



# 氧化危险工艺中的LOC控制及SIL验证

康安保工艺安全

李奇

技术总监

康安保工艺安全



# 康安保工艺安全简介



康安保化工安全咨询有限公司是专业从事工艺安全及风险管理的公司，主要致力于危险与可操作性分析（HAZOP）、安全完整性等级（SIL）评估、定量风险评估（QRA）等工艺危害分析、工艺风险管理和QHSE咨询服务。

**安全是我们的信仰**

**Safety is our belief**

[www.qdhse.com](http://www.qdhse.com)

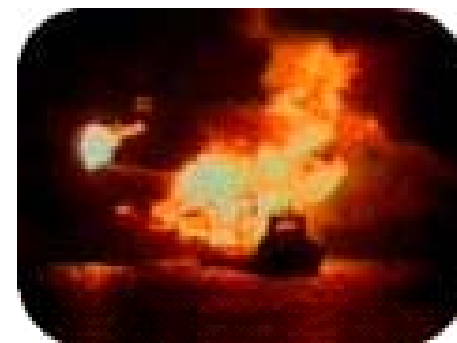


# 我国氧化危险工艺简介

碳氢化合物的氧化是非常常见且重要的化工过程，我们国家典型的氧化过程有己内酰胺（环己烷氧化）、环氧乙烷（乙烯氧化）、对苯二甲酸（对二甲苯氧化）和氯乙烯（乙烯氧氯化）等。

这些工艺过程都是利用空气或氧气作为氧化剂进行反应。但是，氧化过程却常常因为控制失效而导致爆燃事故的发生。爆燃事故是因为氧化工艺没有按照正常的工艺路线进行从而导致了烃类物质与氧气的燃烧。

由于爆燃放出的热量是正常氧化过程的十倍以上，会使反应器内的温度和压力瞬时增加，导致严重的火灾、爆炸事故的发生。因此，爆燃也成为了氧化工艺过程中最大的潜在危害之一。



