

Safety and Reliability Analysis of Clean Production Process for Desulfurization of Liquefied Gas

Xingnan Chen

China Petroleum & Chemical Corporation Changling Branch, Yueyang, Hunan, 414000, China

Abstract

In recent years, with changes in environmental regulations and standards, safe and environmentally friendly deep desulfurization technology for liquefied gas has adopted oxygen instead of air to participate in the solvent oxidation regeneration reaction in the solvent oxidation regeneration process, which poses a risk of gas phase explosion of liquefied gas due to the shortcomings of existing technology. The paper mainly focuses on the risk analysis of gas-phase combustion and explosion of liquefied gas, and conducts research and analysis on the limit oxygen content, combustion and explosion characteristics of combustible gases, explosion upper limit under abnormal working conditions, and explosion upper limit under oxygen deficient conditions. The critical control parameters for combustion and explosion are determined, and specific guidance and suggestions are proposed for the operation of the process equipment.

Keywords

solvent oxidation regeneration reaction; burst risk; burst critical control parameters

液化气脱硫醇清洁化生产工艺安全可靠分析

陈兴南

中国石油化工股份有限公司长岭分公司, 中国·湖南 岳阳 414000

摘要

近年来,随着环保法规、标准规范变化,安全环保型液化气深度脱硫醇技术在溶剂氧化再生反应过程中,针对现有技术的不足采用氧气代替空气参与脱硫醇溶剂氧化再生反应,存在液化气的气相燃爆风险。论文主要针对液化气的气相燃爆风险分析,对极限氧含量、可燃气体的燃爆特性、异常工况的爆炸上限、贫氧条件下的爆炸上限等方面进行研究分析,确定燃爆临界控制参数,对该工艺装置操作提出具体的指导建议。

关键词

溶剂氧化再生反应; 燃爆风险; 燃爆临界控制参数

1 引言

为实现炼化企业液化气脱硫醇装置脱硫醇尾气不排放,实现碱渣减排目的,采用安全环保型液化气深度脱硫醇成套技术,实现以上目标。该工艺技术具有降低碱消耗、脱硫醇更彻底、再生效率高、不外排尾气等优点。但是,相比传统液化气脱硫醇工艺,采用尾气循环补充氧气替代大量空气参与脱硫醇溶剂氧化再生反应,存在液化气的气相燃爆风险。为此,论文主要针对液化气的气相燃爆风险分析,对极限氧含量、可燃气体的燃爆特性、异常工况的爆炸上限、贫氧条件下的爆炸上限等方面进行研究分析,确定燃爆临界控制参数,对该工艺装置操作提出具体的指导建议^[1]。

2 脱硫醇尾气燃爆临界参数研究

本工艺的主要危险是液化气的气相燃爆风险,因此针对该风险开展进一步的研究。工况下的燃爆临界参数控制主要有三种:第一种为控制氧含量在极限氧含量(LOC)以下来操作,即当体系中氧含量低于LOC时,无论其他物料组成如何变化都不会发生燃爆;第二种为控制可燃气体浓度远低于爆炸下限(或可燃气体浓度远高于爆炸上限);第三种为向体系中充入大量惰性气体(如氮气),稀释可燃气体和氧气的浓度,同时降低氧含量和可燃气体浓度。但由于本工艺中氮气只提供压力补充,无大量氮气稀释氧浓度和可燃气体浓度,第三种方法不适用,因此,本项目将重点从氧含量控制和可燃气体浓度控制两个方面展开研究。

2.1 极限氧含量分析

选取两组具有代表性的脱硫醇尾气组成数据,数据见表1,甲烷、乙烷、乙烯的含量均低于0.1%,在燃爆分析中忽略。主要有三类气体组成:氧气、氮气和可燃混合气,

【作者简介】陈兴南(1973-),男,中国福建松溪人,本科,工程师,从事化工企业安全管理研究。

尾气中氧气含量控制 6%~9% 的浓度范围，其中的可燃混合气主要是 C3、C4、C5 的烃类。

通过查询纯物质燃爆特性数据库可得到上述可燃气体在 40℃，常压条件下的燃爆参数，见表 2。

表 1 脱硫醇尾气组成 (体积组成 V%)

