



移动扫码阅读

李雨贝,陆继长,方健,等.以硫化氢为硫源资源化合合成丁硫醇进展研究[J].能源环境保护,2022,36(2):22-28.

LI Yubei, LU Jichang, FANG Jian, et al. Research progress on synthesis of butyl mercaptan from hydrogen sulfide as sulfur source[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2): 22-28.

以硫化氢为硫源资源化合合成丁硫醇研究进展

李雨贝^{1,2,3}, 陆继长^{1,2,3,*}, 方健^{1,2,3}, 冯斯佑^{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:基于以硫化氢为硫源合成丁硫醇的国内外文献,论述了各类方法的特点,重点分析了烯烃硫化法,探讨了路易斯酸催化剂、分子筛催化剂、离子交换树脂催化剂、过渡金属盐改性铝基催化剂的催化行为。分析认为:过渡金属盐改性铝基催化剂由于载体与活性金属之间具有较强的相互作用,能使处于亚稳状态的活性物相趋于稳定并拥有较高的催化活性;为去除恶臭气体硫化氢并实现一定的经济效益,硫源可采用还原性烟气中的硫化氢,碳源可采用石油催化裂化、甲醇制烯烃等工艺过程中产生的低碳烯烃。

关键词:丁硫醇;硫化氢;资源化利用;催化剂

中图分类号: X512

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)02-0022-07

Research progress on synthesis of butyl mercaptan from hydrogen sulfide as sulfur source

LI Yubei^{1,2,3}, LU Jichang^{1,2,3,*}, FANG Jian^{1,2,3}, FENG Siyou^{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: Based on the domestic and foreign literature on the synthesis of butyl mercaptan using hydrogen sulfide as a sulfur source, the characteristics of various methods were discussed, especially the olefin vulcanization method. The catalytic behaviors of Lewis acid catalysts, zeolite catalysts, ion exchange resin catalysts, and transition metal salt-modified aluminum-based catalysts were expounded. The analysis suggests that the transition metal salt-modified aluminum-based catalyst can stabilize the active phase in the metastable state and has high catalytic activity, because of the strong interaction between the carrier and active metal. In order to remove hydrogen sulfide and obtain economic benefits, the sulfur source can be hydrogen sulfide in reducing flue gas and the carbon source can be low-carbon olefins produced in the process of petroleum catalytic cracking and olefins preparation from methanol.

Key Words: Butyl mercaptan; Hydrogen sulfide; Resource utilization; Catalyst

0 引言

我国以煤炭为主的能源消费结构短时间内很

难发生改变^[1-2]。新型煤洁净利用技术成为未来能源转型的主要发展方向之一^[3-4]。然而,在煤洁净利用过程中(如煤气化)不可避免地产生还原态

收稿日期:2021-09-14;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金项目(42030712,21966018,22106055);云南省应用基础研究基金项目(202101AU070025,202101AS070026)

第一作者简介:李雨贝(1996-),女,四川成都人,研究生在读,主要研究方向为环境催化、碳硫物种协同资源化利用。E-mail:2293458352@qq.com

通讯作者简介:陆继长(1990-),男,湖南娄底人,讲师,主要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

硫物种(0.1%~1%),其中 H_2S 占95%以上^[4-6]。 H_2S 作为八大恶臭气体之一,对大气环境、人体健康造成了严重的威胁。

国家“十三五”和“十四五”发展规划提出了新的《恶臭污染物排放标准(征求意见稿)》,将含硫恶臭污染物排放浓度进一步收严。与此同时,在“十三五”发展规划中,明确提出开展煤化工等新兴工业的污染控制,防范环境风险。因此,开展煤洁净利用过程中 H_2S 的高效脱除与资源化研究,既是我国环境治理领域亟待解决的问题,也是确保煤化工等行业持续健康发展最迫切的任务之一。

