



移动扫码阅读

冯斯佑,陆继长,方健,等. 硫化氢资源化合合成乙硫醇研究进展[J].能源环境保护,2021,35(5):1-6+15.

FENG Siyou, LU Jichang, FANG Jian, et al. Research progress on the synthesis of ethyl mercaptan from hydrogen sulfide[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(5): 1-6+15.

硫化氢资源化合合成乙硫醇研究进展

冯斯佑^{1,2,3}, 陆继长^{1,2,3,*}, 方健^{1,2,3}, 李雨贝^{1,2,3}, 贺碧晖^{1,2,3}, 罗永明^{1,2,3}

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明650500;2.昆明理工大学挥发性有机物污染防治与资源化省创新团队,云南昆明650500;3.云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室,云南昆明650500)

摘要:作为重要的有机化工中间体,乙硫醇广泛应用于医药、工业、农业等领域。针对乙烯-硫化氢催化加成合成乙硫醇的固体酸催化剂,探讨了性质、改性方式及其乙烯硫化反应机制。分析认为:酸性位点是乙烯硫化合成乙硫醇的活性中心,强酸位和弱酸位浓度的平衡则决定着固体酸催化剂的稳定性;对于改性氧化铝和金属硫化物催化剂,改性金属与载体间的相互作用是影响反应活性的重要因素。

关键词:烯烃;硫化氢;分子筛;氧化铝

中图分类号:X786

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)05-0001-06

Research progress on the synthesis of ethyl mercaptan from hydrogen sulfide

FENG Siyou^{1,2,3}, LU Jichang^{1,2,3,*}, FANG Jian^{1,2,3}, LI Yubei^{1,2,3}, HE Bihui^{1,2,3}, LUO Yongming^{1,2,3}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. The Innovation Team for Volatile Organic Compounds Pollutants Control and Resource Utilization of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Odorous Volatile Organic Compounds Pollutants Control of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract: As an important organic intermediate of chemical industry, ethyl mercaptan is widely used in medicine, industry, agriculture and other fields. For the solid acid catalyst for the synthesis of ethyl mercaptan by catalytic addition of ethylene and hydrogen sulfide, the properties, modification methods and the mechanism of ethylene sulfidation reaction were discussed. The analysis indicates that the acid sites are the active center of ethylene sulfidation to form ethyl mercaptan. The balance between the strong acid site concentration and weak acid site concentration determines the stability of solid acid catalyst. For modified alumina and metal sulfide catalysts, the interaction between the modified metal and the support is an important factor affecting the reaction activity.

Key Words: Alkene; Hydrogen sulfide; Molecular sieve; Alumina

0 前 言

硫化氢是一种无色有毒的恶臭气体,排放于大气中不仅会对人体造成损伤,而且会对大气环境造成严重污染和破坏。硫化氢废气大多来源于石油、天然气脱硫,煤制甲醇和工业合成氨等工业

过程^[1]。目前,针对硫化氢的处理,主要采用溶液吸收法和克劳斯工艺。前者具有高效脱硫的特点,但是过程中的吸收液可能会导致二次污染,而克劳斯工艺则是主要通过催化氧化硫化氢获得硫磺,其经济附加值较低,且效果不够理想。随着国家环境政策进一步规范,对硫化氢气体排放更加

收稿日期:2021-06-07;责任编辑:金丽丽

基金项目:国家自然科学基金(42030712,21667016,21966018,21666013);云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0060)

第一作者简介:冯斯佑(1996-),男,云南昭通人,硕士生,研究方向为含硫物质的去除和资源化利用。E-mail:231069525@qq.com

通信作者简介:陆继长(1990-),男,湖南娄底人,讲师,硕士生导师,研究方向为调控和设计纳米金属硫化物和金属及氧化物表面活性硫空位和氧空位。E-mail:lujichang7@kust.edu.cn

严格,寻找一种高效、无污染且能获得高附加值产品的硫化氢资源化利用途径是相当有必要的。

乙硫醇(Ethyl mercaptan 或 Ethanethiol),是一种很重要的化工中间体^[2],广泛应用于有机磷农药的生产,如甲拌磷、乙拌、甲基内吸磷、异丙磷等;也可以用于生产广谱抗菌剂 401 农药,2,2-一

