



中国化学品安全协会

# “化危为安”线上讲堂

化危为安

# 从工艺操作与控制角度理解 反应安全风险评估工作的内容

化危为安

化危为安

天津大学化工过程安全实验室 卫宏远 教授

2023年5月12日

联系电话：13920825867 邮箱：david.wei@tju.edu.cn



## 目录 Content

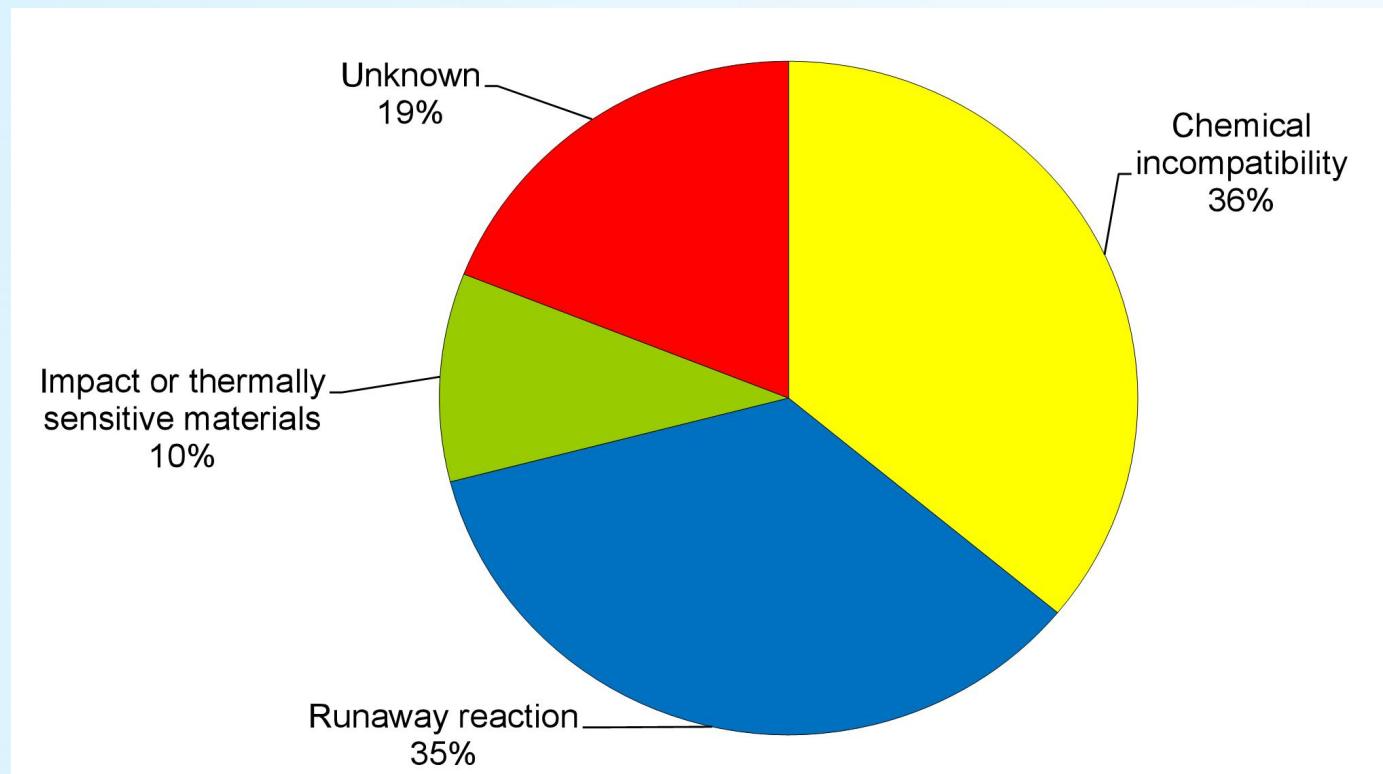
- 01 为什么需要做反应安全评估?**
- 02 反应安全风险评估要做哪些实验和测试?**
- 03 反应安全风险评估如何进行评级?**
- 04 反应安全风险评估流程及全流程评估**

>>> 01 | 为什么要做反应安全风险评估?



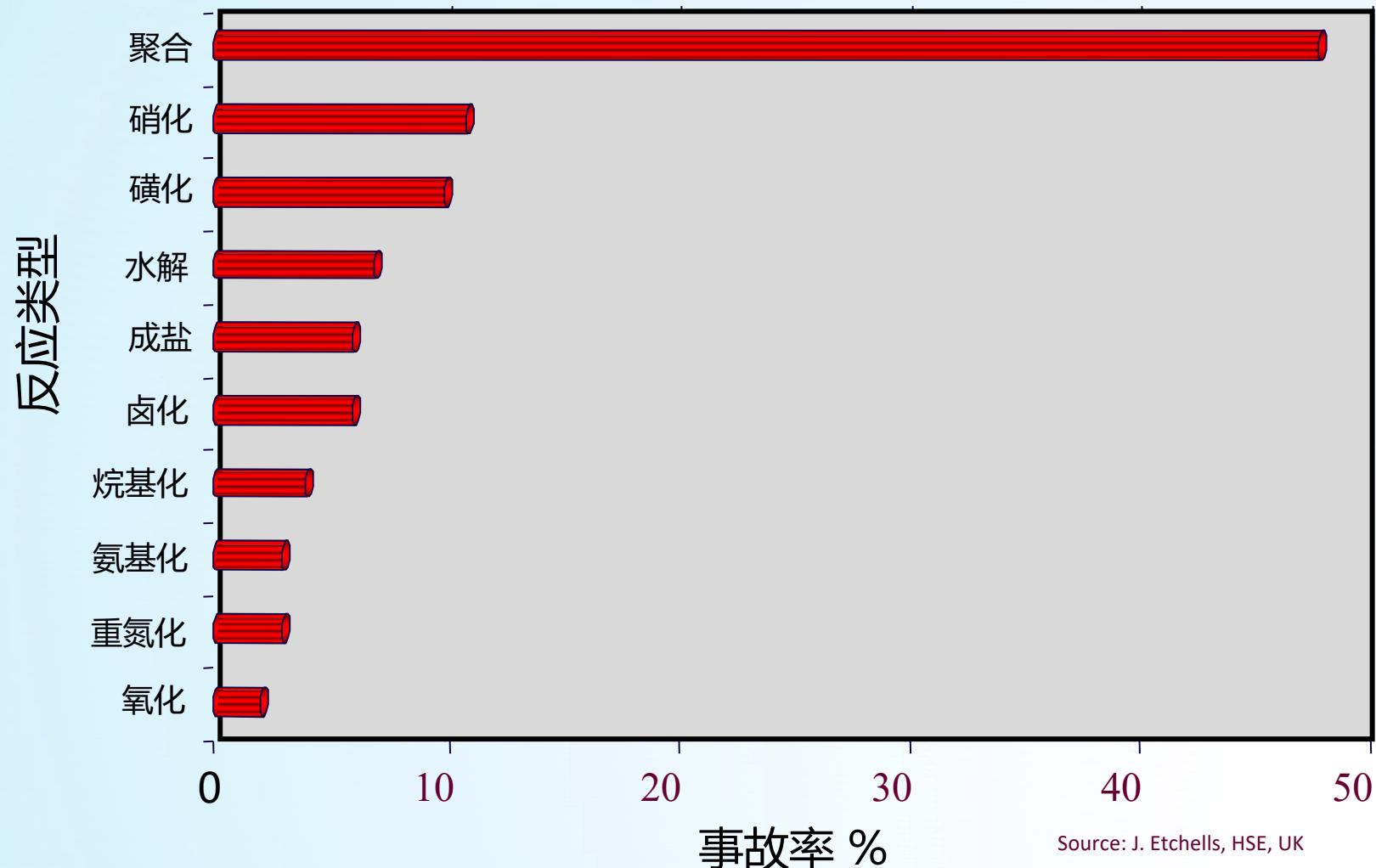
## 为什么需要做反应安全风险评估?

国外对167 起化学反应事故的统计 (发生在1980-2001年期间)





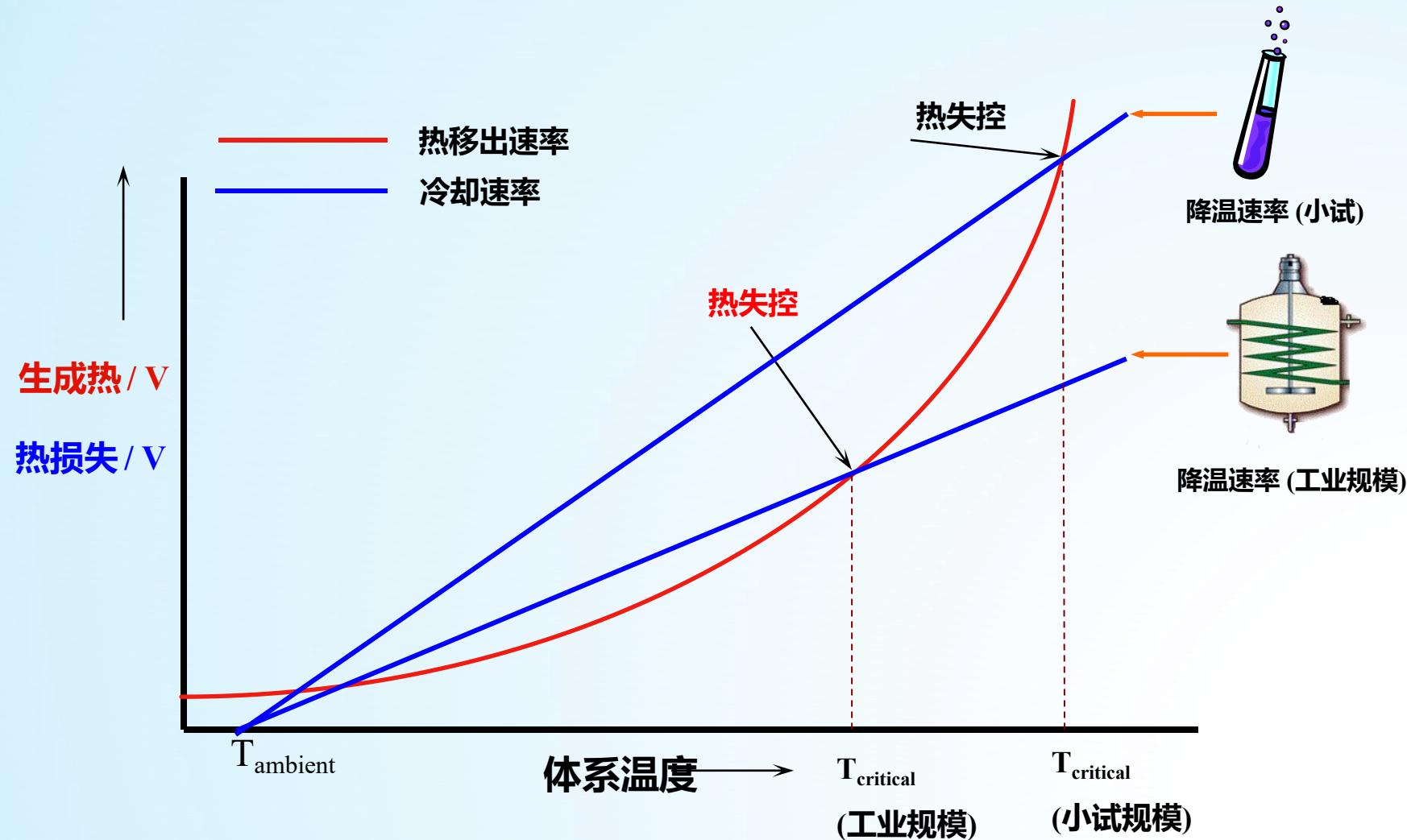
## 为什么需要做反应安全风险评估?



Source: J. Etchells, HSE, UK



## 为什么需要做反应安全风险评估?





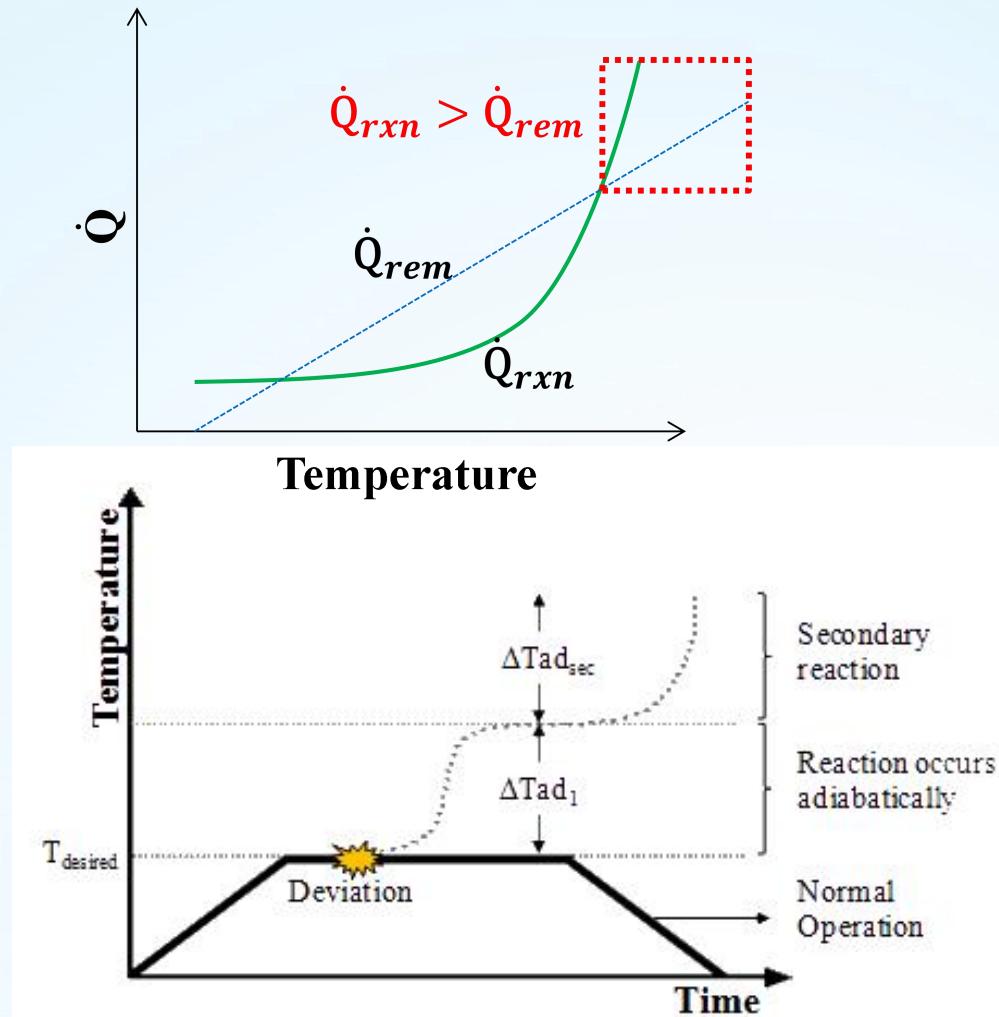
## 为什么要进行反应安全风险评估？

### ■ 反应失控原因

- 1 工艺使用的原料、中间体或产物具有的热不稳定性导致热失控！
- 2 化学合成过程中的反应热失控（设计缺陷、操作失误、控制或公用工程失效等因素所导致）。
- 3 反应性化合物混合的不匹配性导致事故。

## 为什么要进行反应安全风险评估?

- 失控反应 Runaway reactions
- 偏差类型 Typical deviations
  - ◆ 冷却失效 Loss of cooling capacity
  - ◆ 人为误操作 Human error
  - ◆ 反应物累积 Accumulation of reactants
  - ◆ 外部火灾 External fire
  - ◆ 局部“热点”的存在 Presence of “hot-spots”



Adapted from B. Gielens, D. Bizzarri, C. Dobet, A. Germain, Manual for identifying and evaluating thermal runaway reaction hazards, 2001

»»» 02 | 反应安全风险评估做哪些实验和测试?