低温甲醇洗技术可实现低浓度 H_2S 的高效富集,为 H_2S 高附加值和高效利用奠定了良好的基础^[7-8]。高浓度 H_2S 的脱除与资源化利用方法主要有:Claus法与改进的Claus法制硫磺,或WSA工艺制硫酸^[7,9-10];合成无机硫产品(硫化钠、硫化锌等);催化分解制备硫磺和氢气(仍处于实验室研究阶段)^[11];合成有机含硫化工基础原料或中间体进行资源化利用^[8-9,12-14]。但硫酸与硫磺及无机硫产品的附加值不高(0.04~0.20万元/吨)^[12],而以 H_2S 为原料合成高附加值有机含硫化工中间体(其价值是硫磺和硫酸的数十倍甚至数百倍)则具有良好的经济效应,成为未来加强硫化氢治理的热点和高值资源化利用的主要方向。

丁硫醇主要应用于橡胶、农药的合成,早期作为天然气、煤气中的赋臭剂^[15]。近年来,丁硫醇在有机合成领域占领一席之地,同时也可做快速响应的无膜电流型气体传感器的模型气态分析物^[16],广泛用作溶剂、聚合反应调节剂、稳定剂、表面活性剂^[17],甚至在《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014)中规定为允许使用的食品用香料^[18]。随着丁硫醇的广泛应用,其市场需求正逐年增长。以 H_2S 为原料合成更高附加值的丁硫醇,不仅可以有效去除恶臭气体,同时还带来较高经济效益。本文将结合近年国内外以 H_2S 为原料合成丁硫醇的方法及其应用进行综述,并进一步对其发展进行展望。

1 以硫化氢为硫源合成丁硫醇的方法

污染物的去除有两条根本的路径:一是从源头消除污染物,二是将污染物转化为更具有经济价值的产品,实现资源化利用。以 H_2S 为硫源结合在石油催化裂化(FCC)和甲醇制烯烃(MTO)等

工艺过程中产生的大量低碳烯烃($\text{C} \leq 4$)生成高附加值丁硫醇,不仅为环境保护做出一定贡献,还为废气 H_2S 资源的有效利用开辟了新的路径^[19]。

1.1 醇取代法

国外以 H_2S 为硫源与醇合成硫醇研究起步较早,该工艺具有较好普适性,且合成路线简单、原料易得。国外大多以此工艺进行丁硫醇的生产,其产率可达50%~60%^[20-22]。但该工艺副反应较多,且不易分离纯化,而且仅在催化剂存在状态下发生硫醇化反应;此外,分子间与分子内会发生脱水反应,同时也可能生成硫醚或者二硫化物^[23]。该工艺中,丁硫醇合成过程中可能发生的反应如图1所示。

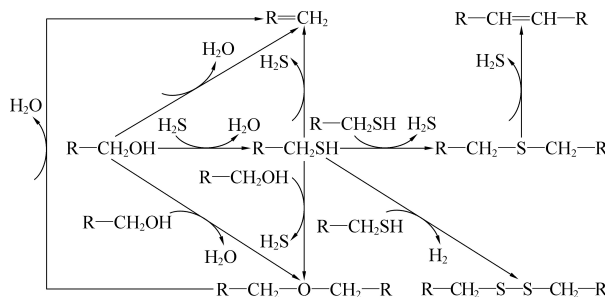


图1 H_2S 与醇反应体系副产物形成途径^[19]

Fig.1 Formation pathways of by-products in the reaction system of H_2S and alcohol^[19]

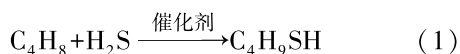
国外对 H_2S 与醇类合成硫醇的研究起步较早,最早将纯金属氧化物和沸石做为催化剂^[24],同时负载型固体酸催化剂被广泛用于醇与 H_2S 催化取代合成硫醇工艺^[21,25-27]。近年来,此反应体系催化剂多以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,并将其中掺杂碱金属盐的过渡金属氧化物^[23,28],将体系中引入一定量 SiO_2 物种,催化剂得到很大改善,不仅可以增大催化剂比表面积,同时可有效抑制催化剂晶粒团聚,调节催化剂酸碱性,从而改善催化剂性能,提高催化剂活性。Charles^[29]等以氧化钨为催化剂、醇为原料在250~450℃、500 psi下与 H_2S 直接反应合成硫醇。Mashkina^[30]等在300~350℃、0.1 MPa下探讨了催化剂的酸碱性对正丁硫醇合成的影响,研究表明,质子供体催化剂或者酸改性的 SiO_2 不能用于 H_2S 与丁醇反应合成正丁硫醇,碱性添加剂改性氧化铝是制备烷基硫醇的最佳催化剂;同时,催化剂的酸碱性是影响正丁硫醇选择性最主要因素,催化剂的路易斯酸性增强有利于丁醇的转化;催化剂路易斯碱性增强有利于正丁硫醇的形成,同时提高硫化氢与正丁醇的进