二(乙基磺酰)丙烷及其他相关的药物。乙硫醇具有特殊臭味,可用作一些危险气的警告剂等。此外还可用于合成乙基氨基甲酸酯除草剂,因此,乙硫醇在国内有非常大的潜在市场需求。下表总结了以乙硫醇为原料合成的一系列化工产品及其反应原理。

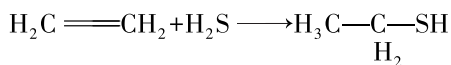
表 1 化工产品及其反应式

Table 1 Chemical products and the reaction formulas

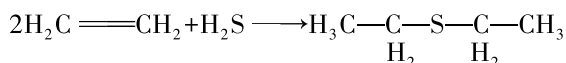
产品名称	反应式
甲拌磷	$(C_2H_5)_2PSSH+HCHO+C_2H_5SH \longrightarrow (C_2H_5)_2PSSCH_2SC_2H_5+H_2O^{[3]}$ $C_2H_5SH+3Cl_2+2H_2O \longrightarrow C_2H_5SO_2Cl+5HCl$
乙烷磺酰胺	$C_2H_5SH+Cl_2 \longrightarrow C_2H_5SCL+HCL^{[4]}$ $C_2H_5SO_2Cl+2NH_3 \longrightarrow C_2H_5SO_2NH_2+NH_4Cl$
二乙基四硫	$2C_2H_5SH+S_2Cl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2S_4+2HCl$
氯甲酸乙硫醇酯	$COCl_2+C_2H_5SH \longrightarrow ClCOSC_2H_5+HCl$ $COCl_2+C_2H_5SH \longrightarrow (C_2H_5S)_2CO+HCl^{[5]}$
乙烷磺酰氯	$C_2H_5SH+3Cl_2+2H_2O \longrightarrow C_2H_5SO_2Cl+5HCl^{[6]}$

传统合成乙硫醇的方法有乙醇法^[7]、氯乙烷法^[8]、硫脲法^[9-10]和乙烯硫化法等,前几种方法因为生产过程中会产生过多的副产物、反应条件苛刻、有污染性气体和废水生成造成二次污染等问题,已经逐渐被淘汰。乙烯硫化法能将大气中的还原性硫物种高效利用,将其资源化合成乙硫醇,且反应工艺对环境较为友好,且具有较高的经济效益,因此受到研究者们越来越多的关注。但目前这项技术研究处于初级阶段,尚有很多难题难以解决,导致其难以在实际中得到广泛的应用。本文主要从催化剂类型以及催化条件等角度出发,概括了近几十年来乙烯硫化法各类催化剂的研究进程,有利于未来催化合成乙硫醇技术上的突破。

乙烯硫化法是由硫化氢和烯烃在酸性催化剂下按照马氏法则加成,制得乙烷基硫醇。其反应机理如下所示^[11-12]:



过程中同样可能发生副反应,即:



近年来,国内外学者一直在探究能够提高乙硫醇产率的方法,相关研究发现催化剂的选择对乙硫醇生成的选择性有很大影响,因此,探究最佳催化剂、催化剂的最适反应条件以及最佳助剂成为当前研究的主要任务。下文将从催化剂类型和影响条件出发,对近几十年来乙烯硫化法合成乙

硫醇的工作进行总结。

1 Friedel-Craft 催化剂

早期研究认为,在硫化氢与烯烃加成反应生成硫醇的体系中,英国标准石油发展公司^[13]最先提出 Friedel-Craft 催化剂用来催化烯烃硫化氢加成反应。Friedel-Craft 反应是指芳烃与酰基化或烷基化试剂如卤代烃、酰卤、醇、酸酐、烯烃、脂肪烃等在路易斯酸(如 $AlCl_3$ 等)或者质子酸(如硫酸等)催化下发生酰基化或者烷基化反应,本质是在芳环上引入烷基或者酰基。其中引入烷基称为 Friedel-Craft 烷基反应^[14]。使用的催化剂包括 BF_3 、 $ZnCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 等金属卤化物及其络合物^[15]。

