

制氢转化炉炉管红管原因分析及改进措施

杨百科*

(泰州东联化工有限公司, 江苏 泰州 225321)

摘要:制氢装置在开工产氢后不久出现 14 根炉管红管,对此事件进行了分析。根据炉管红管现象、卸出催化剂形态、转化炉出口甲烷含量及其转化率、炉管壁温、炉管压差、催化剂性能测试、炉管检测等内容,结合催化剂影响因素,综合分析了导致此次转化炉炉管红管原因。从生产经验出发,提出了制氢装置运行过程中改进措施和相应对策,从而保证制氢装置平稳安全运行。

关键词:炉管红管;失活;转化率;催化剂粉碎;炉管检测

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0157-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.037

Causes analysis and improvement strategies of red tubes in reformer furnace tube for hydrogen generation

YANG Bai-ke*

(Tai Zhou Donglian Chemical Co., Ltd., Taizhaou 225321, China)

Abstract: There are 14 reformer furnace tubes in the hydrogen generation unit become red soon after the start-up of hydrogen production. The causes of the red tube phenomenon are comprehensively analyzed from the aspects of the morphology of unloaded catalyst, methane content at the outlet of furnace, conversion rate, furnace wall temperature, furnace pressure difference, catalyst performance test, furnace tube test, etc. According to the experience, the improvement strategy and countermeasures during the operation of hydrogen plant are proposed to ensure the stable and safe operation.

Key words: red tubes; catalyst deactivation; conversion rate; catalyst crushing; furnace tube detection

泰州东联化工有限公司制氢装置采用轻烃水蒸汽转化造气技术,设计氢气生产规模为 8 000 m³/h,作为加氢装置氢气来源;以催化干气或天然气为原料。

制氢装置 2015 年 5 月 10 日首次开工产氢后不久,陆续发现 14 根炉管红管,采取措施运行 2 个月后,红管现象没有减轻,还严重影响加氢装置的用氢量和转化炉的安全运行。

关于生产数据分析炉管红管原因和现象的报道仍较少,而本文中运用生产数据,结合炉管红管进行综合分析原因,为类似装置提供借鉴经验;2015 年 8 月 15 日再次开工后,转化炉恢复正常(本文中采用正常数据即是此时数据)。

1 转化炉特点

东联化工制氢装置转化炉制氢量为 8 000 m³/h,转化炉管共 48 根,按 2 排平行布置,每排 24 根,材质为 ZGCr25Ni35NbTi,炉管规格 127 × 12, L:14 414

(mm);转化炉燃烧器为顶烧,共设有 18 台,与炉管平行布置,分 3 排,每排 6 个

2 转化催化剂(Z417/Z418)装填

2.1 Z417/Z418 装填量

催化剂装填数量见表 1。

表 1 催化剂装填数量

名称	转化催化剂	转化催化剂
装填位置	F102 上半部	F102 下半部
型号	Z417	Z418
装填体积比/%	50	50
装填量/m ³ (t)	2.40(2.64)	2.40(2.40)
装填方式	布袋法,严格按装填方案	

2.2 Z417/Z418 装填炉管偏差

由表 2 可知,1~48 单根炉管压差与全部炉管平均压差的偏差的绝对值均不大于 5%,说明转化催化剂 Z417/Z418 装填符合要求。

表 2 单管压差与全炉管平均压差的偏差(绝对值)