# 液体、气体和蒸气

## 如何鉴别可燃条件?

### ● 气体

- 可燃混合物可以在任何温度条件下形成

因此，当使用可燃气体的时候，就很有可能发生燃烧，除非采取措施除去氧化剂（通常是空气中的氧）或者降低可燃气体的浓度，使其低于燃烧下限。



### ● 蒸气

- 当温度大于等于液体的闪点时，就可产生可燃蒸气环境



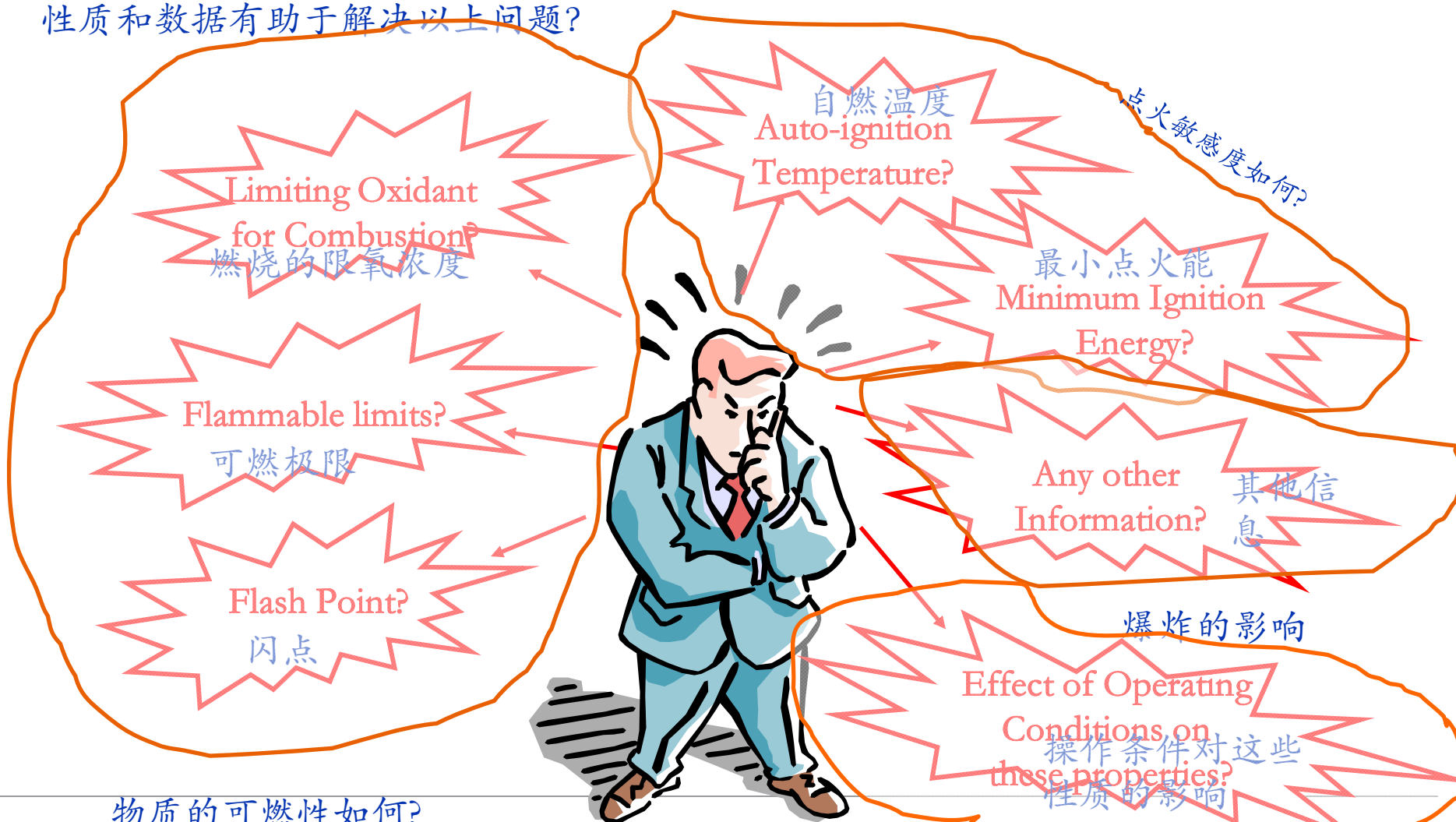
### ● 液体

- 小雾滴即使在其液体闪点温度以下也可能易燃。这可能比蒸气爆炸性更厉害 (仍在研究中)。



# 液体、气体和蒸气

如何鉴别可燃条件？所需要的点火能是多少？会产生什么样的后果？物质的哪些性质和数据有助于解决以上问题？



物质的可燃性如何?

在公开文献中获得的信息 5

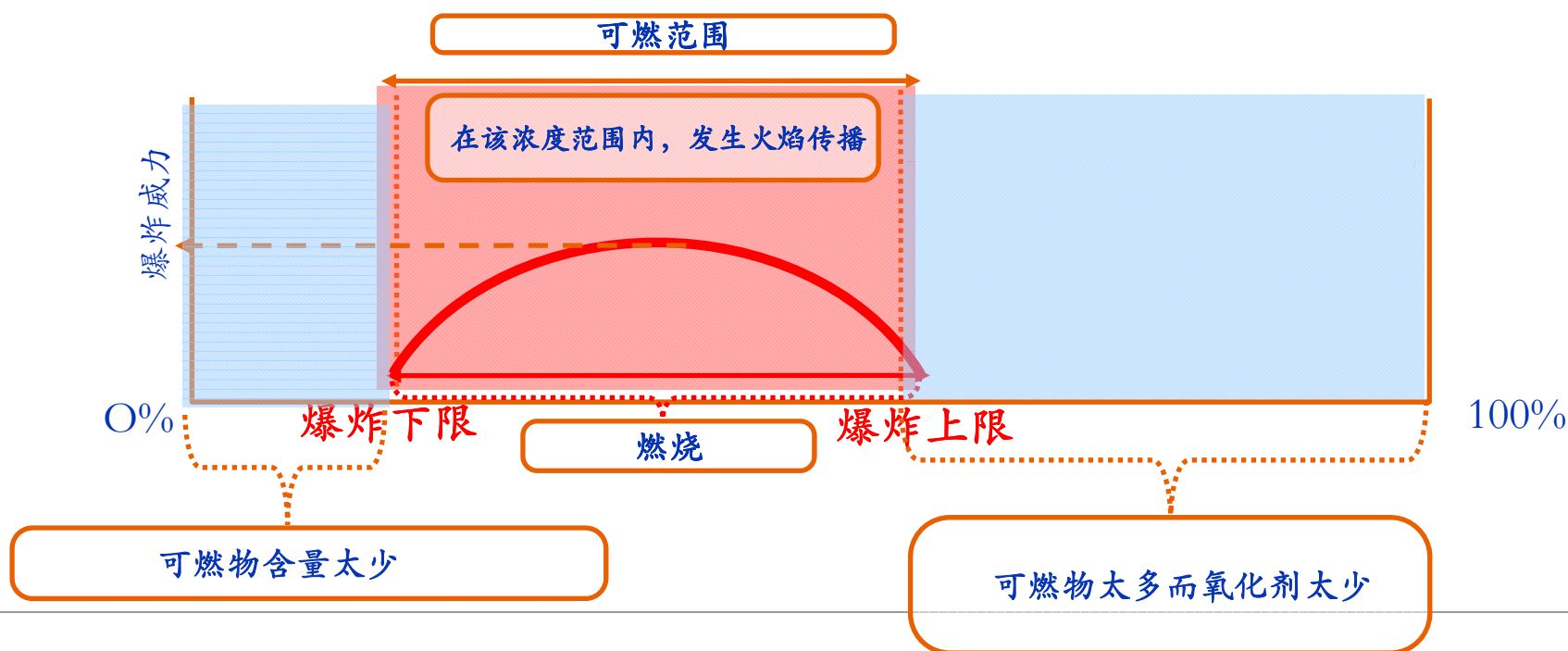
## 物质浓度 - 可燃极限 (燃烧极限)

