

附件

精细化工反应安全风险评估导则（试行）

1 范围

本导则给出了精细化工反应安全风险的评估方法、评估流程、评估标准指南，并给出了反应安全风险评估示例。

本导则适用于精细化工反应安全风险的评估。精细化工生产的主要安全风险来自工艺反应的热风险。开展反应安全风险评估，就是对反应的热风险进行评估。

2 术语和定义

2.1 失控反应最大反应速率到达时间 TMR_{ad}

失控反应体系的最坏情形为绝热条件。在绝热条件下，失控反应到达最大反应速率所需要的时间，称为失控反应最大反应速率到达时间，可以通俗地理解为致爆时间。 TMR_{ad} 是温度的函数，是一个时间衡量尺度，用于评估失控反应最坏情形发生的可能性，是人为控制最坏情形发生所拥有的时间长短。

2.2 绝热温升 ΔT_{ad}

在冷却失效等失控条件下，体系不能进行能量交换，放热反应放出的热量，全部用来升高反应体系的温度，是反应失控可能达到的最坏情形。

对于失控体系，反应物完全转化时所放出的热量导致物料温度的升高，称为绝热温升。绝热温升与反应的放热量成正比，对

于放热反应来说，反应的放热量越大，绝热温升越高，导致的后果越严重。绝热温升是反应安全风险评估的重要参数，是评估体系失控的极限情况，可以评估失控体系可能导致的严重程度。

2.3 工艺温度 T_p

目标工艺操作温度，也是反应过程中冷却失效时的初始温度。

冷却失效时，如果反应体系同时存在物料最大量累积和物料具有最差稳定性的情况，在考虑控制措施和解决方案时，必须充分考虑反应过程中冷却失效时的初始温度，安全地确定工艺操作温度。

2.4 技术最高温度 MTT

技术最高温度可以按照常压体系和密闭体系两种方式考虑。

对于常压反应体系来说，技术最高温度为反应体系溶剂或混合物料的沸点；对于密封体系而言，技术最高温度为反应容器最大允许压力时所对应的温度。

2.5 失控体系能达到的最高温度 MTSR

当放热化学反应处于冷却失效、热交换失控的情况下，由于反应体系存在热量累积，整个体系在一个近似绝热的情况下发生温度升高。在物料累积最大时，体系能够达到的最高温度称为失控体系能达到的最高温度。MTSR 与反应物料的累积程度相

关，反应物料的累积程度越大，反应发生失控后，体系能达到的最高温度 MTSR 越高。

2.6 精细化工产品

原化学工业部对精细化工产品分为：农药、染料、涂料（包括油漆和油墨）、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品、高分子聚合物中的功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）等 11 个大类。

根据《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2011)，生产精细化工产品的企业中反应安全风险较大的有：化学农药、化学制药、有机合成染料、化学品试剂、催化剂以及其他专业化学品制造企业。

3 反应安全风险评估

3.1 工艺信息

工艺信息包括特定工艺路线的工艺技术信息，例如：物料特性、物料配比、反应温度控制范围、压力控制范围、反应时间、加料方式与加料速度等工艺操作条件，并包含必要的定性和定量控制分析方法。

3.2 实验测试仪器

反应安全风险评估需要的设备种类较多，除了闪点测试仪、爆炸极限测试仪等常规测试仪以外，必要的设备还包括差热扫

描量热仪、热稳定性筛选量热仪、绝热加速度量热仪、高性能绝热加速度量热仪、微量热仪、常压反应量热仪、高压反应量热仪、最小点火能测试仪等；配备水分测试仪、液相色谱仪、气相色谱仪等分析仪器设备；具备动力学研究手段和技术能力。反应安全风险评估包括但不限于上述设备。

3.3 实验能力

反应安全风险评估单位需要具备必要的工艺技术、工程技术、热安全和热动力学技术团队和实验能力，具备中国合格评定国家认可实验室（CNAS 认可实验室）资质，保证相关设备和测试方法及时得到校验和比对，保证测试数据的准确性。

4 反应安全风险评估方法

4.1 单因素反应安全风险评估

依据反应热、失控体系绝热温升、最大反应速率到达时间进行单因素反应安全风险评估。

4.2 混合叠加因素反应安全风险评估

以最大反应速率到达时间作为风险发生的可能性，失控体系绝热温升作为风险导致的严重程度，进行混合叠加因素反应安全风险评估。

4.3 反应工艺危险度评估

依据四个温度参数（即工艺温度、技术最高温度、最大反应速率到达时间为 24 小时对应的温度，以及失控体系能达到的最高温度）进行反应工艺危险度评估。

对精细化工反应安全风险进行定性或半定量的评估，针对存在的风险，要建立相应的控制措施。反应安全风险评估具有多目标、多属性的特点，单一的评估方法不能全面反映化学工艺的特征和危险程度，因此，应根据不同的评估对象，进行多样化的评估。