美国有专利介绍^[16]以三氟化硼催化三聚异丁烯合成叔十二烷基硫醇^[17]。但是这类催化剂存在很多缺点,目标产物选择性低,催化剂和产物分离困难且不能再生,三氟化硼有毒,三氯化铝有腐蚀性,遇水分会放出三倍于催化剂量的卤化氢,会造成设备腐蚀,环境污染,操作不便。因此,研究者们没有将路易斯酸催化剂应用于乙硫醇合成中。

2 分子筛催化剂

近年来,固体酸催化剂如分子筛催化剂逐渐引起了研究者的关注^[18]。90 年代以来,分子筛的研究发展迅猛,由于其独特的优势,作为吸附

剂、催化剂载体、催化剂、化学合成剂等各类功能材料,被广泛运用于各类领域研究中^[19-21]。Fried^[22]等人在多碳烯烃和硫化氢的加成反应中,发现 Y 型分子筛表现出巨大活性,在 H₂S 和 16 碳烯烃摩尔比为 8.25,反应温度在 333 K 的条件下反应 4 h,硫醇收率可以达到 95%。张雄飞团队^[23]分别制备了 NaOH 处理过的 HZSM-5 分子筛用于硫化氢和乙烯合成乙硫醇反应。在 NaOH 水溶液处理一段时间后的分子筛催化的乙硫醇合成反应中乙硫醇的选择性都达到了 90.0% 以上,远高于未改性的分子筛。碱改性后催化剂引入了复合孔道体系,乙硫醇的选择性提高是因为介孔孔道在碱溶液的影响下缩短了传质路径,加快了乙硫醇向孔道外的扩散速率从而缩短了产物在催化层的停留时间,副反应发生的几率降低。之后又探究了不同碱处理时间对分子筛催化活性的影响,研究表明,碱处理 1 h 的催化活性均高于 2 h 和 0.5 h 的,过长的处理时间使得催化活性有一定的降低,因为长时间碱处理会有部分脱出的 Al 和 Si 再次进入分子筛骨架中,过高的 B 酸和强酸位浓度可能会导致其他反应产物的生成,从而使乙硫醇的选择性降低。由此可见,适当的强酸位可以促进乙硫醇生成,但是过高的强酸位又会促使副反应的发生^[24-25]。

因为考虑到分子筛的酸性位强度和浓度会对反应活性产生很大的影响,并且跟催化剂寿命有很大关系,而 P 改性是一种有效调控分子式表面酸性的方法,所以研究者又采用 P 对 HZSM-5 分子筛进行改性^[26]。选取了硅铝比为 25 的 HZSM-5 分子筛,分别加入不同浓度的磷酸溶液制得酸度不同的 P 负载 HZSM-5 分子筛。发现 P 既能减弱分子筛上的酸位点,也能降低强酸位的浓度,强酸位数跟产物有强烈的吸附作用,产生大量副产物从而导致乙硫醇的选择性降低,负载 P 主要破坏了分子筛骨架中的 Al-OH-Si 结构,结构的变化改变了分子筛酸位点浓度和强度,从而使其表现出不同的催化反应活性。研究表明,在磷铝比为 1 时的乙硫醇选择性达到最高,而磷铝比为 2 和 4 的样品皆出现了活性降低的趋势,由此可见, P 的最佳引入量取决于强酸位和弱酸位之间的一个平衡。P 引入过大可能会形成部分低催化活性的磷酸铝或者其他磷酸盐物种,这些物质一方面会堆积堵塞孔道影响传质过程,另一方面也会覆盖活性位点,降低催化活性。在 P 改性的 HZSM-

