

一起“格氏反应”引发的事故

□文 / 江苏蓝天安全科技有限公司 魏鹏麟 陆舰 李晓萍

随着今天市场对于精细化工产品的需求量不段增加,在农药、医药、香料等领域不断有新的产品研发出来,格氏反应作为一种在精细化工生产过程较为常见的化学反应,常出现在农药中间体、医药中间体的合成过程。由于格氏反应过程在格氏试剂制备阶段存在较大的安全风险,且近几年各地也不断有相关事故发生,这就包括2014年1月在江苏省南通市某精细化工企业发生的一起燃爆伤亡事故。

一、事故简介

2014年1月6日12时09分,南通市某精细化工公司的生产车间1“格氏试剂制备釜发生燃爆事故,造成一死二伤的严重后果。两名伤者在第一时间被送往医院烧伤科治疗,据接诊医生介绍,受伤人员分别烧伤面积10%、40%,两位伤者经医治后康复出院。

二、事故经过

事故发生当日8时,作业班组成员接班后准备进行格氏试剂制备的投料,本批作业系未预留格氏试剂底料引发的单批作业,进行烘釜及氮气置换后先投镁粉、再投入溶剂四氢呋喃,升温至55℃开始滴加少量的氯代叔丁烷2~3kg左右,加引发剂碘1000g引发反应。9时30分车间主任、当班班长感到已有一明显的升温过程、判断已引发反应,即指令员工开始滴加氯代叔丁烷与四氢呋喃及环己烷的混合溶液,但在滴加过程中发现温度逐步下降至46℃后、即停止物料滴加而采用蒸汽升温,在温度并未上升的情况下即重新继续滴加物料混合溶液至

爆炸发生,据估计当时已滴加总量的30%。

三、事故原因分析

格氏试剂制备前期升温后按企业工艺操作规程应先滴加氯代叔丁烷1.5Kg左右(事实上加了2~3kg)及加碘1000g引发反应,判断引发反应后应维持反应温度55℃左右,逐步滴加已配置的氯代叔丁烷与四氢呋喃及环己烷的混合溶液,并随时观察温度及釜内反应情况,在发现温度下降的情况时应立即停止滴加、而采取加蒸汽升温且温度并未观察到上升到反应正常温度即重新开始滴加已配置的氯代叔丁烷与四氢呋喃及环己烷的混合溶液,使得在未能有效引发的情况下未反应物料大量积聚,造成釜内物料在局部过热的情况下突然发生反应形成高温、高压使易燃易爆气体从釜垫喷出、高速气流在喷射过程中产生静电、放电而发生爆炸并引起大火。

综上所述,事故发生系车间主任、当班班长、员工未能准确判断反应引发,滴加过程发现温度下降、未立即停止加料而待降温至低于工艺规程要求10℃左右时用蒸汽升温,且仍继续滴加反应物料使得在未能有效引发的情况下未反应物料大量积聚,最终失控而发生爆炸及大火。

格氏反应过程简述:

格氏反应过程大致可分为3个阶段,即:格氏试剂的合成、格氏反应、格氏试剂及反应液的淬灭。反应原理是卤代烃在无水乙醚或四氢呋喃中和金属镁作用生成烷基卤化镁 $RMgX$,这种有机镁化合物被称作格氏试剂(Grignard Reagent)。格氏试剂可以与醛、酮等化

合物发生加成反应,经水解后生成醇,这类反应被称作格氏反应(Grignard Reaction)。格氏试剂具有一定的化学活性,在使用后必须加入淬灭剂(酸类、醇类或水)进行淬灭消除,同时也起到对其中可能残留的金属镁的破坏。

格氏反应的危险性分析:

1. 格氏制备主要风险分析

(1) 格氏制备反应,若反应釜内有残留酸、残留水时,在投料升温后均会与镁发生反应,产生氢气;在格氏试剂制备过程中,也会造成格氏试剂的水解,产生易燃的烷烃气体,具有爆炸的危险。

(2) 格氏制备反应,若反应釜未采取氮气置换,反应过程釜内溶剂蒸发产生大量易燃气体,格氏制备的副反应中也会产生少量烃类可燃气体,它们与空气混合形成爆炸性混合气体,极易发生爆炸的危险。

