

化工工艺过程安全

精细化工单元生产过程安全



1. 概述

定义



产量小，按不同化学结构进行生产和销售
的化学物质称为精细
化学品。



特点：品种多，更新快，应用广，产量少



1. 概述

单元反应

精细化工产品的制备过程基本是由一些单元反应构成的。

磺化

硝化

卤化

氨解

酰化

氧化

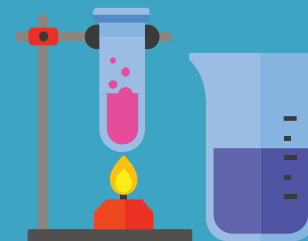
羟基化

烷基化

酯化

还原

缩合



精细化工单元反应

特点：液相反应，温度一般小于300温度，常压为主。



1. 概述

精细化工的危险性

反应失控，温度急剧升高；
反应物或产物分解；
反应体系的压力急剧上升
引起爆炸。



本节以氧化，还原，烷基化为例讨论精细化工单元过程安全。



2. 氧化反应的危险性分析及安全措施

定义： 物质失去电子的反应是氧化反应。狭义的氧化反应是指物质与氧的反应。

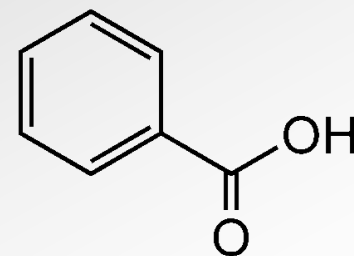
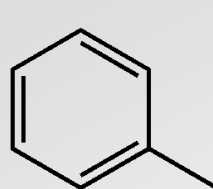
应用

氧化反应在工业中应用广泛，如

氨氧化制硝酸

甲苯氧化制苯甲酸

醇类氧化制醛





2. 氧化反应的危险性分析及安全措施

氧化反应特点

一是被氧化的物质大多数是易燃易爆的危险化学品，而氧化剂通常是空气或氧气，反应体系随时都有可能形成爆炸性的混合物。

二是氧化反应通常都是强放热反应，特别是完全氧化反应，所以反应过程中必须有效地移走反应热。

三是氧化反应有时涉及到强氧化剂和有机过氧化物，强氧化剂有高锰酸钾，氯酸钾，铬酸钾，过氧化氢，过氧化苯甲酰等，它们具有很强的助燃性，遇高温撞击等都会引起燃烧或爆炸；有机过氧化物同时是易燃物质。





2. 氧化反应的危险性分析及安全措施

氧化反应安全措施

一是氧化温度的控制，氧化反应开始时往往需要加热，一旦氧化反应进行以后则需要及时将反应过程放出的热量及时移走。有些气相催化氧化反应温度高达 $250\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，反应器宜多点测温，分段氧化，分段移走反应热，合理控制温度。

二是氧化物质的控制，被氧化的物质大部分都是易燃易爆的物质，工业上可采用加入惰性气体如氮气，二氧化碳的方法，改变气体的组成，使偏离混和气得爆炸极限。同时惰性气体还可以带走反应热，增加系统安全稳定性。



2. 氧化反应的危险性分析及安全措施

氧化反应安全措施

三是合理选择物料配比，通常将氧化剂的配比控制在爆炸极限的下限范围内，如氨在空气中氧化制硝酸和乙醇蒸汽在空气中氧化制乙醛，同时氧化剂的加料速度也不宜过快，要有良好的搅拌，去除氧化剂如空气中的杂质。

四是使用氧化剂氧化有机物以后，在烘箱里将有机物干燥前必须充分洗涤，将产品中残余的氧化剂洗涤干净，在烘的时候注意控制烘箱温度不要超过燃点。



2. 氧化反应的危险性分析及安全措施

过氧化物

- 氧化反应还必须注意过氧化物，过氧化物的特点是不稳定和反应能力强，原因是有机过氧化物分子中含有过氧基，过氧基不稳定，易断裂生成含有未成对电子的活泼自由基。自由基活性大，容易造成体系反应速度加快而导致反应失控。
- 针对过氧化物的缺点，过氧化物在生产、储存和处理，包装时要十分注意，避开活性添加剂，有时可添加合适的惰性溶剂，减少包装的量。

过氧化氢在铁作用下易分解，储存和运输过程中应该使用非金属容器。



3. 还原反应的危险性分析及安全措施

定义：物质得到电子的反应是还原反应。得到电子的物质是氧化剂。

应用

还原反应是重要的精细有机合成单元反应，种类很多，有些还原反应会产生或使用氢气，有些还原剂和催化剂具有较大的燃烧、爆炸危险性。

常用的还原剂有氢气、金属铁和锌，还原性硫化钠，亚硫酸盐，保险粉，硼氢化钠，四氢铝锂。

和氧化反应相比，还原反应相对温和，本节介绍几种危险性大的还原反应。



(1) 金属还原反应

金属铁粉或锌粉在酸的作用下生产盐和原生态氢可用于还原有机化合物

- ① 铁粉和锌粉的活性很大，在潮湿的空气中遇酸性气体可自燃，注意储存条件。
- ② 注意反应时酸的浓度，浓度过高过低都可能使生成的氢不稳定
- ③ 注意控制反应温度，防止温度过高导致冲料。