5 分子筛中,磷铝比达到 1 时,此时的 P 负载量使得催化剂活性达到最佳,并且有很好的稳定性。

针对分子筛催化乙烯硫化氢加成产生乙硫醇,反应条件对催化反应也有很大影响,张雄飞团队以负载型 HZSM-5 分子筛为例,讨论了该催化剂下的最佳反应条件。包括温度、气时空速、压力和硫烯比等,研究中他们发现乙硫醇选择性随温度的升高而升高,280 °C 是分子筛在该反应中的最佳温度,而更高的温度则会提升催化剂表面的积碳速率,从而导致催化剂寿命降低。在气时空速方面,随着气时空速的升高,乙烯的转化率降低,但是乙硫醇的选择性却升高。气时空速影响的是反应物在催化床层的停留时间,过高的气时空速导致主反应和副反应的反应时间不够,从而使得转化率和副产物选择性的降低。而提高气时空速和改变复合孔道体系都是通过改善传质过程来改善反应的活性。因此,可以通过复合孔道体系来使乙烯转化率和乙硫醇选择性维持在一个较高水平。由上述可知,在碱处理后的分子筛用于催化乙烯加成硫化氢反应中,碱处理主要是对分子筛酸性的调变,在适当的时间处理后,表现出了最佳的转化率和乙硫醇选择性,而如果处理过度,则会导致强酸位浓度过高,从而有利于副反应的发生,且反应的最适温度在 280 °C。反应压力方面,从化学平衡的角度看,乙烯硫化氢加成合成乙硫醇的反应中,在不考虑其他副产物生成的条件下,属于总分子量减少的反应,增加压力有利于正向反应进行,当压力小于 1.6 MPa 时,随着压力增加,转化率和选择性都有上升,但是随着副产物乙硫醚的生成,反应属于第三分子加成,压力升高会使乙硫醇的选择性降低。以 HZSM-5 分子筛作为催化剂催化此反应,都在相对温和、简单的反应条件,且不会造成太多的资源浪费和安全隐患问题。

综上所述,在硫醇合成工艺中,分子筛具有广泛的应用前景,具有高活性、高选择性、更加清洁等优点,有利于分离回收重复使用。

3 改性氧化铝

上述提到了具有酸性位点的催化剂对乙硫醇合成反应有积极作用,而除了分子筛催化剂以外,负载过渡金属的三氧化二铝被广泛运用于烯烃硫化氢加成合成硫醇反应中,此类催化剂内部均匀的孔隙结构更有利于反应物向活性中心扩散以及产物的分离,加快反应速度和提高反应的选择性。

与金属卤化物相比,它具有易分离回收利用、对环境无污染等优点。此类催化剂可通过改变负载在氧化铝上的金属助剂的种类和负载量来表现不同的催化性能。常见的几种金属如:Co、Mo、Ti、Ni、Cd、Cr等,普遍运用于光催化、加氢脱硫(HDS)、醇类制氢等方面。在烯烃硫化氢加成合成硫醇方面,也有相当广泛的应用,Yoshida等人^[27]认为硫醇的选择性随氧化铝催化剂的酸度增大而增加,当酸总度达到8 meq/g时,催化活性最强。Wessier^[28]制备了W-Ni/Al₂O₃催化剂,连续通入反应物环己烯和硫化氢,环己基硫醇的选择性达到70%。在乙硫醇合成方面,研究发现改性氧化铝有很好的应用前景。近年来,Co、Mo双金属负载在 γ -Al₂O₃中,在加氢脱硫(HDS)方面表现出很高的活性和稳定性,徐郝^[29]等人通过初湿浸渍的方法制备得到双金属促进的Co-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂。Co、Mo颗粒均匀地分布在载体表面,与氧化铝骨架发生强烈地相互作用且没有团聚现象,在双金属的协同作用下表现出很好的加氢脱硫活性和稳定性。专利US5352838^[30]报道了在乙烯和硫化氢加成合成乙硫醇体系中,在 γ -Al₂O₃中加入了Co、Mo两种金属作为助剂,发现在该反应中能表现出良好的活性和选择性。天津大学的苏海兰等人^[31]借鉴了该专利中的制备方法和反应条件,同样制成了Co-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂,并探究了不同助剂负载量对合成乙硫醇反应活性的影响。通过XRD、XPS等表征发现,Co、Mo两种元素的负载量分别在5%和10%时,催化剂能表现出极强的乙硫醇合成活性,乙烯转化率为86.91%,乙硫醇选择性达到68.22%。这是因为少量的CoO可以促进MoO₃在氧化铝表面的分散程度,暴露出更多的Mo不饱和位点(Mo-CUS),从而使活性增强。过高的Co负载量会导致其在酸性氧化铝表面聚集形成钴酸盐,从而覆盖Mo在表面暴露的活性配位点。相应地,若是Mo负载量过高,则会形成Co-MoO₄晶体^[32],也会覆盖活性位点,使活性降低。为了进一步提升产物选择性,研究者在催化剂中加入有强电子效应的K⁺(K₂CO₃),发现乙烯的转化率有了明显的下降,而乙硫醇的选择性则达到了100%。K通常有利于提高催化剂活性组分的分散程度,将其负载于改性氧化铝中时,能够促进活性金属在载体表面的分散。王琪等人^[33]认为,Co-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂中加入K后,K与Mo元素生成了Mo-S-K相,而Mo-S-K相存在更有利于

