

中华人民共和国国家标准

GB/T 42300—2022

精细化工反应安全风险评价规范

Specification for safety risk assessment of fine chemical reactions

2022-12-30 发布

2022-12-30 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 评估要求	2
4.1 评估对象	2
4.2 测试与评估内容	3
4.3 评估结果应用	3
5 评估基础条件	3
5.1 物料信息	3
5.2 工艺信息	3
5.3 分析方法	3
5.4 工艺装置	3
5.5 研究设备	3
6 数据测试和求取方法	4
6.1 物料分解热	4
6.2 工艺温度	4
6.3 绝热温升	4
6.4 工艺反应能够达到的最高温度	4
6.5 绝热条件下最大反应速率到达时间	5
6.6 表观活化能	6
7 评估标准	6
8 评估报告	9
附录 A (资料性) 精细化工反应安全风险评估报告主要内容范例	11
A.1 测试条件	11
A.2 符号与名称对照	12
A.3 物料信息	13
A.4 工艺信息	13
A.5 分析信息	13
A.6 研究结果	14
A.7 工艺过程	14
A.8 反应终点体系物料	14
A.9 反应安全风险评估	16

A.10 结论及建议措施	16
A.11 附图	17
参考文献	18

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国应急管理部提出。

本文件由全国安全生产标准化技术委员会化学品安全分技术委员会(SAC/TC 288/SC 3)归口。

本文件起草单位：沈阳化工研究院有限公司、中石化安全工程研究院有限公司、天津大学、中国安全生产科学研究院、浙江龙盛集团股份有限公司。

本文件主要起草人：程春生、魏振云、王如君、卫宏远、张帆、李全国、何旭斌、陈思凝、马晓华、郝琳。

精细化工反应安全风险评估规范

1 范围

本文件规定了精细化工反应安全风险评估要求、评估基础条件、数据测试和求取方法、评估标准和评估报告要求。

本文件适用于精细化工间歇、半间歇和连续釜式反应安全风险评估。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

精细化工 **fine chemical industry**

以基础化学工业生产的初级或次级化学品、生物质材料等为起始原料,进行深加工而制取具有特定功能、特定用途、小批量、多品种、附加值高和技术密集的化工产品的工业。

[来源:GB 51283—2020,2.0.1,有修改]

3.2

间歇反应 **batch process**

一种或几种组分一次性加入反应器,反应过程中不再加入任何组分的反应。

3.3

半间歇反应 **semi-batch process**

一种或几种组分预先加入反应器,反应过程中,再加入剩余组分的反应。

3.4

连续釜式反应 **continuous tank reaction**

反应过程中一边进料一边出料的釜式反应体系。

3.5

绝热条件 **adiabatic condition**

体系与环境没有热交换的条件。

注:体系热量无法向外传递,环境热量无法进入体系。

3.6

绝热条件下最大反应速率到达时间 **time to maximum rate under adiabatic condition**

TMR_{ad}

绝热条件下,放热反应从起始至达到最大反应速率所需要的时间。

3.7

绝热温升 **adiabatic temperature rise**

ΔT_{ad}

绝热条件下反应放出的热量完全释放导致物料的温升值。

3.8

工艺反应能够达到的最高温度 maximum temperature of the synthesis reaction
MTSR

冷却失效情况下,反应体系温度能够达到的最高值。

3.9

工艺温度 temperature of process

T_p

目标工艺的操作温度。

3.10

技术最高温度 maximum temperature for technical reason

MTT

反应体系温度允许的最高值。

注:常压反应体系,技术最高温度取设计温度和体系泡点的低值;密闭反应体系,技术最高温度取体系允许最大压力对应的温度和设计温度的低值。

3.11

表观活化能 apparent activation energy

E

化学反应过程中,普通分子变为活化分子需要的能量。

注:表观活化能是化学反应需要克服的一种能量值。

3.12

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。

3.13

表观反应热 apparent heat of reaction

Q_A

在一定温度和压力条件下,目标工艺过程发生物理或化学变化时所放出或吸收的热量。

注:工艺过程中包括但不限于发生的反应、结晶、溶解、分解过程所放出或吸收的热量之和。

3.14

热惯性因子 thermal inertia factor

实验室测试过程中样品吸收的热量和测试池吸收的热量之和与样品吸收的热量的比值。

3.15

失控反应严重度 severity of runaway reaction

失控反应下,由于能量释放可能造成破坏的程度。

3.16

失控反应可能性 possibility of runaway reaction

失控反应导致危险事故发生的概率。

3.17

失控反应可接受程度 acceptability of runaway reaction

失控反应严重度和可能性综合叠加导致风险的可接受程度。

4 评估要求

4.1 评估对象

4.1.1 国内首次使用并投入工业化生产的新工艺、新配方,从国外首次引进且未进行过反应安全风险

评估的工艺。

4.1.2 现有的工艺路线、工艺参数或装置能力发生变更且未开展反应安全风险评估的工艺。

4.1.3 因为反应工艺问题发生过生产安全事故的工艺。

4.1.4 属于精细化工重点监管危险化工工艺及金属有机物合成反应(包括格氏反应)。

4.1.5 新建精细化工企业应在编制可行性研究报告或项目建议书前,完成反应安全风险评估。

4.2 测试与评估内容

4.2.1 反应安全风险评估应包括物料分解热评估、失控反应严重度评估、失控反应可能性评估、失控反应风险可接受程度评估和反应工艺危险度评估。

4.2.2 反应安全风险评估应对原料、催化剂、中间产品、产品、副产物、废弃物,以及蒸馏、分馏处理过程涉及的相关物料进行热稳定性测试,对化学反应过程开展热力学和动力学研究测试与分析。

