

制氢装置弯头爆裂原因及措施

王庆军,王新军

大连西太平洋石油化工有限公司,大连 116600

摘要:分析了制氢装置中变气蒸汽发生器出口弯头在不到半年时间内出现两次冲刷减薄爆裂的原因,并提出采取更换材质、扩大管径、控制工艺指标及优化原料等预防措施。

关键词:弯头;爆裂;水碳比;措施

中图分类号: TGI72.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0369-03

ELBOW BLOWOUT AND COUNTERMEASURES IN HYDROGEN GENERATION PLANT

WANG Qing-jun, WANG Xin-jun

Dalian West Pacific Petrochemical Company Ltd. Dalian 116600, China

ABSTRACT: This article analyzes the cause of blowout on elbow, which was in service for only half year. According to the analysis results and the operation condition, some countermeasures are postulated to solve the problem such as replacing material, enlarging pathway, controlling technical index and optimizing raw material etc.

KEY WORDS: elbow; blowout; water carbon ratio; measures

大连西太平洋石油化工有限公司制氢装置由中国石油化工总公司北京设计院设计,设计规模为 $30000 \text{ Nm}^3/\text{H} \times 2$, 94 年竣工, 97 年投入使用。制氢工艺采用轻质油为原料,经干法加氢脱硫后,与水蒸汽相混合,通过催化剂部分转化为 H_2 、 CO 及 CO_2 , 再通过中温变换,使 CO 与 H_2O (汽)反应,生成 CO_2 和 H_2 , 中变气再经多次冷凝分离后,进入变压吸附单元,生产 99.99% 高纯氢气,尾气排入火炬系统或作燃料气。中变气蒸汽发生器 A 列(ER-102)出口弯头于 2001 年 10 月和 2002 年 3 月两次出现减薄爆裂事故,而同一工艺条件的 B 列(ER-202)却没发生同样事故。本文对两系列操作条件、原料组成、设计条件等进行分析,指出了爆裂原因。

1 问题

制氢装置 A 系列中变气蒸汽发生器(ER-102)管程出口弯头在 2001 年 10 月和 2002 年 3 月两次出现减薄爆裂事故,(见图 1),时间相距不到半年,而同一操作条件下的 B 系列中变气蒸汽发生器(ER-202)却没发生同样事故。现场发现爆裂弯头内壁

应气流面有大量不均匀腐蚀坑,坑深 $3 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$, (见图 2),而背气流面却没有点蚀现象。出口弯头材



图 1 弯头爆裂图 8.5 ×



图 2 内壁冲刷腐蚀图 8.5 ×

表 1 中变气蒸汽发生器工况

位号	管程工况					壳程工况				
	入口温度	出口温度	入口压力 MPa	出口压力 MPa	介质	入口温度	出口温度	入口压力 MPa	出口压力 MPa	介质
ER-102	322	183	2.34	2.32	中变气	80	180	1.0	1.0	蒸汽
ER-202	297	180	2.32	2.28	中变气	80	180	1.0	1.0	蒸汽

表 2 原料性质对比

项目	设计原料	实际运行原料
密度, kg/m ³	0.5862	0.7147
干点,	65	177.6
硫含量, ×10 ⁻⁶ μg/L	<100	<100
芳烃含量, v %	0.93	9.3
平均分子量	C _{4.5571} H _{10.9542}	C _{7.464} H _{16.184}
水碳比	3.7~4.2	4.0~5.63
化学组成, v %		
C ₃	12.77	
C ₄	31.04	0.7
C ₅	43.90	6.8
C ₆	11.36	16.6
C ₇		24.6
C ₈		22.1
C ₉		12.2
C ₁₀		6.3
C ₁₁		1.4
苯	0.93	0.6
甲苯		2.8
C ₈ 芳烃		3.8
C ₉ 芳烃		1.8
C ₁₀ 芳烃		0.3

质为 20[#] 钢,规格: 325 ×14,爆裂后爆裂处壁厚为 2.0 mm。中变气蒸汽发生器工况见表 1。管程材质 20[#] 钢,壳程材质 16MnR。

2 爆裂原因分析

2.1 原料组成

由表 2 可知装置实际运行的水碳比(H₂O/C)比设计的要大,而采用大水碳比运行有两个原因:制氢的原料是脱硫后的常顶汽油,干点达到了 178,远远高于 65 的设计值,且重烃和重芳烃含量较设计高出许多倍,现装置多在低负荷状态下运行(50%~60%),为保证物流在转化炉管内均匀分布,

避免转化炉管内催化剂结碳或飞温,使催化剂失活。

2.2 两列操作工艺条件对比

自 2000 年至今随机选取 A、B 两系列同一时间操作数据列表 3。由表 3 可得出: A 系列的平均生产负荷要高于 B 系列, A 系列的水碳比要高于 B 系列, A、B 两系列的蒸汽发生器中变气出口温度(管程出口)与在相应蒸汽分压下的蒸汽露点温度很接近,说明中变器出口可能存在露点腐蚀^[1], A 列操作温度相对于 B 列比其露点温度更低,这与 A 系列的水碳比高于 B 系列相一致。

