

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0029 - 04

四醚生产过程安全原理及安全控制技术*

李丽霞, 张礼敬, 陶 刚

(南京工业大学 安全工程研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 介绍了四醚(邻(对)氨基苯甲醚、邻(对)氨基苯乙醚)的生产原理和工业生产过程; 分析检测了四醚生产过程中可能产生的所有产物; 然后参考反应介质的理化性质, 结合工艺条件, 对四醚生产过程进行了详细的安全原理分析, 指出了生产过程中存在的主要危险并由此得出控制危险的主要因素, 为实际工业生产的安全监控提供了指导; 最后针对某工厂四醚生产车间, 蒸馏塔发生燃烧事故进行深刻的安全分析, 提出了相应的安全改进措施。

关键词: 四醚(邻(对)氨基苯甲醚、邻(对)氨基苯乙醚); 安全原理; 安全控制技术

中图分类号: TQ 086

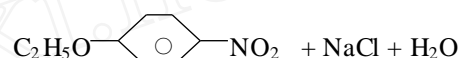
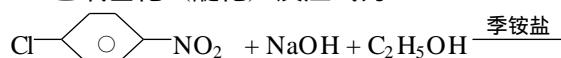
文献标识码: A

氨基苯烷醚是染料、香料、医药及食品工业的重要原料。近年来, 随着国内外对氨基苯烷醚市场容量的不断扩大, 国内陆续建成了一些氨基苯烷醚生产厂家。这些生产厂家采用的工艺大多为老工艺, 即以硝基氯苯为原料, 经烷氧化后, 用硫化钠还原而得, 其生产周期长、收率低、废水量大, 且废水难以治理^[1,2]。为了克服老工艺的缺点, 提高产品的质量和产量, 很多厂家对老工艺不断的进行改进, 其中遇到了一些新的关于安全生产方面的问题。本文就某化工厂四醚(邻(对)氨基苯甲醚、邻(对)氨基苯乙醚)生产车间, 蒸馏塔填料燃烧事件, 对四醚生产过程安全原理及安全控制技术进行剖析。

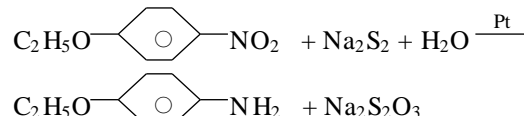
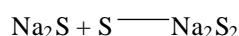
1 反应原理

以对氨基苯乙醚为例(邻氨基苯乙醚以及邻(对)氨基苯甲醚反应原理类似于对氨基苯乙醚的反应原理)^[3]: 以对硝基氯苯为原料, 先进行相转移催化反应合成对硝基苯乙醚, 然后以硫化钠为还原剂还原得对氨基苯乙醚。

乙氧化(醚化)反应式为:

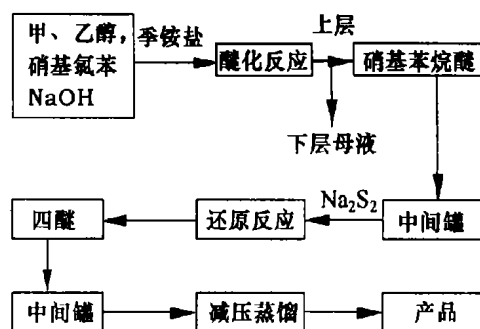


硫化钠还原反应为:



2 工艺过程

工艺流程方框图如下:



简要的工艺流程为: 在反应器内加入一定量的硝基氯苯, 甲、乙醇, 相转移催化剂季铵盐, 开动搅拌, 加热, 达到一定的温度后, 加入氢氧化钠溶液, 在此温度下反应一定的时间, 然后取样、分

* 收稿日期: 2003 - 11 - 14

作者简介: 李丽霞 (1978 -), 女, 河北邯郸人, 硕士生。

析, 转化率达到一定要求后, 冷却分层, 分去水层后, 上层有机层用水洗涤, 放料为硝基苯烷醚。然后向反应器内加入硫化碱水溶液, 在一定温度下加入硝基苯烷醚, 反应数小时, 取样、分析, 氨基苯烷醚含量达到规定要求后, 待有机物分离。再进行

