

# 制氢装置转化气蒸汽发生器内漏原因分析及处理

鲁超

(中国石油化工股份有限公司武汉分公司, 湖北省武汉市430000)

摘要：2018年3月中国石油化工股份有限公司武汉分公司12kt/a制氢装置出现蒸汽发生器BE101出口转化气温度快速下降、汽包上水量和产汽量差值逐渐变大的现象，判断为BE101内漏。通过降低BE101和转化系统压力降、配入3.5MPa蒸汽、降低处理量，控制水碳比不小于3.5，BE101出口转化气温度不小于285℃、对流段出口蒸汽温度不大于405℃以维持生产。3月26日BE101出口转化气温度降至281℃，装置停工。根据管内窥镜检查结果和垢样分析，得出因转化催化剂粉末聚集于BE101管束内，导致管束结垢日趋严重，进而引起垢下腐蚀，造成管束减薄穿孔。提出蒸汽发生器运行期间监控重点及检修建议，以及出现内漏后工艺应对关注点。

中国石油化工股份有限公司武汉分公司（简称武汉分公司）12kt/a制氢装置（简称1号制氢）采用烃类蒸汽转化制氢技术，包括原料加氢脱硫预处理、水蒸气转化、中温变换反应、中温变换气甲基二乙醇胺（MDEA）脱CO<sub>2</sub>和变压吸附（PSA）氢气提纯等单元。自2013年4月武汉分公司60kt/a制氢装置（简称2号制氢）投产后，1号制氢装置基本处于停工氮气保护状态，仅在满足氢网平衡时，以管网4.0MPa天然气作为原料，多次短暂开工。2018年1月9日再次开工，初期运行正常，3月7日开始，蒸汽发生器BE101出口转化气温度持续降低，推断为BE101内漏。

