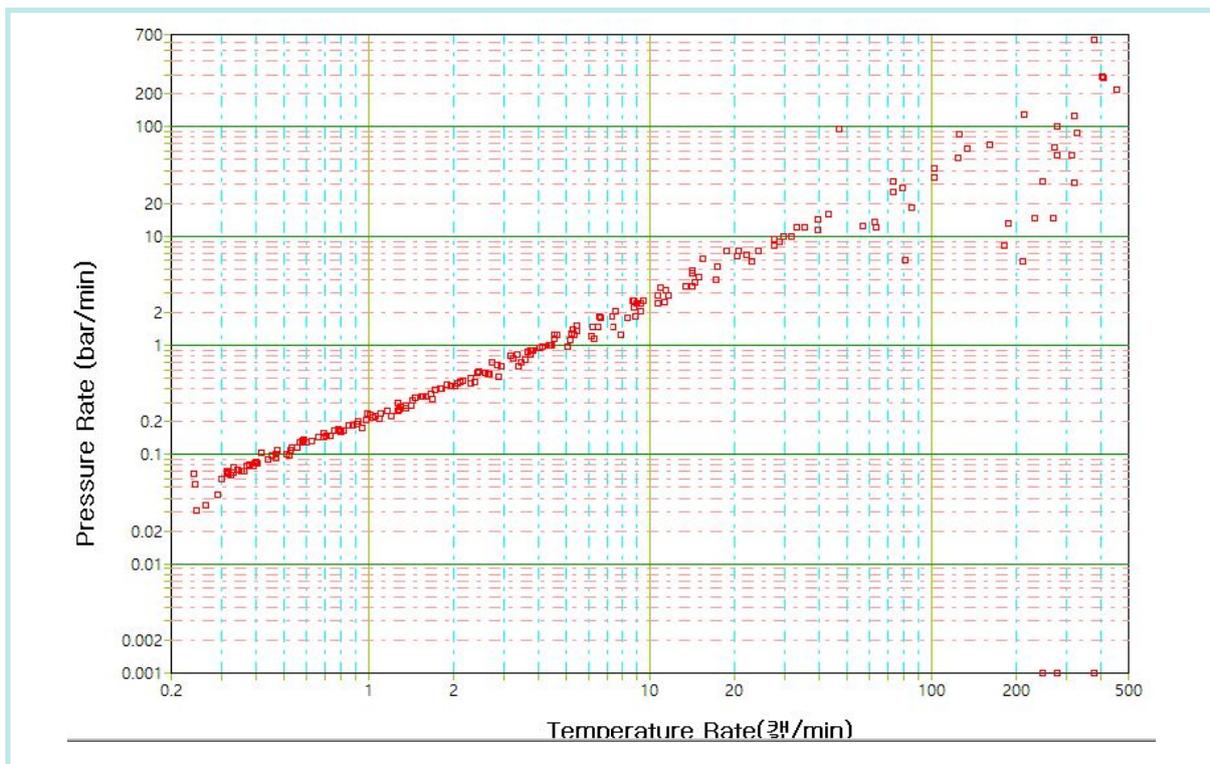
[그림 35] FA+HP+OT 혼합물의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도 및 압력변화



[그림 36] FA+HP+OT 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도에 따른 압력변화



[그림 37] FA+HP+OT 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도에 따른 온도상승률 변화



[그림 38] FA+HP+OT 혼합물의 ARC 분석결과 : 온도상승 속도와 압력상승 속도와의 관계

이상의 3가지 평가 대상 물질에 대한 ARC 시험을 분석하여 폭주반응이 발생한 구간에서의 온도 및 압력 데이터를 기준으로 평가한 폭주반응 특성값을 요약하여 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 평가대상 물질의 ARC결과에 따른 폭주반응 특성값

Value sample	$T_{onset}$	$T_{\beta max}$	$(dT/dt)_{max}$	$(dP/dt)_{max}$	$P_{max}$	$T_{final}$	$\Delta H$	$\Delta T_{ad}$
	℃	℃	℃/min	kPa/min	kPa	℃	J/g	℃
1,2EO	240	289	0,489	7.3	1,379	299	218.8	59.1
반응혼합물 (FA+HP)	36.4	192.7	6,417	194,100	9,178	211	745.2	174.9
반응혼합물 (FA+HP+OT)	35	141.4	455	63,280	3,318	153	518.9	117.8

