

环己烷—空气混合气爆炸范围 和环己烷贫氧氧化安全性讨论

龚人伟

(化工部化工设计公司)

环己烷液相氧化工艺生产环己酮的过程中, 物料易燃、易爆, 有火灾危险。以钴盐为催化剂的工艺, 反应温度150—180℃, 反中应压力10—20公斤/厘米²左右。氧化过程所用的氧化剂可以用空气, 也可用贫氧空气。贫氧空气是将反应尾气循环返回与空气混合配制而成。空气或贫氧气体经过预热, 达到反应温度后送入氧化反应器, 在催化剂存在下(也可以无催化剂), 鼓泡通过环己烷液层, 进行氧化反应。转化率在5%左右, 反应后排出尾气的含氧量控制在1%(体积)以下。

系统中的反应物料在反应压力、温度下产生蒸发, 液面上方存在着大量的反应物料蒸气。环己烷是一种闪点为-18℃的易燃物, 其蒸气与空气或氧气的混合气在一定的条件下, 如环己烷蒸气含量、含氧量以及引火源存在下, 会发生燃烧或爆炸。

产生爆炸(燃烧)必须具备三个条件: 危险性物质(可燃性物质)的存在; 空气(氧气)量在爆炸界限之内; 点燃手段(引火源)。有时可以把前面两个条件统称为爆炸性环境。本文讨论环己烷与空气混合气的安全性, 只是在理论上对爆炸性环境进行讨论。

(一) 环己烷和空气混合物的爆炸范围

环己烷空气混合物的爆炸上限见图1^[1]。图中三角形内有一组曲线, 分别表示不同压力下环己烷(C_x)、氮气、氧气混合气体的爆炸上限。这组不同压力下的爆炸上限线相交于a点, 此点环己烷的浓度约为1%(体积), 它是该浓度环己烷和相应氮气、氧气混合气

的环己烷爆炸下限。由于缺乏数据, 只能在图1上据a点近似画出环己烷—氮气—氧气混合气的爆炸下限线(图中粗虚线所示)。它是平行于氮气—氧气座标轴的直线, 可以近似理解成在1—20大气压范围内, 环己烷爆炸下限是相同的。

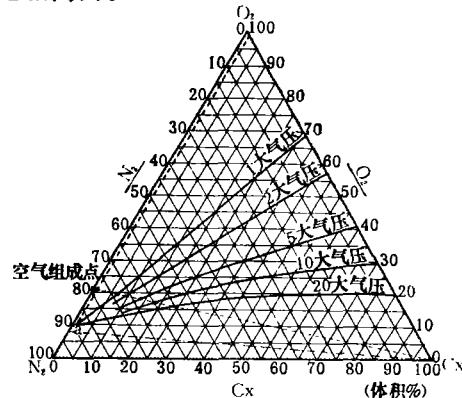


图1 环己烷—氮气—氧气爆炸上限

图1中不同压力下的爆炸上限线与下限线所夹的区域就是所谓的爆炸三角形区, 在这区域内的点所对应的环己烷、氮气、氧气浓度组成的混合气都有引起爆炸的危险。

在氧气—氮气座标轴上, 可以找到空气组成点, 此点氧气含量21%、氮气79%, 将此点与环己烷座标原点连成细虚线, 如果在空气中加入环己烷蒸气, 其环己烷、氮气、氧气三元混合气组成的变化, 是沿此虚线移动的。

图1所示的不同压力下的一组爆炸上限线与细虚线有交点, 这些交点表示在不同的对应压力下, 环己烷蒸气在空气中的爆炸上限。爆炸下限线与细线的交点即是环己烷与

空气的混合气爆炸下限, 该点相应组分的浓度(体积)为: 环己烷1.3%、氧气20.7%、氮气78%。

从资料^[2]查到, 在1大气压下环己烷蒸气与空气混合气的爆炸界限为1.3—8.3%(体积)。从图1可以查得1大气压下, 环己烷和空气混合物的环己烷爆炸上限约为8%(体积), 下限约为1.3%(体积)。与资料查出的数据基本相符。

