

# 製程反應失控之探討與對策

簡村德

長春企業集團環安部

## 一、前言：

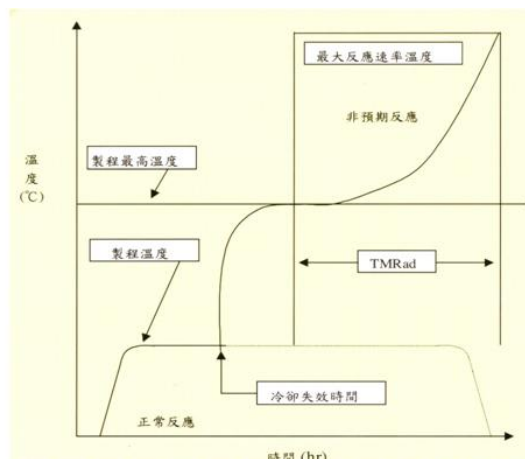
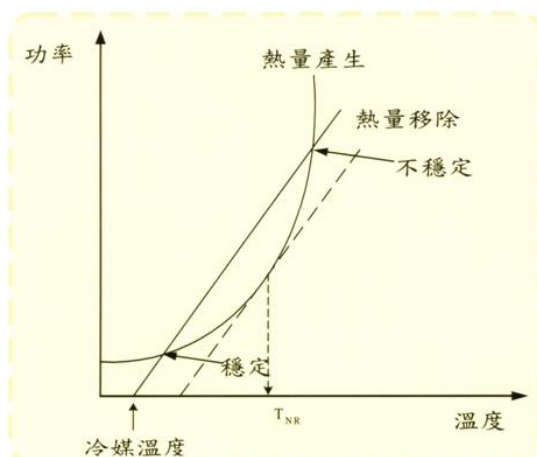
湖口新竹工業區福國化工廠於 90/5/18 發生失控反應之爆炸火災，影響所及廣達一平方公里，造成一名人員死亡，112 位人員受傷，40 餘家工廠受到波及，損失估計達數億元。其後亦有其他因添加觸媒過量或原料比例錯誤及不當使用過氧化物致造成失控反應之事故案例，這些案例顯示出國內一些化工廠，對於失控反應預防與可能造成火災爆炸之嚴重後果的認知不足，實有待集思廣義探討造成反應失控之原因及應採取之對應措施。

## 二、探討內容：

- (一) 何謂失控反應
- (二) 發生失控反應事故之主要原因
- (三) 國外文獻事故案例分析
- (四) 製程開發中各階段之安全評估內容
- (五) 反應失控之潛在危險性技術評估
- (六) 反應失控之安全對策
- (七) 案例介紹：Phenol-Formaldehyde Reaction
- (八) 衍生探討重點：源頭本質安全設計與安衛管理

## (一) 何謂失控反應(Runaway Reaction)

當反應放熱速率超過熱移除速率時，多餘熱量使反應物溫度上升，若反應速率急速增加失去控制，造成失控反應(如圖一)<sup>(1)</sup>。



圖一 反應速率與冷卻速率的溫度效應

圖二 製程反應失控溫度對時間關係

從時間軸來看，物質在製造的過程中因非預期的因素導致製程偏離、反應器溫度上升，進而引發快速放熱反應的情況可以得到重要的啟示。圖二為一絕熱自溫昇特性曲線<sup>(2)</sup>，圖中可清楚明瞭在製程正常操作至最後的反應失控過程裡，熱能量的累積是相當重要的因素，倘若我們可以在製程可允許的最高溫度內將製程拉回安全狀態的控制條件，即可避免失控反應的發生，因此在清楚明瞭反應物質本身特性的前提下，設計者可藉由此一絕熱溫昇曲線來設計各項保護措施，如 Cooling/Chilling System、Safety Valve、Rupture Disk 與 Blowdown Tank 等。據工研院工安衛中心的統計<sup>(3)</sup>，較具有潛在失控反應危害的石化原料有乙烯、氯乙烯、丙烯、苯乙烯、聚丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸、對二甲苯、丁二烯、鄰二甲苯、醋酸乙烯酯、酚、甲醛與壓克力單體等原料，其相對應之製程如表一所示。

表一 具潛在高風險失控反應危害之石化原料及製程<sup>(3)</sup>

原料	製程或產品	反應器	儲槽	曾有國內外事故或緊急排放
乙烯	VCM	v	v	v
乙烯	EO, EG	v	v	v
乙烯	PE	v	v	v
氯乙烯	PVC	v	v	v
丙烯	PP	v	v	v
苯乙烯	PS	v	v	v
苯乙烯(丁二烯)	SBR TPE	v	v	v
苯乙烯(丙烯)	AS(SAN)	v	v	v
苯乙烯.聚丁二烯.丙烯	ABS	v	v	-
MMA	PMMA	v	v	-
對二甲苯	PTA	v	-	v
丁二烯	PBR	V	v	v
鄰二甲苯	PA	v	-	v
醋酸乙烯酯	PVAC	v	v	v
酚.甲醛	酚醛樹脂	v	-	v
壓克力單體	壓克力	v	v	v

## (二)反應失控之主要原因

1. 製程化學(Process Chemistry)與熱化學(Thermal Chemistry)的不完全瞭解—對於製程本身所使用的不安定反應物、中間產物、不相容物等的化學反應特性知識不足或未能辨識出該製程可能會有的原物料污染，導致無法準確預測反應放熱速率而在製程設計的開端即產生錯誤(如不適當的 Heat Transfer Design)，通常事故會不會發生，設計階段的充分考量有著非常重要的因素。