硫醇的合成。Co和Mo双负载在载体上,Mo⁶⁺和Co²⁺物种还会发生不同程度的电子相互作用,天津大学的袁照华等人^[34]研究了K助剂对Co-Mo/Al₂O₃催化乙烯加成反应的影响。孙中海等人^[35]认为在Co-Mo/Al₂O₃上合成低碳硫醇,是通过高低价态Mo之间的氧化还原循环来完成的。K⁺因能改善催化剂周围的电子环境而改变金属载体间的相互作用,当K₂O含量为2%时,催化活性达到最好,因为K⁺加入削弱了金属载体间的相互作用,使Mo⁶⁺更容易被还原成Mo⁴⁺,使得Co在载体表面形成高分散,从而提高催化剂活性,乙硫醇的收率可以达到和61%。当K₂O含量大于2%时,催化活性降低,因为过剩的游离K会和Co结合生成其他金属化合物从而覆盖了催化剂的活性中心,导致活性位点减少。

除了常规氧化铝以外,介孔氧化铝因为其独特的框架结构,能为反应提供特定的反应通道而逐渐受到研究者们的关注。介孔氧化铝有较好的结构和酸碱性能,具有高比表面积,具有支持金属、金属氧化物和金属硫化物的条件,并且可以增加活性位点的密度,保持活性物种的分布。与传统氧化铝相比,能够降低反应物对活性稳点的扩散阻力,降低因孔道堵塞而导致催化剂失活的几率。酸性中心(B酸和L酸)得到了增强,从而提高了催化活性^[36]。因此,在酸性位起主导作用的乙烯硫化法合成硫醇的反应中,介孔氧化铝将有更大的价值和潜力,在未来的工业合成工艺中,将会得到更广泛的应用。

4 金属硫化物催化剂

金属硫化物催化剂被开发用于催化多种催化反应,但是过渡金属硫化物暴露在空气中易被氧化,为了提高其稳定性,通常将其负载在氧化铝等载体上。有研究表明,MoS₂具有少层堆叠的层状结构,将K、Co、La等促进金属负载在MoS₂中,通过将边缘层或者基面层的硫脱除,形成酸性硫空位,金属粒子修饰在MoS₂边缘层或者是插入到层间,形成两种不同相,从而表现不同的催化反应活性。张雄飞团队^[22]将Mo金属负载在 γ -Al₂O₃上,并在硫化氢气氛下硫化制得MoS₂。探究了在氧化铝上的最佳Co、Mo负载量,当Mo的负载量为6%时,在载体表面可以形成均匀的单层覆盖,使得更多的MoS₂活性位点暴露出来。但是当Mo的负载量过量时,过量的Mo会与Co相互形成

CoMoO₄晶体,覆盖表面活性位点,导致催化活性降低。Co物种作为结构助剂,可以调节活性数目,有助于催化剂表面产生更多的活性空位,并且Co的存在有利于Mo⁴⁺物种的增加,从而生成更多的MoS₂活性相,但是在Co的负载量大于6%(质量比)时,会大量形成团聚体堆积在催化剂表面,覆盖活性位点,影响催化活性。因此,在Co、Mo同时负载在氧化铝上用于催化乙硫醇合成反应中,Co和Mo的负载量都为6%时为最佳,转化率和选择性分别可以达到94.8%和83.6%。在这个负载量下的氧化铝,在280℃、1.6MPa的条件下达到最佳催化活性。

5 其他催化剂

阳离子交换树脂具有吸附提纯、离子交换、处理能力大、工作寿命长等优点,在工业上有广泛的应用^[37-38]。Arretz发现阳离子交换树脂(Amberlyst15)对此类反应有较高的催化反应活性^[39],用此催化剂催化四聚丙烯与硫化氢的反应,叔十二烷基硫醇的选择性为100%。