减压蒸馏, 得氨基苯烷醚产品^[3,4]。

3 介质理化性质

反应物质的主要理化性质见表 1。

表 1 反应产物理化性质

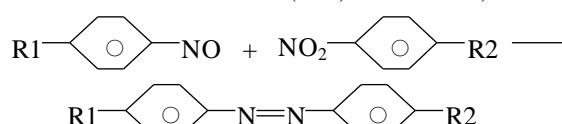
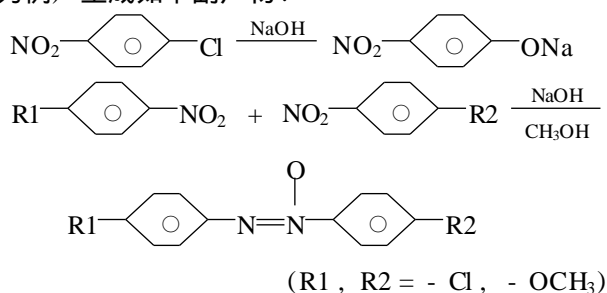
名称	性状	相对密度	熔点	沸点	溶解性	闪点	可燃性
对氨基苯甲醚	微黄色至红色结晶	1.089 (55/55)	57	246	难溶于水, 易溶于乙醇、 甲醇、苯、乙醚和氯仿		可燃, 受高热分解出有毒 气体, 蒸汽也有毒
对氨基苯乙醚	无色油状液体	1.065 (16/4)	3	253 ~ 255	几乎不溶于水, 溶于乙醇	116	遇热分解出有毒气体, 有毒
邻氨基苯甲醚	微黄色油状液体, 在空气中 变成红色, 能随水蒸汽挥发	1.098 (15/15)	5	225	几乎不溶于水, 溶于 稀硝酸、乙醇和乙醚	98	受高热分解出有毒气体
邻氨基苯乙醚	无色油状液体, 暴露空气和 光线中渐变成棕色		-	228 ~ 230	不溶于水, 溶于乙醇		可燃, 遇高热分解出 有毒气体

另外, 对硝基苯酚钠为橙黄色或淡黄色结晶物质, 沸点 > 300, 闪点 90, 干燥情况下 110 左右能自燃, 发生爆炸, 有毒和腐蚀性^[5]; 偶氮苯类物质的沸点 > 293, 为易爆物质。无水连二亚硫酸钠 (Na₂S₂O₄) 晶体 55 即可分解放热, 受潮、受热或露置于空气中都能加速其分解放出大量热能^[6]。

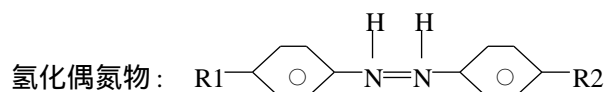
4 过程安全原理分析

4.1 反应副产物分析

硝基氯苯与甲、乙醇的醚化反应中, 由于反应体系的碱性和甲、乙醇碱溶液的还原性, 总伴随着发生硝基氯苯的水解和偶联副反应 (以对硝基氯苯为例) 生成如下副产物:

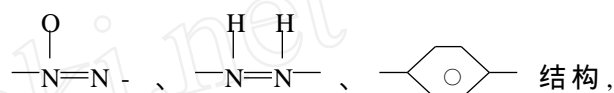


在硝基苯烷醚用硫化碱还原的阶段, 还会生成



上方程只写出了对位的情况, 邻位也是同样

原理, 所以综合起来生成很多种类的重组分副产物, 其共性就是它们都有 -N=N-、



结构, 另外还有少量硝基酚钠物质产生。

这些副反应产物的产生不但影响了产品的收率和质量, 同时因为这些物质为可燃、易燃类物质, 所以也给整个生产工艺带来火灾爆炸的危险。所以控制副产物的发生率是非常重要的。研究表明: 副产物一旦生成将不可能随着反应的进行而完全的消失, 对于氧化偶氮副反应, 在硫化碱介质中尤其如此^[7]。