炉管号	单管压降/MPa	偏差/%	炉管号	单管压降/MPa	偏差/%
1	0.047	0.84	25	0.047	0.84
2	0.048	1.27	26	0.047	0.84
3	0.048	1.27	27	0.047	0.84
4	0.048	1.27	28	0.047	0.84
5	0.048	1.27	29	0.047	0.84
6	0.048	1.27	30	0.048	1.27
7	0.047	0.84	31	0.047	0.84
8	0.047	0.84	32	0.047	0.84
9	0.046	2.95	33	0.047	0.84
10	0.048	1.27	34	0.048	1.27
11	0.048	1.27	35	0.047	0.84
12	0.048	1.27	36	0.048	1.27
13	0.048	1.27	37	0.047	0.84
14	0.046	2.95	38	0.048	1.27
15	0.048	1.27	39	0.048	1.27
16	0.047	0.84	40	0.047	0.84
17	0.048	1.27	41	0.047	0.84
18	0.048	1.27	42	0.047	0.84
19	0.047	0.84	43	0.047	0.84
20	0.047	0.84	44	0.048	1.27
21	0.047	0.84	45	0.048	1.27
22	0.048	1.27	46	0.047	0.84
23	0.048	1.27	47	0.047	0.84
24	0.048	1.27	48	0.047	0.84

3 转化炉炉管红管情况概述

东联化工制氢装置 2015 年 5 月 10 日开工产氢以后,陆续发现有 14 根炉管红管,占总炉管数的 29%,严重影响制氢装置的安全长周期运行。

3.1 炉管红管

由图 1 可知,炉管红管现象非常明显,出现了炉管整体红管现象,并且伴有少量花斑和亮斑,与正常

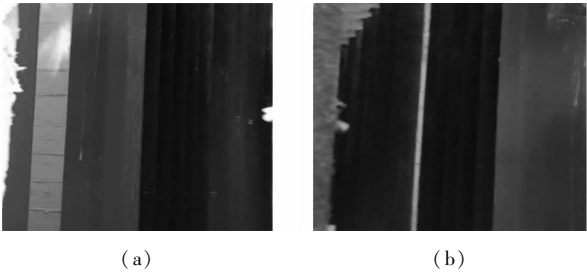


图 1 炉管红管现象

转化炉管颜色(黑色)有明显区别。

3.2 新催化剂与卸出旧催化剂形态对比

新催化剂如图 2 所示,卸出的旧催化剂如图 3 所示,旧催化剂已有粉碎形态,与新催化剂相比有明显区别,这是导致转化炉炉管红管的直接原因。

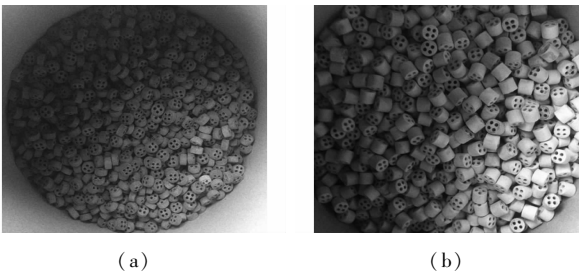


图 2 新催化剂(Z417/Z418)



图 3 卸出后旧催化剂(红管中)

3.3 炉出口甲烷含量

从表 3 可以得出,炉管红管时,转化炉出口甲烷含量高于炉管正常时 7.26%。

表 3 红管与正常时的炉出口甲烷体积分数 %		
状态	炉管红管时	炉管正常时
炉出口甲烷体积分数	14.55	7.29

3.4 甲烷转化率

从表 4 可知,转化炉炉管红管时,甲烷转化率低于炉管正常时 16.28%,说明红管中的催化剂已经粉碎或失活,从而导致甲烷转化率低和转化炉出口甲烷含量高。

表 4 红管与正常时的甲烷转化率 %		
状态	炉管红管时	炉管正常时
甲烷转化率	55.58	71.86

3.5 炉管壁温

转化炉管的工作条件苛刻:管壁工作温度高(850~920℃),内外壁温度差大(28~101℃)、承受内压引起的工作应力和自重应力,并经受开停工引起的疲劳和热冲击,转化炉的操作温度又基本决定了炉管及其管件的金属温度^[1]。