4.2.3 涉及硝化、氯化、氟化、重氮化、过氧化工艺的精细化工生产装置应完成有关产品生产工艺全流程的反应安全风险评估。

4.3 评估结果应用

4.3.1 精细化工企业可将反应安全风险评估数据与结果运用到但不限于危险与可操作性分析(HAZOP)风险分析中,完善管道仪表流程图(P&ID)。

4.3.2 已建成的精细化工企业应根据反应安全风险评估结果完善安全管控措施,及时审查和修订安全操作规程。

4.3.3 企业应根据反应安全风险评估结果,制定专项应急预案和现场应急处置方案,并定期演练。

5 评估基础条件

5.1 物料信息

反应安全风险评估需要的物料信息,包括但不限于原料、催化剂、中间产品、产品、副产物、废弃物,以及蒸馏、分馏过程涉及的相关物料(包括但不限于纯物质及混合物料)的主要成分、组成、含量和来源。

5.2 工艺信息

反应安全风险评估需要的工艺信息,包括反应温度、反应压力、物料配比、加料速度、加料时间、保温时间、升温速率、注意事项。

5.3 分析方法

开展反应安全风险评估应辅以必要的分析,对工艺过程涉及的原料、中间体和产品进行定性、定量分析。

5.4 工艺装置

反应安全风险评估应提供必要的工艺装置信息,包括但不限于工艺涉及的反应压力、反应釜体积、设计参数、投料系数,工艺涉及的反应器规格/型号、换热介质信息。

5.5 研究设备

反应安全风险评估研究设备包括但不限于差示扫描量热仪、快速筛选量热仪、绝热加速度量热仪、低热惰性绝热加速度量热仪、微量热仪、常压反应量热仪、高压反应量热仪、水分测定仪、高效液相色谱

仪和气相色谱仪。

6 数据测试和求取方法

6.1 物料分解热

6.1.1 通过反应风险研究获得物料的起始放热分解温度、分解热等热稳定性数据,以获取的数据为基础,开展物料分解热评估。

6.1.2 物料热稳定性研究采取联合测试研究手段,包括但不限于差示扫描量热、压力跟踪差示扫描量热、快速筛选量热、绝热量热、微量热,应根据物料特征进行毫克级到克级测试,测试方法见 GB/T 22232、GB/T 13464 和 SN/T 3078.1。

6.1.3 对于均相物料,起始放热分解温度取 6.1.2 中联合测试结果的最低值,分解热取 6.1.2 中联合测试结果的最高值;其中,分解剧烈、分解热大的物料,绝热测试难以获取完整的分解热数据,取毫克级测试结果。

6.1.4 对于非均相混合物料,进行 6.1.2 中联合测试的克级测试,测试装置对非均相物料应具有混合功能,起始放热分解温度取克级联合测试结果的最低值,分解热取克级联合测试结果的最高值。

6.2 工艺温度

评估涉及的工艺温度(T_p),取工艺温度范围的上限值。

6.3 绝热温升

对反应进行量热,并辅以定量、定性分析手段,测试获得工艺过程的表现反应热 Q_A 、反应终点体系物料比定压热容数据,反应的绝热温升(ΔT_{ad})通过公式(1)计算。

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_A}{mc_p} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ΔT_{ad} ——反应的绝热温升,单位为开尔文(K);

Q_A ——表现反应热,单位为千焦耳(kJ);

m ——反应混合物总质量,单位为千克(kg);

c_p ——反应终点体系物料比定压热容,单位为千焦耳每千克开尔文[kJ/(kg·K)]。

6.4 工艺反应能够达到的最高温度

6.4.1 对于间歇、半间歇的恒温反应过程,工艺反应能够达到的最高温度(MTSR)是冷却失效情况下,热累积导致体系的绝热温升与工艺温度之和。恒温反应过程的工艺温度如果存在波动范围,取波动范围的上限值。

间歇反应过程,MTSR 通过公式(2)计算。

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad} \quad \dots\dots\dots (2)$$

半间歇反应过程,冷却失效时,立即停止加料,MTSR 通过公式(3)计算。

$$MTSR = \left(T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{m_{rf}}{m_{r(t)}_{max}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

注:化学计量点之后, $X_{ac} = 1 - X$;

化学计量点之前, $X_{ac} = X_{fd} - X = \frac{\eta \cdot m_f}{m_{fd}} - X$ 。

式中：

T_p ——工艺温度，单位为摄氏度(°C)；

X_{ac} ——热累积度，%；

m_{rf} ——反应混合物总质量，单位为克(g)；

$m_{r(t)}$ ——任意时间反应混合物瞬时总质量，单位为克(g)；

X_{fd} ——加料比例，%；

X ——热转化率，%；

η ——过量比，例如，其中一种或几种反应物过量 25%，则 $\eta=1.25$ ；

m_t ——瞬时加料质量，单位为克(g)；

m_{fd} ——加料总质量，单位为克(g)。

6.4.2 对于梯度升/降温工艺过程，不同恒温阶段工艺温度为变量，取各阶段控制温度值或波动范围的上限值；绝热温升根据工艺条件，取单位时间内热累积导致体系的绝热温升。对于 T_0 到 T_1 直至 T_{n-1} 到 T_n 的升/降温过程，结合工艺要求的升/降温速率，同时考虑热转化率，MTSR 通过公式(4)计算。

$$\begin{aligned} \text{MTSR}_0 &= T_0 + \Delta T_{ad} \\ \text{MTSR}_1 &= T_1 + (1 - X_0) \cdot \Delta T_{ad} \\ \text{MTSR}_2 &= T_2 + (1 - X_1) \cdot \Delta T_{ad} \\ &\dots \\ \text{MTSR}_n &= T_n + (1 - X_{n-1}) \cdot \Delta T_{ad} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