(3) 格氏制备初期如果反应不能被顺利引发,则可能造成卤代烷大量积聚,当反应一旦开始后急剧、大量放热,此时反应釜来不及将热量导出会造成冲料、爆炸事故。

(4) 格氏制备过程的前期,绝不能轻易采取夹套冷却降温方式,因为一旦釜内温度过低,刚引发的反应随即中止,需重新引发,又带来了重复的危险。

(5) 格氏制备前阶段,反应釜温度计套管尚未接触液面,温度指示显示的温度数值并非反应物料的真实温度,如果操作人员以此温度数值指导滴加进程或操控温度,可能会适得其反,造成冲料、爆炸事故。

(6) 格氏制备反应,引发反应时不宜采取热水加热,宜采用极少量蒸汽间断加热,因为热水加热有一定的热惯

性,使反应物料不能及时脱离加热升温状态,一旦反应引发开始后,如不立即停止加热,则会造成易燃介质冲料、爆炸事故。当然,如果蒸汽阀门发生内漏而产生的危险也是相同的。

(7) 格氏制备为强放热反应,若回流冷凝系统冷却能力不足,可能造成系统内的溶剂冲料引起爆炸事故。在格氏制备反应过程中,如果冷凝器发生漏水现象,则可引起已生成的格氏试剂迅速水解并产生大量易燃烷烃气体,可能造成反应釜超压和爆炸的危险。

(8) 格氏制备反应通常会使用溶剂乙醚、四氢呋喃或二氧六环,此类溶剂在保存和使用中接触空气会生成一定量的过氧化物,当溶剂中过氧化物含量达到一定程度后,遇强热或振动等因素时会造成爆炸。

(9) 格氏制备反应操作控制比较复杂,如果自动控制系统不能精准地适应反应进程,则可能造成失控、冲料、爆炸事故。

2 格氏反应主要危险分析

(1) 由于格氏试剂及反应物料多使用易燃溶剂,若系统未采取氮气置换,反应过程接触空气可能引起火灾、爆炸事故。

(2) 格氏反应也属于强放热反应,若夹套冷冻能力不足、加料速度过快都可能造成系统内的溶剂冲料引起爆炸事故。

3 淬灭反应主要危险分析

(1) 格氏反应结束后,物料中一般都存在过量的格氏试剂和过量的金属镁,其为活性物质,若不进行淬灭处理,而直接带入下一工序,会与后工序物料发生反应,会带来极大的安全风险。

(2) 格氏反应物料淬灭时(含格氏试剂制备底液的淬灭),若淬灭剂加入过快,则产生大量气体,同时大量放热,极易造成反应釜冲料事故或超压爆炸。

(3) 淬灭反应会生成大量烷烃和

氢气,其爆炸极限范围很宽,且引燃点火能极低,很容易发生爆炸事故。

主要对策措施:

1. 格氏制备反应釜应确认清洁、干燥,并在固体物料投料后通氮气进行置换保护,且氮气保护持续至反应结束。格氏反应釜也同样应采取氮气置换保护措施。格氏制备釜底剩余试剂的淬灭过程也应采取氮气置换保护。

2. 应事先通过小试和中试选好适当的引发剂、适宜的引发温度条件和适宜的初始溶剂量,确保引发过程顺利、安全。新建项目应严格控制格氏制备反应釜的容积,扩建项目应严格限制格氏制备反应釜容积的放大倍数。

3. 格氏制备反应开始阶段只应加入少量溶剂,因为反应初始阶段溶剂量少有利迅速提高反应物浓度便于引发反应,也不会产生大量回流,有利于控制反应进程。在反应平稳后再逐渐加入溶剂还能起到直接冷却作用,不必加热升温,便于稳定控制反应。

4. 格氏制备引发反应通入加热蒸汽的流量应严加控制,只能间断小量加热,不能持续加热。选用的蒸汽阀门口径不宜过大,操作中必须严防蒸汽阀门内漏造成温度失控,应设置双阀以防蒸汽阀门内漏。操作中应勤于观察,引发反应正常与否主要依靠观察冷凝器的回流情况来判断,不能依靠温度计显示判断(因为此阶段釜内溶剂量较少,温度计不能正确反映物料的实际温度,仅能反映气相温度,而且还有较大的滞后性)。待观察到冷凝器出现持续稳定的回流后,则表明已完成引发反应,应立即停止加热。

5. 格氏制备反应引发阶段完成后,一般尽量不用蒸汽加热,也不应轻易采取夹套冷却降温的方法,应依靠反应自身放热或调节滴加速度来维持反应稳定进行。

6. 由于格氏制备反应为强放热,且反应溶剂沸点一般较低,因此冷凝器应具有足够的冷却能力,冷媒应具有足够

的低温。建议冷凝器的出口端设置缓冲接受容器,一旦发生冲料能有效收集并回流入釜。

7. 由于格氏制备反应进程比较复杂,实际操作难度较大,不宜简单地将釜内温度与卤代烷滴加进行连锁自控,因为反应前阶段溶剂并未完全加入,温度计未接触料液不能显示出物料的真实温度情况,缺乏指导意义。