## 1 蒸汽系统流程

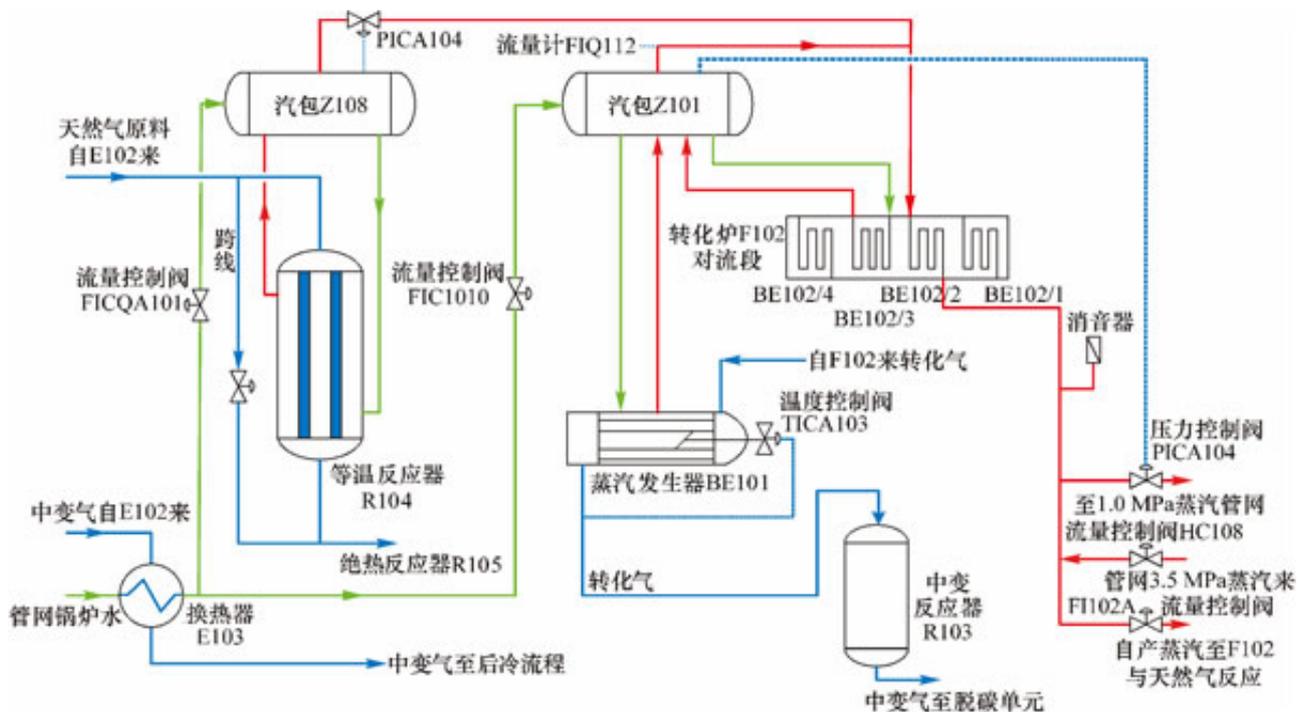


图1 蒸汽系统流程

Fig.1 Flow diagram of steam system

图1为蒸汽系统流程示意。由于采用天然气为原料，1号制氢原料仅少部分通过等温加氢反应器R104，以维持R104催化剂床层及汽包Z108处于热态，大部分原料直接经R104跨线进入绝热反应器R105，反应脱除微量硫。管网锅炉水与中温变换气经换热器E103换热后进入汽包Z101，经蒸汽发生器BE101及转化炉F102对流段蒸汽发生器BE102/3产生蒸汽。自产蒸汽再经转化炉对流段BE102/2过热后与原料天然气混合，进入转化炉F102炉管进行烃类转化反应，生成富含H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和少量CH<sub>4</sub>的转化气。转化气与BE101换热降温后进入中变反应器R103，其中CO与水蒸气反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>。

## 2 BE101内漏判断

### 2.1 BE101出口温度下降

2018年1月9日开工后，1号制氢天然气进料量为 $2600\text{m}^3/\text{h}$ （标准状况下，下同），BE101出口转化气温度已接近 $330^\circ\text{C}$ ，较正常控制指标高约 $15^\circ\text{C}$ 。2月26日，提高天然气进料至 $3100\text{m}^3/\text{h}$ ，在BE101出口温控TICA103全关状态下，BE101出口转化气温度升高至 $340^\circ\text{C}$ ，与装置之前运行参数相比，偏高约 $20^\circ\text{C}$ 。疑因B

E101管束结垢换热效

率下降所致。图2为BE101出口转化气温度

曲线，可以看出，在处理量 $3100\text{m}^3$

$/\text{h}$ 、配汽量 $10\text{t}/\text{h}$ ，BE101中心管全关、转化炉F102出口温度等工艺条件不变情况下，2018年3月7日开始BE101出口转化气温度从 $340^\circ\text{C}$ 开始持续快速下降，2018年3月14日已降至 $305^\circ\text{C}$ ，之后呈不稳定趋势下降。