由图1查得不同压力下环己烷和空气爆炸混合物的爆炸界限, 列于表1中。

表1 不同压力下环己烷和空气混合气的爆炸界限

混合气组成(体积%)	1大气压		2大气压		5大气压		10大气压		20大气压	
	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限	下限
环己烷	8	1.3	10	1.3	14	1.3	18	1.3	24.5	1.3
对应氧	19	20.7	18.5	20.7	18	20.7	17	20.7	15.7	20.7
对应氮	73	78	71.5	78	68	78	65	78	59.8	78

从图1还可看出, 随着压力的增加, 爆炸上限线与下限线所夹的三角形面积增大, 说明爆炸范围增大了。从表1数据看出, 不同压力下环己烷和空气混合气的爆炸上限是不同的, 这是因为压力提高, 环己烷蒸气在空气中的爆炸范围要比在低压下的爆炸范围来得大。

选择环己烷氧化工艺参数应尽量使混合气中的氧气浓度或环己烷蒸气浓度不在爆炸浓度以内, 以保证生产安全。环己烷浓度在混合气的爆炸上限以上, 则在密闭容器中没有爆炸危险, 当混合气从容器中漏出时, 在空气中遇引火源会冒火燃烧。当环己烷浓度在爆炸下限以下时, 即使从容器中漏出来, 在空气中也不会发生冒火燃烧。

(二) 环己烷贫氧氧化的安全性

环己烷贫氧氧化, 其工艺操作比较安全, 反应条件比较缓和, 有利于提高反应产物的

收率。

在10大气压下, 环己烷和空气混合气的爆炸范围是氧气浓度为17—20.7%(体积)。当采用贫氧空气氧化时, 如果通入氧化系统中的贫氧气体含氧量始终在混合气的爆炸浓度以下, 或在与氧气能接触的反应系统气相中, 环己烷蒸气浓度始终在爆炸范围浓度上限以上, 则整个氧化过程离开了可能发生爆炸的浓度, 因此是安全的。如10大气压下, 用贫氧空气进行氧化反应, 氧气浓度取爆炸浓度下限值17%(体积)的一半, 即8%, 这样环己烷氧化过程是安全的。

在图1的氧气—氮气坐标轴上, 找到氧气含量为8%的一点, 然后以此点与环己烷(C₆)坐标原点连一根线(点划线), 它表示在氧气含量为8%的贫氧空气中加入环己烷蒸气, 其组成变化是沿此线移动的。

从图上可以明显看出, 点划线与不同压力下的一组爆炸界限线没有交点, 也就是说氧气浓度在8%以下, 在1—20大气压操作压力下, 环己烷蒸气浓度的任何变化都不会引起燃烧或爆炸。

(三) 环己烷贫氧氧化几个实例

日本宇部兴产公司采用的环己烷氧化技术是贫氧氧化^[1]。贫氧空气中氧浓度约为8%(体积), 实际为5—6%。环己烷转化率为2—5%, 实际为4—5%。在这种低的含氧浓度和控制较低的转化率条件下, 反应进行得比较缓和, 反应热利用环己烷蒸发移出, 以避免反应温度急剧上升, 并可用来控制反应温度。反应条件如表2。

表2 宇部兴产技术的实际操作条件

项 目	压 力 (表压) (公斤/ 厘米 ²)	温 度 (℃)	贫氧气体组成(体积%)			
			氮 气	氧 气	环己烷	其 他
操作范围	9—12	150—160	45—55	0—9	30—45	4—6
实际操作	10—11	158	49.5	7.8	37.7	5

设计所取的工艺条件, 使气相环己烷浓度在爆炸界限上限以上, 氧气浓度低于相对应的爆炸界限浓度。经宇部兴产公司在日本

国内五套装置的实际操作证明，在这种条件下操作是安全的。

我国辽阳化纤厂引进的法国隆波利技术系采用环己烷贫氧氧化(无催化剂)工艺^[3]，反应压力19公斤/厘米²，反应温度169—183℃，所用的贫氧空气亦由反应尾气与空气混合配制而成，反应尾气先经冷凝、油洗涤，将尾气中绝大部分环己烷除掉，因此尾气基本上不含环己烷。将这种尾气循环返回与空气配制的贫氧气体中含氧量14% (重量) (相当于12—13%体积)，反应后尾气含氧量3% (重量) (相当于2.7%体积)。这些操作条件都在混合气的爆炸浓度界限以外，也是安全的。