综上所述,早期的Friedel-Craft催化剂因为其强腐蚀性,造成设备损坏,同时会污染环境,已逐渐被遗弃。常见的用于此反应的几种催化剂,例如分子筛、改性氧化铝和金属硫化物等,都因为暴露了相应的酸位点或者存在相对平衡的酸浓度,使其在此反应中表现了较高的活性。分子筛具有均匀的微孔结构,孔径大小限制了分子出入,从而表现出不同选择性,广泛用于硫醇合成。因为影响分子筛催化活性的主要原因是分子筛骨架中的酸浓度和酸位点数目,分子筛出现了两种酸位点,分别为弱酸位和强酸位(Si-OH-Al基团),乙烯分子吸附在酸位点上,接受质子形成碳正离子进而与硫化氢中的巯基结合形成乙硫醇,强酸位会促进硫醇形成,但是过高的酸位点又会导致副反应的形成。而磷物质改性则可以让强酸位和弱酸位达到平衡,磷铝比达到1时,表现了最佳的催化活性和较高的稳定性。改性氧化铝因为其内部规则的孔隙结构,有利于活性物质的分散和产物的生成,提高反应速率和产物选择性,而介孔氧化铝相对常规氧化铝,具有更规则孔道,均匀分布在内部,防止通道阻塞,从而提高反应活性。金属硫化物MoS₂因其少量多层的层状结构,引入改性金属Co后,形成Co-Mo-S催化体系,通过硫化氢在配位不饱和Mo的吸附解离出巯基和质子,质子

与乙烯形成碳正离子进而完成催化合成乙硫醇过程,当Co的负载量为6wt%时,可以在催化剂表面形成单层覆盖,有利于活性中心形成,催化活性达到最好。

在硫醇合成研究中,相较于单一组分负载的催化剂,双金属组分负载的催化剂则会表现出更强的催化活性。在甲硫醇合成中^[40-41],有研究表明,单金属Mo负载的SBA-15中,甲硫醇的产率相对较低,因为进行硫化处理后,材料中出现了MoS₂相,它在这个催化反应体系中,仅能作用于CO和H₂S反应合成COS,但是在加入了碱金属K之后,制得而成K-Mo/SBA-15催化剂,通过O-S交换机制,形成K插入型MoS₂和K修饰型MoS₂相,因其改变了MoS₂纳米片的形貌和电子性能,从而表现出了极高的甲硫醇合成活性。双金属催化剂在乙硫醇合成中应用亦不少,上述提到的Co-Mo/Al₂O₃催化剂,因为催化剂内CoO的存在,促进了MoO₃在Al₂O₃上的分散,使得Mo暴露了更多的不饱和配位点,而合适的负载量又会避免形成各类钴酸盐和钼酸盐,防止活性位被覆盖。而三金属负载的催化剂则是通过改变金属周围的电子分布情况,促进金属在高价态和低价态之间的转换。在Co-Mo/Al₂O₃催化剂中加入K后,削弱了Mo和载体间的相互作用,促进了Mo⁶⁺与Mo⁴⁺之间的转换,并且让Co在Al₂O₃表面形成高分散效果,使其合成乙硫醇的活性增强。

6 总结及展望

本文综述了几种合成乙硫醇常见的工艺方法及其在化工、农业中的应用,重点介绍了乙烯-硫化氢催化加成制备乙硫醇工艺。从催化剂的角度的出发,系统地总结了几大因素对其的调控机理,比较了不同催化剂的最适条件及其各自的优缺点,为以后的研究做了良好的铺垫。但是对于此工艺所需要的催化剂依旧存在以下几种问题:目前对催化剂的改性条件探究的不够彻底,对阳离子交换树脂应用于乙硫醇合成的研究依旧较少,难以获得最佳的改性条件;分子筛催化剂等容易积碳堵塞孔道,导致催化剂寿命降低;介孔氧化铝具有均匀的孔道分布,具有很好的应用潜能,但是其制备产率低,制备成本高,导致难以大规模工业化应用,且在乙烯硫化法合成乙硫醇方面,以介孔氧化铝作为反应活性物种的研究尚未报道,难以评价其在该反应中的催化性能。因此,未来需要

探究如何定向调控合成高纯度乙硫醇,同时应该从原料选取和研制新型催化剂的角度出发,积极拓展更加简单、环保、高效、经济附加值高的方法,推动乙硫醇合成的大规模工业生产。