物质在某个特定浓度范围内是可燃的 (有时也将这种浓度范围称为“可燃范围”)

可燃极限通常用关于氧化剂的体积百分数来表示 ( $v/v\%$ )

不同物质的可燃范围不同

可燃范围从爆炸 (或燃烧) 下限 (LEL或LFL) 到爆炸 (或燃烧) 上限 (UEL或UFL)



# 燃烧的限氧浓度 (LOC)



- LOC是指用于维持可燃物燃烧所需氧化剂（通常为氧气）的最小浓度。
- 氧化剂浓度低于LOC值，燃烧就不会发生。
- 如果用氮气将氧气的含量降到10% (v/v) 以下，那么挥发性有机化合物一般都不会燃烧。

如下所示:

- 在LOC值以下进行操作，可确保不会形成可燃环境。
- 惰性气体保护是基本的防爆措施（后面有更详细的介绍）

|      | LOC (% 氧气)<br>(以N <sub>2</sub> 作为惰性气体) |
|------|----------------------------------------|
| 丙酮   | 13.5                                   |
| 甲醇   | 10.0                                   |
| 乙醇   | 10.5                                   |
| 二硫化碳 | 5                                      |
| 氢    | 5                                      |
| 硫化氢  | 7.5                                    |

# 粉尘燃烧的限氧浓度 (LOC)

- 燃烧的限氧浓度(LOC)就是可以支持粉尘燃烧的氧化物的最低浓度(通常为氧气)
- 氧浓度低于燃烧的限氧浓度, 将不会燃烧。
- LOC不是常数, 它随物质、温度/压力的变化而变化的。