## 反应安全风险评估的实验和测试内容

I



**物料热稳定性测试**

- DSC
- C80
- TG

II



**1.目标反应**  
**2.等温量热**

- RC1
- Simular

III



**1.反应液**  
**2.绝热量热**

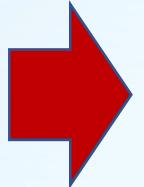
- ARC
- VSP
- PhTech II

# 热筛选



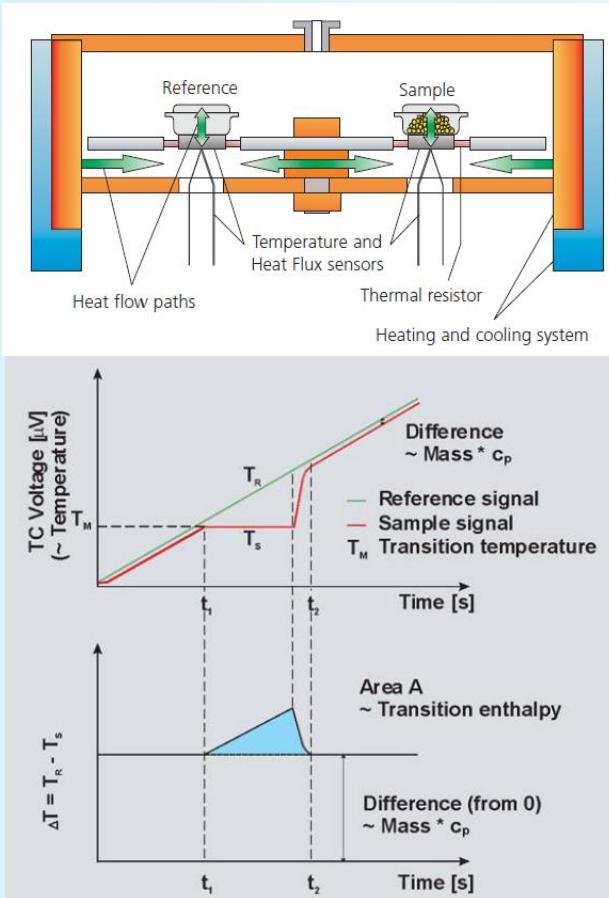
## 为什么要进行热稳定性筛选?

- 热稳定性测试
  - 原料
  - 中间体
  - 产物



- 反应操作条件
- 上游预处理
- 下游后处理
- 包装、存储、运输

## Differential Scanning Calorimeter



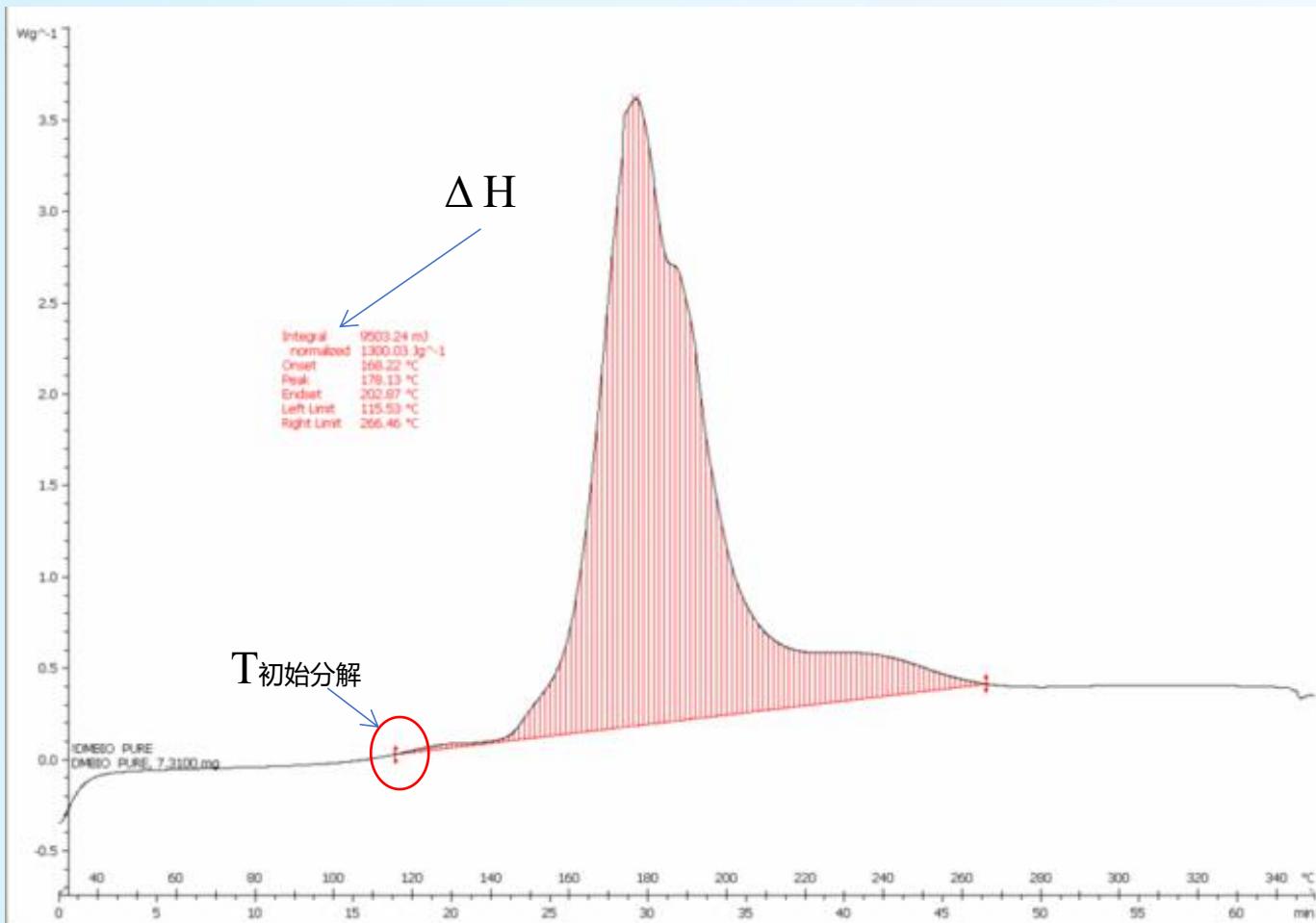
- 样品量: < 1 mL
- 操作时间: 1 hour
- 用于热筛选
- 封闭样品池 (limited pressure info)

measures the energy difference required to maintain the same temperature between the reference and the sample when the reaction takes place.