序号	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	正丁烯	异丁烯	反丁烯	顺丁烯	异戊烷	正戊烷	C5 以上	总烃
1	0.27	2.45	1.13	0.92	0.50	0.47	0.96	0.93	9.90	0.60	3.06	21.19
2	0.34	2.90	1.10	0.89	0.51	0.49	0.99	0.95	10.78	0.74	4.23	23.92

表 2 可燃气体在 40℃、常压条件下燃爆参数

组分	爆炸下限 /%	爆炸上限 /%	LOC/%
丙烷	1.9	9.5	9.5
丙烯	1.92	11.1	8.65
异丁烷	1.47	8.6	9.55
正丁烷	1.46	8.5	9.48
正丁烯	1.49	9.3	8.95
异丁烯	1.49	9.3	8.95
反丁烯	1.49	8.8	8.91
顺丁烯	1.48	9.7	8.88
异戊烷	1.19	8	9.52
正戊烷	1.18	8	9.48

混合可燃气体的爆炸极限和极限氧含量可由纯气体的爆炸极限和极限氧含量计算得到。通过理查特里公式计算，得到脱硫醇尾气的爆炸极限和极限氧含量，计算公式见下式。

$$\bar{X} = \frac{100}{\frac{V_1}{X_1} + \frac{V_2}{X_2} + \dots + \frac{V_n}{X_n}}$$

其中， $V_1、V_2、\dots、V_n$ 为各组分在混合气体中的体积百分数； $V_1+V_2+\dots+V_n=1$ ； $X_1、X_2、\dots、X_n$ 为各组分的爆炸极限，%； X 为混合可燃气体的爆炸极限，%。

对表 1 尾气混合气体中的十种气体采用理查特里公式计算可得混合气体组分 1 爆炸上限为 8.5%，爆炸下限为 1.31%，LOC 为 9.3%；组分 2 爆炸上限为 7.5%，爆炸下限为 1.16%，LOC 为 8.3%，组分 1 和组分 2 的爆炸上限差别不大，组分含量变化对燃爆参数影响较小。工艺过程中尾气氧气含量控制在约 6%~9%，一般在 7%~8%，尾气氧含量在 LOC 附近，因此在满足工艺条件前提下，可以将尾气氧含量控制指标设定为低于 8%，使尾气氧含量低于 LOC，防止燃爆事故发生^[2]。

2.2 可燃气体安全控制条件研究

2.2.1 可燃气体的燃爆特性研究

由于尾气经压缩机压缩后压力为 0.56~0.6MPa (g)，而根据理查特里公式计算得到的燃爆特性参数是常压条件下的，因此需要考察工况下的燃爆特性参数。图 1 显示了初始压力对 C2-C4 烃类爆炸上限的影响规律，从图中可以看出：压力每升高 0.1MPa，爆炸上限上升约 1 个百分点，在 0.6MPa (g)、40℃条件下混合气体的爆炸上限约为 14.5% (为保证较大安全余量，取两组数据中的较大值)^[3]。

由表 1 数据可知工况下可燃气体浓度为 21.19% (23.92%)，高于爆炸上限，处于爆炸区间外，说明在此条件下不会发生气相燃爆。

由上述数据绘制可燃气体的爆炸极限三元相图，如图 2 所示。

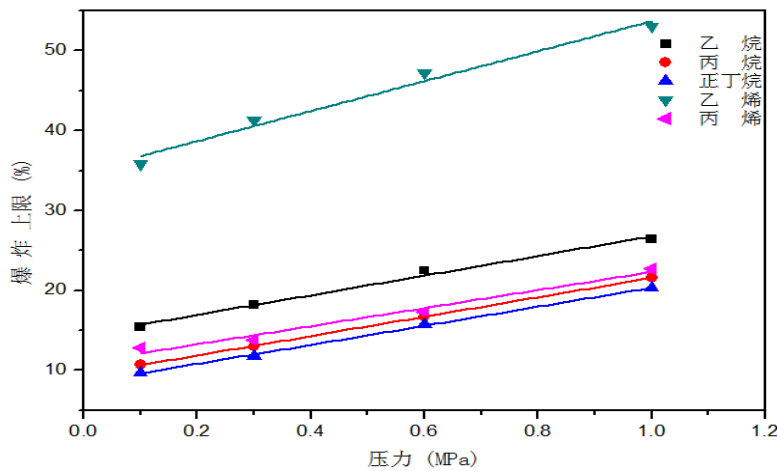


图 1 初始压力对烃类爆炸上限的影响 (25℃)