T_0 ——起始工艺温度，单位为摄氏度(°C)；

$T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ ——不同温度梯度对应的工艺温度，单位为摄氏度(°C)；

$X_0, X_1, X_2, X_3, \dots, X_{n-1}$ ——不同温度梯度下物料转化率，%；

$\text{MTSR}_0, \text{MTSR}_1, \text{MTSR}_2, \dots, \text{MTSR}_n$ ——不同温度梯度下失控反应能够达到的最高温度，单位为摄氏度(°C)。

6.5 绝热条件下最大反应速率到达时间

对反应终点体系物料进行分解动力学分析，获得绝热条件下最大反应速率到达时间(TMR_{ad})，用于开展可能性评估，并获取绝热条件下最大反应速率到达时间为 24 h 对应的温度(T_{D24})，进行反应工艺危险度评估。

使用绝热加速量热、差示扫描量热、微量热测试获得数据， TMR_{ad} 通过公式(5)计算。

$$\text{TMR}_{ad} = \frac{c_p R T_0^2}{q_{T_0} E} - \frac{c_p R T_m^2}{q_m E} \quad \dots\dots\dots(5)$$

测试过程中，放热量除了被物料吸收，测试体系也吸收部分热量， TMR_{ad} 的修正值通过公式(6)计算。

$$\text{TMR}_{ad} = \frac{c_p R T_0^2}{q_{T_0} E \varphi} - \frac{c_p R T_m^2}{q_m E \varphi} \quad \dots\dots\dots(6)$$

注： $\varphi = 1 + \frac{m_b c_{pb}}{m_s c_{ps}}$ 。

式中：

R ——气体常数值为 8.314，单位为焦耳每摩尔开尔文[J/(mol·K)]；

T_m ——反应速率最大值所对应的温度，单位为开尔文(K)；

- q_{T_0} —— T_0 温度下的反应放热速率,单位为瓦特每千克(W/kg);
- q_m —— T_m 温度下的反应放热速率,单位为瓦特每千克(W/kg);
- φ —— 热惯性因子;
- m_s —— 测试物料的质量,单位为千克(kg);
- c_{ps} —— 测试物料的比定压热容,单位为千焦耳每千克开尔文[kJ/(kg·K)];
- m_b —— 测试容器的质量,单位为千克(kg);
- c_{pb} —— 测试容器的比定压热容,单位为千焦耳每千克开尔文[kJ/(kg·K)]。

对于测试范围内分解反应完全、放热过程完整,遵循零级动力学模型的分解反应,TMR_{ad}通过公式(7)计算。

$$\text{TMR}_{\text{ad}} = \frac{c_p R T_0^2}{q_{T_0} E \varphi} \dots\dots\dots (7)$$

6.6 表观活化能

6.6.1 采取绝热测试方法,通过假设 n 值,得到 $\ln K$ 和 $1/T$ 的线性关系曲线,获得表观活化能,通过公式(8)计算。

$$\ln K = \ln(A C_0^{n-1}) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- K —— 速率常数;
- A —— 指前因子;
- C_0 —— 测试物料的初始浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- n —— 反应级数。

6.6.2 利用等转化率微分方法,不同温升速率条件下,转化率相同活化能相等,热转化率近似等于反应转化率,获得活化能,通过公式(9)计算。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left[-\frac{E(\alpha)}{R} \cdot \frac{1}{T(t)}\right] \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- α —— 反应转化率;
- t —— 时间;
- $f(\alpha)$ —— 机理函数。

6.6.3 除上述方法外,活化能的求取方法见 GB/T 17802。

7 评估标准

7.1 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。

7.2 利用物料分解热进行分解热评估,评估标准见表 1。

表 1 物料分解热评估标准

等级	分解热 J/g	后果及说明
1	分解热 < 400	潜在爆炸危险性
2	400 ≤ 分解热 < 1 200	分解放热量较大, 潜在爆炸危险性较高
3	1 200 < 分解热 < 3 000	分解放热量大, 潜在爆炸危险性高
4	分解热 ≥ 3 000	分解放热量很大, 潜在爆炸危险性很高

7.3 利用绝热温升(ΔT_{ad})对失控反应严重度进行评估, 评估标准见表 2。

表 2 失控反应严重度评估标准

等级	ΔT_{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, 造成工厂毁灭性的损失

7.4 利用 TMR_{ad} 为时间尺度, 对失控反应可能性进行评估, 评估标准见表 3。

表 3 失控反应可能性评估标准

等级	TMR_{ad} h	后果及说明
1	$TMR_{ad} \geq 24$	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	$8 < TMR_{ad} < 24$	偶尔发生
3	$1 < TMR_{ad} \leq 8$	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	$TMR_{ad} \leq 1$	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