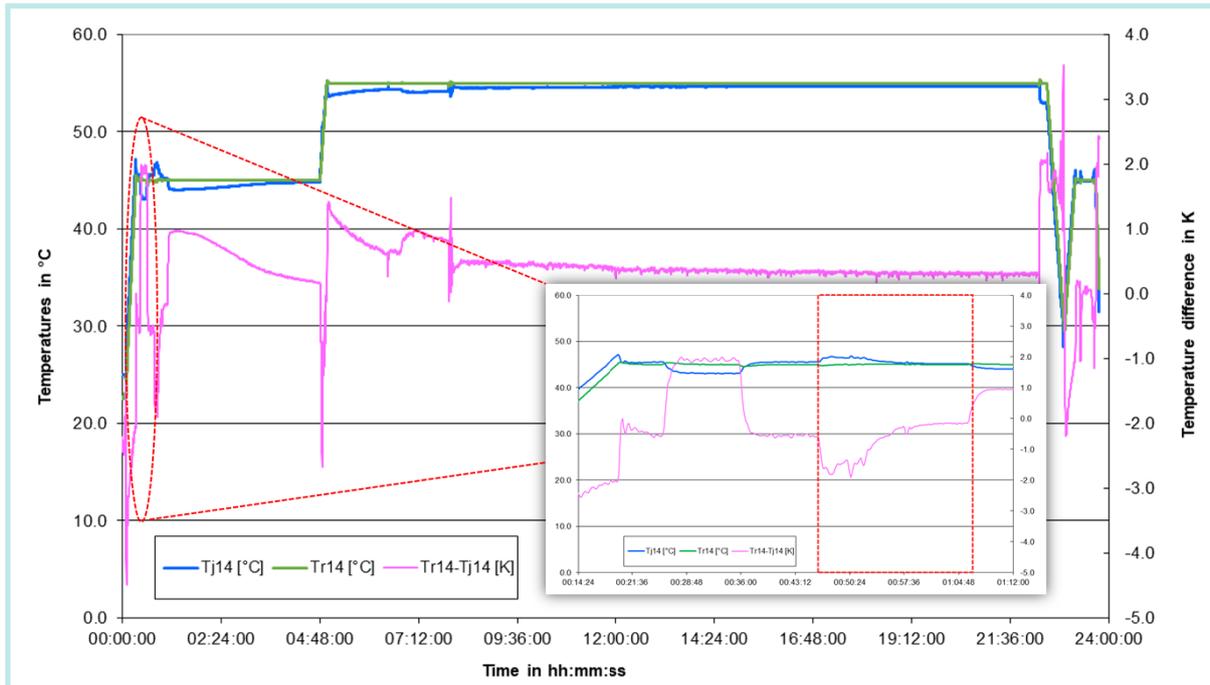
※  $T_{onset}$  : ARC가 인지한 발열개시온도,  $T_{\beta max}$  : 최대발열속도에서 온도,  $(dT/dt)_{max}$  : 최대온도상승속도,  $(dP/dt)_{max}$  : 최대압력상승속도,  $P_{max}$  : 최종압력,  $T_{final}$  : 최종온도,  $\Delta T_{ad}$  : 단열상승온도

옥텐과 반응하여 1차반응의 최종산물인 1,2-옥탄디올을 생성하는 중간원료 1,2-에폭시옥탄은 표에서 볼 수 있는 바와 같이 다른 두 물질과 비교하여 발열개시온도가 반응에 참여하는 원료물질의 끓는점보다 상당히 높은 것으로 관측되었으며 시스템 내부에서 상대적으로 열적으로 안정하다고 판단 할 수 있다. 그리고 다른 두 종료의 혼합물은 발열개시온도가 40 ℃ 이하인 것으로 나타났다. 이 온도는 시료를 제조하기 위해서 실시한 사전혼합 실험조건에 근접한 값이지만, 사전 혼합의 경우에는 단열조건이 아니기 때문에 외부 환경에 의한 열손실 등으로 인하여 ARC에서 보였던 급격한 발열속도의 상승은 나타나지 않았던 것으로 추정된다. 그러나 ARC 평가에서는 민감한 발열 판정기준(0.02 ℃/min)과 외부로의 열손실이 없는 단열조건 그리고 비교적 낮은 온도에서 반응이 시작될 수 있는 PFA 합성반응에 의한 발열 등 복합적인 요인으로 인하여 발열개시온도가 상대적으로 낮은 온도로 관측된 것으로 판단된다.

앞서 살펴본 <표 6>의 평가기준을 적용하여 모든 시료가 (50 ~ 200) ℃ 사이의 단열온도 상승값을 보였기 때문에 “Medium”정도의 위험등급을 갖는다고 평가할 수 있다. 그러나 반응열을 기준으로 하는 경우에 1,2-에폭시옥탄은 “Medium”상당의 위험등급에 해당하며, 다른 두 경우는 “High”의 “Critical”의 위험등급에 해당하는 것으로 분석되었다.