## 为什么要进行热稳定性筛选?

### ■DSC图谱

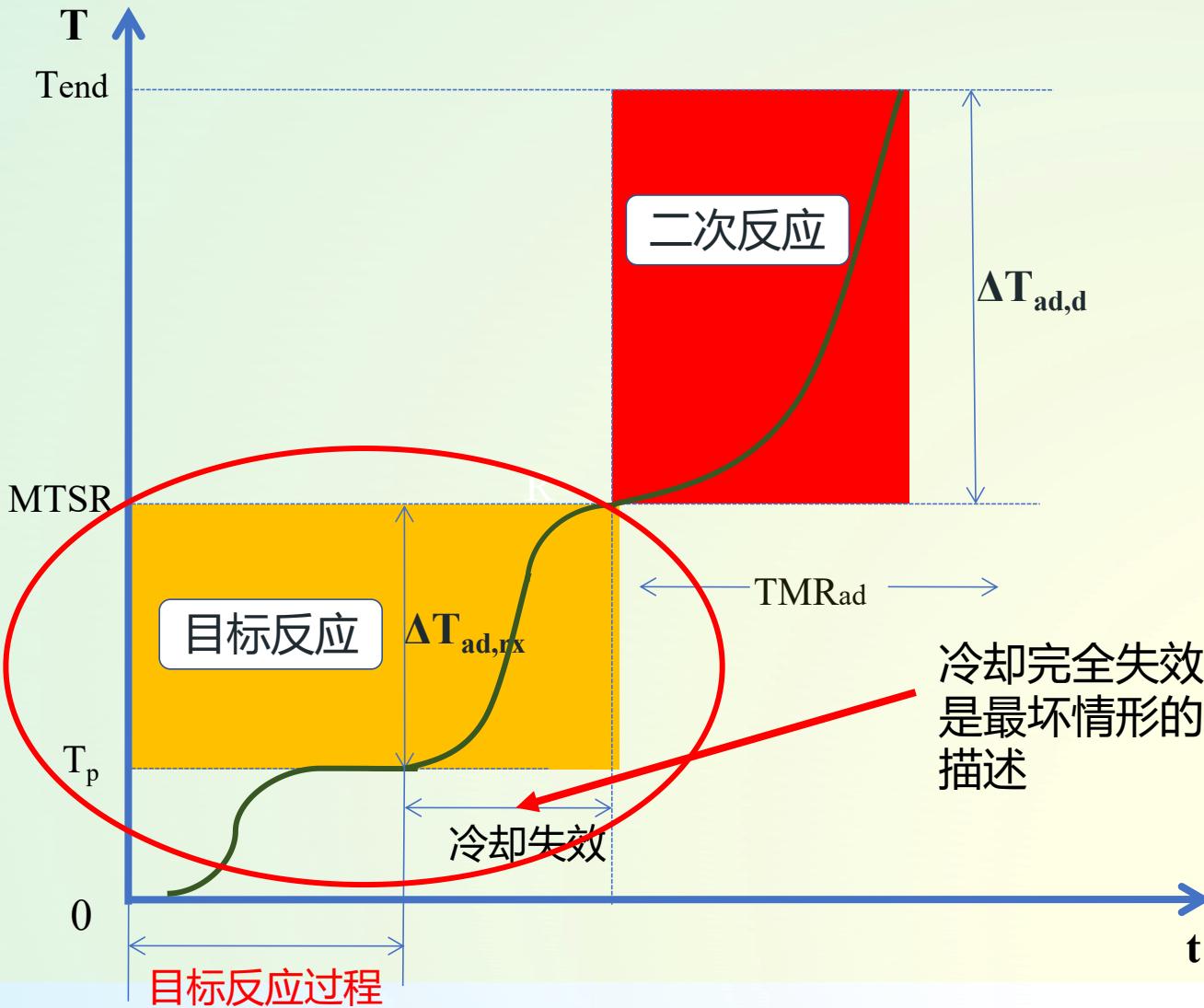


# 目标反应等温量热



## 为什么要做目标反应等温量热?

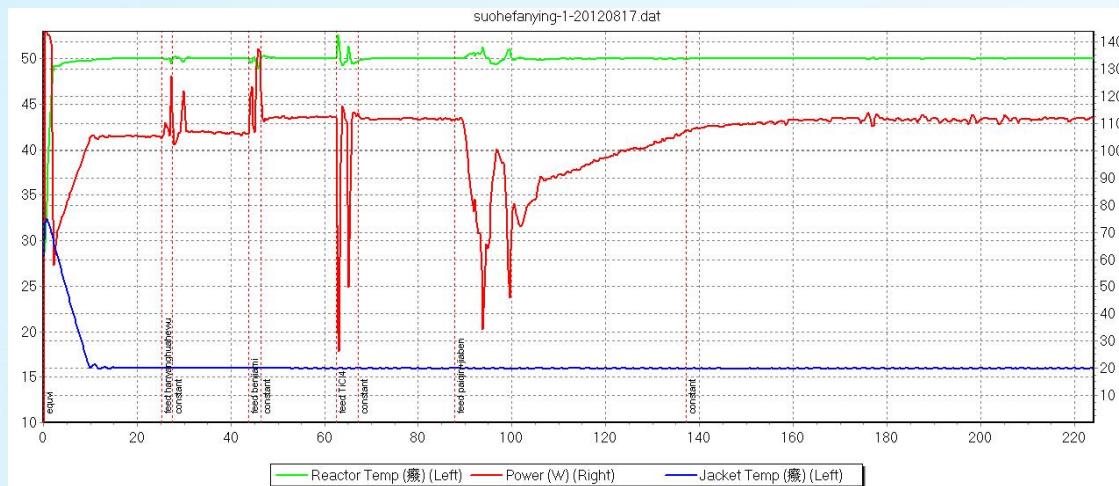
冷却失效情形示意图





## 为什么要做目标反应等温量热?

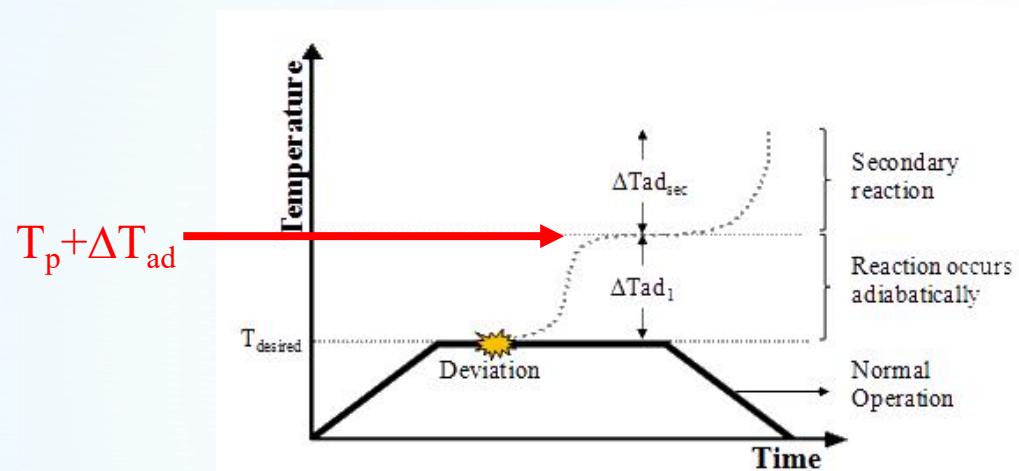
### ■ 目标反应等温量热曲线



缩合反应过程放热分析

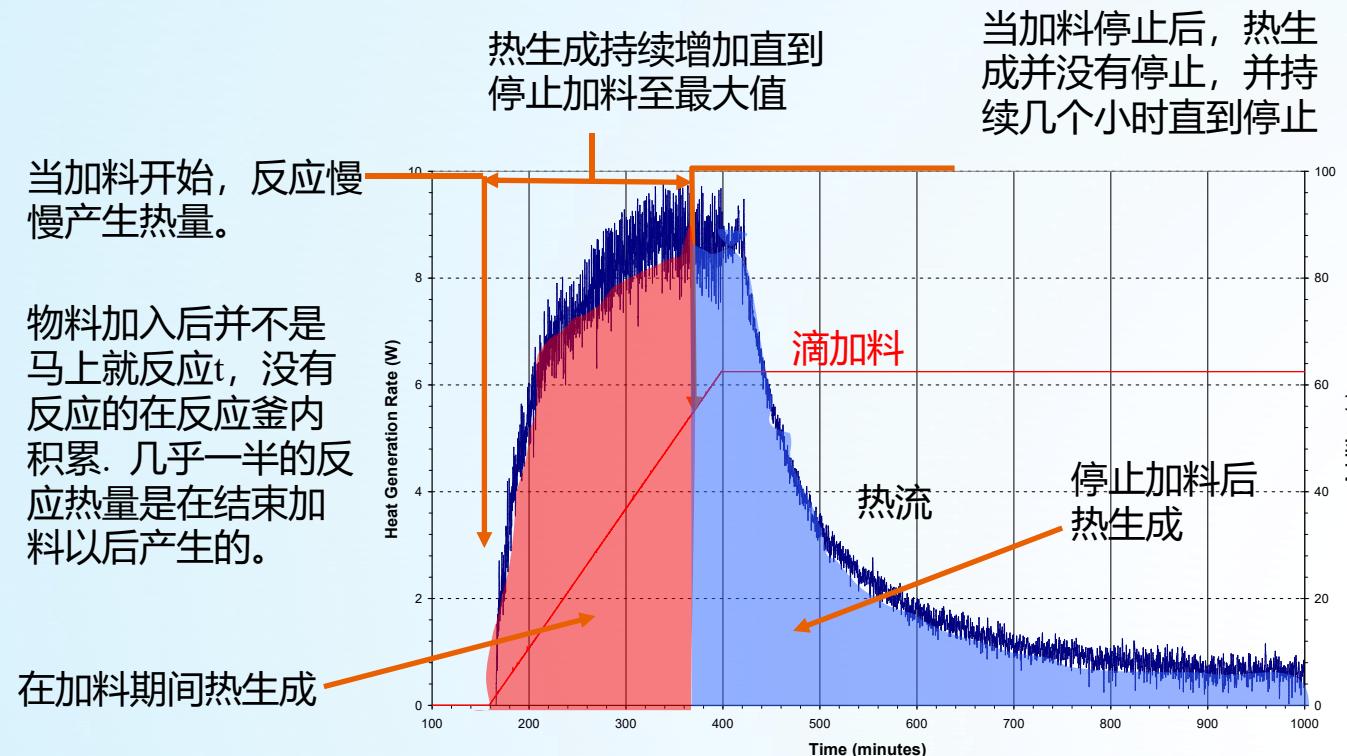


- 目标反应放热大小
- 是否换热面积足够移除所放的热?
- 一旦冷却失效, 绝热温升 $\Delta T$ 是多少? 是否会引起二次反应?
- 操作过程中, 如何保证冷却效率?
- 如何进行温度联锁和报警值的设置?
- 如何设计冷却系统的能力?



## ■ 目标反应放热累积度的问题：

- ◆ 下图是控制加料情况下氧化反应的热生成图





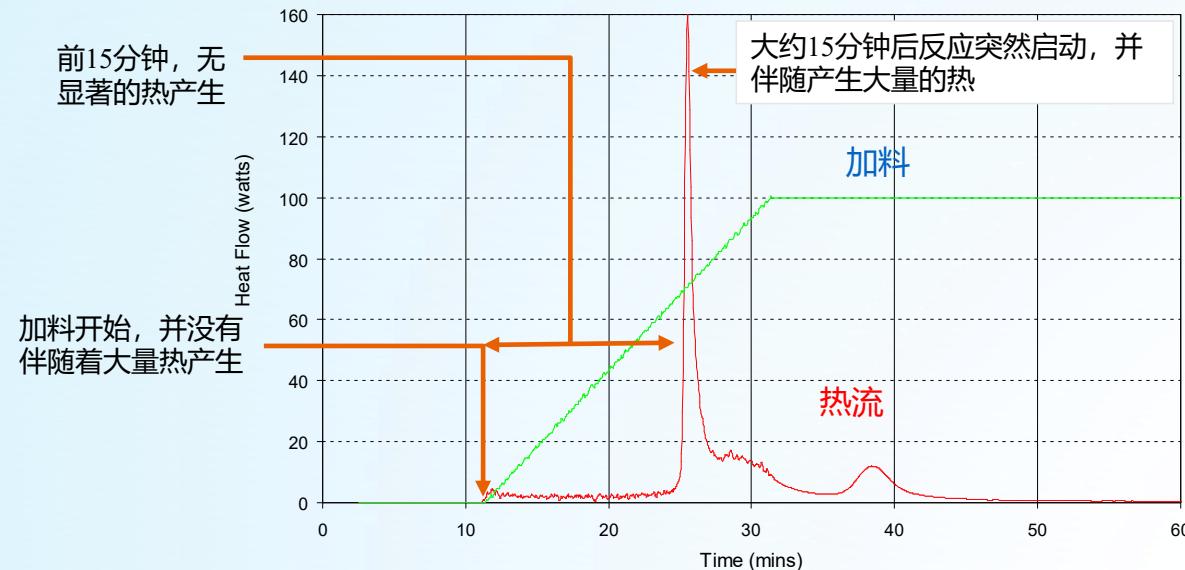
### ■ 目标反应放热累积度的问题：

#### ◆ 累积是宏观反应动力学的原因

- ◆ 是不期望的，可能会导致不安全因素 (如果足够大的能量累积的话)
- ◆ 反应 (由此而产生的热) 不是很容易被控制住，冷却失效或**搅拌效果不好 (甚至失效)**，因为未反应的物质仍反应釜内继续反应发热。
- ◆ 工业规模的反应釜基本上是绝热的 (散热基本可以忽略)，反应釜将自加热。
- ◆ 因此，非常重要的是需要知道一下几点：
  - 确保最大累积的热量不足以煮沸反应液，或者启动了反应混合物的二次分解。
  - 累积热的量将取决于反应条件 (温度、浓度、加料时间)
    - 如果涉及到质量传递，搅拌将是非常重要
    - 如果工艺变更，需要重新评估
  - 需要验证由于反应产生的最大热生成速率与工厂冷却能力的比配性

## ■ 延时启动反应

- ◆ 下图显示在控制加硝酸（绿）氧化溴化反应过程中，热生成过程



- 在大工业生产中, 这可能导致危险, 因为热生产速率会超出工厂的冷却能力, 并造成反应物温度的急剧上升!



- 热容定义为将单位质量的物质在温度上提高一个单位所需的热量（前提是在恒定压力或体积下没有相位变化 ( $C_p$ ,  $C_v$ ) ）。

为了了解热容对化学过程的影响，有必要定义术语“绝热温升”。

绝热的意思是“不会向周围环境损失热量”。因此，“绝热温升”是指反应物没有任何热量损失的温升。

反应产生的所有热量单独用于提高反应物的温度（绝热温升 ( $\Delta T_{ad}$ ) ）。不会向周围环境或发生反应的容器散发热量。计算方法如下：

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H}{\sum m \cdot C_p}$$

其中：  
 $\Delta H$  = 反应热 (J)  
 $m$  = 反应物质量 (g)  
 $C_p$  = 反应物的热容 ( $J K^{-1} g^{-1}$ )