锦西化工厂对环己烷贫氧氧化工艺曾作了较长时间的研究、摸索。1971年该厂就提出了采用贫氧空气氧化的中试总结报告^[4]，其主要操作数据是：

反应压力 10公斤/厘米²

反应温度 155—160℃

液气比 40—50:1 (单釜)

停留时间 约1小时

加催化剂量 3—6ppm(硬脂酸钴)

试验中，贫氧混合气中含氧量有波动，为5—13.3% (体积)，反应尾气中含氧量有时达1.8% (体积)，一般为0.1—0.4%。

锦西化工厂认为贫氧氧化与空气氧化相比，在转化率相同的条件下，贫氧氧化的环己醇、环己酮选择性高(可达85%以上，空气氧化为80—85%)、醇酮收率可达80%(空气氧化为75—80%)。

岳阳化工总厂环己酮车间，原设计中采用的贫氧氧化工艺数据如表3。

表3 岳阳化工总厂环己烷贫氧氧化设计数据

项 目	操 作 压 力 (公 斤 / 厘 米 ²)	操 作 温 度 (℃)	贫 氧 气 体 组 成 (体 积 %)			
			氮 气	氧 气	环 己 烷	其 他
数 据	10	156—160	51.67	5.15	42	1.18

按混合气中环己烷的浓度42% (体积)，从图1查出，爆炸范围内氧气浓度大致为

25%，而实际设计采用的氧气浓度只有5%左右，远离爆炸范围。

(四) 贫氧混合气的配制方法

采用氧化反应尾气循环返回与新鲜空气混合配制贫氧气体有两种方法，即尾气热循环法和尾气冷循环法，前者是将氧化反应器出来的150—160℃尾气按比例直接与新鲜空气混合。后者是将尾气先经过换热、冷却或再经油洗涤，将尾气中的环己烷绝大部分冷凝下来，至少将尾气中环己烷含量降到1% (体积)以下，然后按比例与新鲜空气混合。

采用尾气热循环配制5% (体积) 贫氧混合气的过程可由图2来表示。

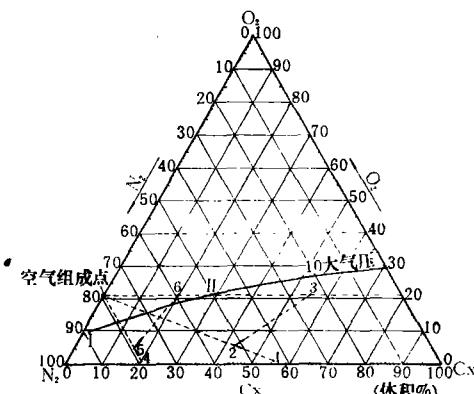


图2 10大气压下环己烷—氮气—氧气爆炸上限线

以岳阳化工总厂环己酮装置为例，从氧化反应器出来的尾气，温度为156℃，组成(体积)为：环己烷55%、氧0.3% (以含氯1%计)、氮(包括其他)44%。以此组成在图2上找到相应的点1，用这种组成的氧化尾气与新鲜空气混合成贫氧气体的组成(体积)为：环己烷42%，氧5.15%，氮(包括其他)52.85%，再以此组成在图2上找到相应的点2，连接点1与空气组成点，连线将通过点2，此线表示尾气与新鲜空气混合过程中，混合气体的组成变化情况。由于最终配制的贫氧混合气组成如图2中点2所示，所以整个配制过程中混合气组成的变化相当于从点1变动到点2。此组成变化线与10大气压下环己烷爆炸上限线没有交点，即贫氧混合气配制的整个过程中，气相环己烷浓度始终在环己