料比可以显著提高正丁硫醇的选择性。

以 H_2S 与醇类制备硫醇,虽然流程简单,但副反应多,生成的硫醇选择性不高。因此,开发新型催化剂并对其副反应进行抑制,从而提高硫醇产率,是目前亟需解决的一个关键问题。

1.2 烯烃硫化法

丁硫醇可由丁烯与 H_2S 加成合成,其反应式^[31]为式(1)。



此方法适用于低碳硫醇的制备($\text{C} \leq 4$)。以低碳烯烃与 H_2S 为原料,加入催化剂,可将原料催化加成获得硫醇。我国低碳烯烃产量丰富,在许多工艺中都伴随大量低碳烯烃的生成,例如石油催化裂化(FCC)、甲醇制烯烃(MTO)等工艺,但目前这些低碳烯烃并未实现最佳化利用^[31]。将这些低碳烯烃通过烯烃硫化法制备具有高附加值的丁硫醇,不仅操作流程简单、原料低廉,而且其反应物原子全部参与反应,利用率可达 100%,产物选择性高,是一条非常具有经济价值的工艺生产路线^[32]。同时,相较醇取代法制丁硫醇,烯烃硫化法具有更少的副反应及产物选择性。

烯烃硫化法合成硫醇虽然流程简单,但在反应过程中伴随着无商用价值副产物—硫醚的生成,降低了硫醇产率。相关研究表明,为定向合成硫醇,催化剂的选择至关重要,近年来对烯烃加成生成硫醇的催化剂的研究引起人们的广泛关注并成为研究的热点^[31]。目前,用于烯烃加成的催化剂主要分四类:路易斯酸催化剂、分子筛催化剂、离子交换树脂催化剂、过渡金属盐改性铝基催的催化剂。

1.2.1 路易斯(Lewis)酸催化剂

常见的 Lewis 酸有 AlCl_3 、 BeCl_2 、 CdCl_2 、 BF_3 、 BBr_3 、 GaCl_3 三卤代镧系金属盐和烷基卤化铝等^[33],Lewis 酸催化剂对催化 Friedel-Crafts^[34] 反应有显著效果。国外对于烯烃与 H_2S 加成合成硫醇催化剂研究开始的较早,英国标准石油发展公司^[35]最先提出利用此类催化剂用来催化烯烃硫化氢加成。反应早期常将 BF_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 等金属卤化物及其络合物用于烯烃与 H_2S 加成反应的催化剂。专利 US2481583^[36] 中以 BF_3 为催化剂,将三聚异丁烯合成叔十二烷基硫醇,虽然在反应过程中有较高催化活性,但其毒性对人体健康造成一定威胁,遇水分解的同时伴随大量卤化氢