5 反应安全风险评估流程

5.1 物料热稳定性风险评估

对所需评估的物料进行热稳定性测试，获取热稳定性评估所需要的技术数据。主要数据包括物料热分解起始分解温度、分解热、绝热条件下最大反应速率到达时间为 24 小时对应的温度。对比工艺温度和物料稳定性温度，如果工艺温度大于绝热条件下最大反应速率到达时间为 24 小时对应的温度，物料在工艺条件下不稳定，需要优化已有工艺条件，或者采取一定的技术控制措施，保证物料在工艺过程中的安全和稳定。根据物质分解放出的热量大小，对物料潜在的燃爆危险性进行评估，分析分解导致的危险性情况，对物料在使用过程中需要避免受热或超温，引发危险事故的发生提出要求。

5.2 目标反应安全风险发生可能性和导致的严重程度评估

实验测试获取反应过程绝热温升、体系热失控情况下工艺反应可能达到的最高温度，以及失控体系达到最高温度对应的最大反应速率到达时间等数据。考虑工艺过程的热累积度为 100%，利用失控体系绝热温升，按照分级标准，对失控反应可

能导致的严重程度进行反应安全风险评估；利用最大反应速率到达时间，对失控反应触发二次分解反应的可能性进行反应安全风险评估。综合失控体系绝热温升和最大反应速率到达时间，对失控反应进行复合叠加因素的矩阵评估，判定失控过程风险可接受程度。如果为可接受风险，说明工艺潜在的热危险性是可以接受的；如果为有条件接受风险，则需要采取一定的技术控制措施，降低反应安全风险等级；如果为不可接受风险，说明常规的技术控制措施不能奏效，已有工艺不具备工程放大条件，需要重新进行工艺研究、工艺优化或工艺设计，保障化工过程的安全。

5.3 目标反应工艺危险度评估

实验测试获取包括目标工艺温度、失控后体系能够达到的最高温度、失控体系最大反应速率到达时间为 24 小时对应的温度、技术最高温度等数据。在反应冷却失效后，四个温度数值大小排序不同，根据分级原则，对失控反应进行反应工艺危险度评估，形成不同的危险度等级；根据危险度等级，有针对性地采取控制措施。应急冷却、减压等安全措施均可以作为系统安全的有效保护措施。对于反应工艺危险度较高的反应，需要对工艺进行优化或者采取有效的控制措施，降低危险度等级。常规控制措施不能奏效时，需要重新进行工艺研究或工艺优化，改变工艺路线或优化反应条件，减少反应失控后物料的累积程度，实现化工过程安全。

6 评估标准

6.1 物质分解热评估

对物质进行测试，获得物质的分解放热情况，开展风险评估，评估准则参见表 1。

表 1 分解热评估

等级	分解热 (J/g)	说明
1	分解热 < 400	潜在爆炸危险性。
2	$400 \leq \text{分解热} \leq 1200$	分解放热量较大，潜在爆炸危险性较高。
3	$1200 < \text{分解热} < 3000$	分解放热量大，潜在爆炸危险性高。
4	分解热 ≥ 3000	分解放热量很大，潜在爆炸危险性很高。

分解放热量是物质分解释放的能量，分解放热量大的物质，绝热温升高，潜在较高的燃爆危险性。实际应用过程中，要通过风险研究和风险评估，界定物料的安全操作温度，避免超过规定温度，引发爆炸事故的发生。

6.2 严重度评估

严重度是指失控反应在不受控的情况下能量释放可能造成破坏的程度。由于精细化工行业的大多数反应是放热反应，反应失控的后果与释放的能量有关。反应释放出的热量越大，失控后反应体系温度的升高情况越显著，容易导致反应体系中温

度超过某些组分的热分解温度，发生分解反应以及二次分解反应，产生气体或者造成某些物料本身的气化，而导致体系压力的增加。在体系压力增大的情况下，可能致使反应容器的破裂以及爆炸事故的发生，造成企业财产人员损失、伤害。失控反应体系温度的升高情况越显著，造成后果的严重程度越高。反应的绝热温升是一个非常重要的指标，绝热温升不仅仅是影响温度水平的重要因素，同时还是失控反应动力学的重要影响因素。

绝热温升与反应热成正比，可以利用绝热温升来评估放热反应失控后的严重度。当绝热温升达到 200 K 或 200 K 以上时，反应物料的多少对反应速率的影响不是主要因素，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，并导致严重的后果。而当绝热温升为 50 K 或 50 K 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，反应物料的增加或减少对反应速率产生主要影响，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。