2. 製程物理因素—反應器內容物多相分層或因攪拌器設計不良導致反應器的混合不均勻亦會造成製程條件偏離。
3. 製程控制與安全排放系統不佳
  - (1) 反應器溫度偵測點設計不良，無法充分表現反應器內部溫度情況以進行溫度控制。
  - (2) 進料 Sequence 與進料速度控制不正確，應明確定義進料順序(最好寫入 Interlock 中)與進料速度的要求。
  - (3) 安全閥排放量設計錯誤，應以汽液兩相排放、汽相排放與液相排放所需之最大安全排放孔徑/管徑為主。
4. 操作方法不完備(含教育訓練不確實)—操作人員未按標準作業程序操作或訓練不足亦容易造成製程條件的偏離導致嚴重的反應失控。

### (三)國外事故案例分析<sup>(4)</sup>

#### 1.英國化學製程(Chemical Process)工業失控反應事故統計

John Barton 與 Richard Rogers 在 1993 年出版的 Chemical Reaction Hazards 書籍中統計了英國 batch/semi batch 反應器共計 134 件有效事故案例，並分類如表二所示，主要以聚合/縮合、硝化、磺化與水解的事故發生機率較高。

表二 英國化學工業事故統計表

Chemical Process	事故件數 (%)	
Polymerization(聚合/縮合)	64	(47.8)
Nitration(硝化)	15	(11.2)
Sulphonation(磺化)	13	(9.7)
Hydrolysis(水解)	10	(7.5)
Salt formation(鹽化)	8	(6.0)
Halogenation (鹵化)	8	(6.0)
Alkylation(烷化)	5	(3.7)
Amination(胺化)	4	(3.0)
Diazotization(重氮化)	4	(3.0)
Oxidation(氧化)	2	(1.5)
Esterification(酯化)	1	(0.7)
合計	134	

另在 1962-1987 年間，失控反應亦造成 4 起的死亡事故與 82 件傷害事件。

## 2.Batch/Semi batch 發生失控反應的原因

### (1)製程化學特性

#### A.反應化學&熱化學（共 34 件）

a.反應器放大時，對反應熱之冷卻缺乏評估	8 件
b.生成混合物之分解	7 件
c.產生不安定與敏感性之副產物	6 件
d.所有反應物在反應開始一齊全部投入	4 件
e.硝化反應中發生意料外之氧化反應	3 件
f.高濃度反應物之間所進行之反應	2 件
g.溫度過低反應緩慢進行，結果因反應物之累積引起一發不可收拾之反應	1 件
h.反應器材質之觸媒作用	1 件
i.非預期之自行催化反應	1 件
j.生成物發生汽化之相變化	1 件

#### B.原物料之品質管理：(共 15 件)

a.使用規格不符之原料，其中以在水中混入不純物情形最多	9 件
b.使用規格不符之原料，混入不純物	5 件
c.規格改變	1 件

### (2)工場設計與操作引起之事故

#### A.溫度控制（共 32 件）

a. Steam Pressure 或加熱時間控制失敗	6 件
b. TI 位置不當	6 件
c. 溫度控制系統異常(冷卻水關閉，熱媒油過熱，蒸汽閥開放)	7 件
d. 冷卻水 Failure	5 件

e. 溫度指示計誤讀	4 件
f. 反應器與鄰接高溫設備距離不足	2 件
g. 反應初期加熱速度過快	1 件
h. 溫度指示計表面附著聚合物導致應答遲緩	1 件

### B. 攪拌 (共 17 件)

a. 攪拌器型式不適當	4 件
b. 機械故障(聚合物固化導致攪拌葉破損)	3 件
c. 操作員忘記啟動攪拌機，反應物累積過多導致反應瞬間爆發	6 件
d. 動力來源故障	2 件
e. 操作員為了追加反應物而將攪拌機停止 (局部高濃度導致液體突沸)	2 件

### C. 反應物或觸媒之添加失誤 (共 35 件)

a. 反應物或觸媒之添加比率錯誤	12 件
b. 原料之添加速度過快	8 件
c. 添加順序錯誤	4 件
d. 原料錯誤	5 件
e. 入料量不足	3 件
f. 臨時配管	2 件
g. 原料之添加速度過慢	1 件

**D. 保全 (共 25 件)**

a. 設備洩漏	7 件
b. 管路堵塞	6 件
c. 冷凝器之回流管關閉(停車維修時關閉後開)	3 件
d. 前 Batch 之殘留物	2 件
e. 反應過程中隔離設施破損(如 sight glass)	2 件
f. 未經許可變更設計	1 件
g. 空氣供給設備損壞	1 件

**E. 人為疏失 (共 11 件)**

a. 操作員未照 SOP 作業	4 件
b. 在反應完成之前將生成物送出	3 件
c. 操作員交班時交接不清楚	3 件
d. 生成物在錯誤流程中過濾	1 件

**(四)製程開發各階段之安全評估內容<sup>(5)</sup>**

實驗室開發		實驗工場	工業化	製程改良
A	爆炸性篩選試驗	找出化學之潛在性危險	化學反應潛在危險性之再評估	檢討化學的潛在危險性並追加必要之實驗
B	危險性資料文獻調查	潛在性危險對工場之影響	預測製程變動之影響	檢討運轉時潛在危險性之影響
C	熱化學計算	安全之基本選擇	工場運轉時之潛在性危險	選擇新的安全規範
D	熱安定性等簡單試驗		確立安全手冊	