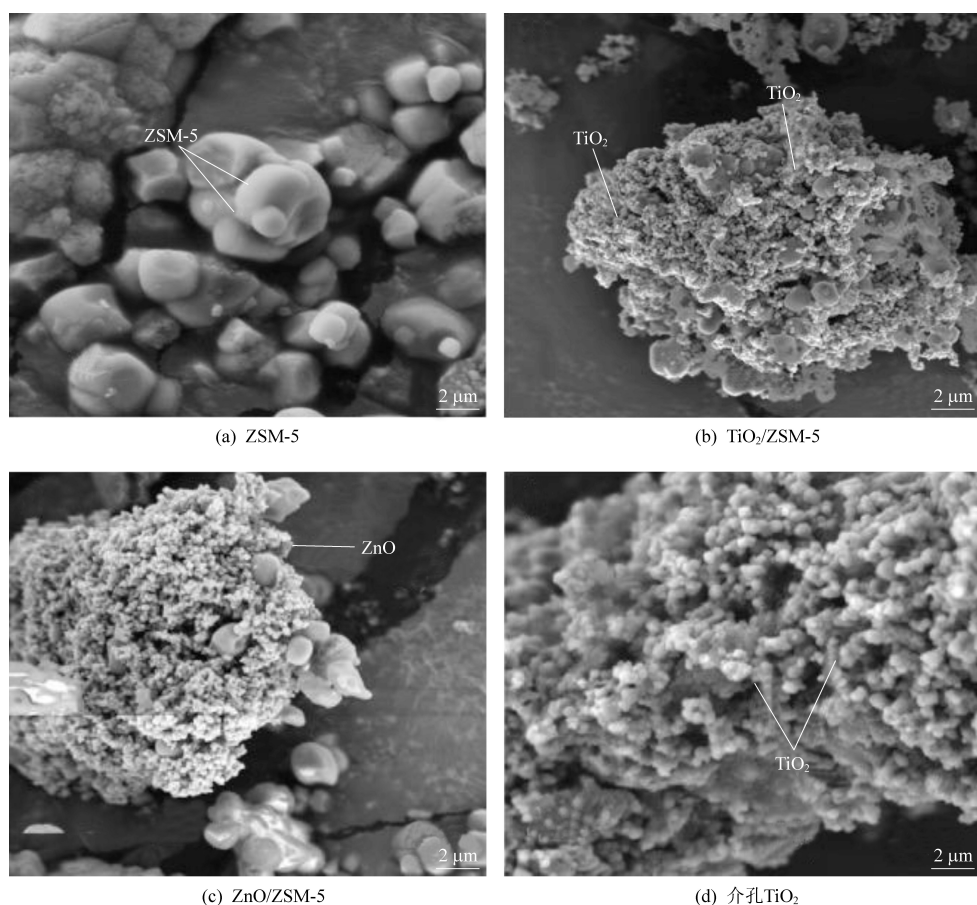
的释放,不仅污染环境,且危害人体健康,其产物也不易分离,不利于重复利用。基于以上缺点,人们把目光投向了固体酸催化剂^[32]。

1.2.2 分子筛催化剂

近年来,分子筛催化剂因其规则、均匀的孔道,便于反应物分子在孔道内快速进出等独特的优势,被广泛用作吸附剂、催化剂载体、催化剂、化学合成剂等各类功能材料^[37-39]。在 H_2S 直接合成硫醇的反应中具有较高活性、选择性。分子筛催化剂通过脱硅补铝反应从而调节自身酸性。金属活性组分因其高比表面积故能在分子筛表面很好地分散,有效避免金属活性组分的烧结与聚集。分子筛内部孔道一般较大^[33](如图 2),不同大小孔径(微孔、介孔、大孔)的分子筛适用于不同体积大小的反应物分子,使其在分子筛表面进行反应,从而提高目标产物的产率。

分子筛催化剂应用广泛,催化性能佳。Buchholz^[40]以 NaO 为活性相将其负载在 Y 型分子筛上,用于 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$ 支链烯烃合成叔硫醇。当 NaO 负载量为 2.29% (质量比)时,反应温度 85~95 $^{\circ}\text{C}$,反应物摩尔比四聚丙烯: $\text{H}_2\text{S} = 1:10$,反应物四聚丙烯转化率高达 97.7%。此外,Giacobbe 等^[41]在反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 7.65 MPa、 H_2S 和异丁烯摩尔比为 3:2 时以 HZSM-5 分子筛为催化剂催化合成叔丁硫醇,其选择性达 100%。相关文献表明,HZSM-5 孔道大小与产物叔丁硫醇分子直径相近,能抑制大分子副产物异丁基硫醚、烯烃聚合的形成,具有良好的择行效果^[42]。此外,HZSM-5 分子筛具有足量的酸活性中心,能促进碳正离子的加成。