7.5 以失控反应的可能性和失控反应的严重度做矩阵, 对失控反应可接受程度进行评估, 评估标准见图 1。

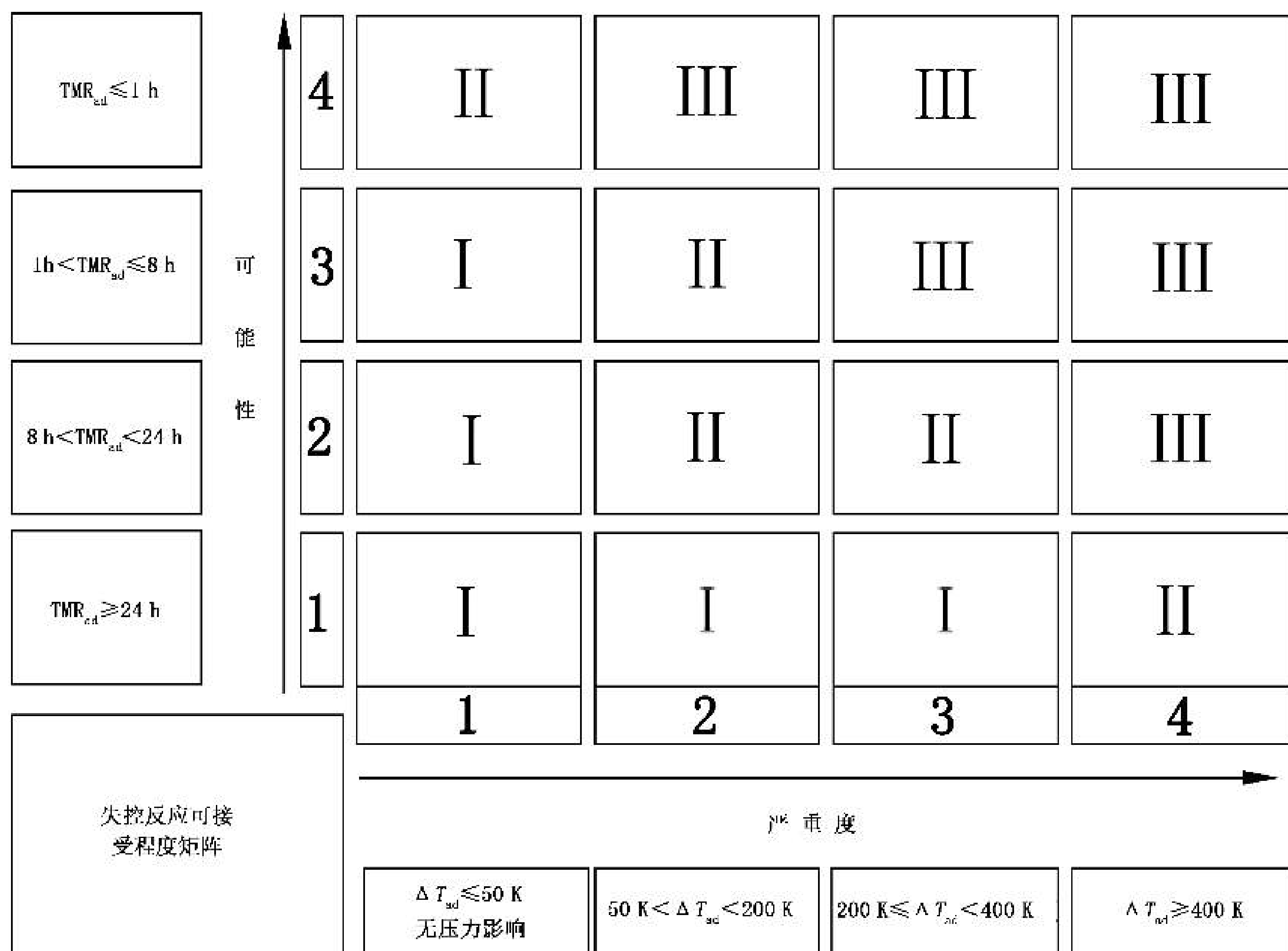


图 1 失控反应可接受程度评估标准

I 级, 生产过程中按设计要求及规范要求采取控制措施。

II 级, 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 级, 应优先选择通过工艺优化降低风险等级, 对于风险高但需开展产业化的项目, 生产过程中应按设计及规范要求采取控制措施, 采取必要的区域隔离, 全面实现自动控制。

7.6 以 T_p 、技术最高温度(MTT)、MTSR、 T_{D21} 四个温度参数作为评价基准, 评估工艺危险度, 评估标准见表 4。

表 4 反应工艺危险度评估标准

等级	温度参数关系	后果及说明
1	$T_p \leq MTSR < MTT < T_{D21}$	反应危险性较低。MTSR 小于 MTT 和 T_{D21} 时, 体系不会引发物料的二次分解反应, 也不会导致反应物料剧烈沸腾而冲料。但是, 仍需要避免反应物料长时间受热, 以免达到 MTT
2	$T_p \leq MTSR < T_{D21} < MTT$	潜在分解风险。MTSR 小于 MTT 和 T_{D21} , 体系不会引发物料的二次分解反应, 也不会导致反应物料剧烈沸腾而冲料。但是, 由于 MTT 高于 T_{D21} , 如果反应体系持续停留在失控状态, 有可能引发二次分解反应的发生, 二次分解反应继续放热, 最终使反应体系达到 MTT, 有可能会引起冲料等危险事故

表 4 反应工艺危险度评估标准 (续)

等级	温度参数关系	后果及说明
3	$T_p \leq MTT \leq MTSR < T_{D24}$	存在冲料和分解风险。MTSR 大于 MTT, 容易引起反应物料沸腾导致冲料危险的发生, 甚至导致体系瞬间压力的升高, 但是, MTSR 小于 T_{D24} , 引发二次分解反应发生的可能性不大, 体系物料的蒸发冷却也可以作为热交换的措施, 成为系统的安全屏障。3 级危险度时, 反应体系在 MTT 时的反应放热速率快慢对体系安全性影响很大, 应充分考虑但不限于紧急减压、紧急冷却风险控制措施, 避免冲料和引发二次分解反应, 导致爆炸事故
4	$T_p \leq MTT < T_{D24} < MTSR$	冲料和分解风险较高, 潜在爆炸风险。MTSR 大于 MTT 和 T_{D24} , 体系的温度可能超过 MTT, 引起反应物料沸腾导致冲料危险的发生, 并引发二次分解反应的发生。在这种情况下, 反应体系在 MTT 时的各种反应的放热速率对整个工艺的安全性影响很大。体系物料的蒸发冷却、紧急减压、紧急冷却措施有一定的安全保障作用; 但是, 不能完全避免二次分解反应的发生。对于 4 级危险度而言, 应建立一个可靠、有效的技术和工程设计措施
5	$T_p < T_{D24} < MTSR < MTT$ $T_p < T_{D24} < MTT < MTSR$	爆炸风险较高。MTSR 大于 T_{D24} , 失控体系很容易引发二次分解反应, 二次分解反应不断放热, 体系温度很可能超过 MTT, 导致反应体系处于更加危险的状态。这种情况下, 单纯依靠蒸发冷却和降低反应系统压力措施已经不能满足体系安全保障的需要。因此, 5 级危险度是一种非常危险的情形, 普通的技术措施不能解决 5 级危险度的情形, 应选择工艺优化、区域隔离措施