## (五)反應失控之潛在危險性技術評估

反應失控危害評估亦屬製程安全評估的範疇，同樣在於發掘危害並在設計階段即將其消彌，以降低危害風險。進行反應失控危害評估時，吾人需有詳細的反應熱力與動力數據方能進行，實務上我們有兩種方式可以得知進行反應失控危害所需之數據。

### 1. 文獻數據與熱化學計算(理論或軟體 - CHETAH)

除了使用文獻數據資料來手算熱力數據外，亦可以直接使用 ASTM 所開發之 CHETAH 軟體來進行計算，目前 CHETAH 已發展至 8.0 版(2005 年 Published)，可預測純物質、混合物之熱力學特性與化學反應之反應性危害，亦可藉由其計算結果來確認製程所需的安全操作條件。

### 2. 經由實驗取得資料

在評估化學品的反應特性時我們需要許多的資料來搭配，然而並沒有單一設備可供使用來求得所需數據，因此我們需要數項設備來共同作業，茲將可提供所需數據的各項設備概述如下：

#### (1)放熱量、放熱速率與放熱起始溫度

DSC (Differential Scanning Calorimetry)微差掃描熱卡計

DTA (Differential Thermal Analysis)微差熱分析儀

#### (2)絕熱狀態自加熱溫度與壓力變化

ARC(Accelerating Rate Calorimeter)加速熱卡計

RSST(Reactive System Screening Tool)反應系統視窗工具

DC(Dewar Calorimeter)Dewar 卡計

PHI-TEC II

#### (3)物質失控反應的壓力與溫度數據

RSST(Reactive System Screening Tool)反應系統視窗工具

PHI-TEC II

VSP(Vent Sizing Package)緊急排放測試儀

#### (4)製程參數模擬

RC1(Reactor Calorimeter)反應熱卡計



## (5) 物質運輸/儲存之最高溫度測定

### TAM(Thermal Activity Monitor)熱力監控計

在確認製程使用物質之反應熱、放熱速率、比熱、活化能、分解熱、最大反應速率時間、溫昇、壓昇、反應級數、最高溫度與最大壓力等條件後，即可判定該反應之熱危害風險為何，並據以設計適當之控制與防護設施。

## (六)反應失控之安全對策

安全對策的擬定有三個重要的方法，分別為 Prediction、Prevention 與 Protection，先前使用各項方法來評估製程可能的熱危害即是希望做到預測潛在風險並據以消彌(含建廠完畢後之設備失效率 Prediction)，針對預防與防護則有下列對策可供應用：

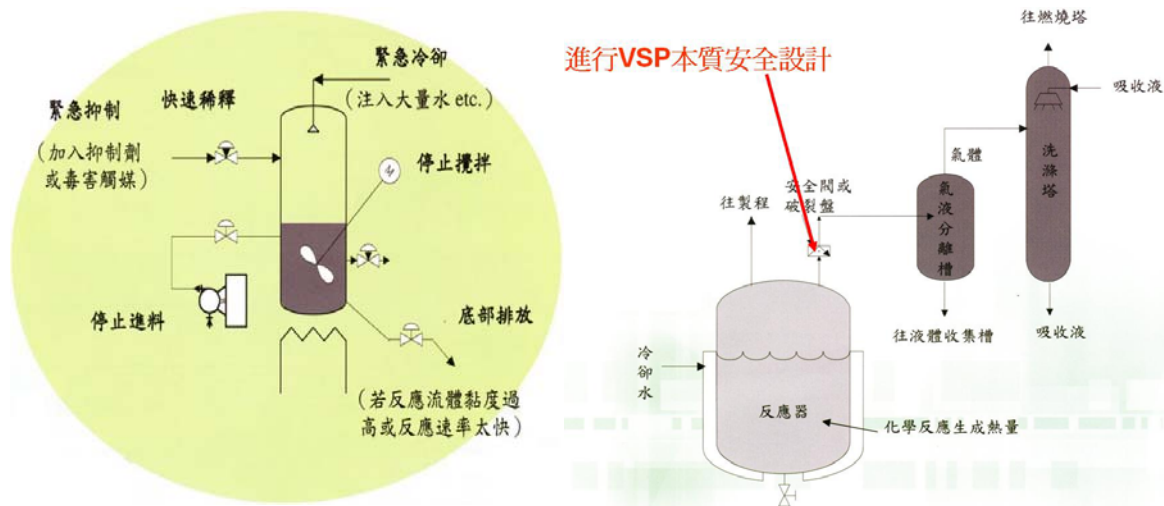
### 1. 預防(Prevention)

- (1) 設計時操作條件要在安全範圍內且距離反應失控點愈遠越好
- (2) 要有可靠的機械設計與完善的維護措施
- (3) 具備高信賴性的控制系統，包括儀錶與公用系統

### 2. 防護(Protection)

- (1) 設計停止入料系統
- (2) 設計緊急冷卻系統(外部冷卻或直接冷卻)
- (3) 設計緊急抑制系統(加入抑制劑終止反應)
- (4) 設計緊急排放系統(Vent Stack 或 Blowdown Tank)
- (5) 設計 Enclosure Structure(confine hazard material)

