

# 甲硫醇专用催化剂工业使用失活原因分析及处理

杨 军 张华荣 (湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443003)

**摘要:** 本文对比甲硫醇催化剂三次投料进行活性恢复处理, 考察此三次投料试运情况, 评价对三次投料催化剂装置, 置换, 硫化数据的结构分析。

**关键词:** 甲硫醇; 催化剂; 使用失活; 分析及处理

## 1 概述

某公司某年6月开始试用甲硫醇催化剂, 投料三次, 第三次投料前进行过活性恢复处理。

第一次运行时间158h, 甲醇转化率平均96.87%, 甲硫醇选择性88.94% (wt.), 刚投料合成的甲硫醇为黄色, 后来合成的产品为无色透明。

第二次共运行26h, 甲醇转化率85.33%, 甲硫醇选择性80.2%, 合成产品甲硫醇钠无色、质量合格。

第三次共运行33h, 甲醇转化率88.54%, 甲硫醇选择性80.2%, 生产的甲硫醇钠颜色为黄色, 随运行时间延长颜色逐渐变淡, 但经过蒸发精馏后生产的产品仍然带色。

试运情况表征:

①该催化剂从甲醇转化率、甲硫醇选择性、合成的甲硫醇等满足生产要求;

②该催化剂的硫化、投料等操作比较严格, 一旦使用不当, 处理非常麻烦, 带来的后果比较严重。

## 2 催化剂装填、置换、硫化

### 2.1 催化装填

装催化剂, 通入氮气保护, 热紧固。

催化剂反应器规格为 $\Phi 2000 \times 4000$ (mm), 装填管规格 $\phi$ 外45/ $\phi$ 内36, L=4000mm, 共784根, 总有效体积3.19m<sup>3</sup>, 催化剂反应管外管总换热面积443 m<sup>2</sup>。

### 2.2 氮气置换

期间氮气通入量约200Nm<sup>3</sup>/h, 反应器温度一直保持在370~380℃。

### 2.3 催化剂硫化

21日18点开始硫化, 硫化起始温度365~368℃, 硫化时间共2h, 结束硫化时催化剂床层温度367.9~371.1℃。硫化氢量控制: 初期(前30min)为100~130kg/h, 中期(30~100min)为200kg/h, 后期(100~120min)为130kg/h。折100%硫化氢计算, 总进料量约259kg。

合成产品变黄分析, 一是硫化氢投料量超出理论量约20%; 二是硫化氢投料起始硫化催化剂床层温度太高, 高出约46~67℃, 硫化终温度又太低, 距催化剂硫化终温尚差79℃; 三是硫化时间短, 只有2h, 与要求时间差4h。可以初步判断催化剂硫化不彻底, 硫化过程中析出了硫磺和碳。

## 3 投料运行

本次新催化剂使用时, 原料为一级品甲醇, 硫化氢含量为75~78% (wt.), 二氧化碳22~25% (wt.), 温度约40℃, 压力150kPa。

### 3.1 第一次投料

21日投料运行, 27日停止投料, 运行时间158h。此

期间95% (wt.) 甲醇投料量控制在300~700kg/h, 甲醇与硫化氢分子比控制在1.11~1.35, 反应温度约385℃, 反应压力70kPa。

初始投料时, 下料为红黄色(偏黄), 之后颜色逐渐变淡, 由红向黄转变, 再由黄变为无色透明。

主要操作数据记录(见表1)。

从表1中可以看出, 新甲硫醇专用催化剂使用性能为: 甲醇平均转化率为96.87%, 硫化氢平均转化率76.33%; 以甲醇计量为基准计量的甲硫醇选择性平均88.94%, 基本满足生产需求。

### 3.2 第二次投料

第二次于7月2日投料, 甲醇(含量95%)初始投料量为500kg/h, 随后调整至700kg/h, 甲醇与硫化氢的质量比约为1.22:1~1:35, 反应温度控制在385℃左右, 反应压力70kPa。反应器运行至7月3日停工, 停循环, 改进氮气保护。