分子筛催化剂在烯烃硫化法合成硫醇反应中存在普适性。张雄飞团队^[42]将 HZSM-5 分子筛用 NaOH 改性,用于催化合成乙硫醇。改性后乙硫醇选择性高达到了 90.0% 以上,远高于未改性的分子筛。 NaOH 改性后催化剂引入了复合孔道体系,缩短了产物传质路径,加快了扩散速率,降低副反应发生的几率。随后该团队研究发现,碱处理时间过长会导致有部分脱出的 Al 和 Si 再次进入分子筛骨架中,此时 B 酸和强酸位浓度增高,加快了副反应^[38]。美国 Pennwalt 公司^[40]用负载 2.29% 氧化钠的 Y 型分子筛催化合成叔十二烷基硫醇,四聚丙烯转化率可高达 97.7%,且在较低的进料速度下,TDM 的选择性接近 100%。

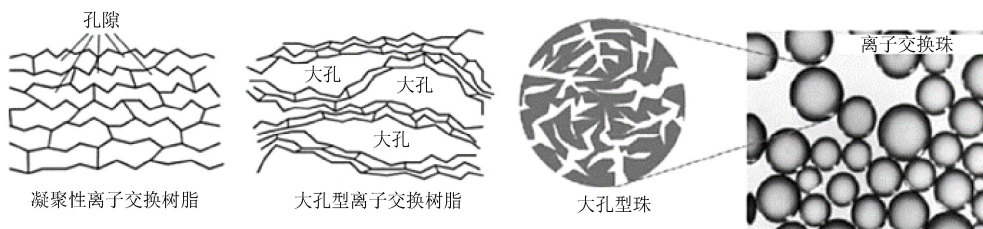
图2 电镜图^[43]Fig.2 SEM images^[43]

以分子筛为催化剂催化合成硫醇, 烯烃硫化工艺得到突破性进展, 其催化剂活性高, 反应产物选择性高。相较于金属卤化物催化剂, 分子筛属于环境友好型催化剂, 其反应所需温度更低, 目标产物产率更高; 催化剂更有利于回收, 且可以重复利用^[32]。但也存在一些问题, 当反应体系中有水分子存在时, 100 h 后催化剂活性明显下降, 使用寿命短, 为保持催化活性, 需要不断干燥再生, 且干燥条件苛刻不满足工业生产需求^[44]。

1.2.3 离子交换树脂催化剂

离子交换树脂性能优异, 广泛应用于催化有机合成反应领域, 其应用仅次于分子筛和氧化物类催化剂^[45]。由图 3^[46]可见, 大孔型树脂具有较

高孔隙率, 其直径可达到 100 nm, 其网状结构有利于反应物的吸附和产物的脱附^[47], 产物与催化剂便于分离。因其较大孔直径, 有利于反应物与活性基团相接触, 因此催化剂活性较高。曾有研究者以阳离子树脂为催化剂用于烯烃加成合成硫醇, 研究表明这种新型的工艺过程特别适合合成叔硫醇。专利 US4891445^[48] 在上世纪 90 年代报道了以 Amberlyst-15 树脂为催化剂, 三异丁烯为原料, 硫烯比为 5 : 1, 反应压力 1.0 MPa, 体积空速为 0.8 h⁻¹ 状况下采用低温连续合成叔十二烷基硫醇, 发现反应温度对三异丁烯的转化率影响较小, 产物中较多生成了低分子的叔丁硫醇和叔辛硫醇。

图3 凝胶型和大孔型离子交换树脂的内部孔隙结构^[46]Fig.3 Internal pore structure of gel and macroporous ion exchange resins^[46]

在专利 US4565893 中^[44],以异丁烯、 H_2S 为原料,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.0 MPa 条件下,以干燥的磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 (Amberlyst15) 为催化剂合成叔丁硫醇,反应的转化率可达到 98%,硫醇选择性高达 100%。反应过程中水会严重影响到离子交换树脂催化剂的催化活性,专利 US4565893^[44] 中提出,当树脂中含有 1.6% (质量比) 的水蒸气,反应物转化率大幅度降低。

离子交换树脂催化剂便于与产物的分离,生成的产物不需要进一步分离提纯^[47];反应条件温和,不会对设备造成腐蚀,且催化剂寿命长,适用于填充柱操作,可以实现连续化生产。但在实际应用中却也存在很多不足:其热稳定性差,不适合高温操作,高温下副反应急剧加快,当温度高于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化剂快速失活,寿命缩短,且不易再生重复利用^[49]。综上所述,离子交换树脂仍不是烯烃硫化氢加成反应最为理想的催化剂。