参考文献

- [1] 殷树青, 郑汉忠. 用废气中的硫化氢开发有机硫化工产品 [J]. 精细石油化工进展, 2003, 4 (2): 35-37.
- [2] 张宏, 李望, 赵和平, 等. 以废气中的硫化氢开发含硫化学品的研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36 (10): 3832-3849.
- [3] 史卫国, 黄清臻. 甲拌磷的合成研究 [J]. 河北化工, 1996 (4): 22-24.
- [4] 郝立勇, 陈玲, 王玉民, 等. 乙烷磺酰氯的合成 [J]. 泰山医学院学报, 2004 (4): 270-272.
- [5] 刘红霞, 胡卫兵, 张云才. 二乙基四硫的合成研究 [J]. 精细化工中间体, 2004 (2): 49-50.
- [6] 郝立勇, 朱晓慧, 齐永秀, 等. 乙硫醇氯化法合成乙烷磺酰胺 [J]. 精细化工, 2002 (7): 421-423.
- [7] 谢旭豪, 许胜超, 徐志勇, 等. 硫醇类化合物合成工艺与方法 [J]. 材料导报, 2020, 34 (7): 7168-7176.
- [8] Fields E K. Production of mercaptans; U. S., US4347384 A [P]. 1982-8-31.
- [9] 章亚东, 邢军伟. 硫磺法合成 1, 2-乙二硫醇的后处理工艺研究 [J]. 郑州大学学报 (工学版), 2009, 30 (2): 23-26.
- [10] 张珍明. 高纯度对叔丁基苯硫醇的合成 [J]. 化工时刊, 2000 (7): 42-44.
- [11] 崔玉, 仲倩, 杨小凤, 等. 碳碳双键亲电加成反应的启发式教学 [J]. 化工高等教育, 2012 (4): 81-83.
- [12] 吴景梅, 邵燕芳, 朱银邦, 等. 关于烯烃加成反应历程的探讨 [J]. 西昌学院学报 (自然科学版), 2017, 31 (4): 111-114.
- [13] 吴景梅, 邵燕芳, 朱银邦, 等. 关于烯烃加成反应历程的探讨 [J]. 西昌学院学报 (自然科学版), 2017, 31 (4): 111-114.
- [14] 乔兴龙, 胡学一, 方云. Friedel-Crafts 酰基化催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2012, 31 (12): 2702-2707.
- [15] 段晶, 王文浩, 周集义, 等. Friedel-Crafts 反应催化剂的研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009 (5): 21-27+34.
- [16] 徐琼, 尹笃林. 硫化氢加成直接合成硫醇的催化剂研究进展 [J]. 精细化工中间体, 2005 (1): 17-19.
- [17] Eaton J L, Fenn J B. Condensation of olefinic compounds with hydrogen sulfide; U. S., US2481583 A [P]. 1948-6-22.
- [18] 韩大维, 薛丽梅. 叔十二碳硫醇的合成及应用 [J]. 化学工程师, 1996 (5): 31-34.
- [19] 石磊, 葛学贵, 黄少云, 等. 钷、钆和钆负载的 MCM-41 介孔材料的合成和表征 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23 (4): 438-443.
- [20] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 405-427.
- [21] 孙炜, 杨开莲, 欧阳怡德. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_4$ 型固体超强酸催化剂的制备与改进研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2003, 4 (6): 20-24.
- [22] Fried H E. Preparation of secondary thiols; U. S., Patent 4638093 [P]. 1987-10-24.
- [23] 张雄飞. 乙烯硫化法制备乙硫醇适用催化体系研究 [D]. 天津: 天津大学, 2016: 55-72.
- [24] 徐存进. 超强酸类型及其酸性强度 [J]. 湖州师专学报, 1999 (21): 50-55.
- [25] 但悠梦, 孙浩, 陈欣智, 等. 固体超强酸催化剂的研究进展 [J]. 湖北民族学院学报 (自科版), 2001, 19 (2): 63-66.
- [26] Jiang G, Li Z, Zhen Z, et al. Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins [J]. Applied Catalysis A General, 2008, 340 (2): 176-182.
- [27] Naitoh R, Tanaka E, Yoshoda H. Synthesis of 2-methyl-2-propanethiol by the reaction of isobutene with H_2S [J]. Nippon Kayaku Kaishi, 1988 (12): 1964-1970.
- [28] O. Weisser. Sulphide catalysts their properties and applications [M]. New York: Pergamon Press, 1973: 260-268.
- [29] H Xu, Fan X, Li G S, et al. Preparation of Co-Mo/ γ - Al_2O_3 catalyst and the catalytic hydrogenation effects on coal-related model compounds [J]. Journal-Energy Institute, 2021, 96: 52-60.
- [30] Sattich W E. Selective production of ethyl mercaptan; U. S., US 005352838 A [P]. 1994-10-04.
- [31] 苏海兰. Co-Mo/ γ - Al_2O_3 在合成乙硫醇中的应用 [J]. 世界科技研究与发展, 2007, 29 (6): 11-13.
- [32] 李玉敏. 工业催化原理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992: 114.
- [33] 王琪, 陈爱平, 谢春芳, 等. 高硫化氢合成气制甲硫醇新型钼基催化剂研究 [J]. 化学学报, 2004, 62 (23): 2297-2302.
- [34] 舒畅, 袁照华, 王日杰, 等. 乙硫醇合成催化剂 Co-Mo/ γ - Al_2O_3 的研究 [A]. 全国工业催化信息站、工业催化杂志社. 第九届全国工业催化技术及应用年会论文集 [C]. 西安: 工业催化杂志社, 2012: 4.
- [35] 孙中海, 鲍骏, 伏羲路, 等. 还原温度对超细 K-Co-Mo 催化剂合成低碳醇性能的影响 [J]. 催化学报, 2003, 24 (11): 826-830.
- [36] Said S, Mikhail S, Riad M. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2 (2): 288-297.
- [37] Vidal J L F, Tomas J G, Xiville N R. Solid pharmaceutical composition of cation exchange resin; U. S., Patent 9474714 [P]. 2016-10-25.
- [38] 李维, 肖雅婷, 黄秋香, 等. 阳离子交换树脂应用研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2018, 47 (9): 30-36.
- [39] Arretz E, Mirassou A, Landoussy C, et al. Process of synthesis of mercaptans from olefins and hydrogen sulphide by heterogeneous catalysis; U. S., US 4565893 A [P]. 1986-1-21.