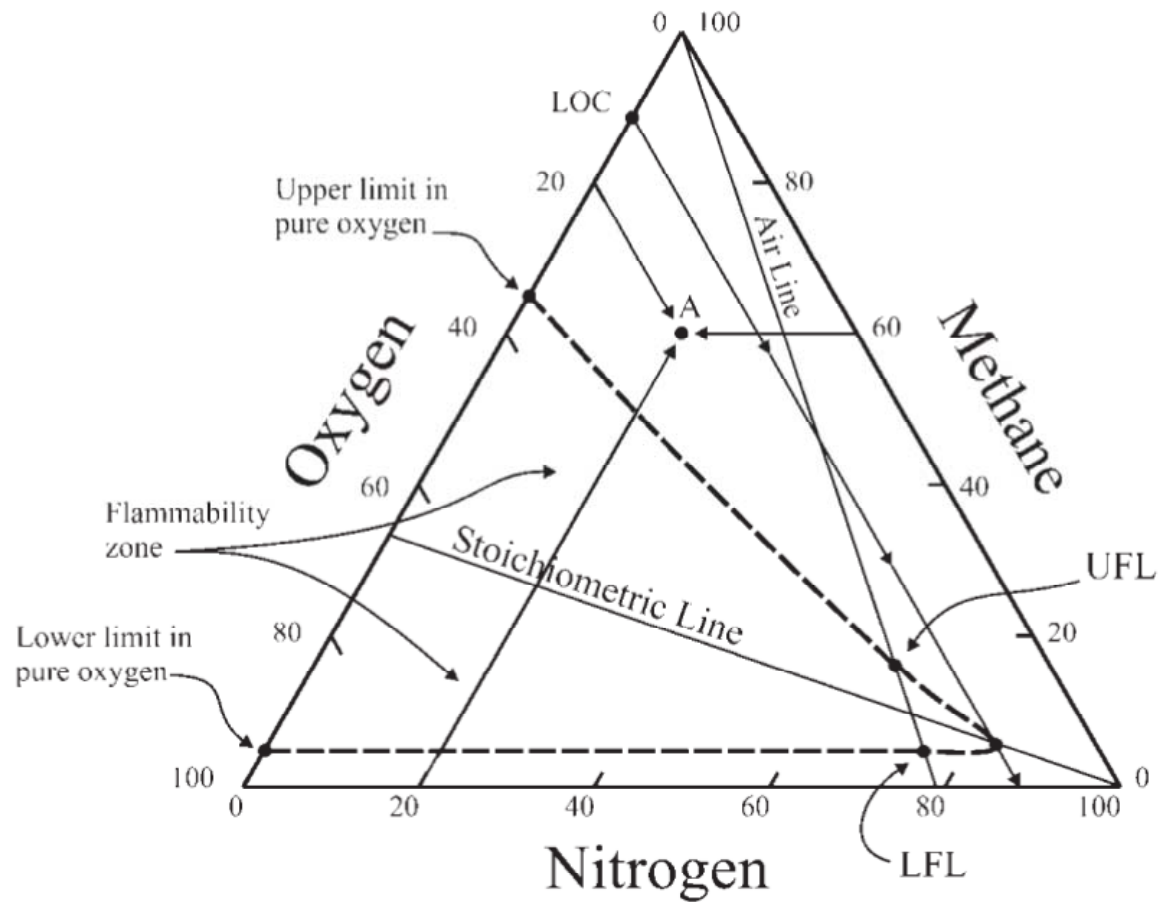
● 范例:

- 在燃烧的限氧浓度下操作, 可以确保不会形成可燃条件。
- 充填惰性气体(惰化)是一种基本的爆炸保护性措施(见后面的片子)。
- 爆炸特征随氧气浓度的降低而显著改善。局部惰化可以使工艺过程正常运行。

|               | 粒径 ( $\mu$ ) | LOC (% 氧气)<br>(N <sub>2</sub> 作为惰性气体) |
|---------------|--------------|---------------------------------------|
| 黑麦面粉          | 29           | 13                                    |
| Crestor 罗苏伐他汀 | 63           | 11-13                                 |
| 有机颜料          | <10          | 12                                    |
| 木质纤维粉         | 70           | 10                                    |
| 硫             | 30           | 7                                     |
| 铝             | 22           | 5                                     |