从表 5 可知,红管的炉管壁温度(炉管 3 m 处)达到 1 001℃,比正常状态时温度高 71℃,严重影响了转化炉的安全长周期运行。

表 5 炉管壁温			℃
	设计	炉管红管时	正常状态
炉管壁温	1050	1001	930

3.6 炉管压差

从表 6 可知,炉管红管时,炉管压差比正常状态高 0.068 MPa,从卸出的催化剂(图 3)可以得知,炉管催化剂粉碎是导致炉管压差上升的主要原因。

表 6 炉管压差			MPa
	炉管红管时	正常状态	
炉管差压	0.362	0.294	

4 催化剂性能测试

4.1 强度分析

由表 7 可知,Z418 强度达到设计要求,而 Z417 强度有一定程度的下降,这是由于催化剂运行一段时间后,强度会有一定的下降;此外,蒸汽带水会降低催化剂强度。

表 7 强度测试数据			N/颗
强度值	Z418	Z417	
设计	≥400	≥200	
实测	418.8	197.9	

4.2 元素分析结果

如表 8 所示,根据分析结果来看,①活性组分没有流失;②检测出的 S、Cl 含量不高,可以推测催化剂 S 和 Cl 中毒可能性较低;③Z417 中 K₂O 含量有一定程度的下降,在 Z418 中元素检测出 K₂O 含量有 1.64%,而 Z418 中无 K₂O,说明 Z417 钾含量流失到催化剂 Z418 上,下段催化剂 Z418 具有一定的捕钾能力^[2]。

表 8 卸出催化剂荧光分析结果					%
	Z417		Z418		
	设计	实测	设计	实测	
NiO	≥10	12.5	≥16	22.7	
K ₂ O	—	1.64	≥5	3.14	
S	微量	0.058	微量	0.064	
Cl	微量	0.016	微量	0.015	

5 炉管检测

根据炉管检测结果,如表 9 所示,此次炉管红管对炉管性能没有发生较大的变化,根据检测结果,炉管的使用不受影响,在正常工况下可放心使用。

表 9 炉管检测数据		
检测方法	检测数据	结果
超声波	A 级:32 根炉管	合格
	B 级:16 根炉管	合格
蠕胀测定/mm	128.1 ~ 129.9	合格
金相检验	一次共晶碳化物沿晶呈网状或块状分布,未见有粗化趋势,二次碳化物晶内弥散分布,未见明显合并趋势;碳化物 I 级;显微孔洞 I 级	合格
渗透检测	下集合管与加强接头角焊缝:未发现裂纹类超标缺陷	合格
	下猪尾管与加强接头角焊缝:未发现裂纹类超标缺陷。	合格

6 原因分析

6.1 原料中硫、氯、烯烃超标

由于开工用原料气是天然气,其中 S、Cl、烯烃均较低,并且加氢和脱硫温度均在要求的指标(360 ~ 380℃),新装催化剂活化较高,不存在脱硫剂饱和和失活问题。进入转化炉原料气中 S、Cl 和烯烃分析如表 10。

表 10 原料分析		
	设计	实测
S/(μg·g ⁻¹)	≤0.5	0.15
Cl/(μg·g ⁻¹)	≤0.5	0.24
烯烃(体积分数)/%	≤0.1	—

根据原料分析,进入转化炉原料中 S 和 Cl 含量合格;与表 8 分析催化剂 S 和 Cl 含量较低结果一致,推断转化催化剂 S 和 Cl 中毒造成此次炉管红管和催化剂失活可能性小^[3]。

6.2 配入蒸汽

主要包括 2 个方面,蒸汽品质和蒸汽带水。
(1)蒸汽品质
由表 11 可知,3.5 MPa 蒸汽分析项目达到设计要求,符合转化炉配汽品质要求,蒸汽品质造成转化炉炉管红管和催化剂(粉碎)失活可能性小。

表 11 3.5 MPa 蒸汽品质分析

项目	设计	实测
电导率/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	<7	6.14
$\text{Na}^+ / (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	≤ 15	10
$\text{SiO}_2 / (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	≤ 20	11.8
$\text{Cl} / (\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	≤ 0.5	—