对于反应工艺危险度为 1 级的工艺过程, 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(分布式控制系统 DCS 或可编程逻辑控制器 PLC)。

对于反应工艺危险度为 2 级的工艺过程, 在配置常规自动控制系统, 对主要反应参数进行集中监控及自动调节(DCS 或 PLC)的基础上, 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。

对于反应工艺危险度为 3 级的工艺过程, 在配置常规自动控制系统, 对主要反应参数进行集中监控及自动调节的基础上, 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, 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。

对于反应工艺危险度为 4 级和 5 级的工艺过程, 尤其是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; 应配置常规自动控制系统, 对主要反应参数进行集中监控及自动调节; 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, 设置但不限于紧急终止反应、紧急冷却控制设施; 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的, 反应过程中操作人员不应进入隔离区域内。

8 评估报告

8.1 反应安全风险评估报告内容应至少包含测试内容、评估内容、评估结论及建议措施。

8.1.1 反应安全风险评估报告应包含的测试内容有：

- a) 试验过程中使用的测试设备名称、型号、测试氛围、测试方法的信息；
- b) 符号与名称对照表；
- c) 试验过程中使用的物料成分、组成、含量和来源；
- d) 反应安全风险评估依据的详细工艺过程描述信息；
- e) 试验过程中涉及的分析方法描述和分析谱图信息；
- f) 物料热稳定性研究结果和工艺过程安全性研究结果。

8.1.2 反应安全风险评估报告应包含的评估内容包括：

- a) 物料分解热评估；
- b) 失控反应严重度评估；
- c) 失控反应可能性评估；
- d) 失控反应可接受程度评估；
- e) 反应工艺危险度评估。

8.1.3 根据评估结论，提出工艺设计、仪表控制、报警与紧急干预、控制设施的安全风险防控建议措施；企业应结合反应安全风险防控建议措施，根据设计标准及规范落实具体控制措施。

8.2 反应安全风险评估报告应包含所有的测试图谱信息。

精细化工反应安全风险评估报告主要内容范例见附录 A。

附录 A

(资料性)

精细化工反应安全风险评估报告主要内容范例

A.1 测试条件

A.1.1 差示扫描量热测试信息见表 A.1。

表 A.1 差示扫描量热测试信息

测试信息	测试条件
仪器型号	××
初始测试温度	根据工艺条件设置
初始测试压力	常压
升温速率	设定值
坩埚密封时的氛围	氮气/空气
坩埚类型	25 μ L 镀金高压坩埚

测试方法描述：物料放入坩埚中，密闭后将坩埚放入测试系统，以设定的升温速率进行测试，升温至设定温度。

A.1.2 快速筛选量热测试信息见表 A.2。

表 A.2 快速筛选量热测试信息

测试信息	测试条件
仪器型号	××
初始测试温度	根据工艺条件设置
初始测试压力	常压
升温速率	2 $^{\circ}$ C/min
测试池密封时的氛围	氮气/空气
测试池类型	10 mL 哈氏合金

测试方法描述：物料放入测试池中，将测试池安装到测试系统，以设定的升温速率进行测试，升温至设定温度。

A.1.3 绝热加速量热测试信息见表 A.3。

表 A.3 绝热加速量热测试信息

测试信息	测试条件
仪器型号	××
初始测试温度	根据工艺条件设置
初始测试压力	常压
测试模式	H-W-S(加热-等待-扫描)模式
测试池密封时的氛围	氮气/空气
测试池类型	10 mL 哈氏合金

测试方法描述：物料放入测试池中，将测试池安装到测试系统，使用标准加热-等待-扫描模式进行绝热量热测试，直至到达设定温度。

A.1.4 全自动反应量热仪测试信息见表 A.4。

表 A.4 全自动反应量热测试信息

测试信息	测试条件
仪器型号	××
初始测试温度	根据工艺条件设置
初始测试压力	常压
测试模式	热流
测试池密封时的氛围	氮气/空气
反应釜类型	500 mL 三层玻璃釜