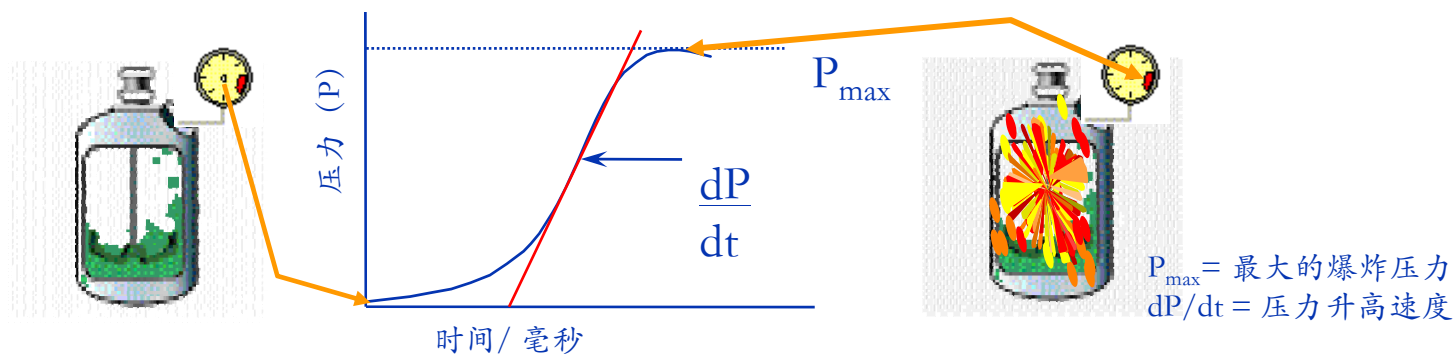


# 燃烧的限氧浓度 (LOC)



# 在高压下操作

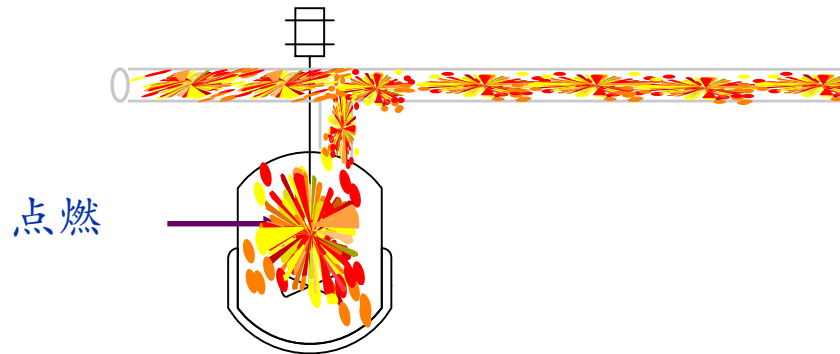
- 升高压力对气体或蒸气的可燃性有很大影响
- 升高压力：
  - 扩大可燃范围 (降低爆炸下限LEL, 提高爆炸上限UEL)
  - 提高爆炸压力
- 一般情况下, 气体或蒸气在常压下发生爆炸, 产生的爆炸压力为7-10 bar (表压)



- 爆炸所产生的最大超压与爆炸初始时的绝对压力成正比。

# 火焰传播

- 在含有可燃气体或蒸气的相互连通的管道系统中可产生火焰的传播，这种火焰的传播具有很强的破坏性（通风管道系统尤其



容器内压力升高到8 bar (0.8MPa)



- 如果火焰阵面（前峰）的运动速度小于声速，这种情况称为“爆燃”。
- 如果火焰的运动速度大于声速，这种情况称为“爆轰”（爆炸产生的冲击波导致产生高压）。这种情况很容易在管道系统中出现，因为火焰在穿过混合物的时候，传播速度加快。
- 大多数的生产容器在如此高的压力下，都可能会发生剧烈爆裂，因此，应采取适当的措施来避免这种情况的产生。