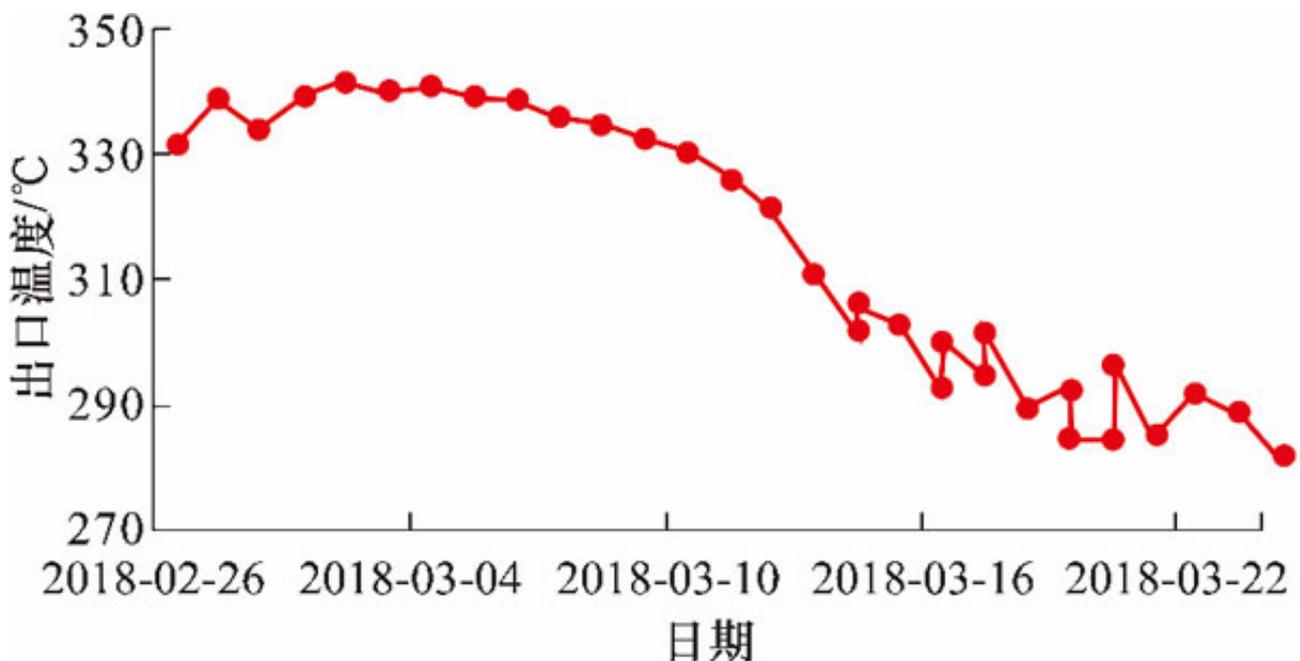


图2 BE101 出口转化气温度

Fig. 2 Temperature of reforming gas  
at the outlet of the BE101

### 2.2 汽包上水量与产汽量差值变大

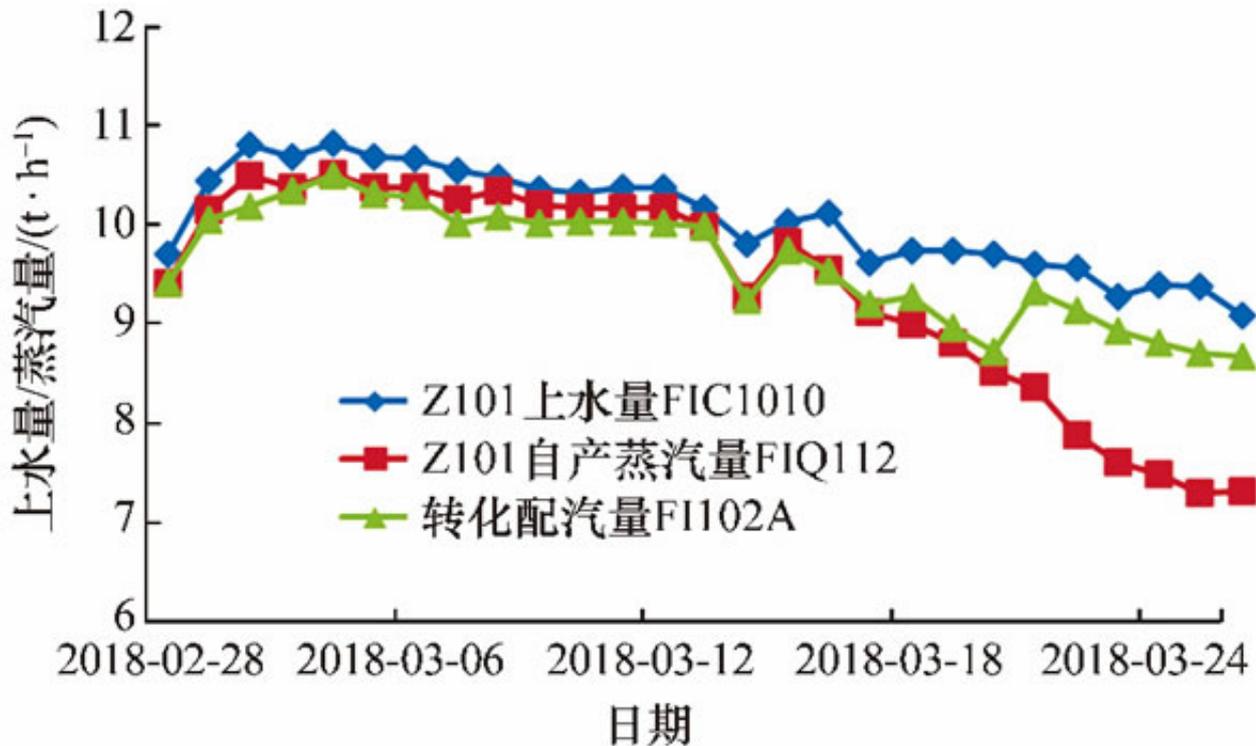


图3 汽包上水量与蒸汽量差值变化

Fig. 3 Variation of the difference between water and steam production

图3为Z101上水量、自产蒸汽量以及转化配汽量变化曲线，可以看出，从2018年3月8日开始，汽包上水量与产汽量差值逐渐增加，2018年3月24日差值已近2t/h。结合BE101出口中变气温度、上水量与自产蒸汽量差值变化趋势，判断为BE101内漏，且漏量呈上升趋势。