預防重於防護，設計時必需確保工廠是處於安全範圍下操作，即使誤操作也不會引起重大災害之本質安全設計，圖三為安全設計之示意圖<sup>(3)</sup>。



圖三 反應失控之安全設計概視圖

**本質安全的工廠設計：**

- 消除危險性 - 在不影響操作的原則下，各個設備之保有量愈低愈好。
- 代替危險物 - 選擇低危險性物質代替高危險物料。
- 提高安全性 - 低溫低壓有較高之安全性。
- 效應限制 - 將危險物質或熱能洩出時所造成之衝擊降到最低。
- 簡化程序 - 製程愈簡化就比較不會出錯，相對地就比較安全。
- 避免骨牌效應 - 區分幾個小區塊避免波及鄰近設備造成更大災害。
- 防止裝配錯誤 - 適當之標示與明確之說明可以減少意外發生。
- 選用可靠設備 - 訂定規範並確實執行避免買到品質不良之廉價物。

## (七) 案例介紹：Phenol-Formaldehyde Reaction<sup>(6)</sup>

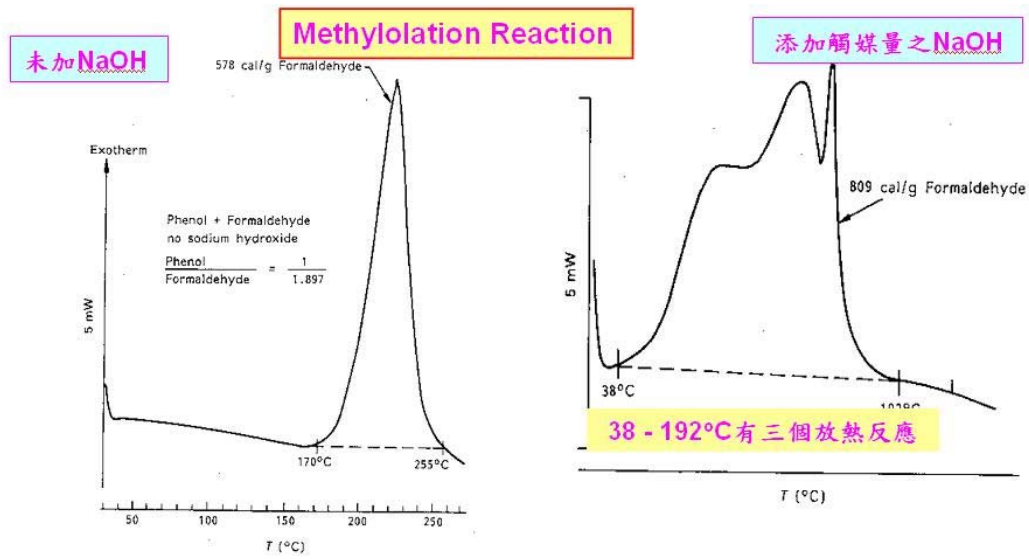


Figure 1 : DTA experiment on a mixture of phenol and formaldehyde without caustic soda

Figure 2 : DTA experiment on a mixture of phenol and formaldehyde with the catalytic amount of caustic soda

圖四 添加觸媒放熱變化

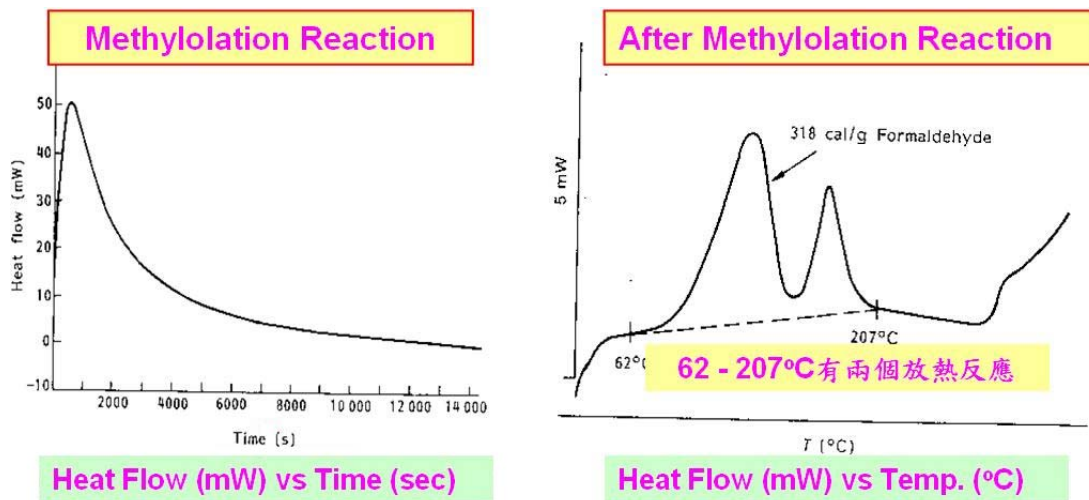


Figure 3 : Methylation reaction carried out under isothermal conditions at 60°C in the calorimeter C80

Figure 4 : DTA experiment on a reaction mixture with the catalytic amount of caustic soda after methylation carried out under isothermal conditions in the calorimeter C80

圖五 Methylation 時間與溫昇變化放熱示意圖

Experiments in Twin Cell Calorimeters

Experimental technique	C80	DTA	DTA	DTA
	Phenol, formaldehyde and caustic soda : normal mixture	Phenol, formaldehyde and caustic soda :		No caustic soda
Methylation (isothermal conditions)				
Isothermal temperature	60°C			
Exotherm/g of formaldehyde	1032.5 J/g			
Exotherm/g of sample	222.8 J/g			
$\Delta T_{AB}$ (estimated)*	76.2°C			
Polymerization				
Onset temperature	67°C	62°C		
Final temperature	200°C	207°C		
Exotherm/g of formaldehyde	1467.2 J/g	1329.2 J/g		
Exotherm/g of sample	316.8 J/g	287.2 J/g		
$\Delta T_{AB}$ (estimated)*	108.2°C	98°C		
Shape	2 steps	2 steps		
Methylation + Polymerization				
	Total observed	Total observed	Combined reaction	
Onset temperature			38°C	170°C
Final temperature			192°C	225°C
Exotherm/g of formaldehyde	2499.6 J/g	2361.7 J/g	3381.6 J/g	2416 J/g
Exotherm/g of sample	539.2 J/g	510 J/g	729.8 J/g	
$\Delta T_{AB}$ (estimated)*	184.4°C	174°C	249.5°C	
Shape			3 steps	1 step