投料运行操作数据记录为(见表2)。

从表2看出, 第二次投料后的运行数据为甲醇转化率均值为85.33%, 较第一次投料时降低11.54%, 硫化氢转化率均值为54.18%, 较第一次降低22.15, 甲醇和硫化氢原料的转化率均下降明显; 以甲醇和硫化氢为基准计算的甲硫醇选择性分别为84.07%和85.97%, 较第一次投料时分别降低4.87%和3.42%。其原因是催化剂未彻底硫化, 或硫化过程中有硫磺析出, 或操作不当造成催化剂出现炭沉积, 尚不能确定。

### 3.3 第三次投料

第三次投料时间为7月5日。此次投料调整了甲醇和硫化氢的投料比例以提高甲硫醇的产量, 增加了硫化氢的投料量, 95%甲醇投料量为700kg/h, 甲醇与硫化氢分子配比控制为1:1.05, 反应温度385℃左右, 反应压力70kPa。

本次投料后, 当天没有发现异常。第二天早上在取样分析时发现甲硫醇钠产品颜色有点黄, 下午加剧, 随即减少硫化氢量, 仍没好转, 且下料明显偏黄变深, 比较浑浊, 能见度差, 本次投料与第一次投料对比, 甲醇和硫化氢在合成尾气中的利用率有所下降, 随即停止进料, 停循环, 用氮气保护。

第三次投料后的运行操作数据(见表3)。

从表3看到, 第三次投料后催化剂对甲醇和硫化氢的转化率分别为85.11%和57.64%, 以甲醇和硫化氢为计量的甲硫醇选择性分别为80.20%和85.11%。与第二次投料相比, 甲醇的转化率下降0.22%, 硫化氢的转化率却提高了3.46%, 说明第三次投料后催化剂的转化率基本没有变化; 以甲醇和硫化氢为计量的甲硫醇选择性分别下降了

3.87% 和 5.06%，下降明显。

以上数据与第一次投料相比，甲醇和硫化氢的转化率分别降低 11.76% 和 18.69%，其中硫化氢转化率下降更为明显；以甲醇和硫化氢为计量的甲硫醇转化率分别下降 8.74% 和 5.06%。初步判断，催化剂床层上析出了硫磺，还可能出现了积炭，导致催化剂活性和选择性降低。

#### 4 催化剂恢复活性处理

##### 4.1 催化剂失活原因分析

通过对比，判定催化剂预硫化导致硫磺析出，影响到催化剂的使用效果。产品变色进一步印证有硫磺析出，极细硫磺进入甲硫醇中，用碱液吸收后生成的甲硫醇钠被碱液中的微量氧化成绿色。

①此次硫化过程看，理论上需要硫化氢 214.5kg，而此次工厂内硫化氢投加量超过理论计算量的 20%。同时硫化时间过短，导致单位时间内硫化氢投入量过多，发生了硫化氢生成硫磺的反应；

②从反应的现象上看，预硫化前反应器中气体置换不彻底，反应器中残留的氧气浓度可能超标，也是导致硫磺产生的原因之一；

③从提供的预硫化操作情况看，此次预硫化方案存在问题：一是硫化开始温度偏高为 368℃，规定初始的硫化温度为 320℃，没控制升温速率，初期温度的升温速率要

保持在 10~30℃；二是硫化时间短，只有 2h，不足 5h，且硫化氢投料过大。

##### 4.2 恢复活性处理

①采用高温氮气对催化剂床层进行吹扫；

②氮气保护下，以 1℃/min 的速率进行升温，升温至 470℃，并保温 1h，通过升华去除硫磺；

③在氮气保护下将床层降温制 320℃，再进甲醇和硫化氢。如积硫不严重催化剂性能将得到恢复，如果处理后仍然不能恢复活性，说明催化剂有积炭，需要器外烧炭再生。

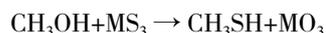
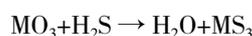
经复活处理，基本恢复活性，但还是对催化活性造成了不可逆损伤，值得以后操作过程中防范。