### 3内漏后操作应对

确认BE101内漏之后，装置首先降低汽包与转化系统压力降，减少锅炉漏水量，维持生产。

因泄漏点逐渐恶化，未见泄漏趋势稳定。为保证BE101出口转化气温度，逐渐开大BE101温控阀TICA103。从图2可见，每次调整后，出口转化气温度（TICA103）明显回升，随之又迅速下降。2018年3月14日至20日进行5次调整，仅勉强维持BE101出口温度在295 左右。

BE101温控阀TICA103阀位逐渐开大后，随之而来的是自产蒸汽量FIQ112下降。自产蒸汽量降低，会引起转化水碳比降低。为保持转化水碳比在3.5以上，装置于2018年3月15日开始逐渐降低天然气进料量，并于3月20日开始补入系统管网3.5MPa蒸汽。但这会导致转化炉对流 段BE102/2出口蒸汽温度逐渐上升，存在超设计使用温度风险。

经上述调整，BE101出口转化气温度仍无稳定迹象，见图2。考虑到转化系统压力在1.4MPa时，中温变换催化剂KLB-101初始活性温度为280 、转化炉对流 段设计使用温度为420 ，决定当BE101出口转化气温度不大于285 或对流 段出口温度不小于405 时，装置停工处理。2018年3月26日BE101出口转化气温度降低至281 ，装置停工。

### 4停工过程及内漏处理

#### 4.1停工过程及关注点

为防止压力降过大，大量锅炉水漏入中变系统，造成催化剂床层温度下降，水蒸气凝结造成催化剂水合粉碎<sup>[1]</sup>

，因此停工过程应重点关注汽包Z101与中温变换反应器R103入口压力降。此外，停工过程中可燃气体窜入蒸汽系统，检修前须对蒸汽系统进行氮气置换，采样分析合格后方可施工。具体停工步骤及各步关注点见图4。