(1) 金属还原反应

金属铁粉或锌粉在酸的作用下生产盐和原生态氢可用于还原有机化合物

- ④ 铁粉和锌粉的密度很大，搅拌不好使金属下沉，反应结束后仍然可能有残留的铁粉或锌粉继续作用使体系内充满氢气，贸然操作会发生危险，应该将这些残渣放入室外储槽中用冷水稀释，并将储槽加盖，用排气管导出氢气，最后待没有氢气以后用碱中和，切不可着急中和残渣中的酸，以免产生大量的反应热和氢气。





(2) 催化加氢还原反应



氢气在雷内镍(Raney-Ni), 钯炭等催化剂的作用下可将一些双键进行还原, 如苯在镍催化剂作用下生成环己烷。

主要危险性

催化剂雷内镍或钯炭在空气中吸潮以后容易自燃, 特别是钯炭, 即使没有火源, 也能使氢气和空气的混合物发生燃烧或爆炸。



(2) 催化加氢还原反应

- ① 反应过程中，必须先氮气置换反应器内的空气，经分析反应器内的含氧量降低到要求以后才可以通入氢气。
- ② 反应结束以后，必须先氮气将反应器内的氢气置换干净以后才可以开阀放料，防止外界空气与氢气混合，在催化剂的作用下发生燃烧或爆炸。
- ③ 雷内镍或钯炭不用的时候需要储存在酒精中。
- ④ 钯炭回收时要用酒精和清水充分洗涤干净，过滤抽真空时切不可抽的太干，以免氧化着火。



(3) 硼氢化还原及其它

其它生产和实验中常用的还原剂主要还有

硼氢化钠

硼氢化钾

四氢铝锂
氢化钠

连二亚硫酸钠

异丙醇铝



(3) 硼氢化还原及其它

硼氢化钠和硼氢化钾

性质

还原能力中等，容易吸潮并逐渐分解释放出氢气，同时释放出反应热，有发生燃烧和爆炸的危险。

使用

硼氢化物一般在碱性溶液中比较安全，加酸可加快它的分解，生产中调节溶液pH值时必须控制速度，防止加酸过快。

存放

必须储存于密闭的容器中并置于干燥处



(3) 硼氢化还原及其它

四氢铝锂和氢化钠

还原能力很强，遇潮湿的空气和酸、水极易燃烧，有发生燃烧和爆炸的危险。

性质

先将反应器中的空气用氮气置换干净，并在氮气的保护下投料和反应，反应器要用油类冷却剂冷却，防止反应器破裂导致水漏水发生事故。

使用

必须储存于煤油之中

存放



(3) 硼氢化还原及其它

异丙醇铝

性质：

还原能力温和，常用于高级醇的还原。



使用：

异丙醇铝通常在现场使用异丙醇和铝片反应，反应时需要加热回流并产生大量的氢气和异丙醇蒸汽，为防止发生冲料的意外情况，必须注意铝片的质量和催化剂三氯化铝的质量。





(3) 硼氢化还原及其它

总结

- 还原反应的危险性与还原剂的还原能力关系很大；
- 还原能力越强，危险性越大；
- 应根据生产需要选用危险性小而还原能力足够的还原剂；
- 要考虑不同还原剂之间在环保方面的差异，如采用硫化钠代替铁粉还原，可避免氢气的产生，消除铁泥的堆积。

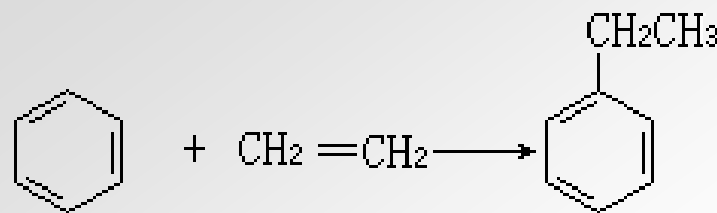


烷基化反应的**危险性分析**及安全措施

定义：有机化合物中的氮，氧，碳等原子上引入烷基(R-)的化学反应。

应用

烷基化反应是重要的精细有机合成单元反应，引入的烷基通常有甲基、乙基、丙基、丁基等；烷基化剂有烯烃、卤代烃、醇等能在有机化合物分子的碳、氧、氮等原子上引入烷基的物质。