## 目标反应等温量热-热容的影响

考虑以下放热反应：



- 将B在50°C的溶剂中加入到A中。

让我们看看选择溶剂（水或甲苯）会产生什么影响。

水的热容几乎是甲苯热容的2.5倍。

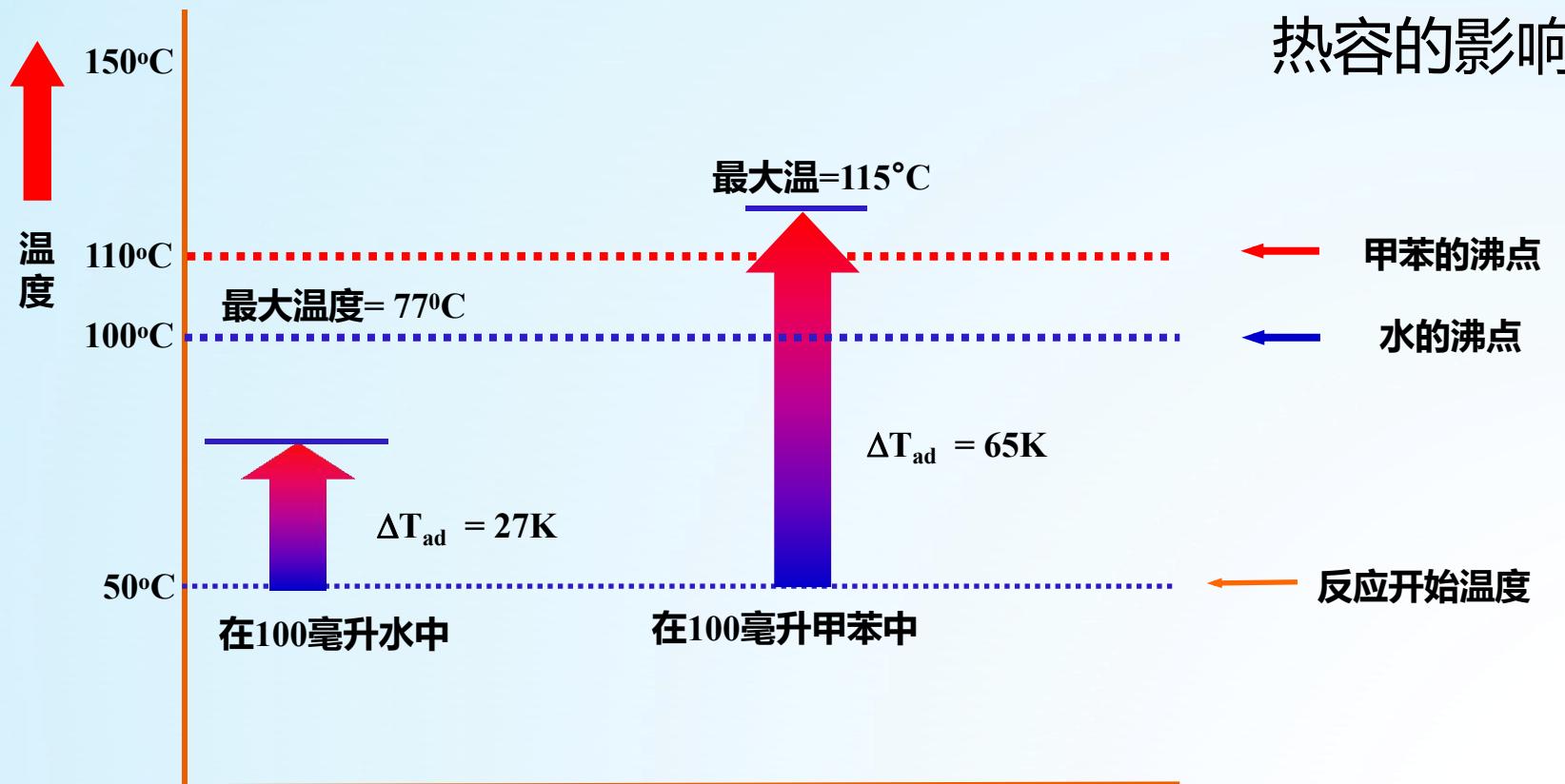
这意味着在甲苯中进行的反应将导致比在相同体积的水中进行的反应更大的温升。

为了说明这一点，让我们假设一个典型的反应热，溶剂体积为100ml，A和B的数量为10g（也就是说，唯一变化的是溶剂的热容）。



## 目标反应等温量热-热容的影响

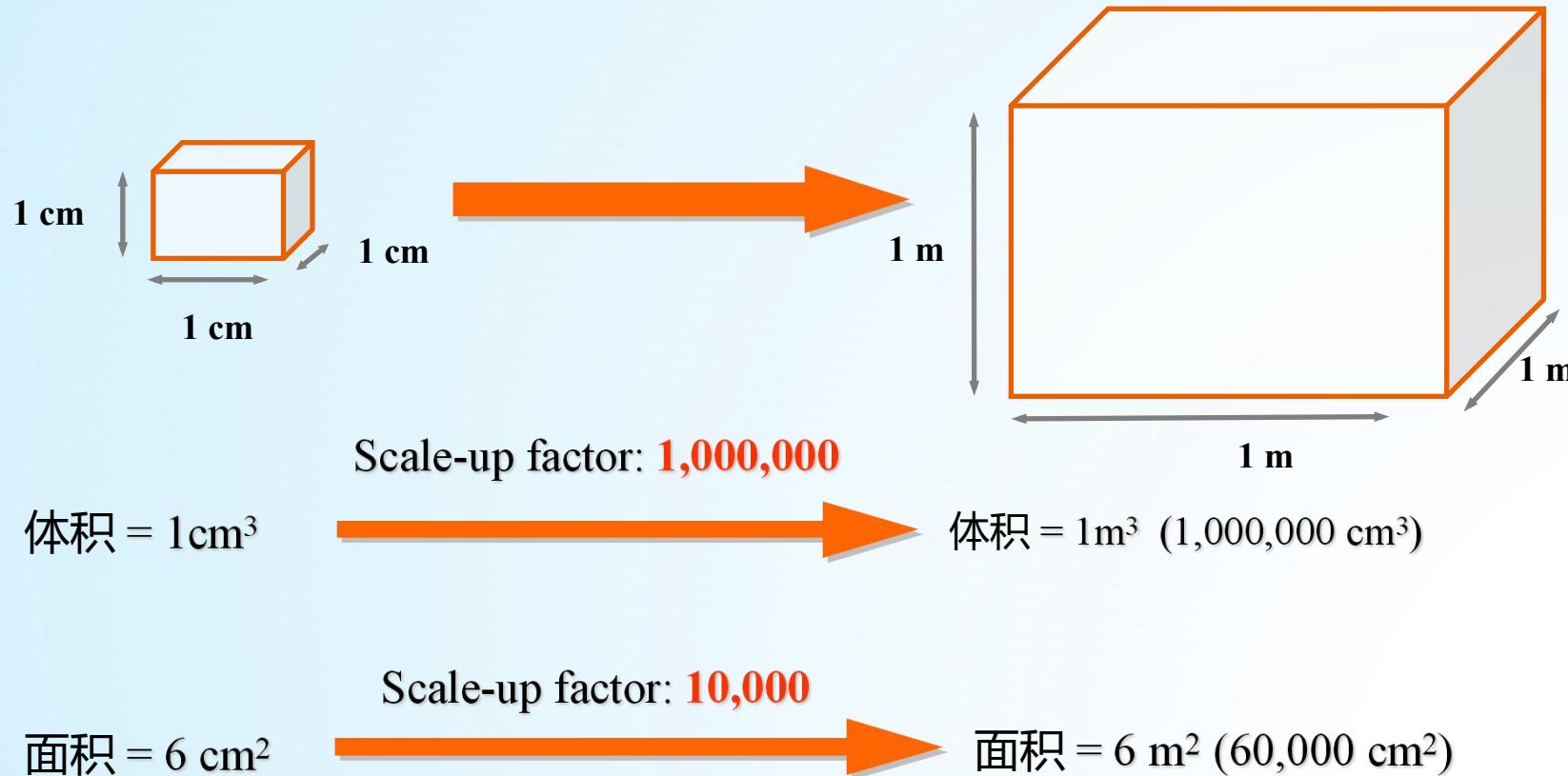
- 使用100ml水作为溶剂计算表明，绝热温升27K是可能的。  
使用100ml甲苯作为溶剂计算表明，绝热温升为65K是可能的。  
那么，就潜在危险而言，这意味着什么？



- 值得注意的是相同的反应;  
在水中, 它不会达到沸点。  
而在甲苯中, 它只会超过沸点 (即使它具有更高的沸点)。这仅仅是由于溶剂热容的差异。

# 绝热量热

## ■ 放大效应：反应体积与传热面积的巨大效应



◆ 实际过程中体积增大高于表面积的增加（实际的差别还取决于反应器的几何形状）。



## 为什么需要绝热量热？

### ■ 放大效应：

下表给出的是60°C (比环境温度高) 的不同尺度的间歇反应器的冷却速率的一些数据对比：

Item	Volume	(SA/V) (m <sup>-1</sup> )	Time to cool by 1°C	Cooling Rate (°C/min)	Heat loss* (W/kg)
Test Tube	10ml	~224.5	11s	5.5	385
Beaker	100ml	~104.4	20s	3	210
Flask	1000ml	~48.4	2 min	0.5	35
Reactor	2.5 m <sup>3</sup>	~3.55	21 min	0.047	3.29
Reactor	5 m <sup>3</sup>	~2.83	43 min	0.023	1.61
Reactor	12.7 m <sup>3</sup>	~2.07	59 min	0.0169	1.18
Reactor	25 m <sup>3</sup>	~1.65	233 min	0.0043	0.3

(\* for an 80% fill level with water)

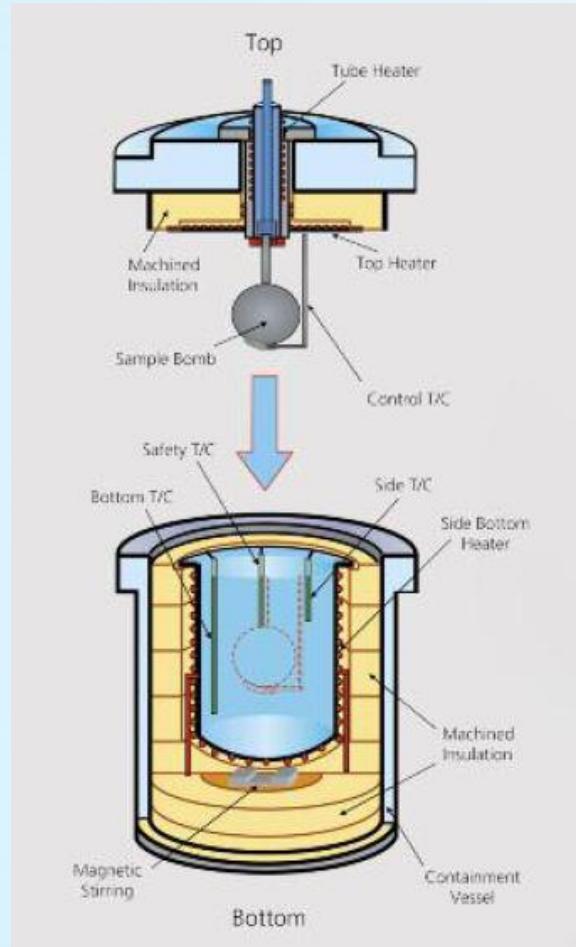
Source: HarsNet



## 为什么需要绝热量热?

- 绝热—最坏情形的考虑
- 越大的反应器越接近绝热状态
- 局部“热点”也需要考虑绝热量热的数据
- 泄放装置的计算和设计需要绝热数据

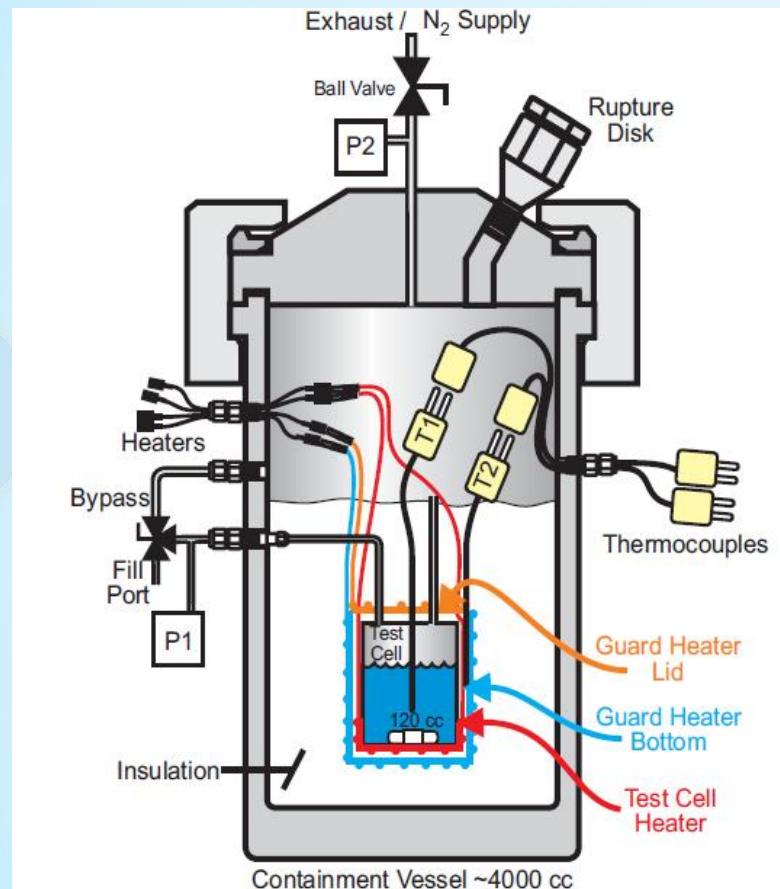
## Accelerating Rate Calorimeter



### 无压力补偿

- 类型: 封闭体系
- 样品量: 10 mL
- $\Phi = 1.5$  (厚壁)
- $0.04 - 20 \text{ K min}^{-1}$
- 操作时间: 2 day Plus
- 相对低的自分解速率
- 提供压力信息
- 必须要考虑  $\Phi$  值

## Vent Sizing Package



### 用氮气作为补偿压力系统

- 类型: 封闭体系
- 样品量: 100 mL
- $\Phi = 1.05$  (壁厚非常薄)
- $0.05 - 600 \text{ K min}^{-1}$
- 操作时间: 2days plus
- 实用自分解反应速度快的系统
- 用于泄放系统设计计算
- 提供压力信息
- 也可作为目标反应量热

起始反应温度

Temperature

所测的激活二次分解反应的起始温度，用 $T_{onset}$ 表示。

表观活化能

apparent activation energy

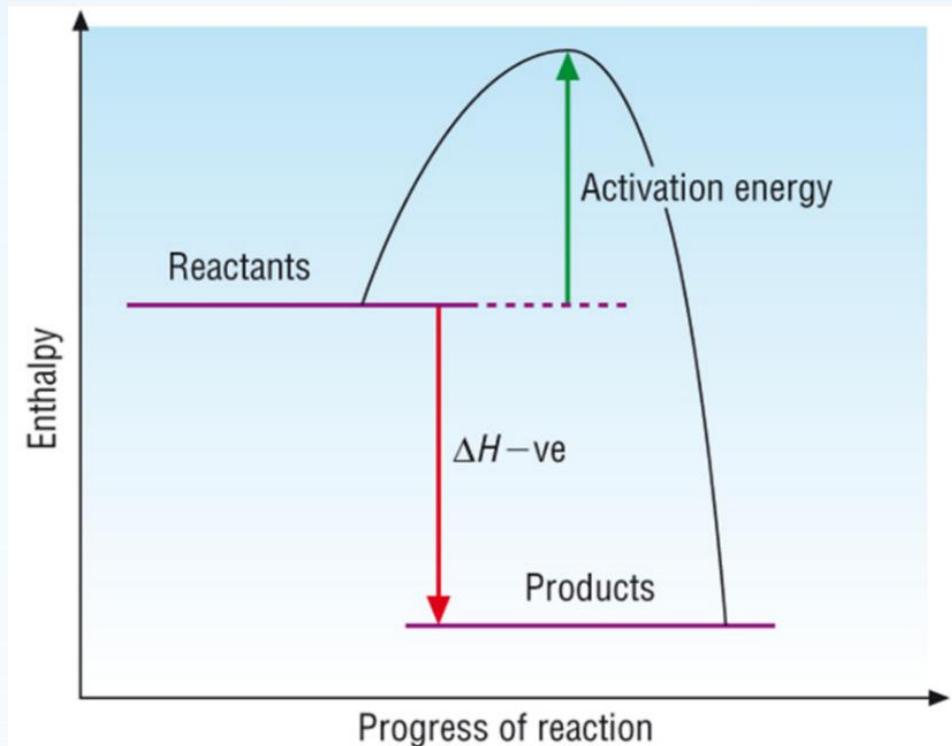
分解反应中，分子变为活化分子需要的能量，用 $E$ 表示。

注：表观活化能是化学反应需要克服的一种能量值。

分解热

heat of decomposition

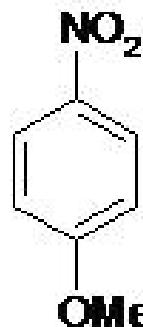
一定温度和压力下，物料**全部分解**时放出或吸收的热量。





## 为什么要绝热量热反应混合物?

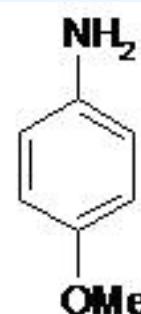
- 反应混合物的热稳定性可以在反应过程中改变。因此需要检验反应中反应混合物的热稳定性，而不仅仅在反应的开始和结束。
- 反应过程中活性不稳定中间体的存在。