#### 4. 소규모 반응열량계 분석 결과

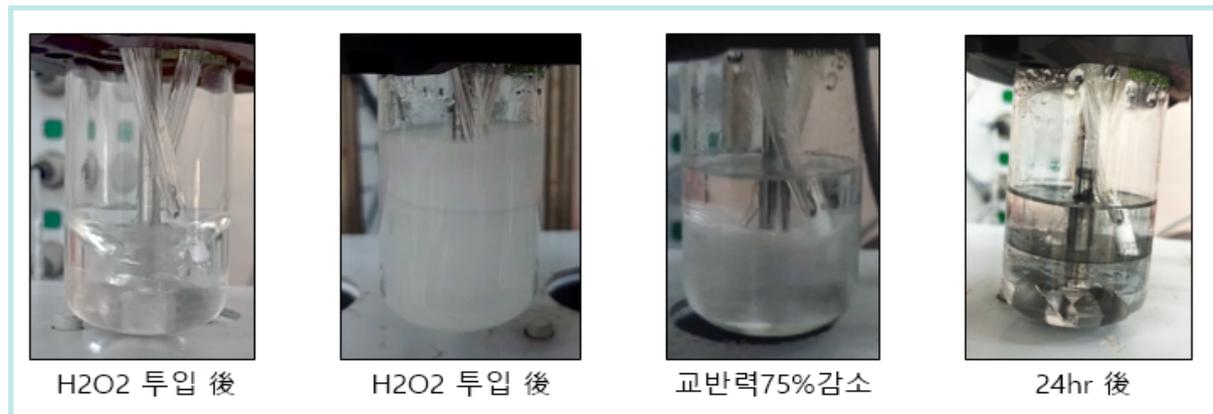
사고가 발생한 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 반응에 대한 반응열량을 평가하기 위하여 소규모 반응열량계를 이용하여 실험을 실시하였다. 원료별 투입 비율, 과산화수소수의 투입 속도 및 반응온도는 사고가 발생한 현장에서 입수한 조건을 기준으로 설정하였으며, 그 외의 변수에 대한 기준은 정확한 정보가 없는 관계로 사전혼합 시험을 기초로 임의 설정하였다. 특히 2상간의 물질이동이나 열교환 등과 밀접한 관련이 있는 교반수는 현장조건에 대한 정보가 없는 관계로 반응기에 시료를 투입하고 소규모 반응열량계 조건에서 상간의 경계가 없어지고 충분히 혼합되어 불투명한 상태가 유지되는 교반수를 육안으로 관측하여 결정하였다.



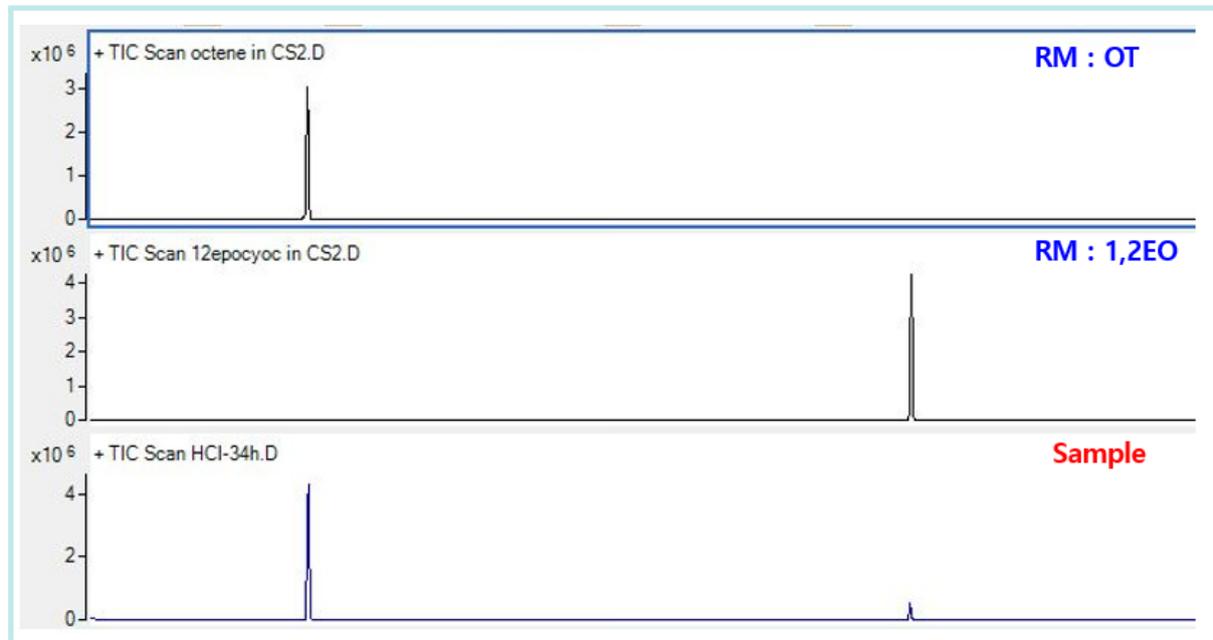
[그림 39] 소규모 반응열량계를 이용한 1,2-에폭시옥탄 합성반응의 온도변화