圖六 酚與甲醛反應主要反應過程熱力條件

由實驗結果可以獲知：

1. 無觸媒(NaOH)情況下，在 60°C 不會有 Methylation 反應發生。
2. 加入觸媒(NaOH)後，低於製程溫度 60°C 即有放熱反應發生，且是 Methylation & Polymerization 同時存在。
3. Methylation 完成後，在製程溫度 60°C 下聚合反應仍持續進行。
4. 觸媒(NaOH)添加量對放熱量之影響頗大。

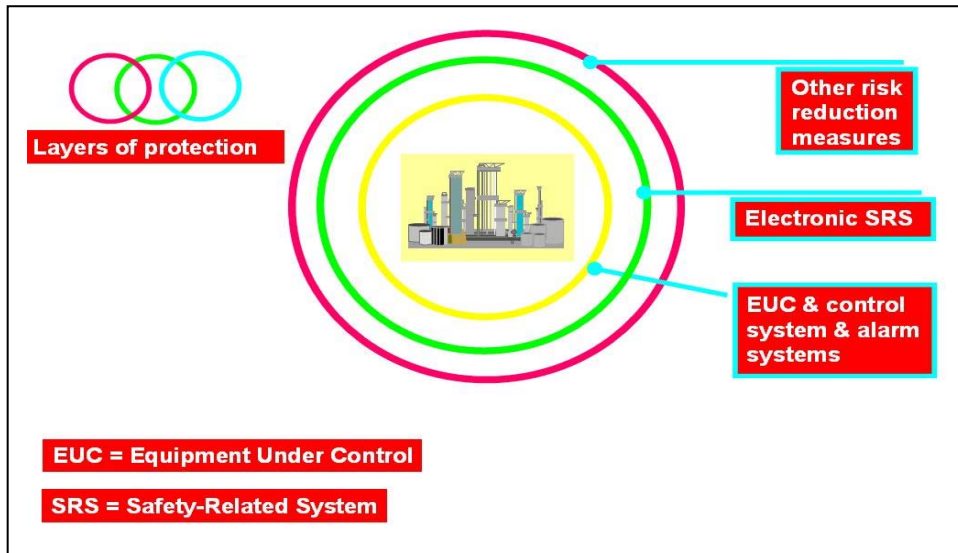
(八) 衍生探討重點：源頭本質安全設計與安衛管理

1. 建立本質安全設計制度

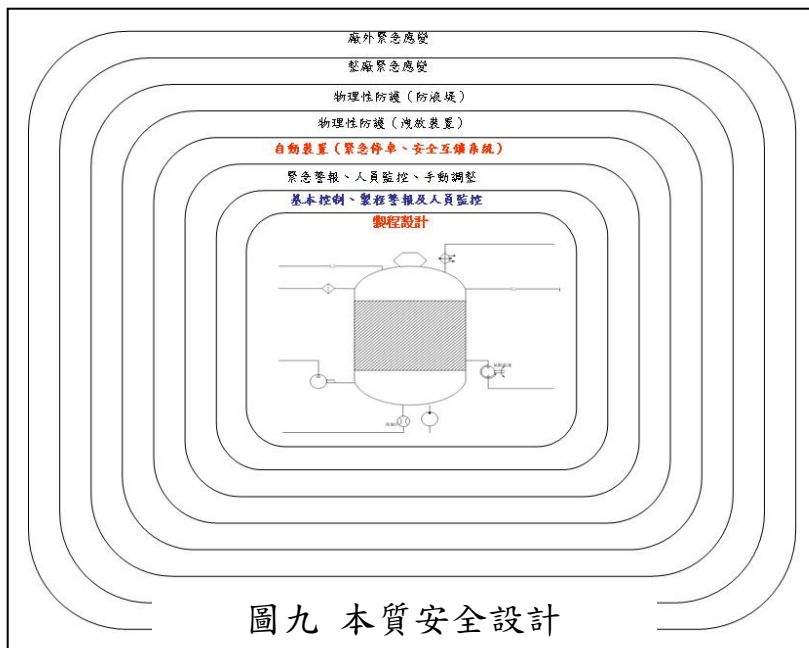
新建廠前先以 LOPA/SIL/SIS 進行設計風險評估 (由源頭做好風險管理)，圖七為 ICI 在六個不同的建廠階段建議進行之設計風險評估程序-Hazard Study 的示意圖，圖八為工業製程的保護層分析(LOPA)示意圖，圖九為整廠本質安全設計之層層防護。

製程生命週期	規劃 環評 階段	興建專 案初步 評估	基本 設計 (PFD)	細部 設計 (P&ID)	建廠階 段與安 全檢查	試 車	正常 運轉
危害風 險評估	1		2	3	4	5	6