测试方法描述：反应物料依照工艺条件依次加入反应釜中，使用热流模式进行量热测试，直至反应结束。

A.1.5 液相色谱仪测试信息见表 A.5。

表 A.5 液相色谱测试信息

测试信息	测试条件
仪器型号	××
色谱柱	××

测试方法描述：按照物料分析方法设置仪器，将待测试物料放入自动进样器中，仪器自动检测。

A.2 符号与名称对照

本范例中涉及的符号与名称对照见表 A.6。

表 A.6 符号与名称对照表

序号	符号	含义
1	Phi	热惯性因子。是实验室测试过程中样品吸收的热量和测试池吸收的热量之和与样品吸收的热量的比值
2	c_p	比定压热容，单位为 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
3	Q_m	单位物质的量的表观反应热。在一定温度和压力条件下，目标工艺过程发生物理或化学变化时所放出或吸收的热量，包括在目标工艺过程中同时发生的反应、结晶、溶解、分解过程所放出或吸收的热量之和，单位为 kJ/kg 或 kJ/mol
4	ΔT_{ad}	绝热温升。绝热条件下反应放出的热量完全释放导致物料的温升值，单位为 K
5	MTSR	冷却失效情况下反应体系能够达到的最高温度，单位为 $^{\circ}\text{C}$ ，用于衡量失控反应危险性
6	MTT	反应体系允许的最高温度。常压反应体系，技术最高温度取设计温度和体系泡点的低值；密闭反应体系，技术最高温度取体系允许最大压力对应的温度和设计温度的低值，单位为 $^{\circ}\text{C}$

表 A.6 符号与名称对照表 (续)

序号	符号	含义
7	E	表观活化能。化学反应过程中,普通分子变为活化分子需要的能量,单位为 kJ/mol
8	T_{Dx}	绝热条件下,最大反应速率到达时间为 x (h)时对应的温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$
9	TMR_{ad}	绝热条件下最大反应速率到达时间。绝热条件下,放热反应从起始至达到最大反应速率所需要的时间,称为绝热条件下最大反应速率到达时间,也是人为控制最坏情形发生所拥有的时间

A.3 物料信息

物料 A 和物料 B,经过化学反应得到物料 C。物料 A 由委托企业提供,物料 B 由评估机构外购,物料 C 由评估机构根据工艺信息自行合成。

物料详细信息见表 A.7。

表 A.7 物料信息

物料名称	主要组分	主要组分质量分数 %
A	××	99.5
B	××	99.5
C	××	99.3

A.4 工艺信息

标准大气压下,室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下向反应釜中加入 1 000 kg 物料 A 和 1 270 kg 物料 B,约 1 h 升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 常压保温反应 8 h~10 h,反应得到物料 C,物料 A 归一含量小于 1.0%即为合格。

A.5 分析信息

研究过程中,对物料 A、物料 B 和物料 C 进行中控分析,分析条件见表 A.8。

表 A.8 分析条件

测试信息	测试条件
柱箱温度	$30\text{ }^{\circ}\text{C}$
流动相 A	甲醇
流动相 B	水
流动相比例	50 : 50(体积比)
流速	1 mL/min

按照上述分析方法设置仪器,将待测试物料溶液放入自动进样器中,对物料进行检测。

A.6 研究结果

A.6.1 物料热稳定性

利用差示扫描量热、快速筛选量热、绝热加速量热联合测试,对物料 A 进行热稳定性研究。

A.6.2 物料 A 热稳定性

物料 A 热稳定性测试结果数据见表 A.9,具体描述如下。

表 A.9 绝热测试结果数据表

测试信息	测试条件
样品名称	物料 A
样品量/g	1.313 1
测试氛围	空气
Phi	6.33
起始放气温度/℃	187.8
起始放热分解温度/℃	187.8
放热量/(J/g)	1 060
最大温升速率/(℃/min)	248.1
最大压升速率/(MPa/min)	0.95

差示扫描量热测试结果显示,测试物料在 184.9 ℃有吸热信号产生,184.9 ℃~214.7 ℃测试范围内,样品吸热量为 242.3 J/g(以物料 A 质量计);继续升温,样品在 215.1 ℃有明显放热信号,样品发生放热分解,215.1 ℃~275.5 ℃测试范围内,样品放热量为 993.0 J/g。

快速筛选量热测试结果显示,体系升温至约 210 ℃时,样品有明显吸热信号,随后样品发生放热分解,伴随气体生成。测试体系冷却后,压力不可回归,进一步说明测试过程中样品发生分解,生成不可逆气体。

绝热加速量热测试结果显示,测试物料起始放热分解温度为 187.8 ℃,分解热为 1 060 J/g(以物料 A 质量计)。放热分解过程中,最大温升速率为 248.1 ℃/min,最大压升速率为 0.95 MPa/min。

A.7 工艺过程

按照上述工艺描述,开展反应量热,并辅以高效液相色谱面积归一和定量分析,获得但不限于表观反应热、绝热温升、放热速率。该反应为放热反应,最大放热速率为 100.6 W/kg(以反应釜内瞬时物料质量计),升温结束后,反应热转化率为 45.9%,保温 6 h 后,反应放热速率逐渐降低至零。保温结束后,取样进行液相色谱分析,原料的含量为 0.42%,产物 C 的含量为 99.10%,其他组分的含量为 0.48%。

该反应表观反应热为 -350.0 kJ/kg(以物料 A 质量计),体系的 MTT 为体系泡点,为 100 ℃;反应终点体系物料的比定压热容为 4.01 kJ/(kg·K),反应绝热温升为 38.4 K,工艺反应能够达到的最高温度为 110.8 ℃。

A.8 反应终点体系物料

利用差示扫描量热、快速筛选量热、绝热加速量热联合测试方法,进一步开展分解动力学研究,获得反应终点体系物料的分解热力学和分解动力学数据。

联合测试结果显示,反应终点体系物料的起始放热分解温度为 152.2 °C,分解热为 100 J/g(以反应终点体系物料质量计),分解过程中,最大温升速率为 0.4 °C/min,最大压升速率为 0.01 MPa/min。