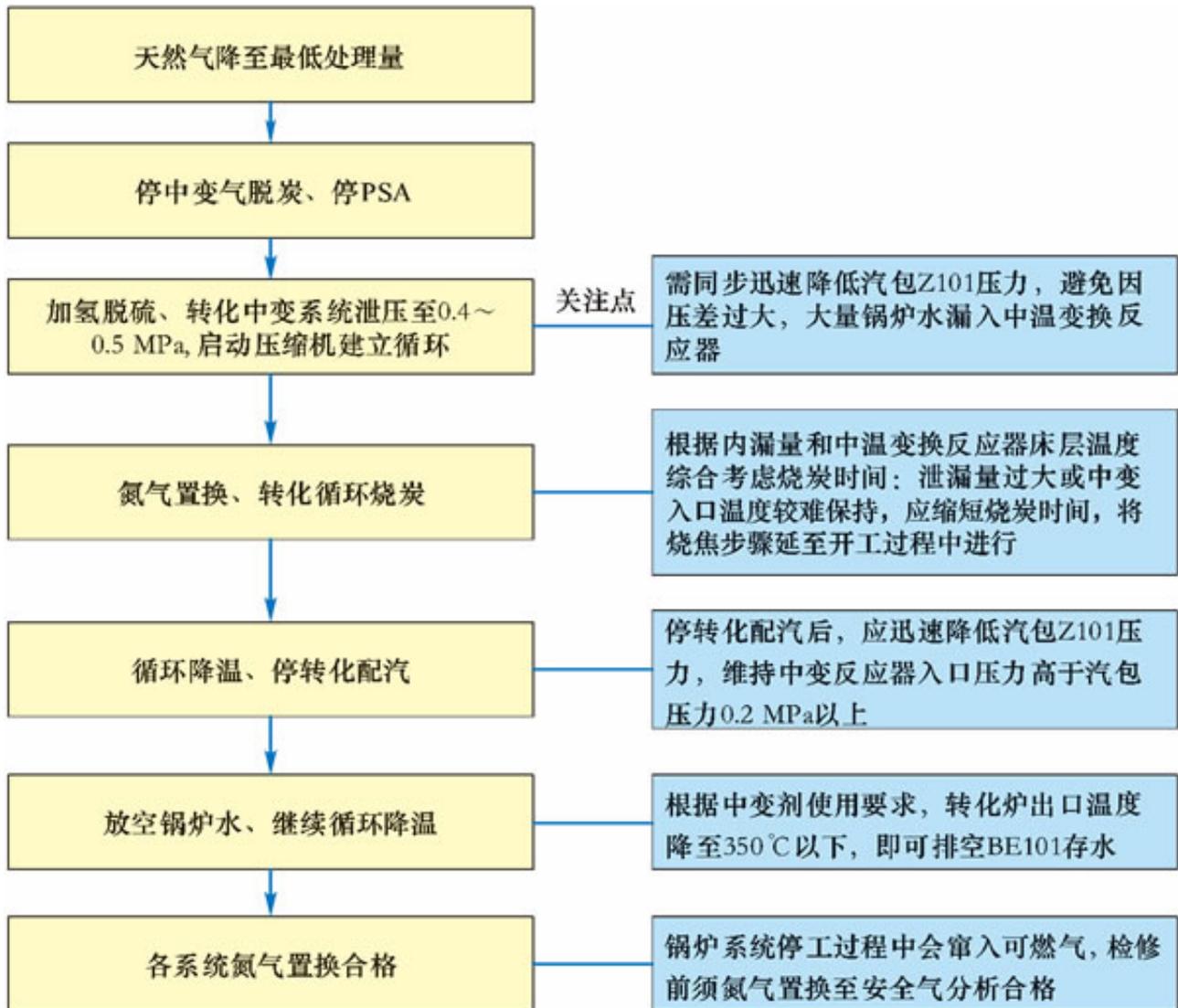


图4 停工过程及各步骤关注点

Fig. 4 Shutdown treatment process and the processing concern after leakage

本次停工过程中，BE101出口转化气温度下降较快，故提前结束转化剂烧炭，F102快速降温逐步停转化配汽，随即降Z101压力至0.25MPa以下。Z101降压后，工艺气漏入蒸汽管网系统，需要引至高点放空。待转化炉出口温度降至约300℃，可排空Z101存水。为彻底脱除停工过程中带入中变反应床层的锅炉水，应维持系统压力0.4MPa、中变反应器床层温度145~155℃并循环干燥。

#### 4.2漏点处理

(1) BE101清理。BE101管箱盖板打开后，发现管束内结垢严重。垢样中存在大量破碎转化剂颗粒，见图5。



(a) 管束垢样粉末



(b) 管束中破碎转化剂颗粒

图 5 BE101 管束内垢样

Fig. 5 Scale formation in BE101 tube bundle

(2) 氮气试漏。BE101 壳程充氮气, 压强为 0.2 MPa, 查找到一根列管漏量较大。

(2) 氮气试漏。BE101壳程充氮气，压强为0.2MPa，查找到一根列管漏量较大。

(3) 管束检查。用内窥镜对管束进行检查，发现管束内部仍有残留的垢物，泄漏管束可见一处明显减薄穿孔。管束外表面状态较好，未见明显结垢和腐蚀情况。

(4) 堵管。对泄漏列管两端进行堵管。

(5) 锅炉水压试验。BE101壳程利用锅炉水缓慢升压至1.5MPa，保持约1h。列管两端及管板焊接处均未见水渍，确认无其他泄漏点。

#### 5内漏原因分析

1号制氢采用烃类蒸汽转化剂Z417/Z418，Z417以高铝水泥为粘结剂，以钾碱为抗积炭助剂，Z418以预烧硅酸钙为载体，两种转化剂均以金属镍为活性组分。结合BE101管束结垢状态、垢样分析数据和管束减薄腐蚀穿孔形貌可以推断，管束泄漏主要原因是催化剂粉末或碎片附着在管束内部，垢下腐蚀造成。

1号制氢BE101于2009年投用，仅2012年打开两端管箱盖板检查，发现部分管束内有少量黄色粉末，只对管束进行了清理，未进一步利用涡流探伤<sup>[2]</sup>等手段检测BE101管束表面情况。2013年2号制氢装置投产后，为满足氢气管网平衡，1号制氢频繁开停工，见表1。