1.2.4 过渡金属改性的铝基催化剂

负载过渡金属或过渡金属氧化物的 Al_2O_3 催化剂是除分子筛催化剂外另一类广泛应用于烯烃硫化氢加成反应的环境友好型催化剂。通常,通过改变不同金属活性相的负载量或者将 W、Ni、Mo、Co 等金属负载于 Al_2O_3 上对催化剂进行改性。Wessier^[34] 等制备了 W-Ni/ Al_2O_3 催化剂,在反应物环己烯和硫化氢连续通入的情况下,环己基硫醇的选择性达到 70%。近年来,在加氢脱硫 (HDS) 领域,负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 Co-Mo 双金属催化剂表现出优异性能。徐郝^[50] 等人以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,通过初湿浸渍法制备 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,研究表明,金属颗粒与氧化铝存在较强相互作用力,能较好的分散于载体表面,并表现出很好的加氢脱硫活性和稳定性。专利 US5352838^[51] 报道了在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入了 Co、Mo 两种金属作为助剂,在乙烯和硫化合成乙硫醇体系中,该催化剂表现出良好的活性和选择性。

在丁硫醇合成方面,Yoshida 等^[52] 以异丁烯为反应物制备叔丁硫醇,结果表明,催化剂酸度可影响产物选择性,产物选择性随酸度增加而增加,当酸总量达到 8 meq/g 时,其催化剂活性最佳。专利 JPS62116556^[52] 中详细给出此催化剂的制备方法,其中异丁烯转化率高达 97.3%,叔丁硫醇选择性 96.5%。随后报道了^[28] 在固定床反应器中,当反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速控制在 $120\sim 480\text{ h}^{-1}$ 之间,异丁烯转化率可达 95% 以上,叔丁硫醇收率可达

93% 以上,并且此催化剂具有较好稳定性,在上述条件下反应 32 h 后,其叔丁硫醇产率仍高于 88%。田勇等^[53] 使用负载量为 3% 的活性氧化铝为催化剂合成正丁硫醇,其产率达超过 76.6%。

活性组分在 Al_2O_3 空隙内均匀分散使其增大与反应物的接触面积,与分子筛催化剂相比更利于反应物向活性相扩散、产物脱附,加快反应速率的同时提高了反应活性。此外, Al_2O_3 与金属氧化物之间有较强相互作用力,能使活性相均匀分散在其表面,不易聚集、烧结,使处于亚稳状态的活性物相变得稳定,从而提高了反应活性和稳定性。

2 丁硫醇的应用

自 1958 年首套合成橡胶装置建成以来,中国合成橡胶工业历经 60 余年的发展,现已成为世界最大的合成橡胶生产国、消费国和进口国^[54]。“十三五”期间,我国汽车产销下滑,轮胎出口遭受“滑铁卢”,导致包括轮胎在内等橡胶等产品对美出口量大幅度下跌,但在“一带一路”政策下,开拓了沿线国家市场。2015~2019 年,我国轮胎出口量呈持续上升趋势,2020 年因疫情出口量有所减小。“十四五”期间,国内市场逐渐恢复,轮胎产品将促进高性能胶种发展^[55]。随橡胶市场的逐渐恢复,丁硫醇作为橡胶合成中间体,其需求量必定大幅度增加。

同时,丁硫醇也是有机磷及硫代氨基甲酸酯等多种农药合成的重要中间体^[15],需求量也较大。中国地域辽阔,农药为保障农业生产、粮食安全提供了重要支撑。在农业生产过程中,农药在保障农产品健康、消除病虫害方面作用巨大^[56]。作为一个农业大国,中国农药使用量较大。中国不仅是农药使用大国,且对外出口也位居世界前列。2020 年,中国农药销售额位居世界第三^[57],受疫情影响,农药出口量和出口金额均大幅度提升,出口需求旺盛^[58]。在此需求下,丁硫醇作为有机磷及硫代氨基甲酸酯等多种农药合成的重要中间体,其需求量必定随之增长,其市场将进一步扩大。

