



化学反应热风险 评价实例

目录



胺化反应的热风险评价

催化加氢反应的热风险评价

甲苯磺化反应的热风险评价



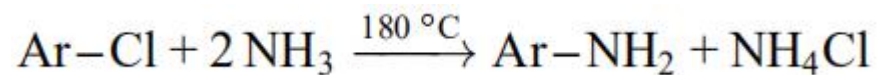
胺化反应的热风险评价

1. 工艺温度 $T_p = 180^\circ\text{C}$
2. 反应釜允许最大工作压力为 10MPa
3. 氨水 (30%) 超过化学计量比 (4:1)
4. 停留时间为 8h 的反应转化率达到 90%
5. 投料: 315kg 的氯代芳烃化合物 (约 2kmol) 和 453kg 的 30% 氨水 (约 8kmol)
6. 摩尔反应焓: $-\Delta_r H_m = 175 \text{ kJ/mol}$
7. 反应物料的比热容: $c'_p = 3.2 \text{ kJ/(kg K)}$
8. 反应物料的比分解热: $Q'_D = 840 \text{ kJ/kg}$
9. 二次分解反应诱导期为 24h 的温度 $T_{D24} = 280^\circ\text{C}$
10. 17.7%(m/m) 氨溶液的蒸气压 (bar) $\ln p = 11.62 - 3735/T$





胺化反应的热风险评价



胺化反应 $\Delta T_{ad} = \frac{Q'_r}{c'_p} = \frac{175 \times 2000}{768 \times 3.2} \approx 143(\text{K})$ 中等

$$\text{MTSR} = T_p + \Delta T_{ad,r} = 180 + 143 = 323^\circ\text{C}$$

$$T_{D24} = 280^\circ\text{C} \quad 21.1 \text{ MPa}$$

分解反应 $\Delta T_{ad} = \frac{Q'_r}{c'_p} = \frac{840}{3.2} = 263(\text{K})$ 高

$$10\text{MPa} \rightarrow \text{MTT} = 260^\circ\text{C}$$

$$T_p < \text{MTT} < T_{D24} < \text{MTSR}$$

对应于危险度等级 4
投产时，必须采取足够的控制技术措施



催化加氢反应的热风险评价

- 将浓度为 0.1 mol L^{-1} 的酮在 30°C 的水溶液中催化氢化制得相应的醇
- 反应器操作压力为 0.2 MPa
- 反应器装有设定压力为 0.32 MPa 的安全阀
- 反应物料的比热容 $c'_p = 3.6 \text{ kJ}/(\text{kg K})$
- 类似反应的摩尔反应焓 (-200 kJ/mol)

不同官能团标准分解焓的标准值

官能团	结构式	摩尔分解焓 $\Delta H_d / (\text{kJ/mol})$
重氮盐	$-\text{N}=\text{N}^+$	$-160 \sim -180$
重氮基	$-\text{N}=\text{N}-$	$-100 \sim -180$
异氰酸酯	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$-50 \sim -75$
氮-氢氧化物	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}-\text{OH} \\ \diagup \end{array}$	$-180 \sim -240$
过氧化物	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	~ -350
硝基	$-\text{NO}_2$	$-310 \sim -360$
硝酸酯	$-\text{O}-\text{NO}_2$	$-400 \sim -480$
环氧化物	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$-70 \sim -100$



催化加氢反应的热风险评价

对以下安全问题进行评价

氢化反应
的热风险？

分解反应的
热风险？

对于该氢化
反应还应考
虑哪些其他
的风险？



催化加氢反应的热风险评价

将浓度为 0.1 mol L^{-1} 的酮在 30°C 的水溶液中催化氢化制得相应的醇

氢化反应

$$Q'_r = \rho^{-1} c_0 (-\Delta_r H_m) = \frac{0.1 \times 200}{1} = 20 (\text{kJ/kg})$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q'_r}{c'_p} = \frac{20}{3.6} \approx 6 (\text{K})$$

氢化反应, 低

$$\text{MTSR} = 30 + 6 = 36^\circ\text{C}$$

如果发生分解反应, 压力要达到 0.32 MPa , 温度必须到达 $105^\circ\text{C}(\text{MTT})$, 即需要温升 $105 - 36 = 69 \text{ K}$

所需能量 $Q'_D = c'_p \Delta T_{ad} = 3.6 \times 69 \approx 250 (\text{kJ/kg})$

考虑浓度摩尔分解焓需要达到 -2500 kJ/mol

$$T_p < \text{MTSR} < \text{MTT} < T_{D24}$$

分解反应, 低, 1级危险

主要风险: 氢气的爆炸性、化合物的毒性



甲苯磺化反应的热风险评价

- 半间歇反应：首先加入甲苯，加热至沸点（110℃左右），在蒸馏模式下将硫酸慢慢加入，加料时间为 60 min，总反应时间为 4 h，搅拌速度为 300 r/min。甲苯与硫酸的摩尔比为 5:1。
- 采用反应量热仪、加加速度量热仪（甲苯磺酸）测试特征温度参数

甲苯磺化反应热风险评价的 4 个特征温度参数

工艺温度 $T_p/^\circ\text{C}$	MTSR/ $^\circ\text{C}$	MTT/ $^\circ\text{C}$	$T_{D24}/^\circ\text{C}$
110	304.6(间歇模式)	110.6	152
110	169.3(半间歇模式)	110.6	152

甲苯溶剂蒸气的泄漏问题以及由此可能引发的蒸气云爆炸问题

$$T_p < \text{MTT} < T_{D24} < \text{MTSR} \quad \text{危险度4级}$$