(2)蒸汽带水

在开工产汽过程中,蒸汽暖管不充分,或蒸汽本身含水,造成转化炉管上层催化剂 Z417 粉碎,从而导致炉管红管。根据卸出的催化剂(图 3)和 Z417 钾流失(表 8)结果来看,蒸汽带水造成催化剂粉碎的可能性大。

6.3 脉冲式进料

原料在投料过程中,原料气管子是 DN150,可能存在瞬时过大现象,形成脉冲式进料,从而在转化炉催化剂表面形成结碳,先使上部 Z417 催化剂失活,上部炉管先有红斑、红管现象发生。随着时间的延长和处理不及时,下部炉管催化剂 Z418 结碳失活,整根炉管催化剂失活,导致炉管红管,甚至催化剂破碎^[4]。脉冲式进料造成炉管红管可能性极大。

6.4 仪表(热态)调校

在开工过程中,重视关键仪表热态调校,特别是原料进料流量计、蒸汽配汽流量计和水碳比程序等关键仪表的核对和(热态)校对。随着温度的升高,仪表的热态调校要及时,发现问题及时处理,否则不能投料。此次开工,对原料气流量计和蒸汽流量计的热态调校不及时,极有可能造成水碳比失调,导致造成炉管红管的可能性极大^[5]。

7 措施

7.1 降低负荷、提高配汽量和返氢量

发生炉管红管后,降到最低负荷 30%,水碳比从 3.8 提高到 7.5;返氢量从 3% 提高到 20%,按照还原时的温度要求,对催化剂进行活化,效果仍不明显,红管现象没有消失,出口甲烷含量仍达到 14% 左右,说明催化剂已经粉碎或失活。

7.2 更换催化剂

经过降低负荷、提高配汽量和返氢量等一系列调整措施再次活化催化剂,但转化炉红管问题依然存在,这也说明催化剂再生效果差。为提高甲烷转化率和保护炉管,避免炉管长时间处于超温状态,更

换催化剂。

7.3 加强仪表调校

加强对进料质量流量计进行调校,根据季节和温度变化适时调整,减少其对流量的影响;对影响转化炉核心参数水碳比的仪表进行重点监控,特别是开工时,仪表的热态调校要及时,提高仪表显示的准确性。

7.4 加强水碳比核算

每天不定时地监控水碳比变化,若原料组分波动而引起碳的总量变化,要及时调整水碳比,保证水碳比在 3.5~4.5,避免水碳比失真;此外,要结合中变气组分或进料组分,适时核算水碳比是否在正常的范围内,保证水碳比在设定值。

7.5 进料管线整改

由于进料管线管径 DN150,为防止原料气形成脉冲式进料,在进料调节阀前后增加旁路(DN20 管线)。在开工过程中,缓慢打开 DN20 手阀进料,待流量稳定后,投入流量调节阀,防止形成脉冲式进料,保护催化剂及炉管。

7.6 增加暖管消音器

在开工过程中,配汽管线必须管暖充分,防止蒸汽带水;为保证暖管充分,降低现场噪音排放,方便操作工安全操作,现场增加暖管消音器。

8 结语

此次炉管红管主要原因归结 3 点:①蒸汽带水;②脉冲式进料;③水碳比失调。经过一系列改进措施无效后,更换转化催化剂,吸取上次开工经验和采取改进措施后,转化炉炉管恢复正常,转化炉催化剂 Z417/Z418 甲烷转化率和炉出口甲烷含量达到设计要求,并且通过标定。

参考文献

[1] 齐立志,张邵波,艾中秋.制氢装置安全运行与管理[M].北京:中国石化出版社,2006:101-103.
[2] 郝树仁,董世达.烃类转化制氢工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2010:120-122.
[3] 张华阳.制氢装置转化催化剂中毒原因分析与解决措施[J].炼油与化工,2008,19(3):16-19.
[4] 田喜磊.制氢转化催化剂的影响因素分析及对策[J].炼油技术与工程,2011,41(3):44-48.
[5] 王克化,李少平,尹长学.制氢装置转化催化剂失活原因分析与对策[J].大氮肥,2006,29(2):65-68. ■