烷爆炸界限以上，因此在密闭的容器中不存在爆炸危险。

考虑到实际生产中的非理想混合（即由于短路、返混或其他原因造成在混合气配制罐中气相浓度局部不均匀），可以设想一个极限浓度组成点，如图2中点3，该点相当于混合气配制罐入口处空气含氧21%、尾气入口处含环己烷55%这样一个组成，以此组成的气体配制到贫氧混合气组成点2，则这种气体混合过程即为从点3变动到点2，这根表示变动的连线也没有与爆炸上限线相交。这表明在实际生产过程中，即使气体混合的非理想性造成局部氧气浓度高达21%。但由于尾气中环己烷浓度足够高，尾气与空气混合过程也不会发生火灾或爆炸危险。

又如假设一种尾气，组成（体积）为：环己烷20%、氧1%、氮79%，此组成即为图2上的点4。由该组成的尾气与新鲜空气混合成含氧5%的贫氧混合气的组成（体积）为：环己烷16%、氧气5%、氮气79%，此组成即为图2上的点5。按理论上的理想混合，可以看出点4和点5的连线不与环己烷爆炸上限线相交，并不穿越爆炸界限，故是安全的。

但同样应考虑到实际生产中的非理想状态，也可以设想出一个极限组成点6，此点组成可以看作在混合气配制罐中的一个局部范围内的气体浓度，其中含环己烷20%、氧气21%。由这种极限组成浓度的尾气最终配制成5%贫氧气体的混合过程，即点6和点5的连线与环己烷爆炸上限线有交点，这表明以这种尾气与新鲜空气混合时，由于实际工业生产中混合配制过程的非理想和非均匀性，在设备某一部分区域内可能存在有穿过爆炸界限的不安全因素。

由此得出，采用尾气热循环法与空气来配制贫氧混合气，循环尾气中环己烷浓度一定要高于某个数值，即能使混合配制后的贫氧混合气中环己烷浓度高于28—30%（体积）。根据这个数值，可以反过来计算循环尾气中的环己烷浓度，如循环尾气中环己烷浓

度不低于这个值，在混合配制过程中环己烷浓度就会始终高于爆炸上限。图2中点I至点II间曲线环己烷浓度为1—30%（体积）。在这个范围内的各点，环己烷浓度相对应的氧气浓度所组成的混合气都有爆炸危险。实际生产中要尽量避开这个浓度范围

尾气冷循环法由于尾气中的环己烷几乎全部被冷凝下来或被洗涤掉，故进入混合气配制罐中的尾气所含的环己烷量小于1%（体积），此浓度已低于环己烷与空气混合物的爆炸下限，而且尾气在混合气配制罐中与空气混合时，环己烷浓度又进一步下降。即使在配制过程中有非理想性，也不会发生火灾或爆炸危险，是完全安全的。但此法在工业生产实施中，须对能量的利用和设备投资加以比较和考虑。

（五）结束语

环己烷氧化工艺生产，在国外和国内都发生过火灾或爆炸事故^[5, 6]，但引起事故的原因是多方面的。对事故原因的分析和安全生产的措施，国外已有报道^[6, 7]，国内多年来的生产和研究，也积累了不少经验。除了本文所探讨的以外，引火源也是一个重要因素，要防止在容器内、外产生引火源，除了在工艺上要及时移出反应热外，还应严格遵循有关电气设计规范^[8, 9]等，使得这类爆炸性混合物引起爆炸必须具备的三个条件同时产生的可能性小到接近于零，从而杜绝火灾或爆炸事故。还应对工艺上可能存在爆炸危险的设备设置防爆墙，并完善消防灭火措施。

参 考 文 献

- [1] 日本宇部兴产公司访华技术代表团提供，“技术资料”（内部），1976年。
- [2] 《化工辞典》，燃料化学工业出版社，1969年8月。
- [3] 轻工部第二设计院编，“醇酮装置”，辽阳石油化工总厂初步设计第三卷第十四册第一分册（内部资料），1975年。
- [4] 锦西化工厂，石油化工设计，[3]，（1973）。
- [5] 南京化学工业公司磷肥厂锦纶车间，“事故报告”（内部资料），1974年。
- [6] Chem. Week, 114[24], (1974.6.12).
- [7] ECN, 25[6403], (197.6.14).
- [8] 一机部标准，“工厂电力设计技术规程”，JBJ6—80（试行），1980年。
- [9] 国家标准，“爆炸和火灾危险场所电力装置设计规范”，GBJ49—82（试行），1981年。