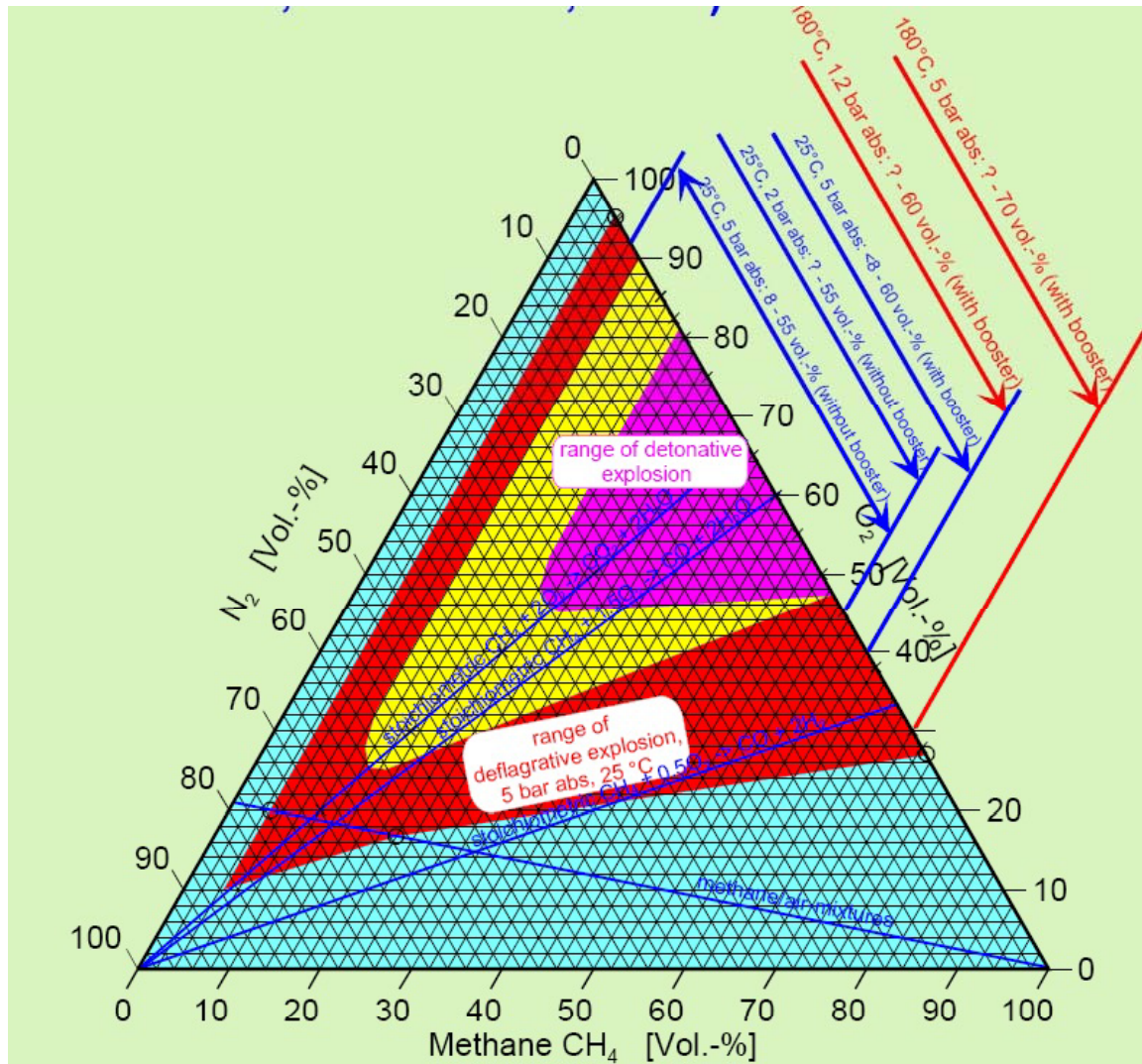
# 危险工艺---高温高压的氧化工艺

## 我国常见氧化工艺过程操作条件



| 常见的氧化工艺操作过程   | 操作温度    | 操作压力    |
|---------------|---------|---------|
| 己内酰胺（环己烷氧化）   | 413-443 | 0.8-1.6 |
| 环氧乙烷（乙烯氧化）    | 473     | 0.2-0.6 |
| 对苯二甲酸（对二甲苯氧化） | 423-473 | 1.6-2.1 |
| 氯乙烯（乙烯氧氯化）    | 423-473 | 0.6-1.1 |