利用严重度评估失控反应的危险性，可以将危险性分为四个等级，评估准则参见表 2。

表 2 失控反应严重度评估

等级	ΔT_{ad} (K)	后果
----	---------------------	----

1	≤ 50 且无压力影响	单批次的物料损失
2	$50 < \Delta T_{ad} < 200$	工厂短期破坏
3	$200 \leq \Delta T_{ad} < 400$	工厂严重损失
4	≥ 400	工厂毁灭性的损失

绝热温升为 200 K 或 200 K 以上时，将会导致剧烈的反应和严重的后果；绝热温升为 50 K 或 50 K 以下时，如果没有压力增长带来的危险，将会造成单批次的物料损失，危险等级较低。

6.3 可能性评估

可能性是指由于工艺反应本身导致危险事故发生的可能概率大小。利用时间尺度可以对事故发生的可能性进行反应安全风险评估，可以设定最危险情况的报警时间，便于在失控情况发生时，在一定的时间限度内，及时采取相应的补救措施，降低风险或者强制疏散，最大限度地避免爆炸等恶性事故发生，保证化工生产安全。

对于工业生产规模的化学反应来说，如果在绝热条件下失控反应最大反应速率到达时间大于等于 24 小时，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。如果最大反应速率到达时间小于等于 8 小时，人为处置失控反应的时间不足，

导致事故发生的概率升高。采用上述的时间尺度进行评估，还取决于其他许多因素，例如化工生产自动化程度的高低、操作人员的操作水平和培训情况、生产保障系统的故障频率等，工艺安全管理也非常重要。

利用失控反应最大反应速率到达时间 TMR_{ad} 为时间尺度，对反应失控发生的可能性进行评估，评估准则参见表 3。

表 3 失控反应发生可能性评估

等级	TMR_{ad} (h)	后果
1	$TMR_{ad} \geq 24$	很少发生
2	$8 < TMR_{ad} < 24$	偶尔发生
3	$1 < TMR_{ad} \leq 8$	很可能发生
4	$TMR_{ad} \leq 1$	频繁发生

6.4 矩阵评估

风险矩阵是以失控反应发生后果严重度和相应的发生概率进行组合，得到不同的风险类型，从而对失控反应的反应安全风险进行评估，并按照可接受风险、有条件接受风险和不可接受风险，分别用不同的区域表示，具有良好的辨识性。

以最大反应速率到达时间作为风险发生的可能性，失控体系绝热温升作为风险导致的严重程度，通过组合不同的严重程度

和可能性等级，对化工反应失控风险进行评估。风险评估矩阵参见图 1。

图 1 风险评估矩阵

失控反应安全风险的危险程度由风险发生的可能性和风险带来后果的严重度两个方面决定，风险分级原则如下：

I 级风险为可接受风险：可以采取常规的控制措施，并适当提高安全管理和装备水平。

II 级风险为有条件接受风险：在控制措施落实的条件下，可以通过工艺优化、工程、管理上的控制措施，降低风险等级。

III 级风险为不可接受风险：应当通过工艺优化、技术路线的改变，工程、管理上的控制措施，降低风险等级，或者采取必要的隔离方式，全面实现自动控制。

6.5 反应工艺危险度评估

反应工艺危险度评估是精细化工反应安全风险评估的重要评估内容。反应工艺危险度指的是工艺反应本身的危险程度，危险度越大的反应，反应失控后造成事故的严重程度就越大。

温度作为评价基准是工艺危险度评估的重要原则。考虑四个重要的温度参数，分别是工艺操作温度 T_p 、技术最高温度 MTT、失控体系最大反应速率到达时间 TMR_{ad} 为 24 小时对应的温度 T_{D24} ，以及失控体系可能达到的最高温度 MTSR，评估准则参见表 4。

表 4 反应工艺危险度等级评估

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

针对不同的反应工艺危险度等级，需要建立不同的风险控制措施。对于危险度等级在 3 级及以上的工艺，需要进一步获取失控反应温度、失控反应体系温度与压力的关系、失控过程最高温度、最大压力、最大温度升高速率、最大压力升高速率及绝热温升等参数，确定相应的风险控制措施。