另外在工艺的蒸馏阶段, 副产物硫代硫酸钠^[8]、亚硫酸钠盐在填料金属元素存在的条件下, 经过复杂的反应可以生成连二亚硫酸钠副产物。

4.2 过程安全原理分析

整个反应过程中, 反应的第一阶段是醚化阶段, 此反应过程为常压, 过程的主要危害为介质中毒和燃烧。在此阶段要控制好反应温度和用碱浓度。因为温度过高, 主反应被抑制, 有利于副反应的进行, 致使偶氮系列副产物以及硝基酚钠的增加; 温度过高, 局部能量积聚, 反应介质为易燃、可燃物质, 这样就有火灾危险。由于硝基的存在, 碱度过高同样有利于偶氮化合物和硝基酚钠的生成; 总之温度、碱度过高不仅影响硝基烷醚的收率, 增加反应过程中的危险性, 而且副产物残留下来会给蒸馏工段造成困难和危险, 所以要严格控制温度和碱的浓度, 严格遵守规定要求。另外, 在操

作时, 搅拌要快速均匀, 避免分层, 以防加入碱液的时候, 局部浓度过高, 造成偶氮类副产物的增加; 特别的是在局部水分较多的情况下 (水相和有机相局部分层), 硝基氯苯的水解生成硝基苯酚钠, 这类物质为有毒有害物质, 有腐蚀性, 并且有自燃性, 对硝基苯酚钠在干燥中 (110) 常发生爆炸。

反应的第二阶段是硫化碱还原以及反应设备清洗阶段, 其中减压蒸馏过程中, 会有有机物残渣——没有彻底还原的中间体亚硝基化合物、羟胺类化合物、缩合偶氮物、氧化偶氮物及氢化偶氮物, 少量酚钠类物质, 以及少量无机盐和产物四醚, 残存在蒸馏塔填料内, 由于在蒸馏塔内物料被长时间的加热, 胺类物质会分解、焦化、碳化, 还原性增强, 当用空气加压清扫蒸馏塔时, 残留物会被氧化成复杂的产物, 同时温度逐渐升高, 当达到某些有机残余物的燃点时, 则有燃烧爆炸的危险, 进而可能损坏蒸馏塔; 如操作过程中遇明火, 则更容易发生燃烧爆炸事故。

最后, 工作人员应有安全意识、安全操作的必备知识, 进入工作现场需佩戴防毒工具, 保持现场通风。

5 安全技术对策措施

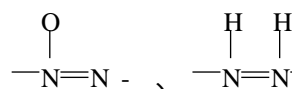
5.1 事件叙述

某化工厂四醚生产车间, 原来蒸馏塔内使用瓷环填料, 在清洗蒸馏塔时, 塔内残余物质未曾发生过燃烧事件。后来为了扩大生产规模改用不锈钢丝网填料, 结果屡次出现燃烧事故: 蒸馏塔缸结束后, 在负压下用蒸汽消真空。然后缓慢开排空, 从釜面加水刷缸, 再用蒸汽升温, 待温度达 100 左右时, 用压缩空气压水, 在压水的过程中, 出现塔柱外表面发热发红, 塔柱垫片受压爆出。塔的填料为 0Cr18Ni10Ti。

5.2 事件分析

蒸馏在原理上是根据物质沸点的不同, 蒸馏出低沸点的轻组物质, 以达到和重组分离的目的。由表 1 以及副产物物质的理化性质可知, 在四醚蒸馏操作过程中, 副产物是相对来说是重组物质; 这些副产物是有颜色的, 残留在蒸馏塔填料中间, 成为混合的棕黑色胶状物质。据这些物质的理