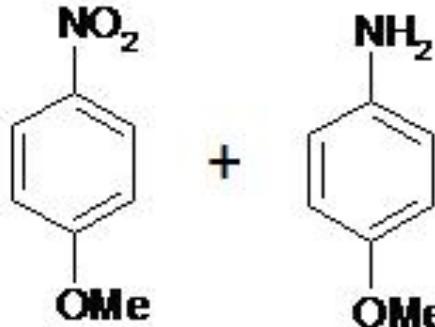
硝基甲氧苯

放热起始温度

270°C



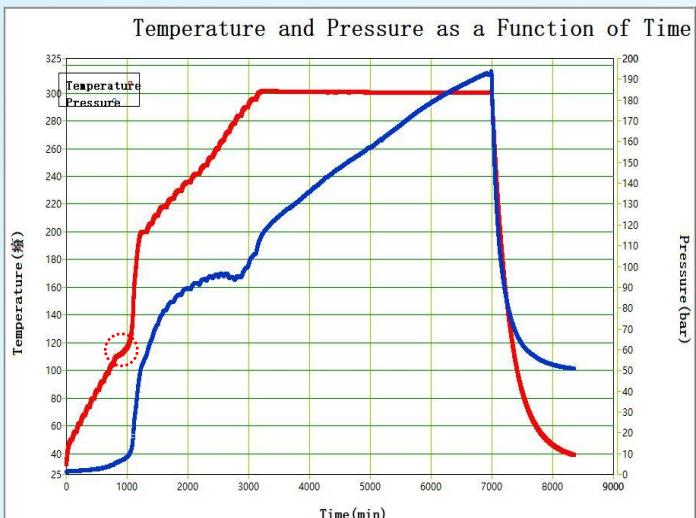
甲氨基氨基苯



1.1 混合物

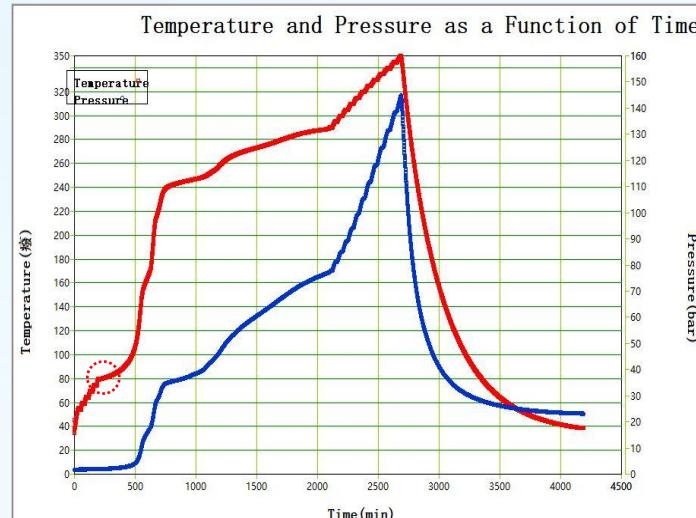
194°C

## ■ 蒸馏前



$T_{onset}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$   
持续放热至200°C  
 $\Delta T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 $\dot{\phi}=1.63$   
 $T_{D24}=85.95\text{ }^{\circ}\text{C}$

## ■ 蒸馏后 (浓缩50%)

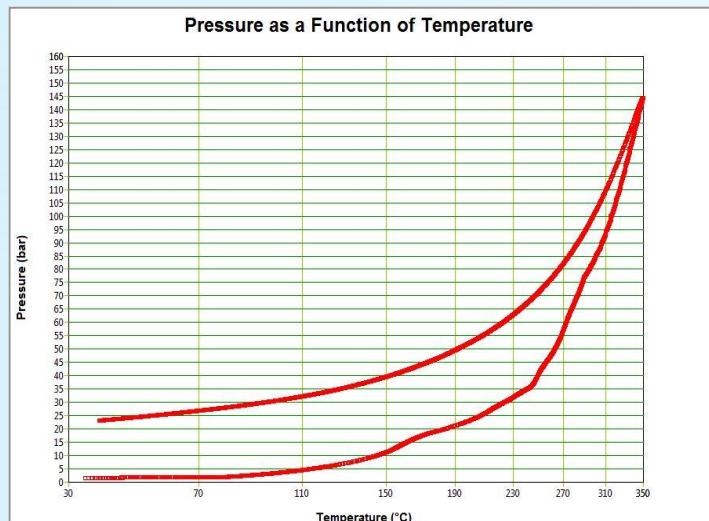


$T_{onset}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$   
持续放热至290°C  
 $\Delta T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 $\dot{\phi}=1.68$   
 $TD_{24}=47.15\text{ }^{\circ}\text{C}$

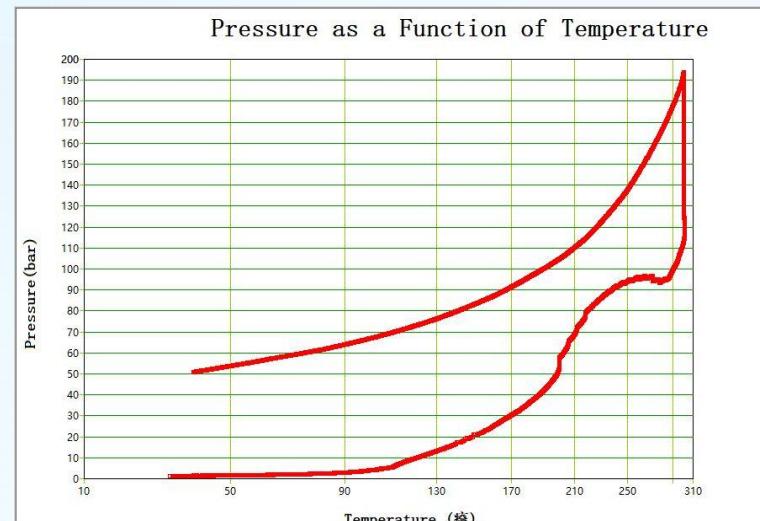


## 绝热量热-细节分析

### ■ 蒸馏前

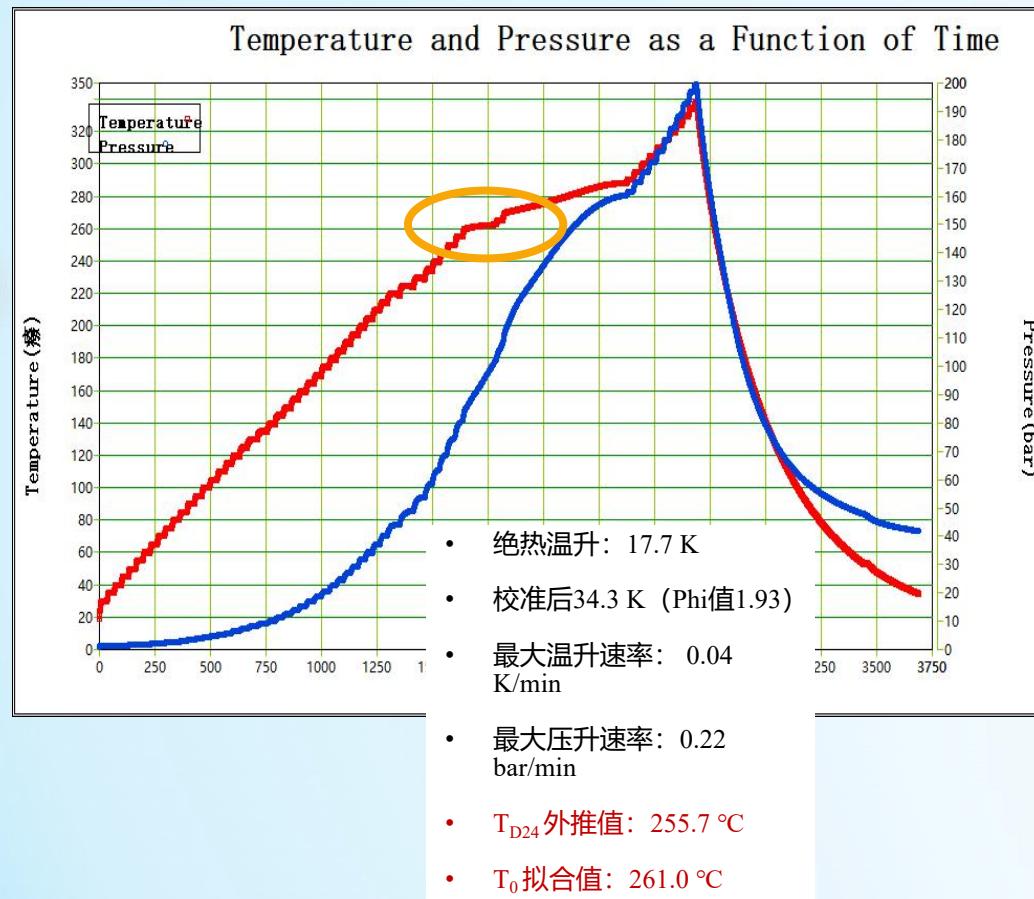


### ■ 蒸馏后



浓缩后二次分解反应产生的气体更多！

## ◆绝热量热数据分析



## ◆数据、工艺分析与思考

- 初始分解温度  $T_0=261.0^{\circ}\text{C}$ ,
- 与反应操作温度  $T_p=260.0^{\circ}\text{C}$  近乎相同
- 放热过程温升速率及压升速率较小，不具备明显的物质分解特征
- 工艺产物为一种高性能聚合物具有热变形温度高、涂装性优良适合高温下表面涂装等优良性能，这与现有测试结果相悖
- 不能轻易地判断该反应就是5级
- 目标反应阶段未完全反应，ARC测试所得第一阶段为目标反应放热
- 提请企业完善操作时间



## 需要认真对待的两个与动力学有关的参数

### TNR (Time of no return不回归时间)

- 在绝热条件下，如果经过一段时间，即使冷却系统恢复，也不可能冷却反应器，这段时间被称为TNR。TNR表示如果必须使用紧急冷却系统来处理一个即将来临的失控反应，必须保它在比TNR短的时间内完成工作。

### TMRad (Time to maximum rate under adiabatic condition)

- 在失控反应中，绝热条件下达到最大自放热速率或压力速率所需要的时间。TMRad是一个反应动力学参数的函数，TMRad随温度呈指数关系降低，且随活化能的增加而降低。

»»» 03 | 反应安全风险评估如何进行评级?



## 反应安全风险评估-分解热

根据物料分解热评估物料的爆炸危险性，根据绝热温升评估失控反应的严重度，根据最大反应速率到达时间评估失控反应的可能性，结合相关温度参数进行工艺危险度评估，确定反应工艺危险度等级。

### 分解热评估

#### 物料分解热评估标准

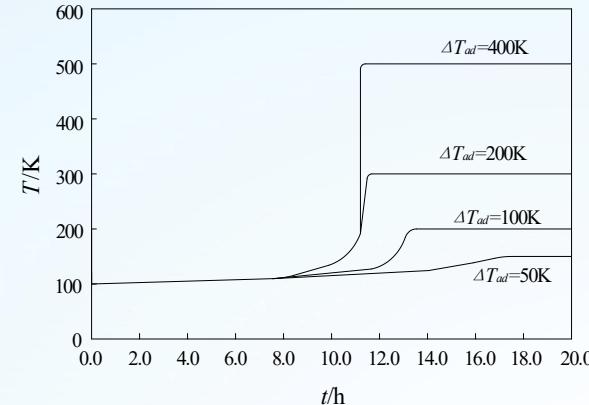
等级	分解热 J/g	后果及说明
1	<b>分解热 &lt; 400</b>	<b>潜在爆炸危险性</b>
2	<b>400≤分解热≤1200</b>	<b>分解放热量较大，潜在爆炸危险性较高</b>
3	<b>1200 &lt; 分解热 &lt; 3000</b>	<b>分解放热量大，潜在爆炸危险性高</b>
4	<b>分解热≥3000</b>	<b>分解放热量很大，潜在爆炸危险性很高</b>

## 失控反应严重度评估

利用绝热温升 ( $\Delta T_{ad}$ ) 对失控反应严重度进行评估。

### 失控反应严重度评估标准

等级	$\Delta T_{ad}$ /K	后果及说明
1	$\Delta T_{ad} \leq 50$ 且无压力影响	在没有气体导致压力增长带来的危险时,将会造成单批次的物料损失
2	$50 < \Delta T_{ad} < 200$	工厂受到破坏
3	$200 \leq \Delta T_{ad} < 400$	温升导致反应速率的升高占据主导地位,一旦反应失控,体系温度会在短时间内发生剧烈的变化,造成工厂严重损失
4	$\Delta T_{ad} \geq 400$	温升导致反应速率的升高占据主导地位,一旦反应失控,体系温度会在短时间内发生剧烈的变化,造成工厂毁灭性损失



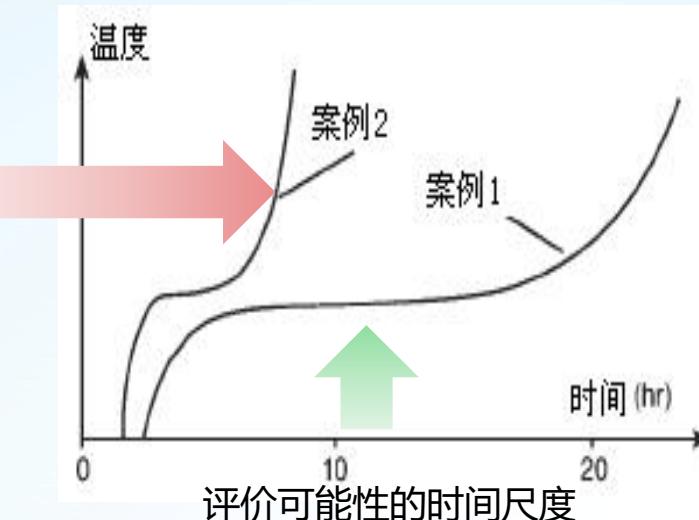
- ✓ 当 $\Delta T_{ad}$ 达到200K及以上时,一旦反应失控,体系温度在短时间内发生剧烈变化,导致严重后果。
- ✓ 当 $\Delta T_{ad}$ 为50K及以下时,温度随时间的变化曲线比较平缓,体现的是一种体系自加热现象,在没有溶解气体导致压力增长带来的危险时,这种情况的严重度低。