6.6 措施建议

综合反应安全风险评估结果，考虑不同的工艺危险程度，建立相应的控制措施，在设计中体现，并同时考虑厂区和周边区域的应急响应。

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（DCS 或 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，要设置偏离正常值的报警和联锁控制，在非正常条件下有可能超压的反应系统，应设置爆破片和安全阀等泄放设施。根据评估建议，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，设置偏离正常值的报警和联锁控制，以及设置爆破片和安全阀等泄放设施的基础上，还要设置紧急切断、紧急终止反应、紧急冷却降温等控制设施。根据评估建议，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，尤其是风险高但必须实施产业化的项目，要努力优先开展工艺优化或改变工艺方法降低风险，例如通过微反应、连续流完成反应；要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；要设置偏离正常值的报警和联锁控制，设置爆破片和安全阀等泄放设施，设置紧急切断、紧急终止反应、紧急冷却等控制设施；还需要进行保护层分析，配置独立的安全仪表系统。对于反应工艺危险度达到 5 级并必须实施产业化的项目，在设计时，应设置在防爆墙隔离的独立空间中，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有明确规定的，反应过程中操作人员不应进入所限制的空间内。

7 反应安全风险评估过程示例

7.1 工艺描述

标准大气压下,向反应釜中加入物料 A 和 B,升温至 60℃,滴加物料 C,体系在 75℃时沸腾。滴完后 60℃保温反应 1 小时。此反应对水敏感,要求体系含水量不超过 0.2%。

7.2 研究及评估内容

根据工艺描述,采用联合测试技术进行热特性和热动力学研究,获得安全性数据,开展反应安全风险评估,同时还考虑了反应体系水分偏离为 1%时的安全性研究。

7.3 研究结果

(1) 反应放热,最大放热速率为 89.9 W/kg,物料 C 滴加完毕后,反应热转化率为 75.2%,摩尔反应热为 $-58.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应物料的比热容为 $2.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,绝热温升为 78.2 K。

(2) 目标反应料液起始放热分解温度为 118℃,分解放热量为 130 J/g。放热分解过程中,最大温升速率为 5.1 °C/min,最大压升速率为 6.7 bar/min。

含水达到 1%时,目标反应料液起始放热分解温度为 105℃,分解放热量为 206 J/g。放热分解过程最大温升速率为 9.8 °C/min,最大压升速率为 12.6 bar/min。

(3) 目标反应料液自分解反应初期活化能为 75 kJ/mol,中期活化能为 50 kJ/mol。

目标反应料液热分解最大反应速率到达时间为 2 小时对应的温度 T_{D2} 为 126.6°C ， T_{D4} 为 109.1°C ， T_{D8} 为 93.6°C ， T_{D24} 为 75.6°C ， T_{D168} 为 48.5°C 。

7.4 反应安全风险评估

根据研究结果，目标反应安全风险评估结果如下：

(1) 此反应的绝热温升 ΔT_{ad} 为 78.2 K ，该反应失控的严重度为“2 级”。

(2) 最大反应速率到达时间为 1.1 小时对应的温度为 138.2°C ，失控反应发生的可能性等级为 3 级，一旦发生热失控，人为处置时间不足，极易引发事故。

(3) 风险矩阵评估的结果：风险等级为 II 级，属于有条件接受风险，需要建立相应的控制措施。

(4) 反应工艺危险度等级为 4 级 ($T_p < \text{MTT} < T_{D24} < \text{MTSR}$)。合成反应失控后体系最高温度高于体系沸点和反应物料的 T_{D24} ，意味着体系失控后将可能爆沸并引发二次分解反应，导致体系发生进一步的温升。需要从工程措施上考虑风险控制方法。

(5) 自分解反应初期活化能大于反应中期活化能，样品一旦发生分解反应，很难被终止，分解反应的危险性较高。

该工艺需要配置自动控制系统，对主要反应参数进行集中监控及自动调节，主反应设备设计安装爆破片和安全阀，设计安装加料紧急切断、温控与加料联锁自控系统，并按要求配置独立的安全仪表保护系统。

建议：进一步开展风险控制措施研究，为紧急终止反应和泄爆口尺寸设计提供技术参数。

8 参考文献

- [1] Stoessel Francis. Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design[M]. 2008.
- [2] Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design[M]. AIChE, 1995.
- [3] Lucerne. Loss of Containment[J]. ESCIS, 1996(12).
- [4] "Zurich" Hazard Analysis, A brief introduction to the "Zurich" method of Hazard Analysis [M]. Zurich Insurance, 1987.
- [5] Stoessel Francis. What is your thermal risk?[J]. Chemical Engineering Progress, 1993:68-75.
- [6] Designing and Operating Safe Chemical Reaction Processes[M]. Health and Safety Executive, 2000.
- [7] Transport of Dangerous Good[M]. United Nations, 2009.
- [8] Lucerne. Thermal Process Safety, Data Assessment, Criteria, Measures[J]. ESCIS, 1993(8).