通过动力学研究分析,获得反应终点体系物料热分解过程最大反应速率到达时间和温度的关系曲线,如图 A.1、图 A.2 所示。

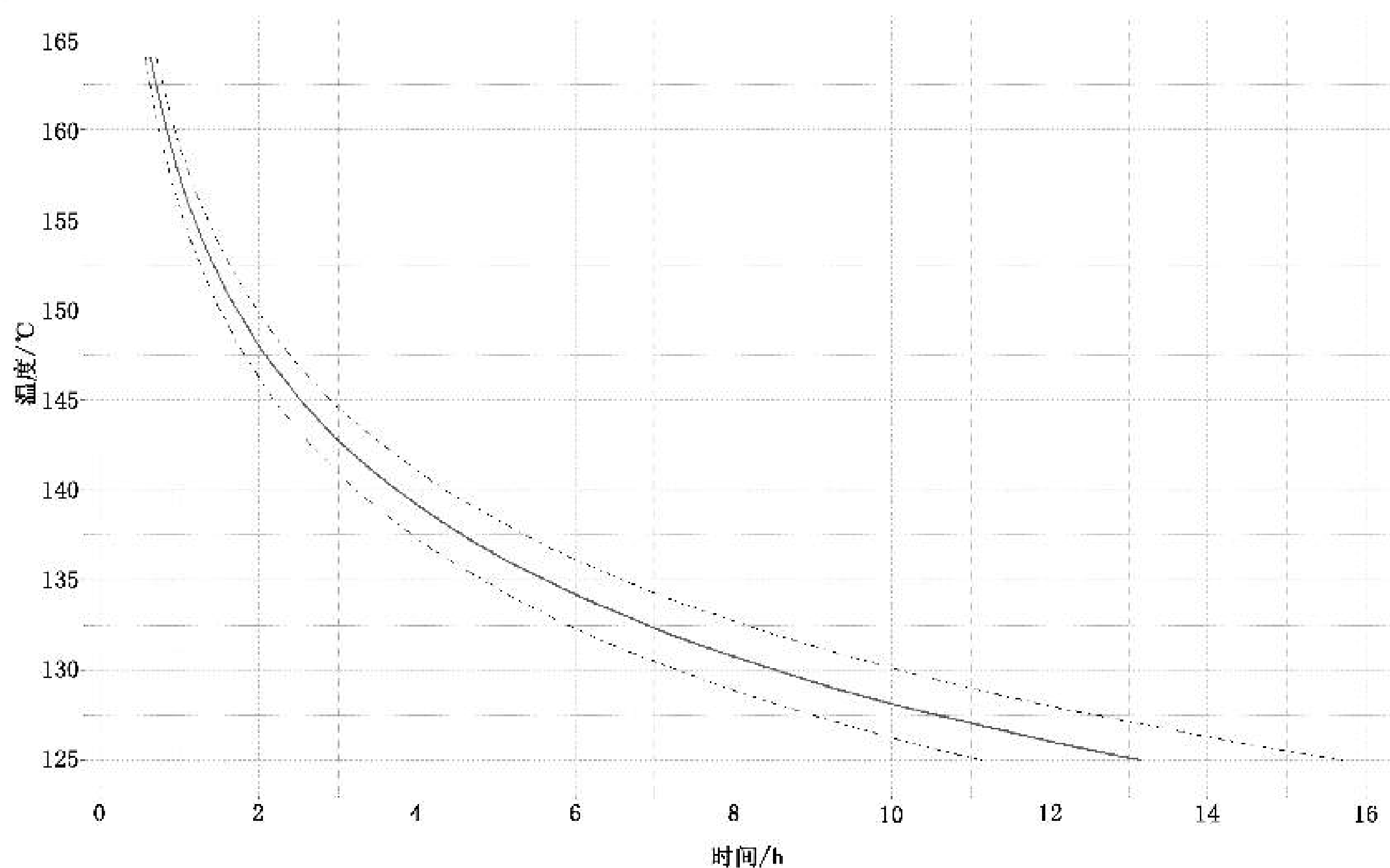


图 A.1 反应终点体系物料分解反应 TMR_{ad} 曲线-1

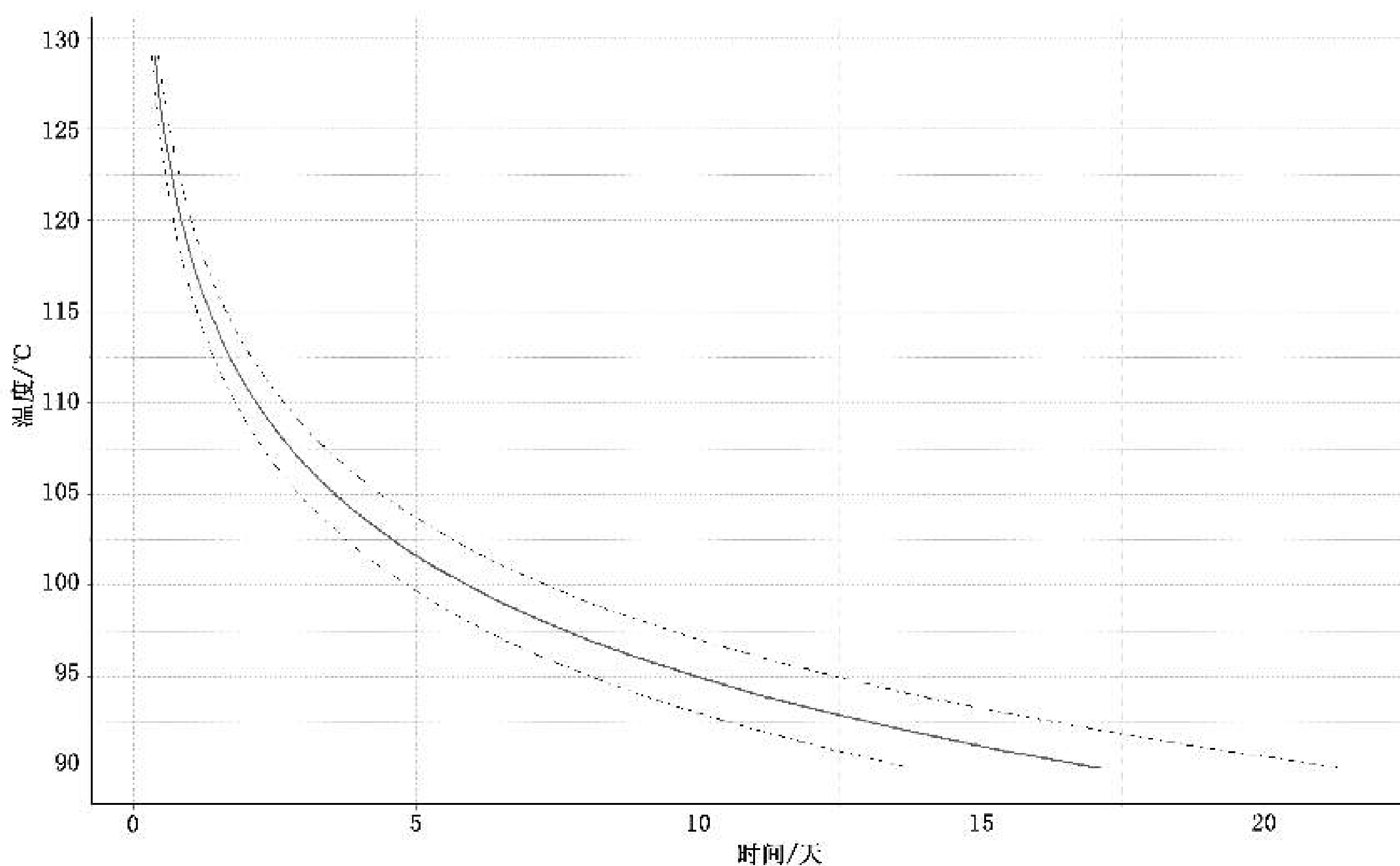


图 A.2 反应终点体系物料分解反应 TMR_{ad} 曲线-2

绝热条件下,反应终点体系物料 T_{D8} 为 130.8 °C, T_{D24} 为 118.3 °C。

A.9 反应安全风险评估

A.9.1 分解热评估

物料 A 的分解热为 1 060 J/g,分解热评估为“2 级”,一旦发生分解,分解放热量较大,潜在爆炸危险性较高。

A.9.2 严重度评估

反应的绝热温升为 38.4 K,该反应失控的严重度为“1 级”。一旦反应失控,有可能造成单批次的物料损失。

A.9.3 可能性评估

反应的 MTSR 为 110.8 °C,对应的最大反应速率到达时间大于 24 h,失控反应发生的可能性等级为“1 级”,为很少发生。一旦反应失控,人为处置失控反应的时间较为充足,事故发生的概率较低。

A.9.4 失控反应可接受程度评估

通过失控反应的可能性和失控反应的严重度进行矩阵评估,该工艺失控反应可接受程度为“Ⅰ级”,生产过程中应按设计要求及规范采取控制措施。

A.9.5 反应工艺危险度评估

反应工艺危险度等级为“3 级”,MTSR 大于 MTT,容易引起反应终点体系物料沸腾导致冲料危险的发生,甚至导致体系瞬间压力的升高;但是,MTSR 小于 T_{D24} ,引发二次分解反应发生的可能性不大,体系物料的蒸发冷却也可以作为热交换的措施,成为系统的安全屏障。危险度等级为“3 级”时,反应体系在 MTT 的反应放热速率快慢对体系安全性影响很大,应充分考虑但不限于紧急减压、紧急冷却风险控制措施,避免冲料和引发二次分解反应,导致爆炸事故。

A.10 结论及建议措施