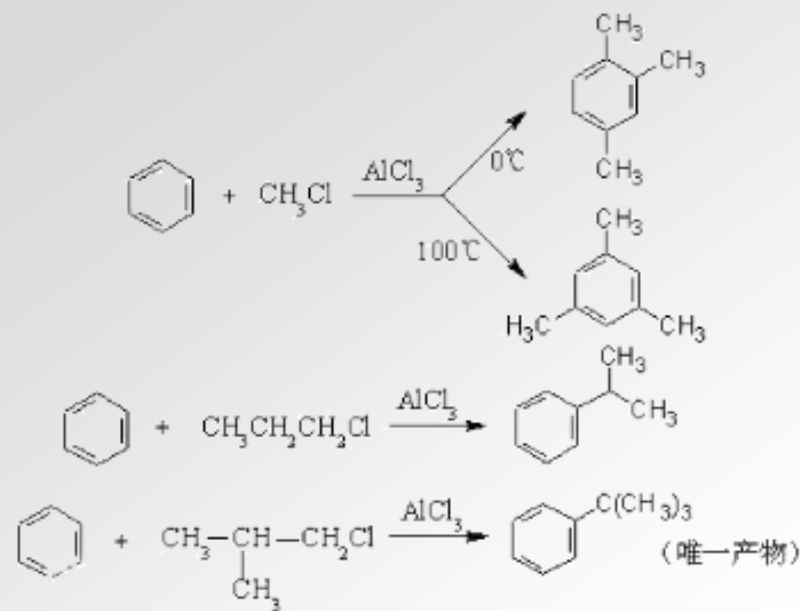




烷基化反应的**危险性分析**及安全措施

定义：有机化合物中的氮，氧，碳等原子上引入烷基(R-)的化学反应。

- **被烷基化的反应物**，通常具有着火爆炸的危险，如苯，闪点-11℃；
- **烷基化剂**通常也是易燃易爆的化合物，而且比被烷基化的物质更容易着火。如丙烯是易燃气体；甲醇是易燃液体；



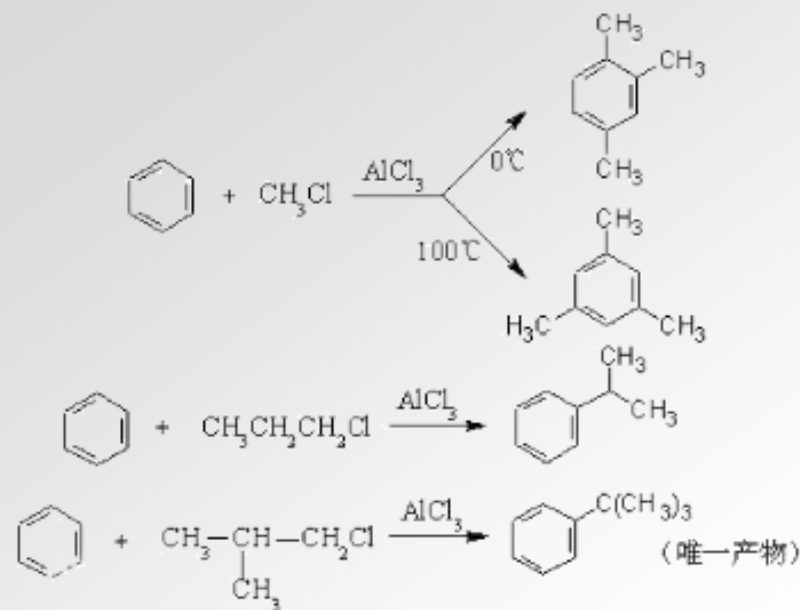
三氯化铝催化烷基化



烷基化反应的**危险性分析**及安全措施

定义：有机化合物中的氮，氧，碳等原子上引入烷基(R-)的化学反应。

- 烷基化反应有时涉及到**催化剂**，催化剂也有一定的危险性，如**三氯化铝**是吸湿性固体，有强烈的腐蚀性，遇水或水蒸汽可分解放热；

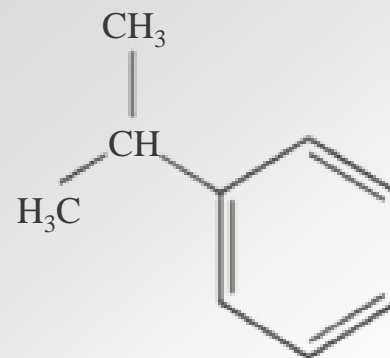


三氯化铝催化烷基化



烷基化反应的**危险性分析**及安全措施

- 烷基化反应通常在加热的条件下进行，如果原料，催化剂和烷基化剂的加料次序发生错误，速度过快或搅拌中断，能导致剧烈反应，引起冲料甚至着火。
- 烷基化产品也可能有一定的火灾危险，如异丙苯是乙类液体，闪点 35.5°C 。



异丙苯