而在反应的后阶段反应已趋于稳定,也没有自控的必要了。因此格氏制备反应不能盲目地实行自动控制,其操作应该由有格氏反应操作经验的老工人操作或指导下进行。

8. 为防止格氏制备反应中意外漏水可能造成格氏试剂急剧分解、超压、爆炸,格氏制备反应釜应设置爆破片。

9. 由于格氏反应所归属的有机合成反应类型较多,一般也属于放热反应,建议格氏反应过程可按照分属的有关危险工艺类别要求采用温度与滴加阀门连锁控制及搅拌故障报警等工艺控制措施。

10. 淬灭过程会产生氢气、烷烃等易燃气体不应在室内排空,应通过管道接至室外排放,放空口应设置阻火器防止回火。淬灭过程应控制淬灭剂滴加速度并观察反应釜压力情况,避免反应釜内大量放出气体造成反应釜超压危险。

11. 一般制备得到的格氏试剂采用虹吸法取用上层清液,下层料液一般用于下批反应,多批后下层废弃液需加淬灭剂处理,安全措施同上一条。

12. 格氏反应使用的溶剂应严格控制其有机过氧化物成分,使用前应采用淀粉碘化钾试剂测试其是否含有过氧化物,如果含有过氧化物,则应采用还原剂亚硫酸氢钠溶液进行洗涤处理,去除过氧化物后方可使用。尤其是储存日久的乙醚、四氢呋喃、二氧六环溶剂或反回收复套用多次的溶剂都可能含较多的有过氧化物。

(责编:张纪翔)



知网查重限时 7折 最高可优惠 120元

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重：<http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [一起电梯事故引发的思考](#)
2. [从一起电梯安全事故引发的思考](#)
3. [一起伤害事故引发的思考](#)
4. [一起电梯检验事故引发的思考](#)
5. [一起窒息事故引发的深思](#)
6. [一起由交通事故引发的伤害案](#)
7. [一起“格氏反应”引发的事故](#)
8. [由一起火灾事故引发的思考](#)
9. [一起异物引发的开关柜短路事故分析](#)
10. [由一起人身触电事故引发的思考](#)
11. [一起交通事故引发赔偿标准之争](#)
12. [一起反应釜泄漏事故的教训](#)
13. [一起着装不合适所引发的事故](#)
14. [一起蓄电池引发的事故分析](#)
15. [一起操作不当引发的爆炸事故分析](#)
16. [一起电梯事故所引发的思考](#)
17. [一起格氏试剂釜爆炸事故的原因分析](#)
18. [一起单相接地引发系统谐振的事故分析](#)
19. [一起套管故障引发的变压器跳闸事故](#)
20. [一起轻微交通事故引发的命案](#)
21. [一起学校事故引发的思考](#)
22. [一起小区交通事故引发的思考](#)
23. [一起因静电引发的燃爆事故分析](#)
24. [一起电缆事故引发的思考](#)
25. [一起安全事故引发的思考](#)

- 26. 一起暴雨引发的重大责任事故
- 27. 一起触电事故可引发两种诉讼方式
- 28. 一起盲目操作引发全厂停电事故的分析
- 29. 一起典型电焊引发火灾事故的调查
- 30. 一起经典的主变受损事故引发的思考
- 31. 一起关键性部件失效引发的失电事故
- 32. 一起氧化反应釜爆炸事故分析
- 33. 一起谐振引发的电网事故分析
- 34. 一起触电事故引发的思考
- 35. 从一起阴燃火灾事故调查引发的思考
- 36. 一起压缩机活门漏气引发的火灾事故
- 37. 一起钓鱼事故引发的纠纷
- 38. 一起反应釜泄漏事故的教训
- 39. 一起因抢工期引发的质量事故
- 40. 一起过负荷引发的火灾事故原因调查
- 41. 一起外力破坏事故引发的思考
- 42. 一起“电梯惊魂”事故引发的思考
- 43. 一起交通事故引发的思考
- 44. 一起幼儿玩火引发的火灾事故的调查
- 45. 一起断线事故引发的思考
- 46. 一起救生艇事故引发的思考
- 47. 一起交通事故引发的思考
- 48. 一起碰撞事故的教训和引发的思考
- 49. 一起交通事故引发的思考
- 50. 一起塔机事故引发的法律诉讼与思考