圖七 ICI 6-Phases Hazard Study



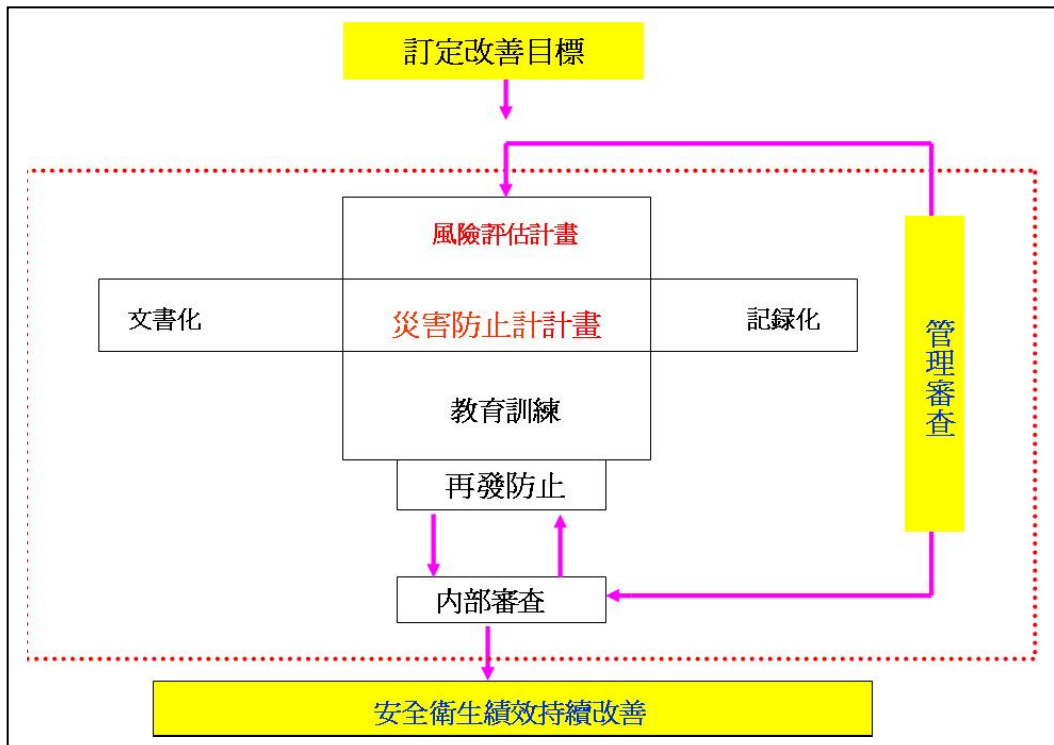
圖八 工業製程的保護層分析(LOPA)