시험이 진행되는 동안 반응기 내/외부 온도변화를 [그림 39]에 나타내었다. 소규모 반응열량계를 이용한 1,2-에폭시옥탄 합성 반응은 [그림 39]에서 볼 수 있는 바와 같이 약 24 시간에 걸쳐서 진행되었다. [그림 39] 내부에서 오른쪽 아래 부분은 디스펜서 박스를 이용하여 과산화수소수를 일정속도로 투입하는 과정에서 내부온도(Tr), 자켓온도(Tj) 및 내부와 자켓의 온도 차이를 확대하여 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 소규모 반응열량계를 이용한 실험에서도 앞서 ARC를 위한 사전혼합에서와 유사하게 과산화수소수 투입에 따른 급격한 발열은 관측되지 않았으며, 오히려 원료투입에 따른 현열(sensible heat) 효과

를 보상하기 위하여 자켓온도가 상승하는 현상을 볼 수 있다. 4시간 이후에 보이는 온도상승은 과산화수소 투입 이후 내/외부 온도차이가 지속적으로 감소되어 인위적으로 반응 진행도를 올리기 위하여 내부온도를 55 ℃로 가열하는 과정에서 나타난 온도변화이다. 그림에서 보는 바와 같이 전체 반응 구간에서 가열 및 냉각 등의 온도제어에 의한 변화를 제외하고는 반응에 의한 발열로 간주할 수 있는 온도변화는 관측되지 않았다. 전체 구간에서 보이는 온도 차이의 상당 부분은 반응기 상부 및 내부에서 발생하는 반응기 내부물질의 증발에 의한 잠열효과의 보상으로 추정되며, 현재의 시스템에서는 이를 반응열과 구분할 수 없다.