**表 1 装置开停工及检修记录**

Table 1 Record of plant startup, shutdown and maintenance

时 间	开停工原因	蒸汽发生器检修记录
2012 年 6—7 月	全厂大检修	开两端管箱盖板检查,对管束进行清理后回装
2013 年 5—7 月	处理转化炉 F102 顶耐火砖脱落	
2014 年 8—10 月	锅炉水系统消缺	
2016 年 3—5 月	满足全厂大检修停工期间氢网平衡	
2016 年 6—7 月	满足全厂大检修开工期间氢网平衡	
2016 年 10 月	满足催化重整装置停工换剂期间氢网平衡	
2108 年 1 月	因 2 号制氢转化气蒸汽发生器内漏降量,满足氢网平衡	
2018 年 3 月	蒸汽发生器 BE101 出现内漏	管束清理、堵漏,垢样含 34.26% 酸不溶物(高铝水泥)、28.5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (腐蚀产物)

每次开停工,一方面由于转化系统温度和压力的大幅升降、转化炉管热胀冷缩,炉管收缩使催化剂受过大大压力而破碎<sup>[3]</sup>

。另一

方面因停工蒸

汽烧炭过程中,转化剂孔道

内积炭消除反应剧烈,频繁蒸汽烧炭,转化剂结构稳定性

降低<sup>[4]</sup>

,抗压强度下降,进而产生破碎、粉化现象。转化剂碎片或粉末在BE101管束内聚集,在装置停车期间与蒸汽凝结水混合形成垢层。

管束内表面结垢，导致传热系数下降，高温转化气热量无法传递给锅炉水，使得BE101出口转化气温度偏高，进而加剧管束高温氢腐蚀<sup>[5]</sup>

。从图2可以看出，2018年2月底，转化气出口温度已逐渐上升至340℃，表明管内结垢日趋严重。垢物层厚度增加，其与管内壁之间会形成局部低温环境，产生垢下腐蚀<sup>[6]</sup>，加速换热管腐蚀减薄，最终导致管束腐蚀穿孔。

## 6结论和建议

(1) 装置运行期间，可通过BE101出口转化气温度、汽包上水与蒸汽产量差值变化趋势来监控BE101运行状况。

(2) 转化气蒸汽发生器出现内漏后，可根据其出口转化气温度变化趋势、中温变换催化剂初始活性温度、转化炉对流段设计使用温度，制定装置停工措施。

(3) 停工过程中应重点关注蒸汽系统与工艺介质压力降变化，防止锅炉水漏量增加，进入中变反应器床层凝结。若中变反应器入口温度较难维持，可将转化剂蒸汽烧炭过程延至开工过程中进行。蒸汽发生器出现内漏，停工过程中大量可燃气体窜入自产蒸汽系统，在检修前应对蒸汽系统进行氮气置换，并采样分析合格后方可施工处理。

(4) 装置频繁大幅操作调整或开、停工，易引起转化催化剂抗压强度下降，造成催化剂粉化、破碎。转化剂粉末在BE101管束内累积结垢，会导致管束垢下腐蚀减薄。建议应尽量减少装置操作参数大幅调整及频繁开停工，避免对转化剂造成冲击。

(5) 建议加强检修深度。停工大检修期间要对转化炉出口集合总管内部及BE101管束内部进行清扫，防止垢物累积，并应用涡流探伤等手段检测BE101管束表面缺陷，避免出现类似停工事件。

## 参考文献

[1]张华阳，单伟，黄国栋，等.制氢装置紧急停工的处理及注意事项[J].大氮肥，2008，31（5）：329.

[2]姚舜刚.无缝钢管涡流探伤和漏磁探伤比较[J].浙江冶金，2006，57（1）：7.

[3]中国石油化工集团公司人事部.制氢装置操作工[M].北京：中国石化出版社，2007：183.

[4]王克华，李少平，尹长学.制氢装置转化催化剂失活原因分析及对策[J].大氮肥，2006，29（1）：66-67.

[5]江镇海.大型合成氨装置中高温氢腐蚀与防护[J].腐蚀与防护，2008，29（3）：170.

[6]张艳利.冷换设备管束的腐蚀与防护[J].化学工程师，2004，109（10）：31.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/157245.html>