A.10.1 反应风险研究测试结论

物料 A 具有热不稳定性,起始放热分解温度为 187.8 °C,分解过程放热量为 1 060 J/g(以样品质量计)。随着生产规模的放大,物料起始放热分解温度将进一步降低。

工艺过程表观反应热为 -350.0 kJ/kg(以物料 B 质量计),反应绝热温升为 38.4 K,工艺反应能够达到的最高温度为 110.8 °C。

反应终点体系物料起始放热分解温度为 152.2 °C,分解热为 100 J/g(以反应终点体系物料质量计), T_{D8} 为 130 °C, T_{D24} 为 118 °C。

A.10.2 反应安全风险评估结论及建议措施

测试条件下,物料 A 的分解过程放热量为 1 060 J/g,分解热评估危险等级为“2 级”。

利用绝热温升对失控反应严重度进行评估,该工艺过程失控反应的严重度为“1 级”;利用绝热条件下最大反应速率到达时间对失控反应可能性进行评估,失控反应发生的可能性为“1 级”;利用失控反应的可能性和失控反应的严重度进行矩阵评估,失控反应可接受程度为“Ⅰ级”。

反应工艺危险度为“3级”时,在产业化过程中,在配置常规自动控制系统,对主要反应参数进行集中监控及自动调节的基础上,应设置偏离正常值的报警和联锁控制;宜根据设计标准及规范设置但不限于爆破片、安全阀,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。

A.11 附图

略。

参 考 文 献

- [1] GB/T 13464 物质热稳定性的热分析试验方法
 - [2] GB/T 17802 热不稳定物质动力学常数的热分析试验方法
 - [3] GB/T 22232 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法
 - [4] GB 51283—2020 精细化工企业工程设计防火标准
 - [5] SN/T 3078.1 化学品热稳定性的评价指南 第1部分：加速量热仪法
-