[그림 40] 소규모 반응열량계 시험시 반응기 내부변화



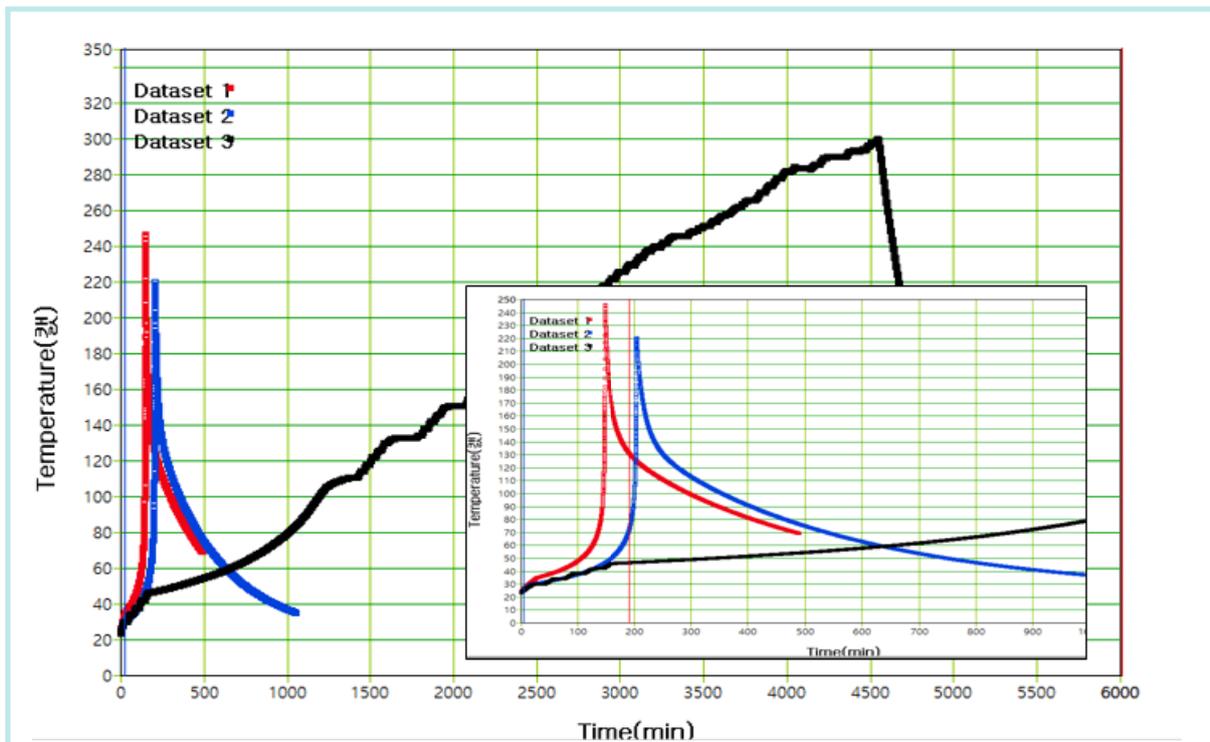
[그림 41] 소규모 반응열량계 시험 종료 후 시료의 GC분석 결과

[그림 40]은 소규모 반응열량계 시험을 진행하는 중 주요 단계별 반응기 내부모습을 나

타낸 것으로 ARC 분석을 위한 사전혼합에서와 같이 반응 혼합물에 충분한 교반력이 인가되는 경우 2상간의 분리가 발생하지 않는 것을 알 수 있다. [그림 40]의 가장 오른쪽에 보이는 사진은 약 24시간 동안 일정한 온도와 교반을 유지한 후에 교반을 정지한 상태에서 반응기 내부 혼합물의 상태를 나타낸다. ARC 분석을 위한 사전 혼합시험에서는 과산화수소수를 투입 한 후에 교반을 정지하면 수상에서 발생한 기포가 지속적으로 발생해서 수상 및 경계면을 관통하여 표면으로 이동하는 현상이 관측되었으나, 소규모 반응열량계의 경우에는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응 종결 후 기포가 발생하지 않았다. 이 기포는 과산화수소의 분해로 인한 산소의 발생으로 추정되며, 소규모 반응기의 경우에서 장시간의 반응시간으로 인하여 해당 현상이 발생하지 않은 것으로 추정된다. 시험을 종결 한 후 반응기 내부 시료를 채취하여 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과를 [그림 41]에 나타내었다. 그림에서 위 두 개는 동일한 분석조건에서 기준물질인 옥텐과 1,2-에폭시옥탄의 분석결과이며, 아래 결과는 동일한 조건에서 시료에 대한 분석결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 체류시간을 기준으로 시료 내에는 반응의 목적 생성물인 1,2-에폭시옥탄이 소량 존재했으며, 대부분이 옥텐인 것으로 나타났다. 이는 소규모 반응열량계를 이용한 상기 반응조건에서 목적하는 반응이 충분히 발생하지 않았음을 의미한다고 할 수 있다.

## 5. 화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가

앞서 살펴본 바와 같이 화학반응의 열적 안정성은 다양한 온도변수를 활용하여 평가할 수 있으며, 이 중에서 시작점이 되는 것이 목적반응에 대한 MTSR을 평가하는 것이다. 본 평가에서는 소규모 반응 열량계를 이용하여 MTSR을 평가하고자 했으나, 해당 조건에서 정상 반응에 대한 반응열 평가가 불가능하였기 때문에 다른 방법을 사용하여 화학물질의 열적 안정성을 평가하였다.