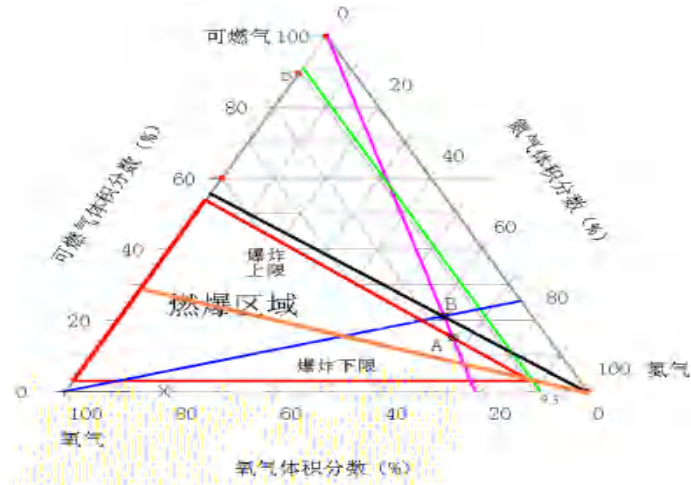


图 2 可燃气体的爆炸极限三元相图

图 2 中红色线条围成的三角区域为由爆炸上限和爆炸下限围成的燃爆区, A 点为氧气和氮气浓度配比为 20.9% (即空气) 条件下可燃气体的爆炸上限值 14.5%, B 点为氧气和氮气浓度配比为 20.9% (即空气)、可燃气体浓度为 21.19% (组 2 为 23.92%) 时的气体组成。当该气体组成经过再生塔消耗部分氧气时, B 点将沿蓝色氧气线向右上方移动, 远离燃爆区域; 相反, 当往体系中补氧过程中, B 点将从右上方回移, 应当严格控制体系中氧气含量, 否则可能会进入燃爆区域。当尾气由于异常工况如低温、高压造成可燃气体浓度降低时, B 点将沿粉红色可燃气体线向下移动, 一旦浓度降低至 14.5%, 即 A 点时, 将进入燃爆区域。向尾气中加入氮气,

即图中 B 点向右下方移动, 对于体系无较大影响。从图 2 可以得出, 可燃气体一旦进入燃爆区域, 充入大量可燃气体或降低氧气浓度能帮助体系快速脱离燃爆区域。

2.2.2 异常工况下的爆炸上限分析

可燃气体由于异常工况和外部环境变化将发生温度和压力的波动, 其中最危险场景为高压和低温, 这是因为在高压和低温的影响下, 可燃气体组分发生冷凝造成可燃气体浓度降低, 一旦可燃气体浓度降低至燃爆区域内, 则体系存在燃爆的风险。为此, 我们以厂家提供的气相组成为基准, 计算了可燃气体在不同温度压力条件下的可燃气体爆炸上限, 见表 3。

表 3 不同温度、压力条件下可燃气体浓度及爆炸上限

序号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	压力 /MPaG	组分 1 爆炸上限 /%	组分 2 爆炸上限 /%
1	15	0	8.1	7.1
2	15	0.1	9.1	8.1
3	15	0.2	10.1	9.1
4	15	0.3	11.1	10.1
5	15	0.4	12.1	11.1
6	15	0.5	13.1	12.1
7	15	0.6	14.1	13.1
8	20	0	8.3	7.3
9	20	0.1	9.3	8.3
10	20	0.2	10.3	9.3
11	20	0.3	11.3	10.3
12	20	0.4	12.3	11.3
13	20	0.5	13.3	12.3
14	20	0.6	14.3	13.3
15	40	0	8.5	7.5
16	40	0.1	9.5	8.5
17	40	0.2	10.5	9.5
18	40	0.3	11.5	10.5
19	40	0.4	12.5	11.5
20	40	0.5	13.5	12.5
21	40	0.6	14.5	13.5

