

浙江省安全生产监督管理局	
收文	006号
2017年1月11日	

同宗宗人牛立临叔竹细昌曰吉体

化工反应安全风险评估、确定风险等级并采取有效管控措施,对于保障企业安全生产意义重大。开展反应安全风险评估也是企业获取安全生产信息,实施化工过程安全管理的基础工作,加强企业安全生产管理的必然要求。当前精细化工生产多以间歇和半间歇操作为主,其危险系数远大于连续化工操作,风险隐患更多。精细化工企业在生产过程中存在以下主要风险:操作人员操作不当或疏忽大意,导致工艺参数控制失常;操作人员操作失误,违反操作规程;设备故障或工艺管道堵塞;电气故障;有毒有害物质泄漏;反应器超温超压或超速;催化剂活性降低;物料泄漏;储罐火灾等。

近年来,全国发生多起精细化工事故,造成损失惨重。据不完全统计,仅2018年全国就发生精细化工事故10余起,造成100余人受伤,直接经济损失数亿元。2019年,全国共发生精细化工事故10余起,造成30余人受伤,直接经济损失数亿元。2020年,全国共发生精细化工事故10余起,造成30余人受伤,直接经济损失数亿元。2021年,全国共发生精细化工事故10余起,造成30余人受伤,直接经济损失数亿元。

二、准确把握精细化工反应安全风险评估范围和内容

(一)企业中涉及重点监管危险化工工艺和金属有机物合成反应(包括格氏反應)的间歇和半间歇反应,有以下情形之一的,要开展反应安全风险评估:

1. 国内首次使用的新工艺、新配方投入工业化生产的以及国外首次引进的新工艺且未进行过反应安全风险评估的;
2. 现有的工艺路线、工艺参数或装置能力发生变更,且没有反应安全风险评估报告的;
3. 因反应工艺问题,发生过生产安全事故的。

(二)精细化工生产的主要安全风险来自于工艺反应的热风险。开展精细化工反应安全风险评估,要根据《精细化工反应安全风险评估导则(试行)》(见附件)的要求,对反应中涉及的原料、中

间物料、产品等化学品进行热稳定测试，对化学反应过程开展热力学和动力学分析。根据反应热、绝热温升等参数评估反应的危险等级，根据最大反应速率到达时间等参数评估反应失控的可能性，结合相关反应温度参数进行多因素危险度评估，确定反应工艺危险度等级。根据反应工艺危险度等级，明确安全操作条件，从工艺设计、仪表控制、报警与紧急干预（安全仪表系统）、物料释放后的收集与保护，厂区和周边区域的应急响应等方面提出有关安全风

据反应安全风险评估结果，补充和完善安全管控措施，及时审查和修订操作规程。

(三)企业要保证设备设施满足反应工艺安全要求，根据反应安全风险评估情况，建立关键设备设施清单，定期开展检查、维护和维修，要确保泄放、冷却、降温等设施和安全仪表等系统的完好、可用。要开展有针对性的岗位操作培训，保证岗位操作人员熟练掌握本岗位反应安全风险，严格执行岗位操作规程，不断提升操作技能。要根据反应安全风险评估结果，制定针对性的安全控制方案和

评估机构,鼓励具备条件的有关科研单位提供技术服务支持,加强技术人才队伍培养,配备完善实验测试设施,规范服务工作,提高反应安全风险评估能力和质量。

请各省级安全监管局及时将本指导意见精神传达至本辖区各级安全监管部门及有关企业。



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}

失控反应体系的最长

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

工产品的企业归入“化学纤维制造业”大类,其下设的中类有:

①化纤长丝及其复制品制造;②化纤短纤及其复制品制造;③化纤丝束及弹力丝制造;④化纤织物及制品制造。

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样性、复杂性和动态性的特点,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

the first time, the results of the two methods are compared.

The paper is organized as follows. In Section 2, we introduce the two methods.

In Section 3, we present the numerical experiments and the corresponding results.

In Section 4, we give some conclusions and discussions.

This paper is based on the work of the authors in [1–4].

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10771070).

The authors would like to thank the anonymous referees for their valuable comments and suggestions.

Y. X. CHEN, Y. H. ZHANG, AND J. Y. LIU

Department of Mathematics, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China

E-mail address: chenyx@hit.edu.cn (Y. X. Chen); zhangyh@hit.edu.cn (Y. H. Zhang); liujy@hit.edu.cn (J. Y. Liu)