[그림 42] 반응혼합물의 ARC분석결과 : 반응 경과시간 별 시간에 따른 온도변화

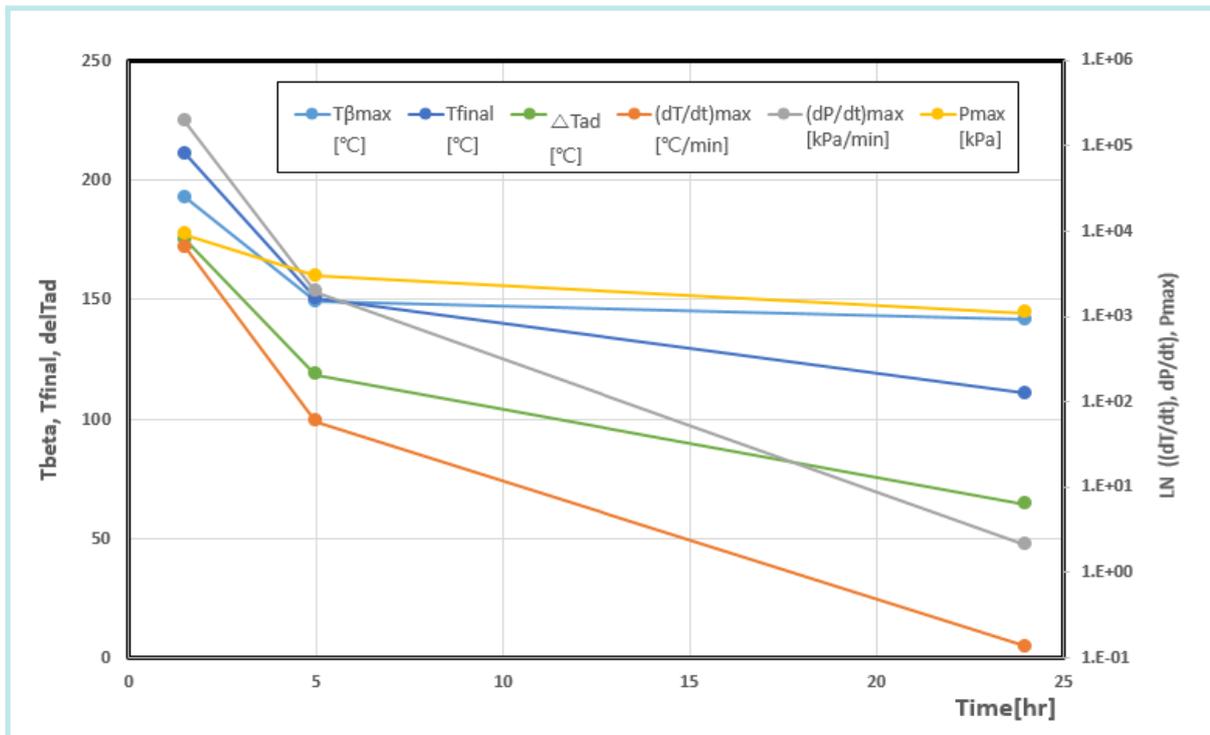
안전보건공단 충북지사 화학사고예방센터의 사고조사 내용에 의하면 사고 발생 당시 현장에 있던 작업자는 1차 반응이 종결되어 상분리 과정을 진행 중이던 2호 반응기가 통상의 정치시간을 유지하였음에도 상분리가 미완성되고 기포가 발생된 것을 목격하고, 반응이 종결되지 않았을 것으로 판단하여 이를 개선할 목적으로 다시 교반을 시작했다고 진술한 것으로 조사되었다. 이러한 진술을 기초로 반응진행 정도 차이에 따른 혼합물의 열적 안정성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 [그림 42]에 나타내었다. [그림 42]은 1차 반응 혼합물에 대하여 사전혼합을 실시한 후, 실시한 조건 및 경과시간을 기준으로 각각 3종의 옥텐-과산화수소수-개미산 혼합물에 대하여 가속속도열량계를 이용하여 분석한 결과 중 시간에 따른 온도변화정도를 나타낸 것이다. [그림 42]에서 dataset1부터 dataset3까지는 순

서대로 과산화수소수 투입 후 1.5hr, 5hr 및 24hr이 경과한 시점에서 샘플링된 시료를 의미한다. 각각의 반응온도는 조금씩 상이한데 dataset1은 상온에서 dataset2는 45 °C에서 그리고 dataset3은 (45~50)°C 조건에서 시행되었다. 일반적으로 화학반응의 진행정도가 온도 및 시간에 비례함을 가정할 때 샘플링 시간이 길어질수록 반응의 진행에 유리한 조건이라고 할 수 있다.

〈표 11〉 혼합 후 경과시간에 따른 혼합물질의 ARC결과에 따른 폭주반응 특성값

시료	결과	$T_{onset}$	$T_{\beta max}$	$(dT/dt)_{max}$	$(dP/dt)_{max}$	$P_{max}$	$T_{final}$	$\Delta T_{ad}$
		°C	°C	°C/min	kPa/min	kPa	°C	°C
Dataset1 (1.5hr)		36.4	192.7	6,417	194,100	9,178	211	174.9
Dataset2 (5hr)		31.9	149	59.1	1,960	2,963	150.4	118.6
Dataset3 (24hr)		46.5	141.4	0.135	2.1	1,100	110.6	64.2