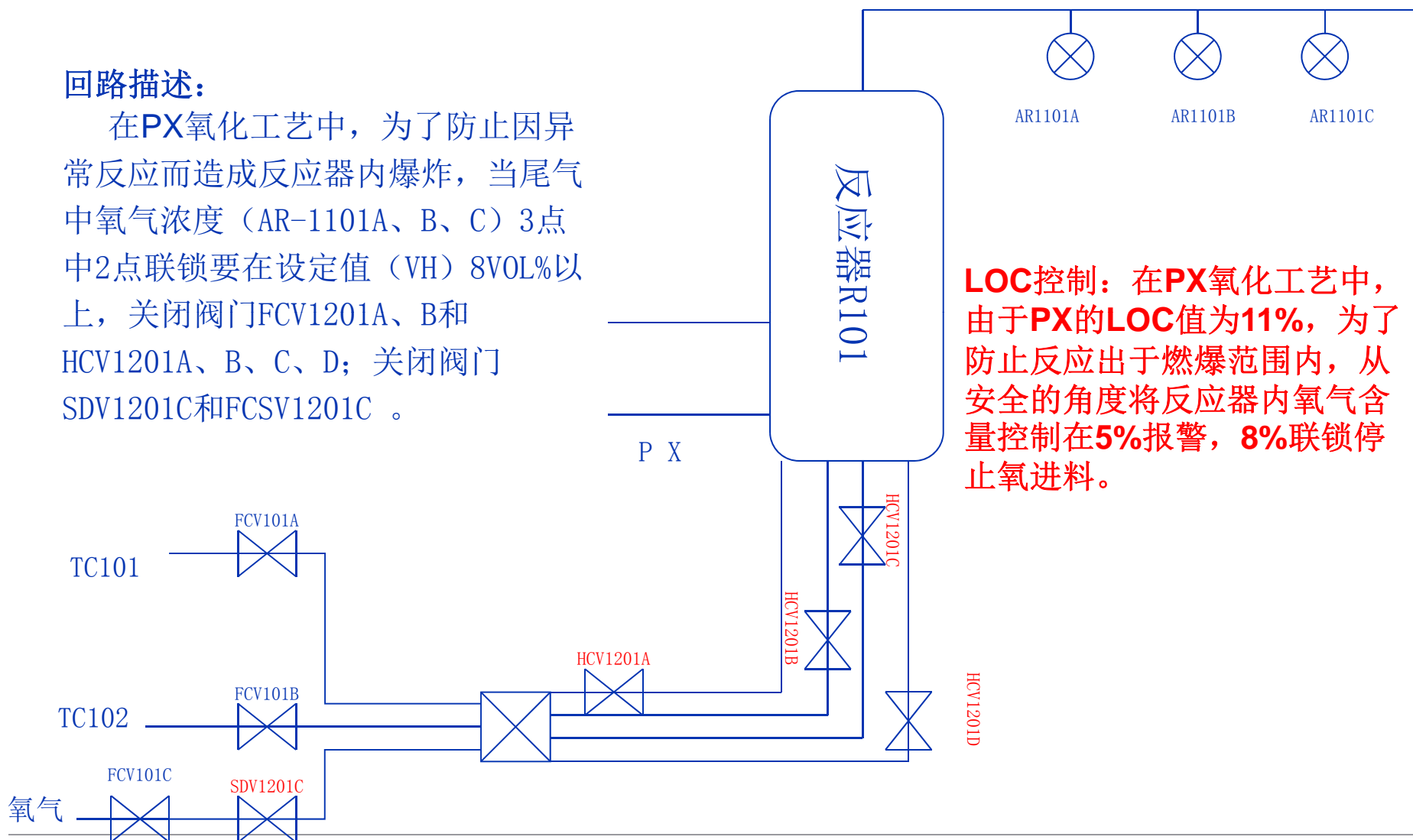
# 工艺生产过程中爆炸极限随压力和温度的变化



# 案例---PX氧化工艺LOC控制及安全联锁控制

## 回路描述:

在PX氧化工艺中，为了防止因异常反应而造成反应器内爆炸，当尾气中氧气浓度（AR-1101A、B、C）3点中2点联锁要在设定值（VH）8VOL%以上，关闭阀门FCV1201A、B和HCV1201A、B、C、D；关闭阀门SDV1201C和FCSV1201C。