- [51] Liu H, You C, Wang H. Time-resolved in-situ IR and DFT study: NH_3 adsorption and redox cycle of acid site on vanadium-based catalysts for NO abatement via selective catalytic reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122756.
- [52] Sun L, Ning P, Zhao X, et al. Competitive adsorption and reaction mechanism on simultaneous catalytic removal of SO_2 , NO and Hg^0 over CuO: Experimental and theoretical studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128752.
- [53] Wei L, Cui S, Guo H, et al. DRIFT and DFT study of cerium addition on SO_2 of manganese-based catalysts for low temperature SCR [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 421: 102-108.
- [54] Zhang M, Wang W, Chen Y. Theoretical investigation of selective catalytic reduction of NO on MIL-100-Fe [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20 (4): 2211-2219.
- [55] Arnarson L, Falsig H, Rasmussen S B, et al. The reaction mechanism for the SCR process on monomer V^{5+} sites and the effect of modified Brønsted acidity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18 (25): 17071-17080.
- [56] Li X, Li Q, Zhong L, et al. DFT analysis of the reaction mechanism for NH_3 -SCR of NO_x over Mn/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123 (41): 25185-25196.
- [57] Yang G, Ran J, Du X, et al. Different copper species as active sites for NH_3 -SCR reaction over Cu-SAPO-34 catalyst and reaction pathways: A periodic DFT study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 266: 223-231.
- [58] Maitarad P, Meeprasert J, Shi L, et al. Mechanistic insight into the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over low-valent titanium-porphyrin: A DFT study [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6 (11): 3878-3885.

(上接 6 页)

- [40] Lu J, Y Luo, He D, et al. An exploration into potassium (K) containing MoS_2 active phases and its transformation process over MoS_2 based materials for producing methanethiol [J]. *Catalysis Today*, 2019, 339: 93-104.
- [41] Ji A, Jian F A, Zx A, et al. Facile synthesis of few-layer and ordered K-promoted MoS_2 nanosheets supported on SBA-15 and their potential application for heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 385: 107-119.