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



[그림 43] 반응 경과시간에 따른 반응혼합물의 폭주반응 특성 변화

각 시료에 대한 ARC 시험결과를 분석한 각 시료별 폭주반응특성 파라미터를 요약하여 <표 11>에 나타내었다. [그림 42]과 <표 11>을 통해서 알 수 있는 바와 같이 반응시간이 길어질수록 그리고 반응온도가 상대적으로 높아질수록 최종 혼합물의 폭주반응 특성을 나타내는 파라미터들의 정량적 특성값이 감소하는 경향을 나타냈으며, 이러한 경향은 [그림 43]에서 더욱 명확하게 확인 할 수 있다. 특이한 것은 폭주가 발생하기 시작하는 것으로 간주하는 발열개시온도는 큰 차이가 없지만, 최대온도상승속도는 6,417 °C/min에서 0.135 °C/min 으로 약 47,500배가 감소하였고, 최대압력상승속도 또한 194,100 kPa/min에서 2.1 kPa/min으로 약 92,400배가 감소하는 결과를 보였으며, 단열온도상승도 약 175 °C에서 약 64 °C로 약 2.7 배 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하면 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 반응의 경우에 반응진행 정도에 따라서 폭주반응의 위험성을 대변하는 특성 값들이 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 반응 초기 혼합물은 폭주반응의 개시온도가 낮고 폭주반응강도가 상대적으로 큰 특성을 갖고 있기 때문에 목적하고자 하는 반응의 진행정도나 종결시점에 대한 정확한 기준을 확립할 필요가 있다. 그리고 반응 중간생성물인 PFA는 불안정한 물질로써 일부 문헌에 의하면 45 °C 이상에서 온도가 증가함에 따라서 분해되어 시스템 내부의 압력을 상승시킬 수 있는 이산화탄소를 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이렇게 의도하지 않은 분해반응은 시스템의 제열능력을 초과하는 온도상승을 유발할 수 있으며, 온도가 지속적으로 상승하여 85 °C를 초과하는 경우에는 반응의 진행정도에 따라서 변화될 수 있지만 최악의 경우에 전체 반응시스템에서 약 17 wt.%를 차지하는 과산화수소의 자기분해를 유발함으로써 제어 불가능한 폭주반응이 더욱 가속될 개연성이 높다고 할 수 있다. 그리고 일단 폭주반응이 발생하면 발열에 의해서 반응기 내부온도가 미반응 물질 및 생성물의 끓는점 및 분해온도 이상으로 상승하여 반응기 내부물질의 유출과 분해 가스의 생성에 의한 압력상승으로 인하여 반응기의 물리적 폭발에 대한 위험성이 있다.

따라서 목적하는 제품의 성능 확보를 전제로 반응 시스템의 발열과 제열능력의 관계를 고려하여 상업 생산용 운전용량을 감소시키는 방법이나, 반응온도 상승에 의한 반응속도 증가 및 혼합도를 증가시킬 수 있는 연속식 혼합기에 의한 합성 등 미반응물의 시스템 내 축적에 의한 회분식 반응기의 폭주반응에 대한 잠재적 위험성을 감소시키는 방법을 대안으로 고려 할 수 있다.



## V. 요약 및 결론

본 위험성평가에서는 2019년 8월 충주 소재 화장품원료 생산 공장에서 발생한 폭발 사고의 원인 규명과 관련하여 화장품원료 중 보습 및 방부기능을 위해서 사용하는 1,2-옥탄디올의 생산 공정에서 사용하는 원료, 중간제품, 제품 및 공정 혼합물에 대해서 열량계를 이용하여 열적안정성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다

- TGA를 이용한 열중량분석결과, 활성분위기에서 110 °C 부근까지 저비점 물질의 휘발에 의한 흡열 peak이 관측되었으며, 120 °C 부근에서 주요 질량변화가 발생했으며, 모든 시료가 250 °C 아래에서 초기 투입한 시료대비 98 % 이상의 질량 감소를 나타냈다.
- 시차주사열량계를 이용한 열적안정성 평가 결과, 밀폐형 팬을 이용한 분석에서는 주목할 만한 발열경향이 관측되지 않았으나, 개방형 팬을 이용한 분석에서는 반응기 2호에서 채취한 시료가 다른 2종의 시료와 달리 100 °C미만에서 증발에 의한 흡열과 이후 상대적으로 큰 발열을 나타내어 다른 2종의 시료와 다른 경향을 보였다.
- 가속속도열량계(ARC)를 이용한 폭주반응 특성 평가결과, 1,2-옥탄디올 합성의 중간원료인 1,2-에폭시옥탄은 단열조건에서 약 240 °C이후에서 폭주반응이 개시되었으며, 약 60 °C의 단열온도상승을 보였다. 반면에 개미산과 과산화수소수의 수상혼합물과 개미산+과산화수소수+옥텐의 전체 반응혼합물은 약 40 °C이하에서 발열이 개시되어 최대 약 175 °C이상의 단열온도상승과 400 J/g 이상의 반응열을 나타내어, 온도기준으로 “Medium”의 위험등급과 반응열기준으로 “Medium”과 “High”의 위험등급을 갖는 것으로 평가되었다.
- 소규모 반응열량계를 이용한 반응열 평가에서는 내부 물질의 증발에 의한 보상 효과를 초과하는 정도 이상의 발열 peak은 관측되지 않았기 때문에 PFA합성 및 1,2-에폭시옥탄의 반응열을 평가하는 것은 불가능 하였으며, 가스크로마토그래피를 이용한 반응 종료물질의 성분분석결과, 소규모 반응열량계 반응 조건에서 1,2-에폭시옥탄의 합성이 충분하게 이루어지지 않았음을 확인하였다.