## 失控反应可能性评估

利用TMR<sub>ad</sub>为时间尺度，对失控反应可能性进行评估。

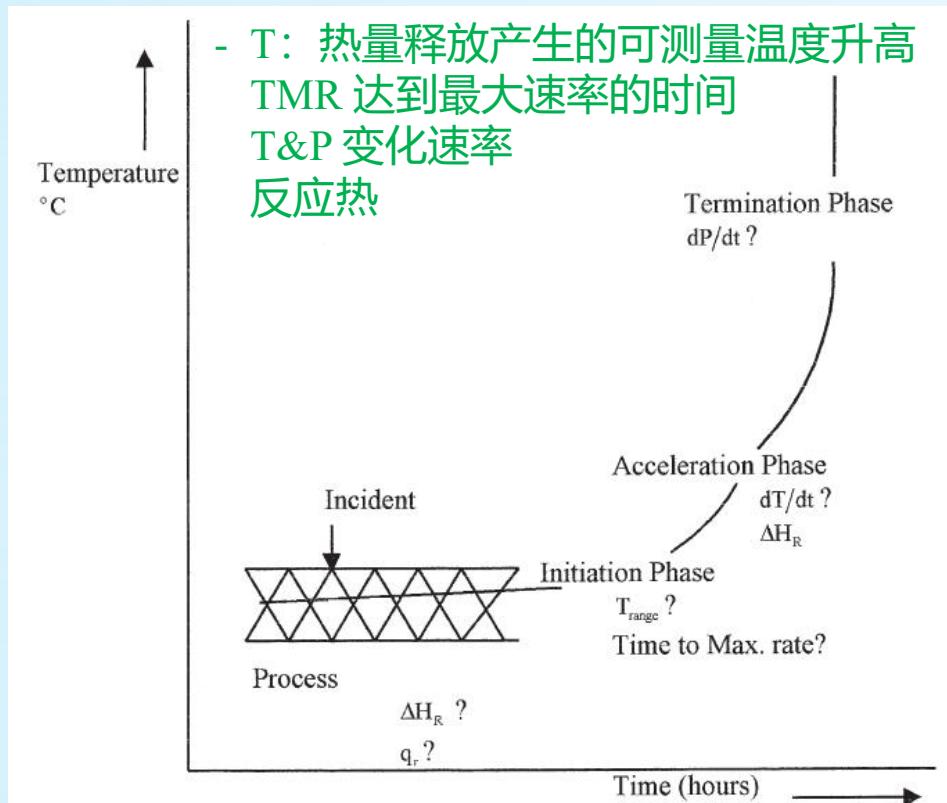
### 失控反应可能性评估标准

等级	TMR <sub>ad</sub> h	后果及说明
1	TMR <sub>ad</sub> ≥24	很少发生。人为处置失控反应有足够的时间，导致事故发生的概率较低
2	8 < TMR <sub>ad</sub> < 24	偶尔发生
3	1 < TMR <sub>ad</sub> ≤8	很可能发生。人为处置失控反应的时间不足，导致事故发生的概率升高
4	TMR <sub>ad</sub> ≤1	频繁发生。人为处置失控反应的时间不足，导致事故发生的概率升高



- ✓ 如果TMR<sub>ad</sub>≥24，人为处置失控反应有足够的时间，导致事故发生的概率较低。
- ✓ 如果TMR<sub>ad</sub>≤8，人为处置失控反应的时间不足，导致事故发生的概率升高。

# 风险 = 后果 × 可能性



## 工艺风险评估

### 可能性 Likelihood

- 低: TMR > 24 h  
中: 8 h < TMR < 24 h  
高: TMR < 8 h

### 后果 Consequences

- 低:  $\Delta T_{ad} < 50$  °C (no P)  
中:  $50$  °C <  $\Delta T_{ab} < 200$  °C  
高:  $\Delta T_{ad} > 200$  °C

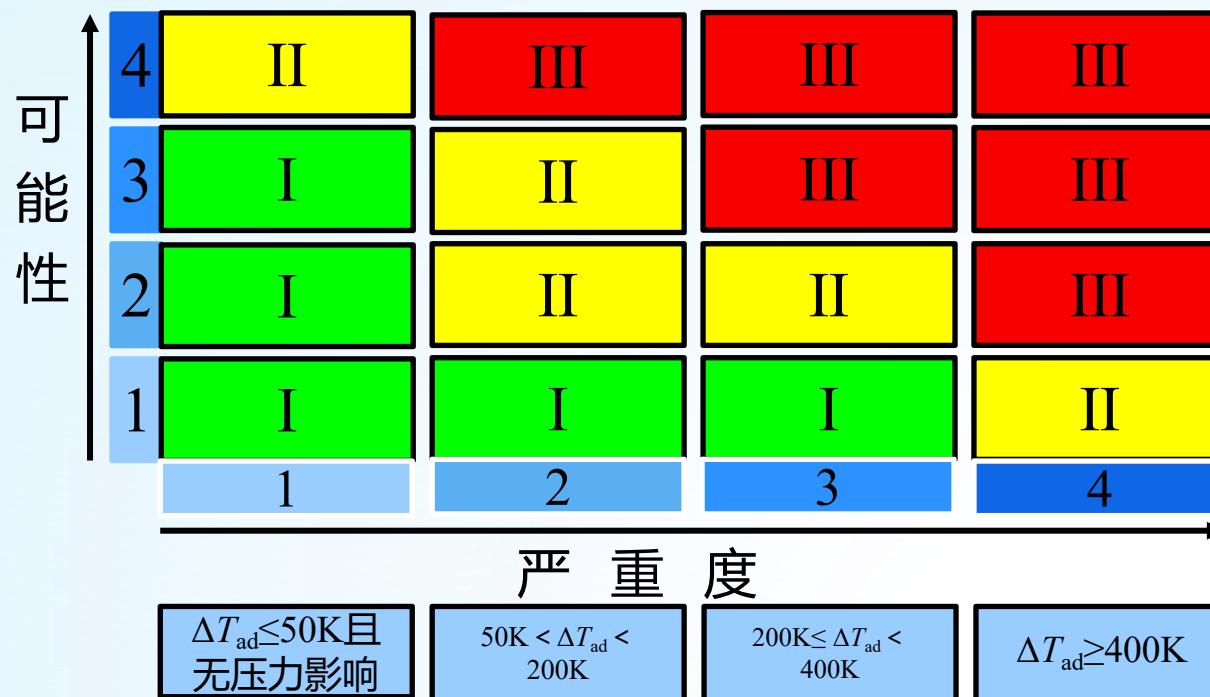
## 绝热温升

T. Hoppe and B. Grob, "Heat flow calorimetry as a testing method for preventing runaway reactions, 1989

## 失控反应可接受程度评估

TMR <sub>ad</sub> ≤1h
1h < TMR <sub>ad</sub> ≤8h
8h < TMR <sub>ad</sub> < 24h
TMR <sub>ad</sub> ≥24h
<b>失控反应 可接受程度矩阵</b>

以失控反应的可能性和严重度做矩阵，  
对失控反应可接受程度进行评估。



- I. 生产过程中按设计要求及规范要求采取控制措施。
- II. 生产过程中按设计及规范要求采取控制措施，保证控制措施的有效性，宜通过工艺优化降低风险等级。
- III. 应优先选择通过工艺优化降低风险等级，对于风险高但需要开展产业化的项目，生产过程中应按设计要求采取控制措施，采取必要的区域隔离，全面实现自动控制。



- $T_p$ ：反应温度或工艺温度
- $T_{onset}$ ：初始分解温度
- MTT (maximum temperature for technical reason)：技术最高温度
  - ◆ 对于开放体系为沸点；
  - ◆ 对于封闭体系则表示最大允许压力（安全阀、爆破片设定压力）所对应的温度。



$TD_{24}$ :

- ◆ 当绝热条件下最大反应速率到达时间为24小时，所对应的温度为 $T_{D24}$ ，该温度取决于反应混合物的热稳定性，它是反应物料热稳定性不出现问题的最高温度。

$\Delta T_{ad}$ :

- ◆ 绝热条件下，反应放热导致物料的温度升高

MTSR (Maximum temperature of synthesis reaction):

- ◆ 绝热条件下，目标反应能达到的最高温度



### 考察指标 (温度)

- $T_p$  → ◆ 操作条件
- $T_{onset}$  → ◆ 物系特性
- MTT → ◆ 设备或者物系特性
- TD<sub>24</sub> → ◆ TMRad (反应动力学, 时间)
- $\Delta T_{ad}$  → ◆ 反应体系特性
- MTSR → ◆ 反应体系特性



### 企业还应该特别关注：

- $TMR_{ad}$  (Time to maximum rate under adiabatic condition) 在失控反应中，绝热条件下达到最大自放热速率或压力速率所需要的时间。TMRad是一个反应动力学参数的函数，TMRad随温度呈指数关系降低，且随活化能的增加而降低。
- $TNR$  (Time of no return 无返时间) 在绝热条件下，如果经过一段时间，即使冷却系统恢复，也不可能冷却反应器，这段时间被称为TNR。TNR表示如果必须使用紧急冷却系统来处理一个即将来临的失控反应，必须保它在比TNR短的时间内完成工作。



### ■ 6个关键问题：

1. 冷却系统能否控制住工艺操作温度？
2. 如果目标反应失控，系统温度能达到多少？
3. 如果二次反应失控，系统温度能达到多少？
4. 冷却一旦失控是否导致系统有最坏后果？
5. 目标反应失控反应速度有多快？
6. 目标反应能达到的最高温度时，启动的二次反应速度有多快？

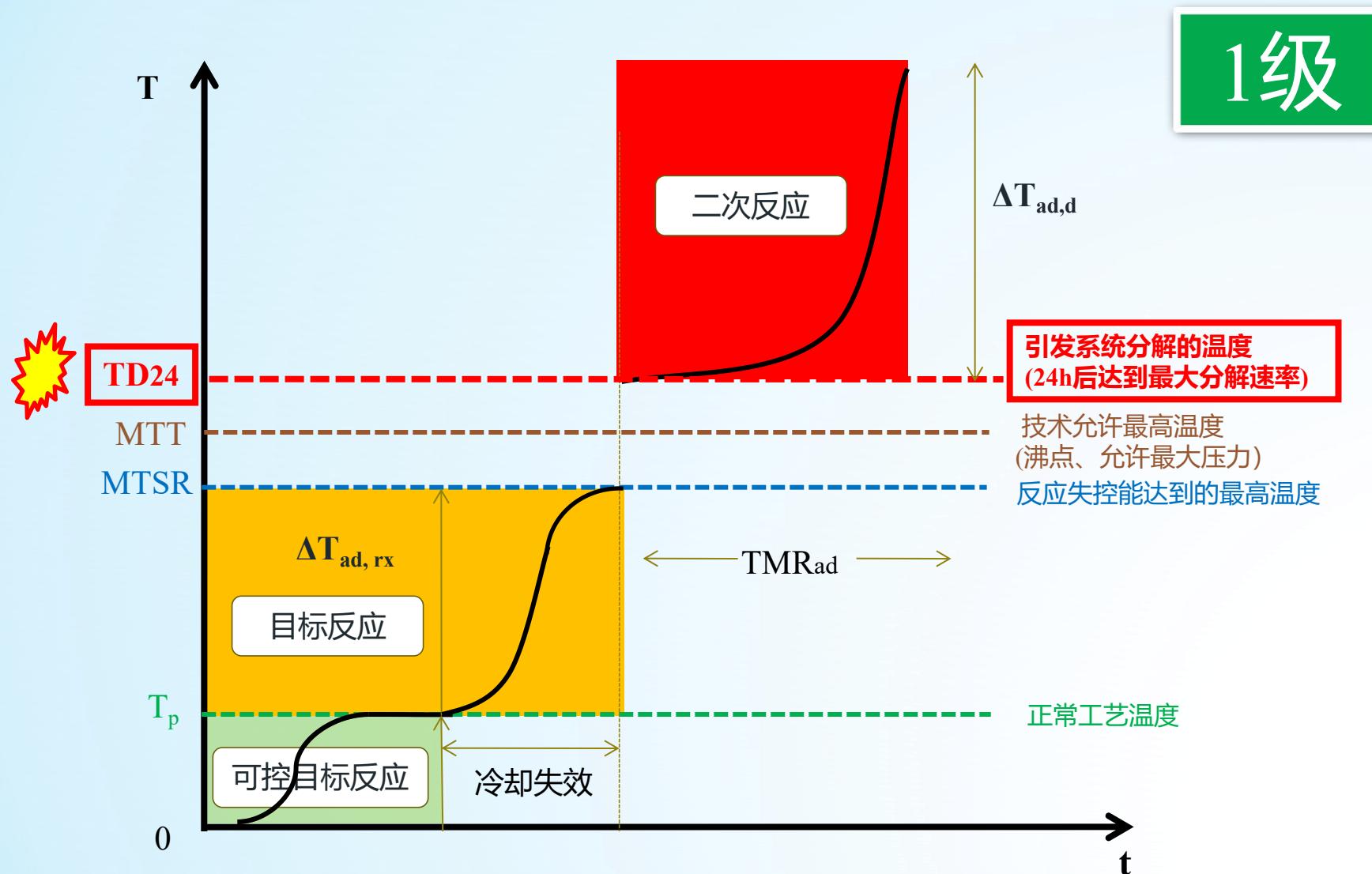


## 如何理解反应工艺危险度评估?

### 反应工艺危险度评估

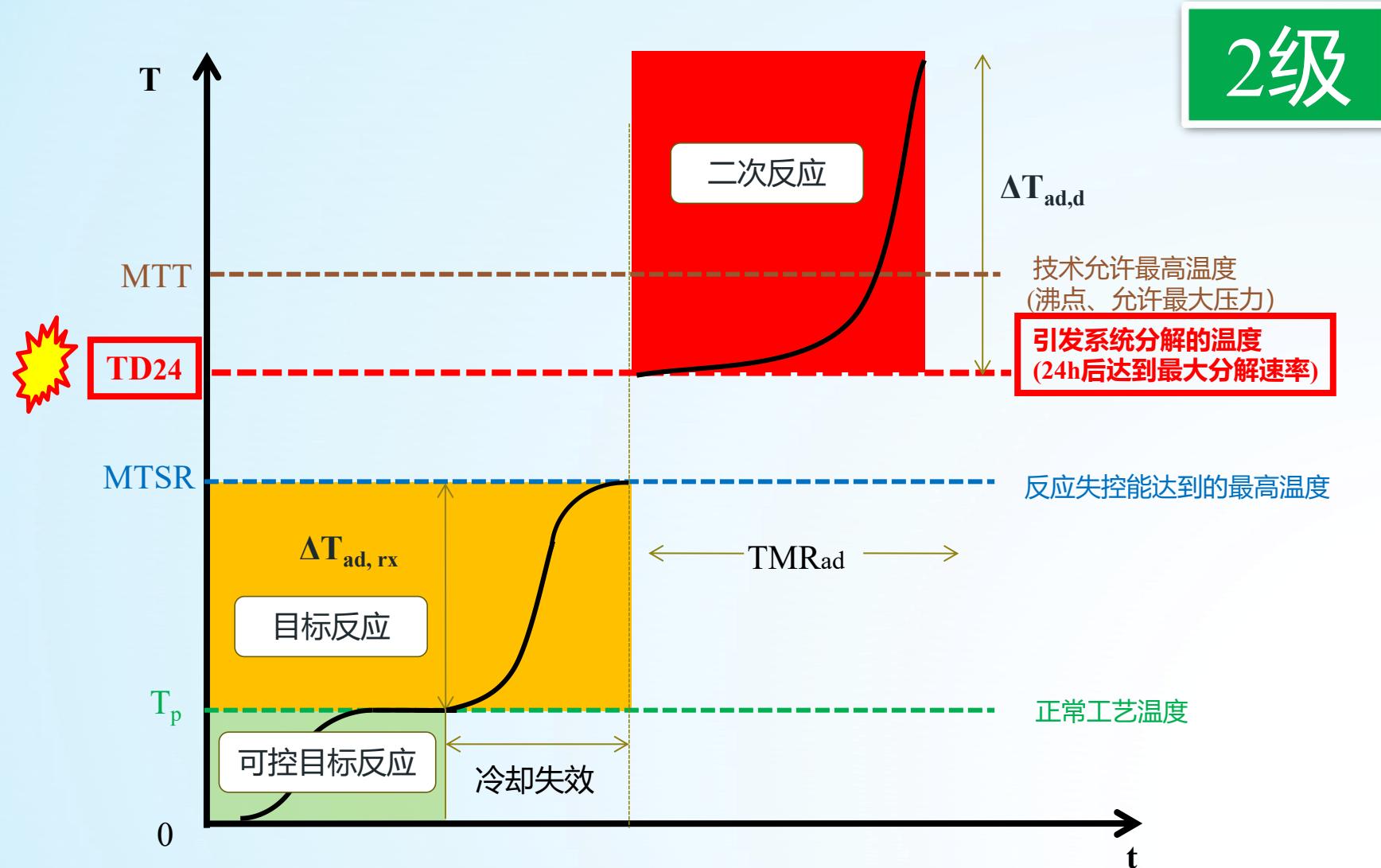
以 $T_p$ 、MTT、MTSR、 $T_{D24}$ 四个温度参数为评价基准，评估工艺危险度。