化性质, 以及基团结构来看 ($-N=N-$ 、



这些物质属于可燃、易燃的物质。改用不锈钢丝网填料后, 一方面, 由于网层紧密, 网孔细小, 有机残留物以及少量产物粘接在填料上, 形成比表面积很大的类似蜂巢状胶体, 而且蒸馏长时间的过长, 物料敏化使得吸附物料自燃点降低; 使用不锈钢填料, 其中金属 Cr、Ni 对氧化还原反应起催化剂的作用。以上因素为塔内残余物燃烧提供燃烧物质、低自燃点以及促进燃烧反应的条件。另一方面, 经理论分析和检测证明其中含有连二亚硫酸钠和对硝基酚钠, 连二亚硫酸钠是在填料金属元素存在的条件下生成的, 无水连二亚硫酸钠晶体 55 即可分解放热, 受潮、受热或露置于空气中都能加速其分解放出大量热能; 对硝基苯酚钠是一种非常危险的物质, 它在干燥条件下 110 可以发生燃烧爆炸; 这样连二亚硫酸钠和对硝基苯酚钠的存在对有机残留物的燃烧起了点火源的作用。这样当用压缩空气压水时, 这些物质有足够的空间接触热空气, 会产生激烈的氧化反应和吸附作用, 同时产生大量的氧化热和吸附热, 进而引发残余物的燃烧, 随着温度的不断升高, 塔内逐渐水汽化, 压力升高, 达到一定程度, 将垫片等物爆出。

5.3 解决措施

由上述分析可知, 使用不锈钢网状填料不是很适合这个工艺, 建议改换更适合的填料。针对上述问题也可以考虑用下述方法来控制: 改变操作工艺, 先用有机溶剂清洗, 将残余物洗掉, 再用水刷缸, 然后再空气加压去水; 不用空气, 改用氮气压水; 在塔的底部开口, 用于排清洗水。

6 结 论

(1) 四醚生产过程中最危险的工序为蒸馏工序, 其危险性和填料类型、清洗方式直接相关。

(2) 危险的主要原因是生成了连二亚硫酸钠和对硝基苯酚钠这些在较低温度下可以燃烧分解放热的物质。

(3) 防止燃烧事件, 可以从隔离氧气 (用氮气压水)、隔离燃烧物 (先用有机溶剂清洗, 改用其他填料) 或者其它办法解决。

参考文献:

- [1] 郜磊, 张谦. 对氨基苯甲醚工艺技术研究 [J]. 河南化工, 1992, (2): 25 - 27.
- [2] 薛允连. 对氨基苯甲醚生产应用与市场分析 [J]. 宁波化工, 1999, (1): 41.
- [3] 张文楠. 对氨基苯甲醚的合成 [J]. 精细与专用化学品, 2001, 9 (13): 15.
- [4] 管泽民, 祁国珍. 相转移催化反应的研究: 季铵盐催化合成硝基苯 [J]. 华东化工学院学报, 1992, 18 (2): 210 - 214.
- [5] [日] 堀口博. 公害与毒物危险物 (有机篇) [M]. 刘文宗, 译. 北京: 石油化学工业出版社, 1978. 367 - 369.
- [6] 王桂林, 王纪康. 对氨基苯甲醚合成中的副反应研究 [J]. 浙江化工, 1996, 27 (4): 17 - 19.
- [7] 金凤明, 王刚. 微波照射下合成硫代硫酸钠 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (4): 5 - 7.
- [8] 新编危险物品安全手册编委会. 新编危险物品安全手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 396.

Safety Theory and Control Technology of Four - Aether Production

LILi - xia, ZHANGLi - jing, TAO Gang

(Institute of Safty Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The production theory and industrial process of four - aether (2 - Anisidine, 4 - Anisidine, 2 - Aminophenetole, 4 - Aminophenetole) are introduced in the paper. All of the products that are produced in the production process are analyzed. The safety theory of four - aether production process is analyzed in detail, based on the physical and chemical properties of all mediums and the technology conditions. Thus, main hazards in the production process are pointed out and the corresponding control parameters are obtained, which offer help to the supervision of the actual production process. Finally, some improving safety technologies are put forward for some four - aether production plant based on the special analysis of the distil tower combustion events of the plant.

Key words: four - aether (2 - anisidine, 4 - anisidine, 2 - aminophenetole, 4 - aminophenetole); safety theory; safety control technology