由表3可知,当压力升高后,可燃气体爆炸上限迅速上升,压力每升高0.1MPa,爆炸上限约上升1%;温度对可燃气体爆炸上限影响很小,温度由40℃降低至15℃,爆炸上限仅降低0.4%。工况条件下压力的波动对爆炸极限的影响更大,因此在生产过程中应进行压力的控制,合理设置操作压力的报警值和安全阀的泄放压力。

2.2.3 贫氧条件下的爆炸上限分析

表3中可燃气体在不同温度、压力条件下的爆炸上限是在空气中得到的,即氧气在氧氮混合气中的含量为20.9%(尾气中氧气含量控制在约6%~9%),当尾气氧含量、操

作温度或操作压力波动可能导致可燃气体浓度进入燃爆区域时,可以采取降低氧气浓度的方式,使可燃气体爆炸上限降低,从而使可燃气体脱离燃爆区域。表4为氧气浓度降低后可燃气体爆炸上限的变化情况。

由表4可知:氧含量降低能有效降低可燃气体的爆炸上限,在40℃条件下,氧含量降低2%,爆炸上限约降低1.2%~2%。通过对比可燃气体含量与相应工况下的爆炸上限值,可以判断出该工艺条件是否存在燃爆隐患,如果存在燃爆风险,则可以通过调整氧气通入量,从而降低可燃气体爆炸上限,达到脱离燃爆区间的目的。

表4 不同氧气浓度下的爆炸上限

序号	温度/℃	压力/MPa(g)	爆炸上限/%		
			20.9% 氧气含量	19.0% 氧气含量	17.0% 氧气含量
1	15	0	8.1	7.4	6.1
2	15	0.1	9.1	8.3	7.7
3	15	0.2	10.1	9.1	8.4
4	15	0.3	11.1	10.0	9.3
5	15	0.4	12.1	10.8	10.2
6	15	0.5	13.1	11.6	11.1
7	15	0.6	14.1	12.4	12.0
8	20	0	8.3	7.5	6.2
9	20	0.1	9.3	8.5	7.9
10	20	0.2	10.3	9.4	8.7
11	20	0.3	11.3	10.3	9.7
12	20	0.4	12.3	11.0	10.4
13	20	0.5	13.3	11.7	11.1
14	20	0.6	14.3	12.4	11.8
15	40	0	8.5	7.7	6.4
16	40	0.1	9.5	8.8	8.2
17	40	0.2	10.5	9.8	9.0
18	40	0.3	11.5	10.3	10.1
19	40	0.4	12.5	11.2	10.5
20	40	0.5	13.5	12.1	11.0
21	40	0.6	14.5	12.9	11.6

3 结语

对液化气脱硫醇装置工艺开展了工艺危害因素分析,并针对气相燃爆问题开展研究,主要结论如下:

①工况条件下,即0.6MPa(g)、40℃,气体的爆炸上限为14.5%,实时监控气相中的可燃气体浓度,控制工艺的尾气中可燃气体组成高于爆炸上限,远离爆炸区间^[4]。

②分析了氧含量对燃爆区间的影响规律,氧含量越低则爆炸上限越低,工艺条件允许的情况下,进一步降低氧浓度,从而降低可燃气体爆炸上限,达到缩小燃爆区域的目的。

参考文献

- [1] 胡雪生,高飞,范明,等.环保型液化气深度脱硫LDS技术的开发与应用[J].石油炼制与化工,2018,49(9):11-15.
- [2] 天工.碱渣零排放的液化气深度脱硫新技术研发成功[J].天然气工业,2015,35(4):39.
- [3] 姜磊,刘帆,陈卫军,等.液化气脱硫技术的清洁化技术改造研究[J].石油化工应用,2022,41(10):119-122.
- [4] 胡雪生,高飞.环保型超重力液化气深度脱硫技术[J].石化技术与应用,2020,38(6):453.