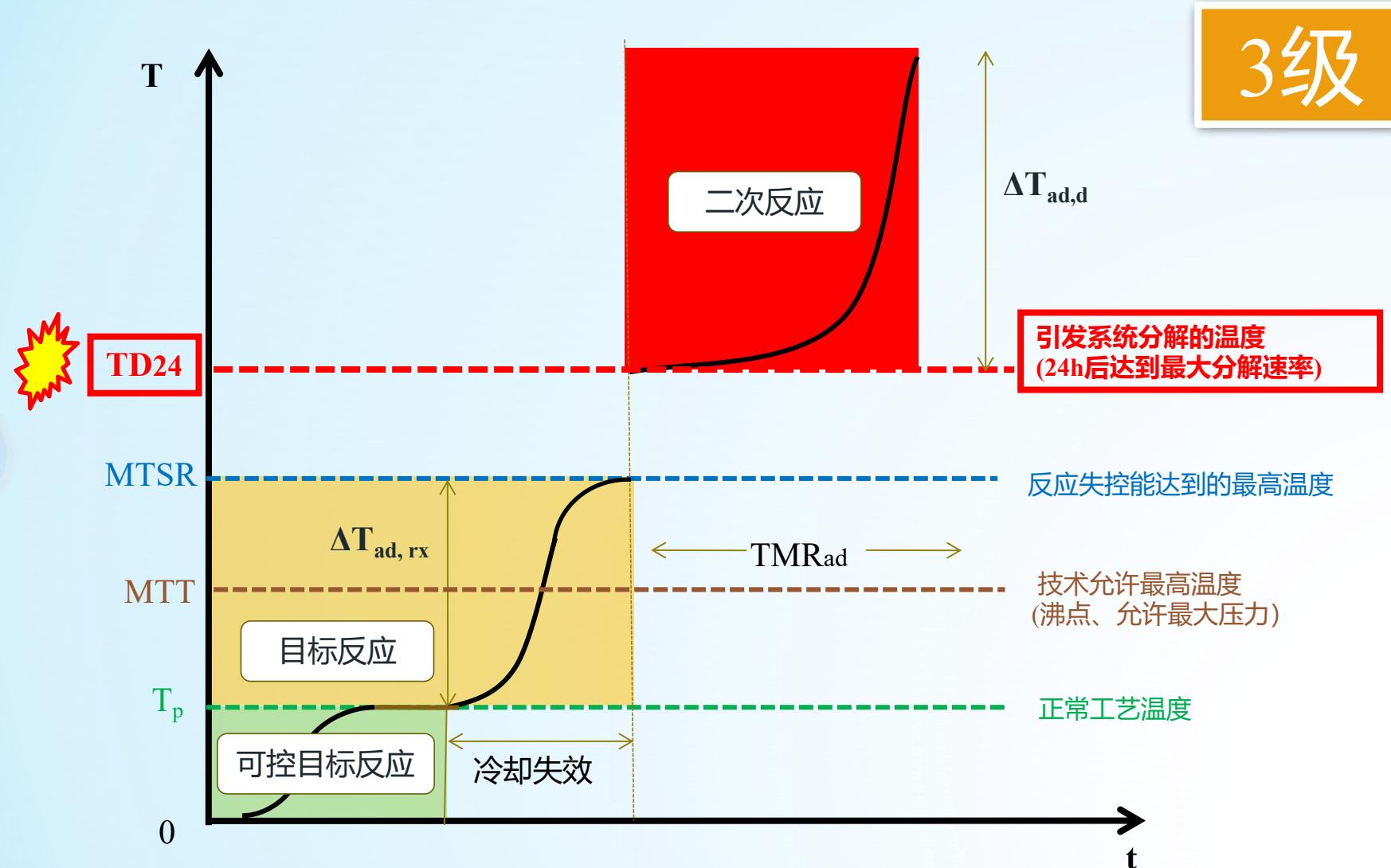
等级	温度参数关系	后果及说明
1	$T_p \leq \text{MTSR} < \text{MTT} < T_{D24}$	反应危险性较低
2	$T_p \leq \text{MTSR} < T_{D24} < \text{MTT}$	潜在分解风险
3	$T_p \leq \text{MTT} \leq \text{MTSR} < T_{D24}$	存在冲料和分解风险
4	$T_p \leq \text{MTT} < T_{D24} < \text{MTSR}$	冲料和分解风险较高，潜在爆炸风险
5	$T_p < T_{D24} < \text{MTSR} < \text{MTT}$ $T_p < T_{D24} < \text{MTT} < \text{MTSR}$	爆炸风险较高





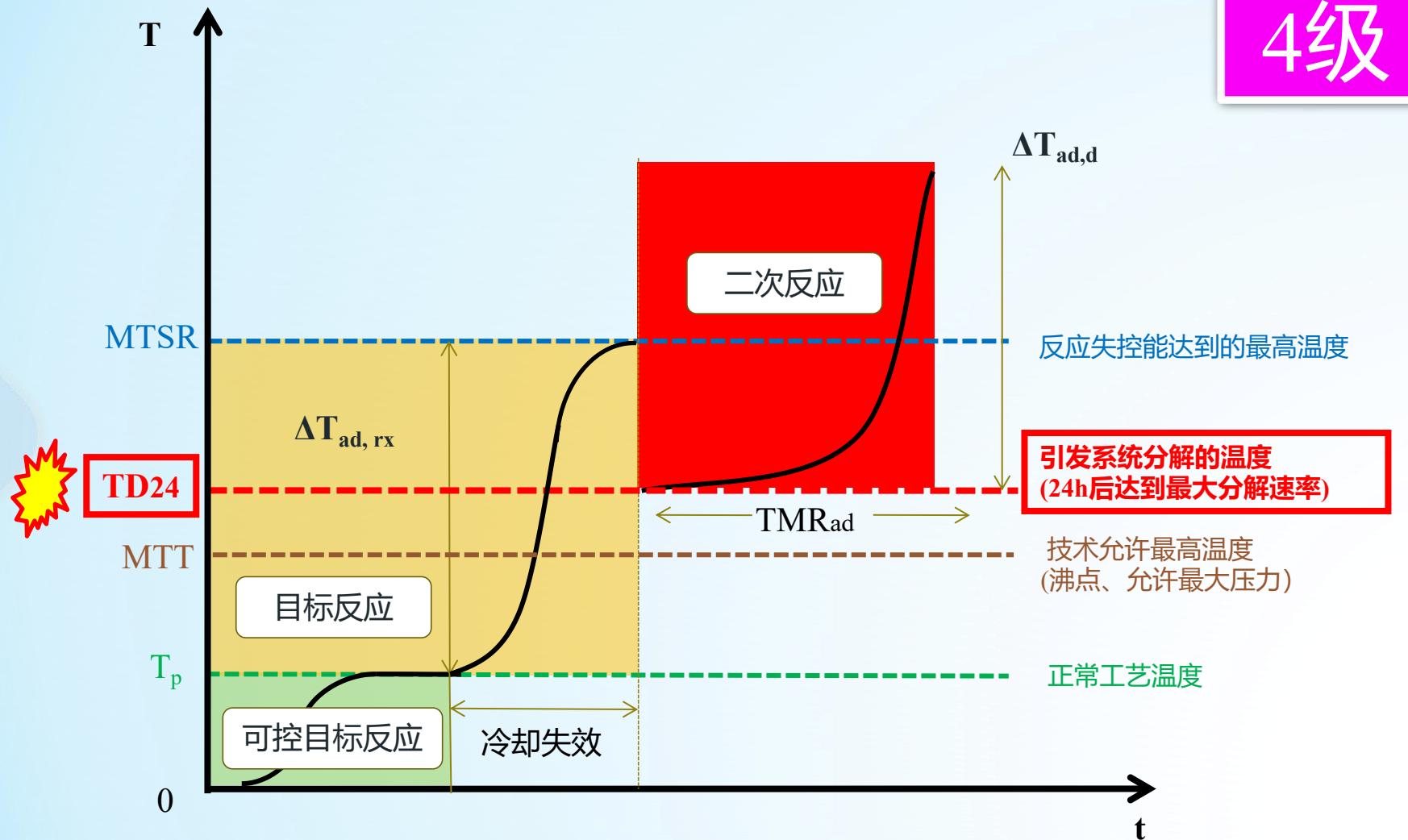
## 如何理解反应工艺危险度评估?