通氮气温度变化记录（见表 4）。

#### 5 原因剖析及异常处理

##### 5.1 原因剖析

甲硫醇催化剂为贵金属氧化物  $MO_3$ ，在使用前需要预硫化，转化为硫化态。只有在硫化态时催化剂才有催化活性。



副反应：



表 1

日期	时间	CH <sub>4</sub> O 投料量	H <sub>2</sub> S 投料量	CH <sub>4</sub> O: H <sub>2</sub> S mol/mol	转化率 % (wt.)		选择性 % (wt.)	
		kg/h	kg/h		甲醇	硫化氢	以甲醇计	以硫化氢计
6/21	22:50	500	581	1.11	98.59	77.81	88.39	88.64
6/22	9:00	567	508	1.44	92.57	81.98	87.46	87.88
6/23	9:20	570	526	1.40	98.18	67.09	92.72	93.51
6/24	20:30	501	441	1.47	98.03	67.57	91.93	92.49
6/25	9:00	702	767	1.18	96.16	78.99	89.62	90.04
6/26	21:40	286	297	1.25	97.85	78.33	81.35	80.86
平均值		557	535	1.35	96.87	76.33	88.94	89.39

表 2

日期	时间	CH <sub>4</sub> O	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub> O: H <sub>2</sub> S mol/mol	转化率 % (wt.)		选择性 % (wt.)	
		投料量	投料量		甲醇	硫化氢	以甲醇计	以硫化氢计
		kg/h	kg/h					
7月2日	13:10	670	712	1.22	91.31	51.52	85.88	88.73
7月3日	8:50	738	778	1.23	82.69	56.5	85.78	97.41
平均值		733.75	755.5	1.26	85.33	54.18	84.07	85.97

表 3

日期	时间	CH <sub>4</sub> O	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub> O: H <sub>2</sub> S mol/mol	转化率 % (wt.)		选择性 % (wt.)	
		投料量	投料量		甲醇	硫化氢	以甲醇计	以硫化氢计
		kg/h	kg/h					
7月5日	5:50	700	700	1.29	67.93	71.58	89.5	90.64
7月6日	11:30	500	500	1.29	86.72	60.86	80.42	81.31
7月7日	8.4	466	490	1.23	88.57	50.51	76.25	76.62
平均值		592.17	577.17	1.33	85.11	57.64	80.2	80.91

表 4

日期	时间	氮气流量 kg/h	T <sub>3</sub> /℃	T <sub>6</sub> /℃	T <sub>7</sub> /℃	累计时间 hr
7.8 至 7.9	21:00	287	318.7	317.8	316.2	0.5
	23:00	278	340.8	340.6	339	2.5
	1:00	282	362	362.6	360.9	4.5
	3:00	287	381.1	380.9	379.3	6.5
	5:00	290	394.1	394.8	392.8	8.5
	7:00	299	412.9	413.7	411.6	10.5
	9:00	280	424	423.7	422.3	12.5
	11:00	309	439.7	437.4	436.8	14.5
	13:00	240	450.3	446.6	446.5	16.5
	15:00	316	460.1	456.9	457.3	18.5
	17:00	316	470.6	467.7	468.2	20.5

## 5.2 异常处理

### 5.2.1 最常出现的异常情况是床层温度急剧上升, 易造成飞温造成催化剂失活

主要原因是  $H_2S$  加入量太多太快, 气体加热温度过高。应迅速加以控制, 其方法:

- ①降低或停止加热;
- ②减量或停止通入  $H_2S$ ;
- ③还不见效可导入惰性气体降温, 等温度降度正常后再继续硫化。

### 5.2.2 催化剂床层发生氧化还原反应, 生成硫磺

催化剂中的主要活性成分为金属氧化物, 当催化剂床

层温度过高及硫化氢进气温度过高, 投料量过多时, 金属氧化物与催化剂除了进行硫化转化反应外, 还会进行氧化还原反应, 硫化氢直接将金属氧化物还原为金属元素同时产生硫磺, 使催化剂中硫化态化合物比例减小, 活性降低; 而催化剂表面酸性度的改变, 将直接影响选择性; 三是液硫沉积在表面上影响催化活性; 四是催化剂中毒后, 硫磺和甲硫醇反应生成二甲基二硫醚等副产物, 致使产品纯度和颜色不合格。

## 6 结论

为避免上述过程发生, 措施是硫化过程中严控硫化剂通入量、床层升温速度及系统氧气含量等。

(上接第 214 页) 开, 对厅门连锁继电器线圈两端电阻进行测量, 如果电阻较大, 那么说明线圈出现断线情况。如果电阻值的设计符合相应要求, 那么说明在某一层电气连锁开关上存在故障点。接着对各个层门的不同开关进行测量, 其中接点不同的就说明存在故障问题。除此之外, 还可以使用万用表电压档开展测量工作, 将层门全部关闭, 但是总电源开关不断开, 此时, 再对厅门连锁继电器线圈两端电压进行测量, 如果其中的值与整个连锁回路电压值接近, 那么说明故障问题出现在线圈上。如果设计符合相应标准, 那么在其中一层的电气连锁开关上存在故障点。接着对不同层门的开关电压值进行测量, 接点电压值最大的说明存在故障问题。