Received by the editors January 10, 2008; accepted June 10, 2008

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

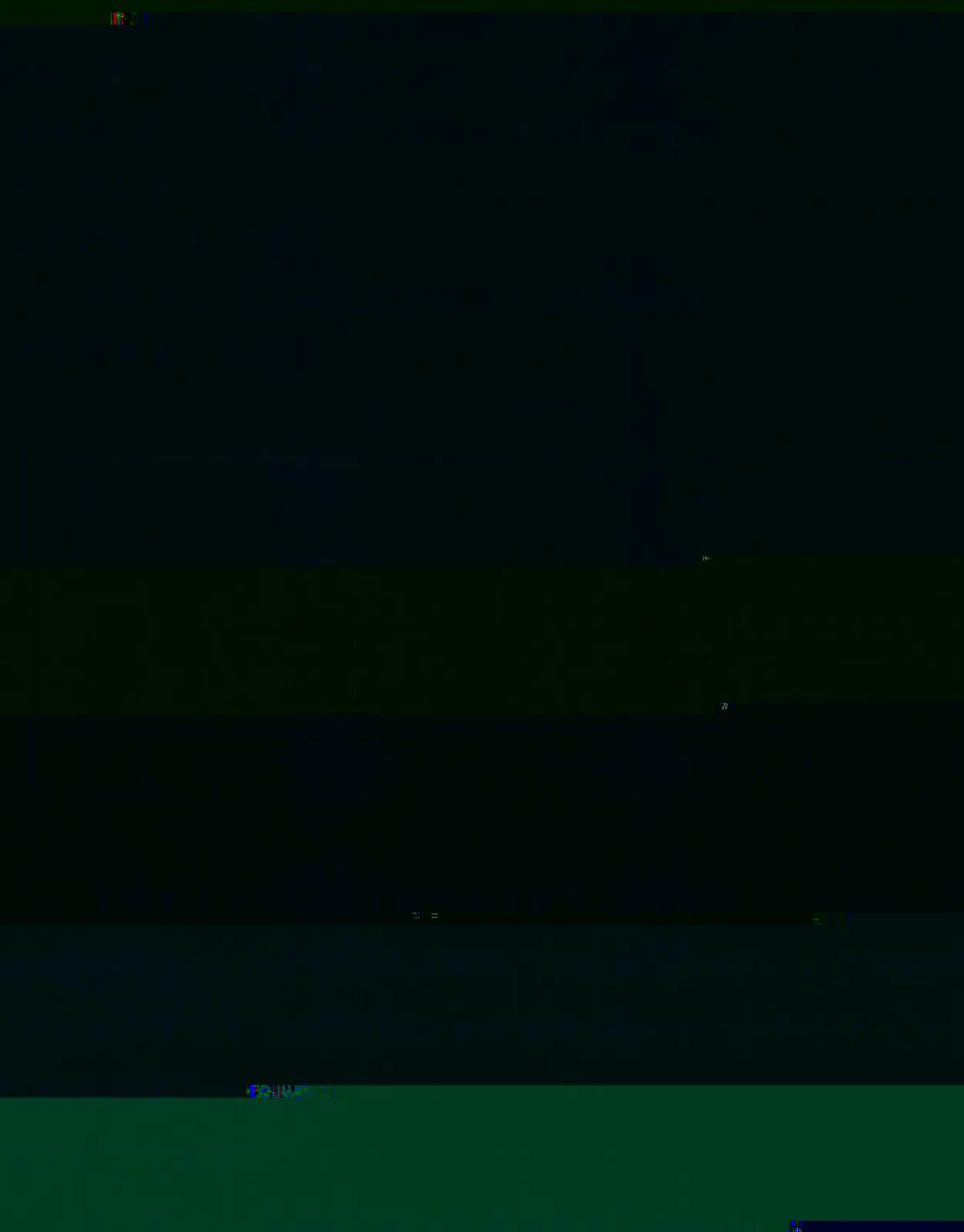
Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China

Editorial handling: Ming-Jie Lai, Department of Mathematics, National Central University, Chungli, Taiwan 32000, Republic of China



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	$\leqslant 50$ 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	$200 \leqslant \Delta T_{ad} < 400$	工厂严重损坏

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

因素, 如操作人员的培训程度、操作经验、应急响应能力等。

根据以上分析, 可以将 TMR_{ad} 与 TMR_{re} 的比值作为失控行为的严重度。

对相关系数进行修正后得到失控行为的失控行为 TMR_{ad} 与 TMR_{re} 的比值。

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进行分类。

能性等级，对化工反应失控风险进行评估。风险评估指数分层

表 3-1 化工反应失控风险评估分层表

注：本表根据《危险化学品重大危险源辨识》（GB18218-2009）和《危险化学品安全管理条例》（国务院令第591号）等有关要求，结合化工生产实际制定。

表 3-2 化工反应失控风险评估分层示意图

注：本图根据《危险化学品重大危险源辨识》（GB18218-2009）和《危险化学品安全管理条例》（国务院令第591号）等有关要求，结合化工生产实际制定。

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、工程防护措施、降低风险等级。

II 级风险为可接受风险：应当通过工程防护措施、降低风

险等级。

I 级风险为低风险：应当通过工程防护措施、降低风险等级。

IV 级风险为无风险：应当通过工程防护措施、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、工程防护措施、降低风险等级。

II 级风险为可接受风险：应当通过工程防护措施、降低风

险等级。

I 级风险为低风险：应当通过工程防护措施、降低风

险等级。



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装置。

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 ℃/min，最大压升速率为 6.7 bar/min。

含水率达到 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。放热分解过程中最大温升速率为 9.8 ℃/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 ($T_p < MTT < T_{D24} < MTTSR$)。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。

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