2.3 设计

由于此处可能存在相变,为了避免产生露点腐蚀,设计时要求此处操作温度高于露点温度 20,但此处设计选用的换热器换热面积较大,工艺生产的又是 1.0 MPa 饱和蒸汽,从而确定了此处操作温度最高为 183,达不到设计要求的操作温度 188,不能适应装置的低负荷运行和原料变重或事故状态下大水碳比的运行工况,实际露点温度是 176.5,必然产生两相流,形成碳酸的露点腐蚀。同时,此处的设计温度比较低(188),也是产生露点腐蚀的一个原因。

X 射线衍射分析结果显示腐蚀产物主要由 Fe(HCO₃)₂ 和 FeCO₃ 及少量的 Fe₂O₃ 和 FeO 相构成,在衍射峰中,Fe(HCO₃)₂ 和 FeCO₃ 相的衍射强度最强。

由以上分析可知,造成弯头减薄爆裂的原因是介质中存在的大量 CO₂,在低温状态下,溶入生成的水中,形成碳酸溶液,与金属发生反应,生成 Fe(HCO₃)₂ 和 FeCO₃^[2],且腐蚀产物以疏松的状态附着在管壁上,被高速气流冲刷脱落^[3],暴露出金属基面,碳酸再次腐蚀金属基面,周而复始,造成管壁减薄,发生爆裂。

3 措施

为避免生成两相流,以及在两相流状态下生成的碳酸在高流速情况下,对换热器管板及出口管线造成冲刷腐蚀,在 2002 年 9 月装置检修期间采取了

表 3 A、B两系列操作参数对比表

项目	系列		A		B		A		B		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
生产负荷, %	56	58.6	55	53.46	70.3	66	71.2	63.2	81.4	77.3	
原料, kg/h	4515	4291	3871	3768	5165	4767	5977	5333	6500	6100	
配气, kg/h	1127	1185	1411	1375	1598	1577	873	750	1335	1335	
水碳比	5.2	4.93	5.63	5.3	4.49	4.02	4.84	4.36	4.25	4.04	
蒸汽量, kg/h	36000	33000	36000	33000	37000	31000	41000	33000	41000	37000	
中变气组成 %	CH ₄	3.54	5.09	3.48	3.03	4.77	5.26	4.33	4.76	3.81	3.96
	CO	0.92	0.86	0.88	0.91	1.67	1.36	1.1	0.97	0.92	0.89
	CO ₂	21.9	20.47	20.74	20.81	20.07	20.07	21.15	21.16	20.08	21.18
	H ₂	72.48	72.18	74.96	74.62	72.19	72.89	71.93	70.74	72.93	72.3
管程压力, MPa	2.32	2.28	2.28	2.28	2.34	2.32	2.34	2.32			
管程入口温度, °C	276	271	301	288	322	297	297	269			
管程出口温度, °C	180	180	182	181	180	180	180	180	180	180	
蒸汽饱和温度, °C	183.7	182.8	185	182.4	180.52	176.56	182.92	179.48	178.84	177.2	
干气/蒸汽	51.81/ 48.19	51.96/ 48.04	49.55/ 50.45	52.33/ 47.67	55.62/ 44.38	59.5/ 40.5	53.08/ 46.92	56.37/ 43.63			
水蒸气分压, MPa	1.118	1.095	1.15	1.086	1.038	0.939	1.098	1.012			
温差, °C	3.7	2.8	3	1.1	0.52	- 3.34	2.92	- 0.5	- 1.16	- 2.8	

以下措施:

1 将中变气蒸汽发生器管束材质更换为 0Gr18Ni10Ti, 更换管箱并内衬 0Gr18Ni10Ti, 中变气蒸汽发生器管程出入口管径由 DN300 扩为 DN350, 从而将介质流速由 25m/s 降到 18m/s, 减小冲刷腐蚀。

2 将中变气蒸汽发生器 ER - 102/202 出口管线材质由 20# 钢更换为 0Gr18Ni10Ti, 同时扩径为 DN350, 减小介质对管壁的冲刷腐蚀。

3 优化制氢原料, 争取达到原设计要求, 从而降低此处的露点温度, 从源头控制露点腐蚀的产生。

4 严格工艺操作指标, 严格控制 H₂O/C, 启用原设计、安装的 H₂O/C 在线分析仪, 做到实时控制, 指导生产, 调整操作。

5 调整工艺流程, 提高此处设计的操作温度, 从根本上杜绝相变产生的条件。

参考文献:

- [1] 谷子月. 烟气酸露点算图[J]. 石油炼制译丛, 1983, 9: 61.
- [2] 饶兴鹤. 制氢装置 CO₂ 系统腐蚀调查分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1992, 9(3): 28.
- [3] 彭建雄, 刘烈炜, 胡倩. 碳钢在 CO₂ - H₂S 体系中的腐蚀规律研究[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 60.