圖九 本質安全設計

## 2. 既設工廠以 OHSAS/TOSHMS 系統進行安衛管理

### ◎以 OHSAS /TOSHMS 進行安衛改善



圖十 OHSAS /TOSHMS 持續改善流程

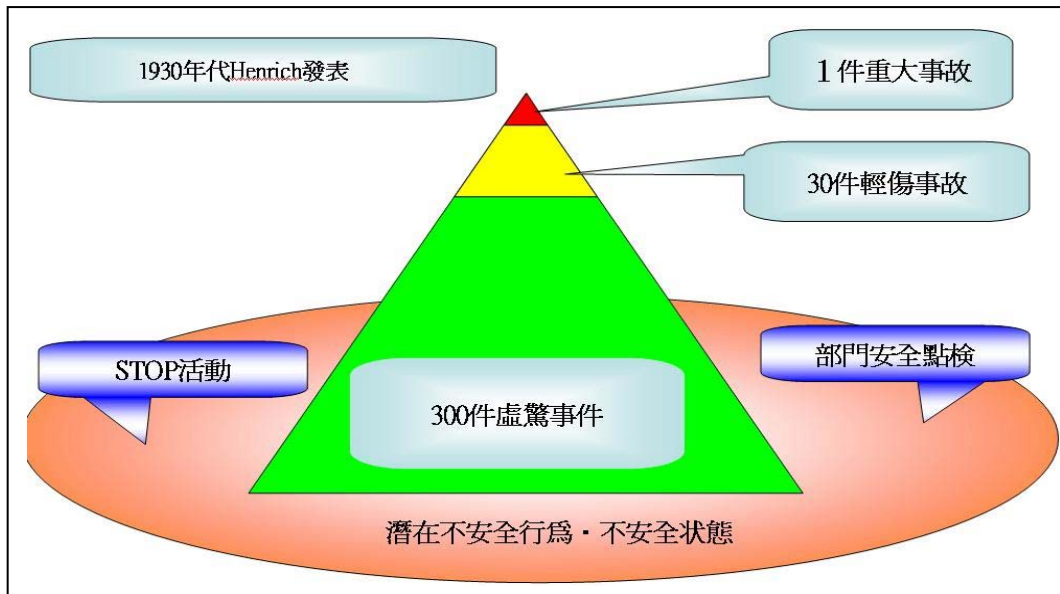
## 3. 設置安全管理專用看板<sup>(7)</sup>

危險作業區域告示版置於 CCR



圖十一 危險作業區域告示板示意圖

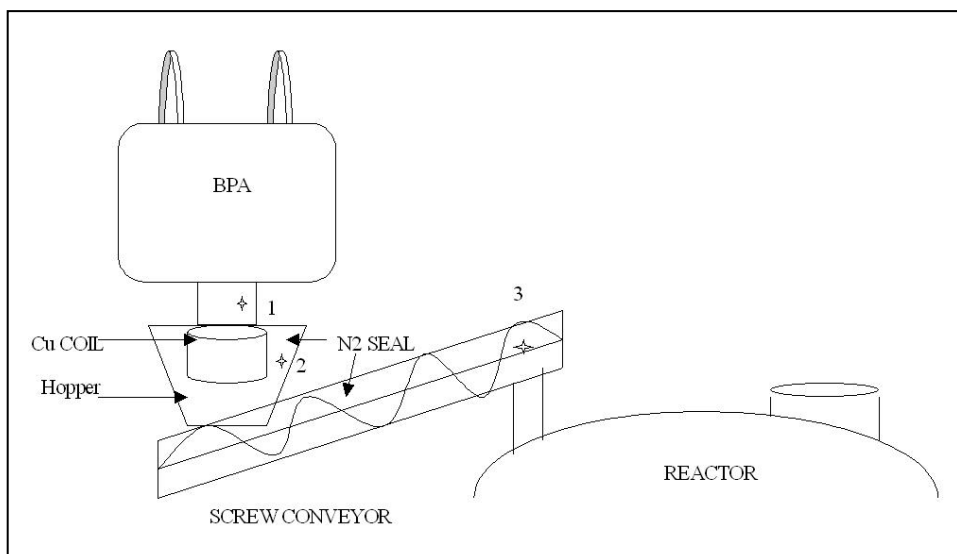
#### 4.要即時檢討虛驚事件以消彌潛在危害<sup>(7)</sup>



圖十二 虛驚事件累積造成重大事故機率

#### 5.防止靜電事故(實例介紹)<sup>(7)</sup>

- (1)製作螺旋狀銅片漏斗
- (2)太空袋出口套入螺旋狀銅片漏斗外側以消除靜電值至 10 KV 以下
- (3)控制入料時間-使用 ROTARY VALVE 控制入料時間
- (4)加裝 SCREW CONVEYOR 控制入料速度俾減少摩擦累積之靜電並以 N2 Seal 控制反應釜



圖十三 螺旋狀銅片漏斗及 SCREW CONVEYOR 操作圖

(5)水霧噴濕，控制相對溼度 70% 以上

(6)靜電跨接掛卡編號

圖十四為靜電跨接編號查核表示意圖，可參考使用。

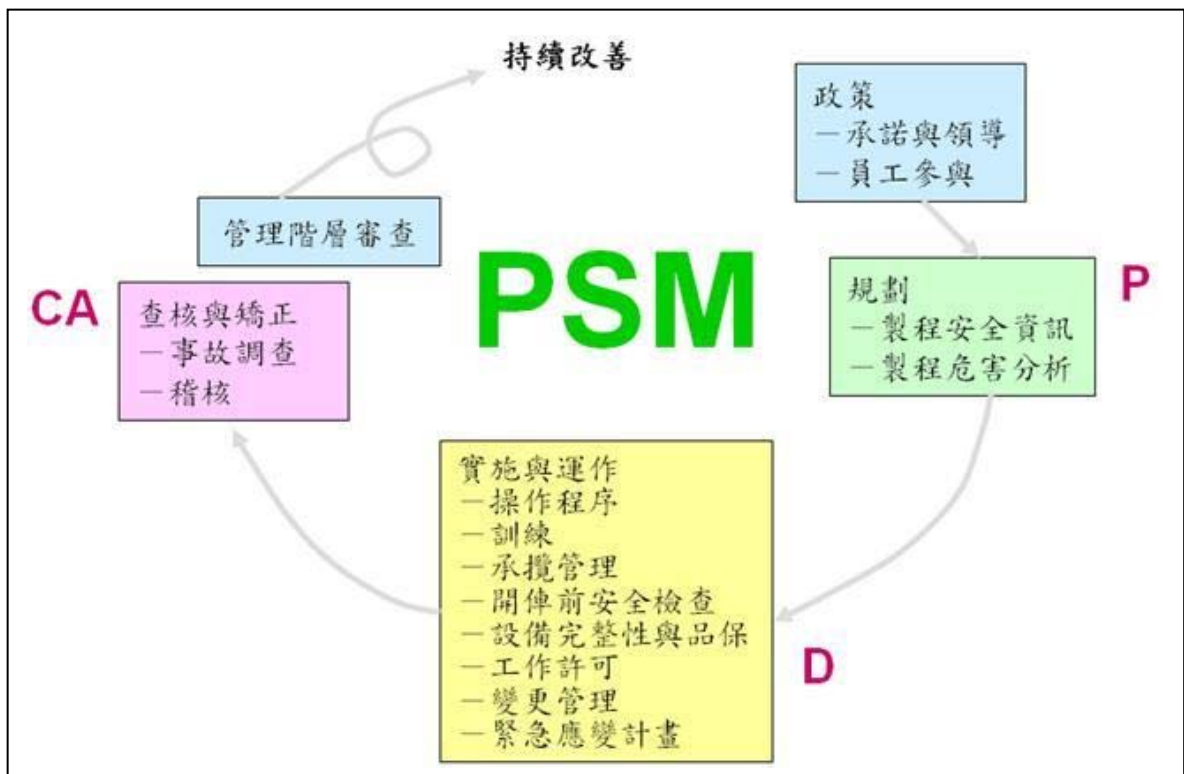
(09) 年 反应区4F法兰跨接静电路径检查表 版别:1.0

项次	位置或管道走向	检查方法	检查结果: 牢固打“○”, 松动打“×”													
			1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月		
19	R301→吸收塔 编号: 0149~0151	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
20	R302→吸收塔 编号: 0152~0154	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
21	R303→吸收塔 编号: 0155~0157	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
22	R304→吸收塔 编号: 0158~0161	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
23	N2→R301~3 编号: 0162~0165	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
24	R301~3→大气中 编号: 0166~0169	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
25	纯净水桶→R301 编号: 0170~0171	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
26	纯净水桶→R302 编号: 0172~0173	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
	纯净水桶→R303 编号: 0174~0175	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									
	纯净水桶→R304 编号: 0176~0177	两法兰之黄绿线 是否牢固、松动	○	○	○	○	○									