- 추가적으로 실시한 혼합 후 반응경과시간에 따른 반응 혼합물의 가속속도열량계 분석결과, 반응의 진행정도가 감소할수록 혼합물의 폭주반응 특성을 나타내는 값들이 증가하는 경향을 보였는데, 최대온도상승속도는 약 47,500배가 증가하였고 최대압력상승속도는 약 92,400배 증가하는 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면 1,2-에폭시옥탄을 합성하는 반응의 경우에 반응진행 정도에 따라서 폭주반응의 위험성을 대변하는 특성 값들이 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 반응 초기 혼합물은 폭주반응의 개시온도가 낮고 폭주반응강도가 상대적으로 큰 특성을 갖고 있기 때문에 목적하고자 하는 반응의 진행정도나 종결시점에 대한 정확한 기준을 확립할 필요가 있다. 따라서 목적하는 제품의 성능 확보를 전제로 반응 시스템의 발열과 제열 능력의 관계를 고려하여 상업 생산용 운전용량을 감소시키는 방법이나, 반응온도 상승에 의한 반응속도 증가 및 혼합도를 증가시킬 수 있는 연속식 혼합기에 의한 합성 등 미반응물의 시스템 내 축적에 의한 회분식 반응기의 폭주반응에 대한 잠재적 위험성을 감소시키는 방법을 대안으로 고려 할 수 있다.

## 참고문헌

- 1) (주) 비엔비, “산단 R&BD역량강화사업 최종보고서, 「고순도 1,2-Octanediol의 제조공정 개발」”, (2017).
- 2) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2019-0006 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”, (2019).
- 3) 이후섭 등, “가스크로마토그래피를 이용한 화장품 중 향균작용의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 동시분석”, 대한화장품학회지, 제40권, 제1호, (2014).
- 4) 대한민국공개특허 10-2019-0086639, “1,2-알칸디올 및 1,2-알칸디올의 생산을 위한 프로세스”.
- 5) 박승규, “Consequence Analysis on Explosion Accident on 30 August in Korea, APSS, 2019
- 6) Francis Stoessel, “Thermal safety of chemical processes-risk assessment and process design”, WILEY-VCH, (2008).
- 7) HSE, “Designing and operating safe chemical reaction processes”, (2008).
- 8) 미국특허 US 7835092 B2 (Process for preparing alkanediols and alkanetriols having a vicinal diol group)
- 9) Padmasiri K. Gamage, Micheal O'Brien and Laleen Karunanayake, Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - optimised to industrial scale. J.Natn.Sci.Foundation Sri Lanka 2009 37 (4), 229-240
- 10) Felipe Sanchez, Mohammad Hayal Alotaibi, Hydrogen production from formic acid decomposition in the liquid phase using Pd nanoparticles supported on CNFs with different surface properties, Sustainable Energy & Fuels, Issue, 2018 2 2705 - 2716
- 11) Paolo De Filippis, et. al., “Peroxyformic acid formation: A Kinetic study”, Ind. eng. Chem. Res., Vol 48, 1372-1375, (2008).
- 12) SUN Xiaoying, ZHAO Xuebing, “Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase”, Chinese Jol. of Chem. Eng., Vol 19, No. 6, 964-971, (2011)

- 13) F. Ebrahimi, et. al., “ Production of unstable percarboxylic acids in a microstructured reactor”, Chemical Engineering Journal, Vol. 167, 713-717, (2011)
- 14) Sebastein Leveneur, et. al., “Form kinetic study to thermal safety assessment : application to peroxyformic acid synthesis”, Ind. eng. Chem. Res., Vol 51, 13999-14007, (2012).
- 15) Chiara Vianello, et. al., “Kinetics and safety analysis of peracetic acid”, Chem. Eng. Transactions, Vol. 48, 559-564, (2016).
- 16) ZANG Na, QIAN Xinming, “Influence of organic acid on thermal hazard of hydrogen peroxide”, Procedia Engineering, Vol. 45, 526-532, (2012).
- 17) Andrea Rossi, “Thermal and kinetic study of soybean oil epoxidation in a calorimetric reactor”, University DEGLI STUDI DI PADOVA, Master thesis in Chem. & Ind. Process Eng., (2018).



## 연 구 진

- 연구 기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
  - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
  - 연구원 : 이정석 (위험성연구부)  
최이락 (위험성연구부)  
서동현 (위험성연구부)  
박효진 (위험성연구부)  
박나영 (화학물질정보연구부)
  - 연구기간 : 2019. 10. 15. ~ 2019. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

## 화장품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가

2020-산업안전보건연구원-106

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
  - **발행인** : 산업안전보건연구원장
  - **발행일** : 2020년 3월
  - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
  - **전화** : 042) 869-0331~0336
  - **F A X** : 042) 863-9002
  - **Homepage** : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-