**LOC控制:** 在PX氧化工艺中，由于PX的LOC值为11%，为了防止反应出于燃爆范围内，从安全的角度将反应器内氧气含量控制在5%报警，8%联锁停止氧进料。

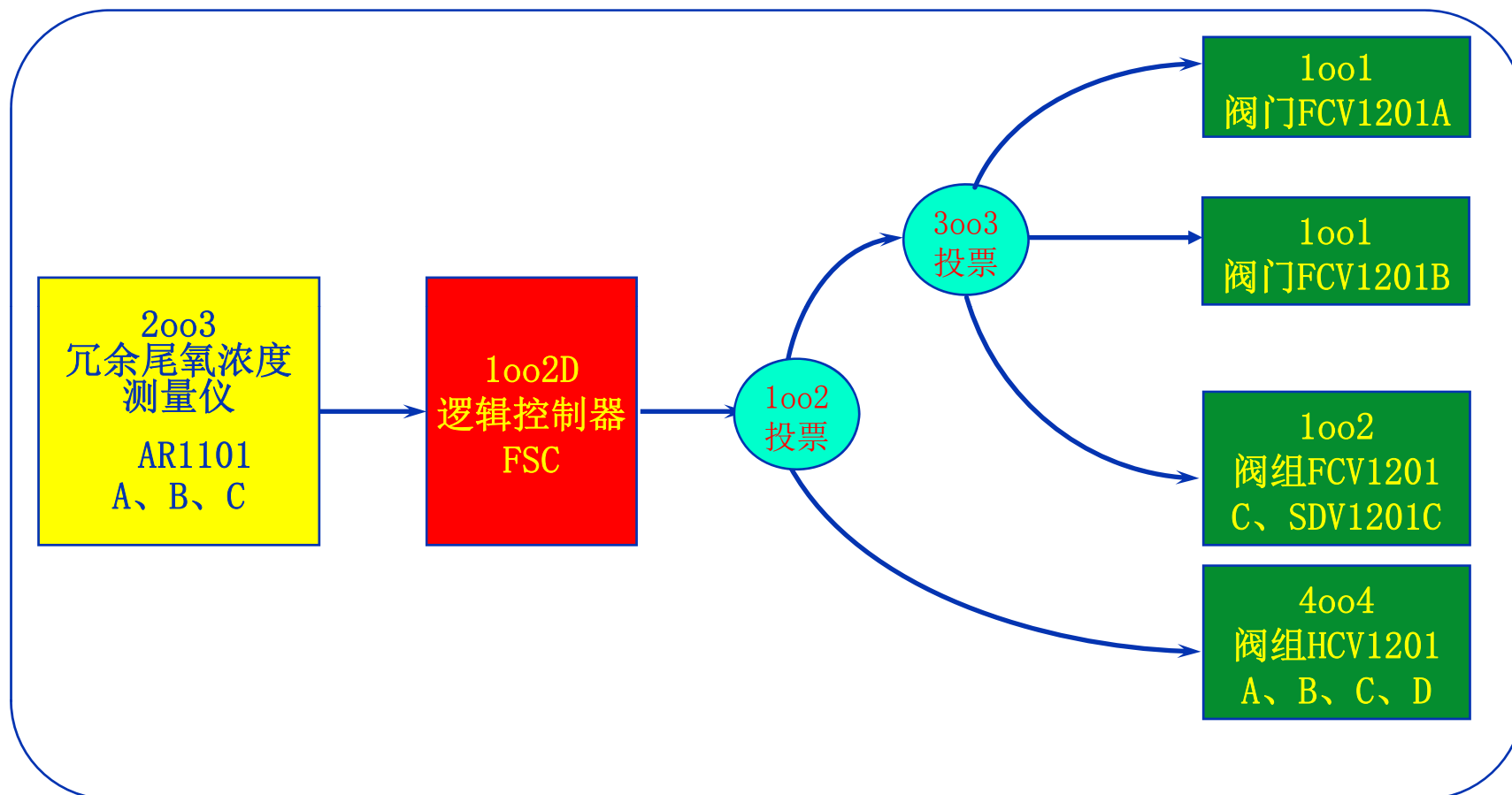
# PX氧化工艺—HAZOP分析



## HAZOP分析

| DEVIATION<br>偏差 | POSSIBLE CAUSES<br>可能原因      | CONSEQUENCES<br>后果                       | SAFEGUARDS<br>现有措施                               |
|-----------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 过高流量            | 控制回路故障导致氧气进料FCV101A/B/C控制阀开大 | 反应器R101内氧气浓度增加，可能形成爆炸性气体氛围（LOC为11%），产生爆炸 | 1) ARZ1201A/B/C高报（5%）<br>2) ARZ1201A/B/C高高联锁（8%） |

# LOC控制联锁回路的结构约束



尾氧含量超8%联锁回路结构



## 安全仪表回路等级 (SIL) 计算结果

$$PFD_0 = 6((1 - \beta_0)\lambda_{DD} + (1 - \beta)\lambda_{DU})^2 t_{CE} t_{GE} + \beta_0 \lambda_{DD} MTTR + \beta \lambda_{DU} \left( \frac{T_1}{2} + MRT \right)$$

$$t_{GE} = \frac{\lambda_{DU}}{\lambda_D} \left( \frac{T_1}{3} + MRT \right) + \frac{\lambda_{DD}}{\lambda_D} MTTR$$

$$t_{CE} = \frac{\lambda_{DU}}{\lambda_D} \left( \frac{T_1}{2} + MRT \right) + \frac{\lambda_{DD}}{\lambda_D} MTTR$$

$$\lambda_D = \lambda_{DU} + \lambda_{DD}$$

| 子系统名称                                | PFDavg   |
|--------------------------------------|----------|
| 输入 (AR1101A/B/C2oo3 )                | 1.05E-08 |
| 逻辑控制器 (FSC)                          | 4.82E-06 |
| 输出 (FCV101A&B&C、SDV1201C和HCV1201A~D) | 2.57E-03 |
| <b>SIF Total PFDavg</b>              | 2.57E-03 |
| 计算出的最终SIL                            | 2        |
| 结构约束能达到的SIL                          | 2        |
| 分配的SIL                               | 2        |

# 安全是我们的信仰

## Safety is our belief!

李奇

Mobile: 18611947316

QQ: 121438347

Blog: [blog.sina.com.cn/hsse](http://blog.sina.com.cn/hsse)

E-mail: [service@qdhe.com](mailto:service@qdhe.com)

Website: [www.qdhse.com](http://www.qdhse.com)