27/05/2009

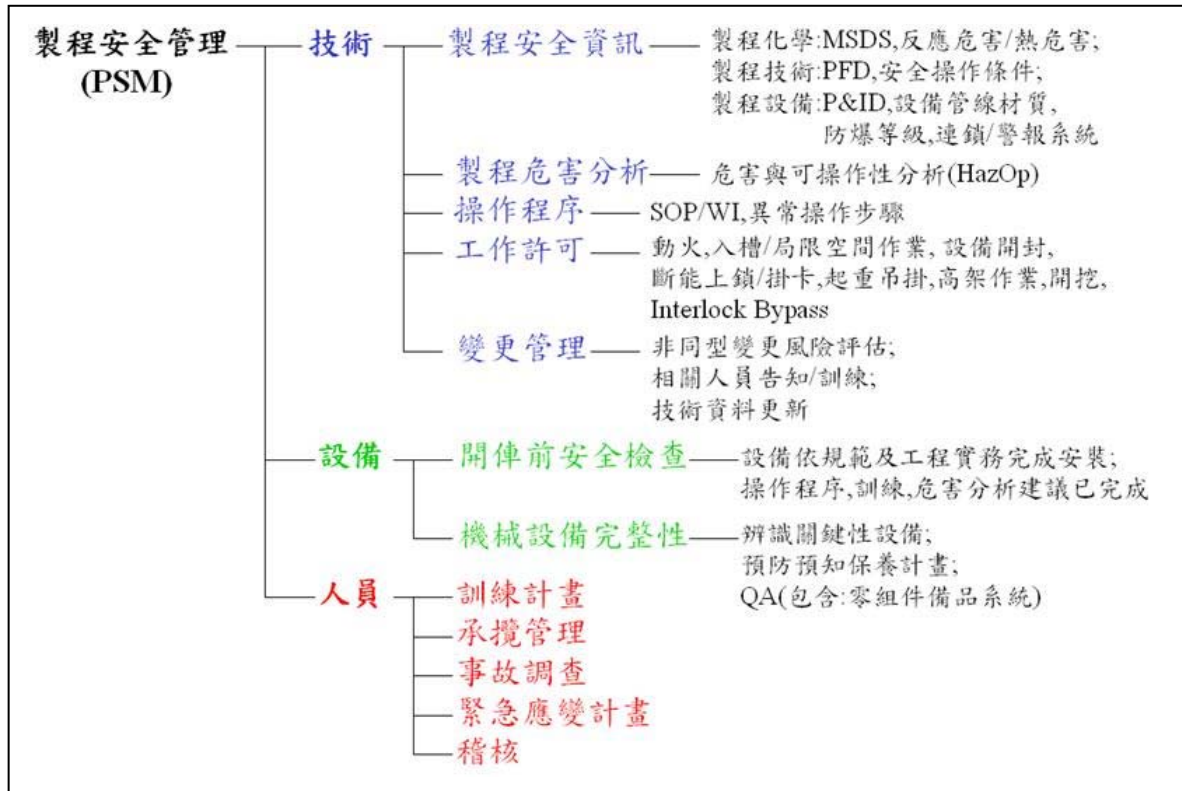
圖十四 靜電跨接編號查核表示意圖

6.推行全方位風險管理<sup>(8)</sup>



圖十五 製程安全管理與全方位的風險管理





圖十六 製程安全管理細項示意圖

### 三、結論

製程反應異常狀況的分析與深入瞭解是維護製程安全的重要關鍵，藉著製程危害評估與失控反應探討，才能確實掌握可能發生的危害重點與其嚴重程度，藉以評估目前製程安全設備與緊急應變設計的有效性並努力從源頭做好本質安全設計來進行風險預防，同時藉助建置安衛管理系統再加上推動預知危險提案制度和不定期進行走動稽核管理，如此方能掌握化工廠之操作風險管理。

**參考文獻：**

- 1.胡冠華、杜逸興、高振山、李全；化學反應熱危害評估與應用技術手冊，工研院工安衛中心，1999年8月**
- 2.Stoessel, F.；What is your Thermal Risk?,Chem,Eng.Prog.,68, Oct.,1993**
- 3.經濟部工業局；製程反應失控預防技術手冊，工研院環安中心，2003年12月**
- 4.John Barton and Richard Rogers；ChemicalReaction Hazards 1997, second edition**
- 5. Gibson, N., R. L. Rogers and T. K. Wright；Chemical Reaction Hazards : An Integrated Approach, Hazards from Pressure, IChemE Symp. Ser. No. 102: 61-84, 1987.**
- 6. Jean-Louis GUSTIN；Choice of Runaway Reaction Scenarios for Vent Sizing based on Pseudo Adiabatic Calorimetric Techniques, Rhone Poulenc Industrialisation, 552/97/688 GUS/cle**
- 7. 長春安環衛管理委員會；工業安全教材 No.5,長春企業集團,2008**
- 8.王世煌；長春企業集團變更管理與製程安全稽核報告，工研院能環所，2009**