### 3.3 加强电气检测

在电梯控制系统电气设备检验工作开展中, 要将保护线以及电气设备, 接入到接地干线的接线柱上, 在这一过程中要注意, 在接地之前, 两者之间切不可进行相互连接, 如果连接并且没有被发现, 那么会造成严重安全事故<sup>[4]</sup>。一般情况下, 距离接线柱最远的设备, 其接地电阻最大, 如果在这一过程中出现电流泄漏问题。那么过大电阻无法形成相应接地电流, 那么断路器也无法将自身作用发挥出

来, 设备出现电机损坏的风险也不断提升。在实际检验工作开展中, 如果需要将电气设备的前段拆除, 那么后端干线与支线也要确保一同拆除, 这样才能确保检验工作的顺利进行, 避免对接地保护功能造成影响。

## 4 结束语

综上所述, 在电梯控制系统检验工作开展中, 检验人员要将自身作用发挥出来。明确检验标准、检验流程以及检验注意事项, 同时对于不同仪器设备的正常操作要有全面认识。在检验工作中, 能够将自身专业能力发挥出来, 能够合理应用不同仪器设备。在最短时间内将故障问题解决, 为人们出行提供更多便利, 同时保障人们的乘梯安全。

### 参考文献:

- [1] 崔涛. 电梯制动器电气控制及检验方法 [J]. 化学工程与装备, 2020(04):224-225.
- [2] 晏勇瑞. 电梯检验时控制系统常见问题及对策 [J]. 智慧城市, 2020,6(05):103-104.
- [3] 陆春松. 电梯制动器电气控制与检验问题研究 [J]. 南方农机, 2019,50(22):135+141.
- [4] 李霖强. 电梯检验过程中控制系统的常见问题及对策研究 [J]. 科技创新导报, 2019,16(18):42+44.

(上接第 213 页) 手柄本身出现了故障问题, 比如零件质量缺陷或者方向开关损坏等。

解决闸手柄和速度手柄故障的措施具体为: ①加强对操作人员的技术培训, 使其在上岗前能够熟练掌握提升机电气控制系统的操作技巧、了解操作班组的具体流程, 避免出现因为人员失误而造成的故障; ②在实际工作中, 操作人员要密切观察操作台发出的信号灯指示, 严格按照要求进行规范操作, 只有在信号指示灯全部亮起后, 闸手柄和速度手柄才满足电流产生的条件, 这样提升机才能正常运行<sup>[3]</sup>; ③对闸手柄和速度手柄的零件质量和方向开关进行检查, 如果方向开关出现错位的情况, 操作人员应及时对其进行调整。针对质量问题则需要更换, 以确保提升机能在推动闸手柄和速度手柄后恢复正常运行。

## 3 结语

综上所述, 针对提升机电气控制设备在运行中, 常出现的数字深度指示器、电流不稳定、安全回路等故障, 相

关工作人员要具备准确诊断的能力, 并在第一时间采取解决措施, 以维护提升机电控设备的安全运行。同时, 还应不断总结和吸取先进经验、技术和理论知识, 对提升机电控系统进行完善, 推动其朝着智能化、多样化、网络化方向发展, 从而更好地促进矿井安全生产工作的顺利开展。

### 参考文献:

- [1] 谢传立, 杨国华, 杨洪帅. 基于 PLC 的矿井提升机电控系统研究 [J]. 科技创新导报, 2020,17(06):7+9.
- [2] 盛超. 矿业企业矿井提升机电控系统设计方案的研究 [J]. 中国设备工程, 2019(06):185-186.
- [3] 于畅. 矿井提升机电控系统优化设计的研究 [J]. 机械管理开发, 2020,35(04):161-162+237.

### 作者简介:

崔国钦 (1987-), 男, 山西晋中人, 本科, 毕业于太原理工大学, 机电助理工程师。