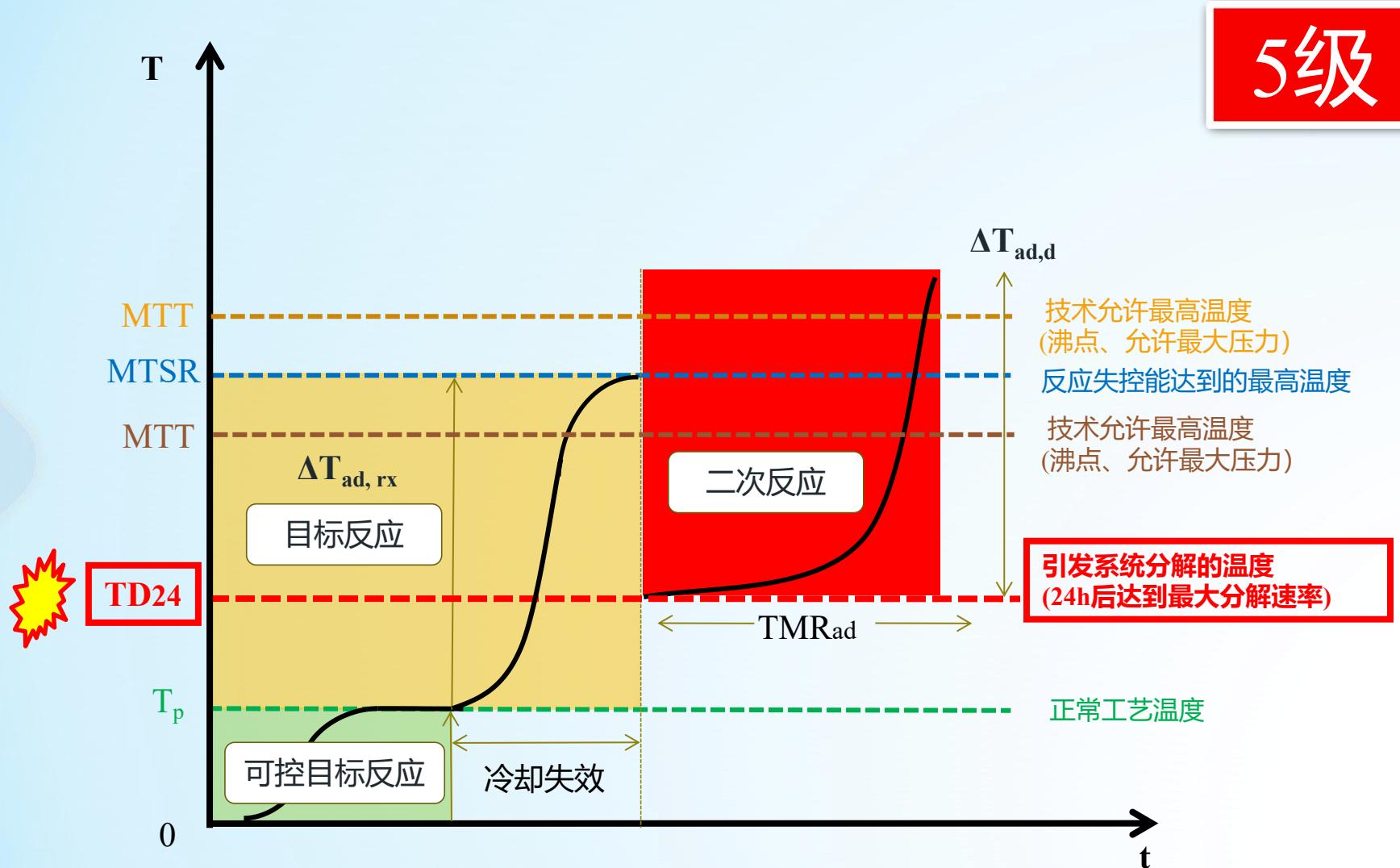


## 如何理解反应工艺危险度评估?

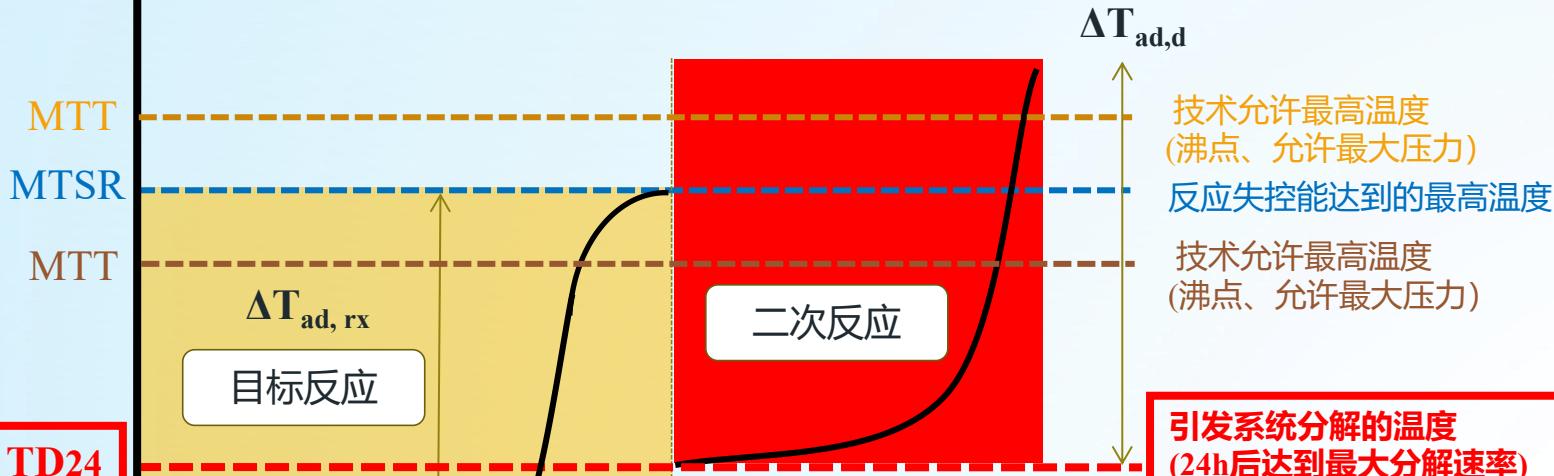




## 如何理解反应工艺危险度评估?



5级





## 措施

### 1级反应工艺危险度

- ◆ 应配置常规的自动控制系统，对主要反应参数进行集中监控及自动调节（DCS或PLC）。

增加

### 2级反应工艺危险度

- ◆ 应设置偏离正常值的报警和联锁控制；
- ◆ 宜根据设计要求及规范设置但不限于爆破片、安全阀；
- ◆ 应根据安全完整性等级（SIL）评估要求，设置相应的安全仪表系统。

增加

### 3级反应工艺危险度

- ◆ 设置但不限于紧急终止反应、紧急冷却降温控制设施；
- ◆ 应根据SIL评估要求，设置相应的安全仪表系统。

增加

### 4级和5级反应工艺危险度

- ◆ 风险高但要实施产业化的项目，应优先开展工艺优化或改变工艺方法降低风险；
- ◆ 应根据SIL评估要求，设置独立的安全仪表系统；
- ◆ 对于反应工艺危险度达到5级并要实施产业化的项目，在设计时，应设置在防爆墙隔离区域中，并设置完善的超压泄爆设施，实现全面自控，除装置安全技术规程和岗位操作规程中对于进入隔离区域有明确规定外，反应过程中操作人员不应进入隔离区域内。



最根本的方法！

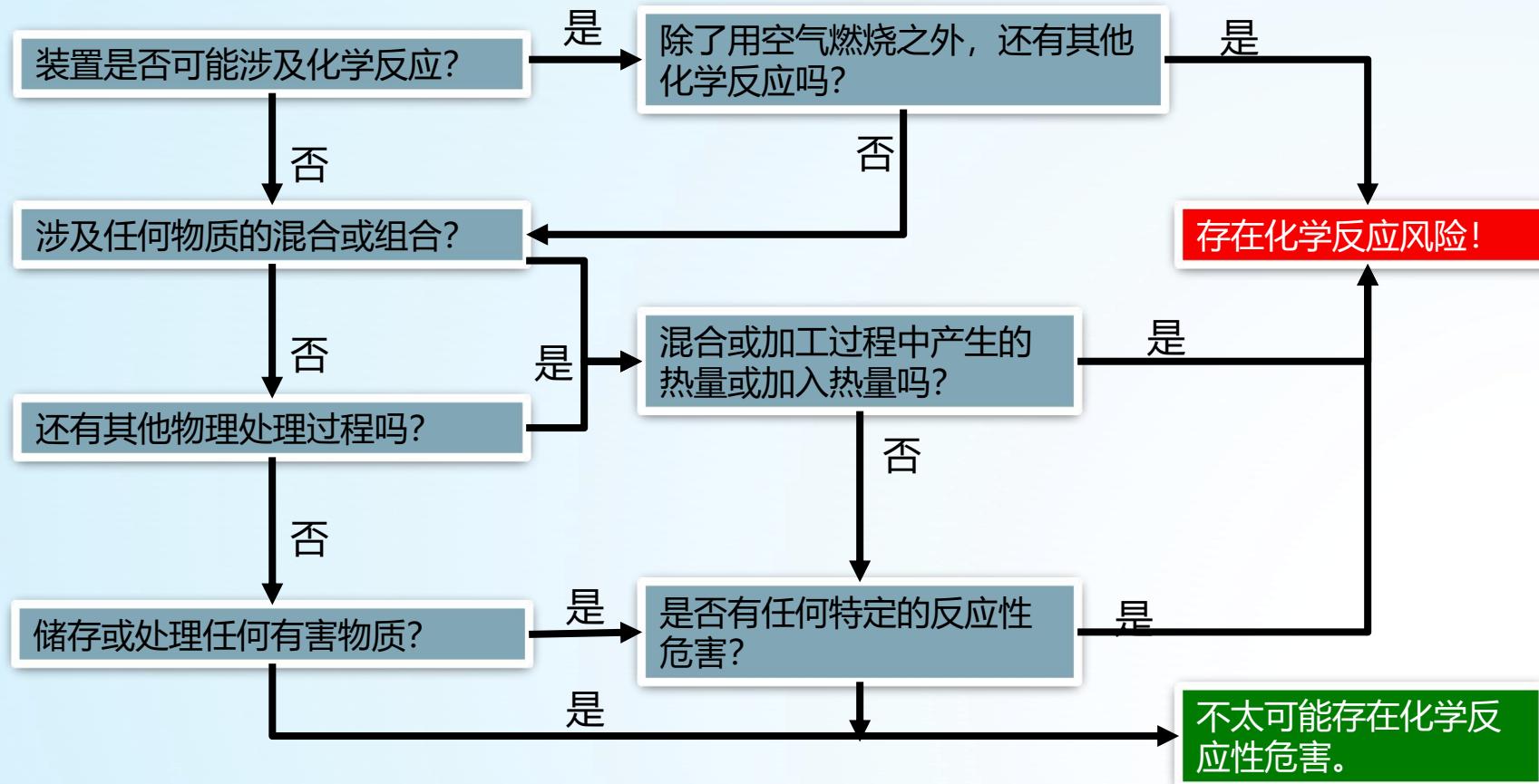
### Best Practice

- ◆ 绿色合成工艺
- ◆ 本质安全设计

➡➡➡ 04 | 反应安全风险评估流程及全流程评估



## 化学反应风险辨识流程

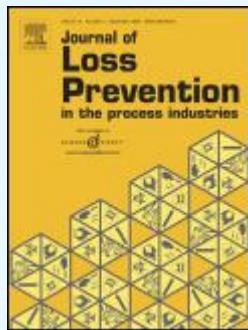




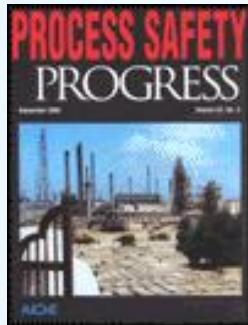
### ■ 文案筛选

- ◆ HAND BOOKs
- ◆ Journals

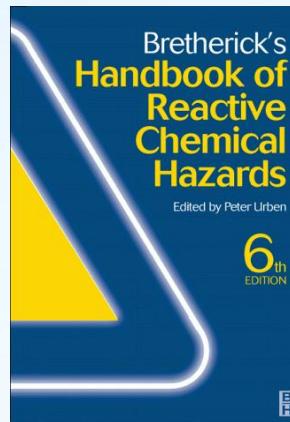
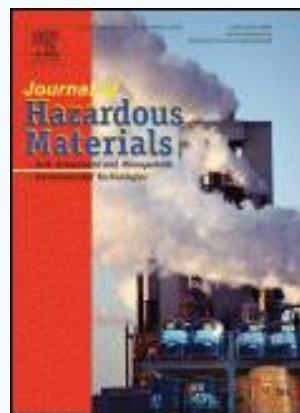
**Journal of Loss Prevention**



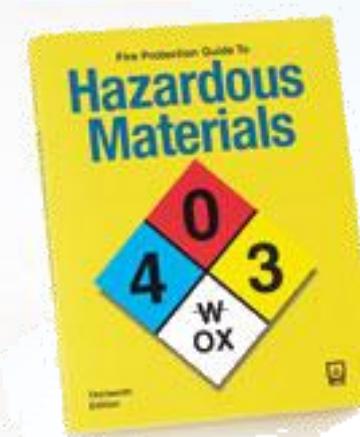
**Process Safety Progress**



**Journal of Hazardous Material**



*Bretherick's*



**NFPA Fire Protection  
Guide to Hazardous  
Material**

- Pyrophoric and spontaneously combustible → Iron sulfide

自燃物→硫化亚铁

- Peroxide-forming → 1,3-butadiene

形成过氧化物→1,3-丁二烯

- Water-reactive chemical → Sodium 遇水反应→钠

- Oxidizer → Chlorine 氧化剂→氯

- Self-reactive → Styrene, picric acid

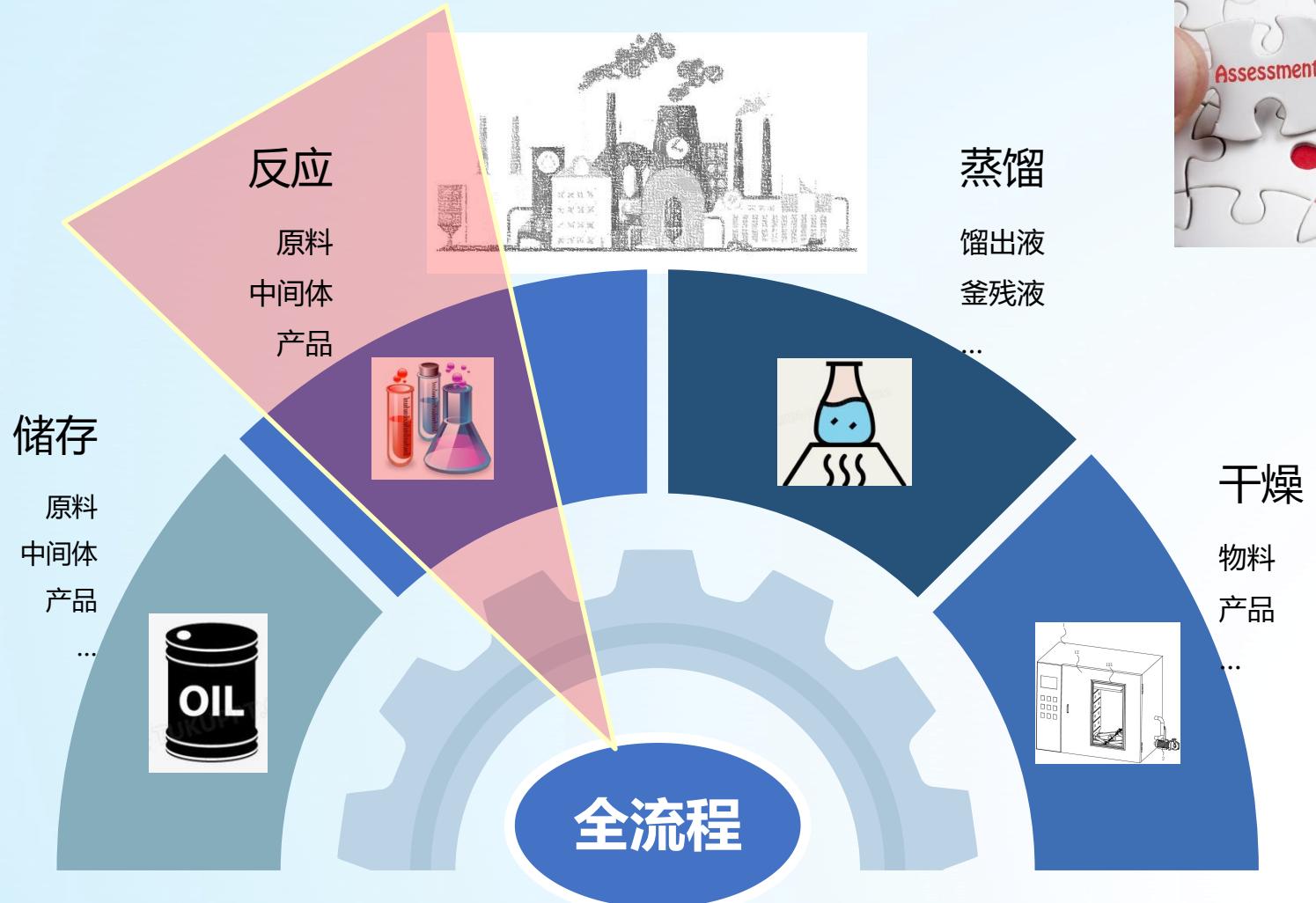
自反应物质→苯乙烯, 苦味酸

- Incompatibles → acids + bases 不相容性物质→酸+碱





# 全流程反应（热）评估的必要性





- 反应安全评估内是本质安全重要组成部分；
- 反应安全评估目的不是为了评级，而是为了更深入地了解反应过程中的危害和风险，以及考察工艺参数、设备设计是否存在缺陷；
- 详细解读和理解反应安全评估的数据对工艺的设计、设备放大、操作、控制、防护等有巨大的支撑作用；
- 正确、精确地获取反应安全热评估参数的获取至关重要；
- 反应安全评估工作涉及化工热力学、反应动力学、化工原理等知识；是工程学的一部分。



# 谢谢！

卫宏远 13920825867

<http://www.chemicalsafety.org.cn>