近年来,丁硫醇在有机合成领域占领一席之地^[15],同时广泛用做溶剂、聚合反应调节剂、稳定剂、表面活性剂^[17]、食品用香料^[18],具有较好的市场前景。

3 总结与展望

目前,我国主要通过烯烃硫化法合成丁硫醇,且其流程简单、可实现连续化生产、原料价格低廉、副产物少。以煤洁净过程中产生的还原性烟气 H_2S 为硫源与烯烃加成合成丁硫醇,不仅可以合理应用于石油催化裂化(FCC)和甲醇制烯烃(MTO)等工艺过程,产生的大量低碳烯烃,还可以将 H_2S 废气转化为更高附加值的硫醇,因而是一条非常具有潜力的合成路线。

对于烯烃硫化过程所需催化剂的研究起步较早,但适用于此类反应的催化剂还存在一定缺陷。分子筛催化剂具有活性好、产物选择性高,对环境无污染,收率高、反应温度较低等优点,但使用寿命不长,且不利于重复使用;离子树脂催化剂热稳定性差、寿命短; Al_2O_3 基催化剂结合前者优点,使分散于表面处于亚稳状态的活性物相变得稳定,不易聚集、烧结,从而提高了活性和稳定性;过渡金属改性的铝基催化剂因其对环境友好、催化活性高等优点,似乎是烯烃硫化法合成丁硫醇最优催化剂,但是,其催化剂使用寿命有待进一步提升。因此,开发高催化活性及稳定性的催化剂提高丁硫醇产率,也是未来亟需解决的关键难题。

丁硫醇广泛应用于各行业,市场需求量大。以还原性烟气中 H_2S 为硫源和石油催化裂化(FCC)和甲醇制烯烃(MTO)等工艺过程中产生的大量低碳烯烃为碳源,不仅解决恶臭气体 H_2S 的去处,对环境保护做出一定贡献,同时能创造较好经济效益。若解决其催化剂寿命短、提升重复利用率,定能降低其生产成本,获得更好的经济收益。

参考文献

- [1] Cheng Y, Zheng G, Wei C, et al. Reaction nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in china [J]. Science advance, 2016, 2 (12): e1601530.
- [2] Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity [J]. Science, 2018, 361: 278-281.
- [3] Feng J, Pan X, Xiao J, et al. Selective conversion of syngas to light olefins [J]. Science, 2016, 351 (6277): 1065-1068.
- [4] Mesut G, Engin D C. Analysis of syngas production and reaction zones in hydrogen oriented underground coal gasification [J]. Fuel, 2020, 269: 117331.
- [5] Chen L, Bhattacharya S. Sulfur emission from Victorian brown coal under pyrolysis, oxy-fuel combustion and gasification con-

- ditions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (3): 1729-1734.
- [6] Yan J, Yang J, Liu Z, et al. SH radical the key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 5043-5051.
- [7] 张晓琪, 相美燕. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用 [J]. 中国化工贸易, 2019, 11 (8): 146.
- [8] Jiang G, Zhang X, Zhang F, et al. Efficient recovery of hydrogen and sulfur resources over non-sulfide based $\text{LaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ hexaaluminate catalysts by H_2S catalytic decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118354.
- [9] Alvareza E, Mendioroz S, Munoz V, et al. Palacios Sulphur recovery from sour gas by using a modified low-temperature Claus process on sepiolite [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 9: 179-199.
- [10] 袁涛, 刘新利. 煤制甲醇硫回收装置中硫比值分析仪的应用 [J]. 中国化工贸易, 2019, 11 (29): 119.
- [11] Lu J, Liu P, Xu Z, et al. Investigation of the reaction pathway for synthesizing methyl mercaptan (CH_3SH) from H_2S -containing syngas over K-Mo-type materials [J]. RSC Advances, 2018, 8 (38): 21340-21353.
- [12] 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.
- [13] Lu J, Fang J, Xu Z, 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.
- [14] Lu J, Luo Y, 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, 2020, 339: 93-104.
- [15] 田勇, 李猛, 周琳. 正丁硫醇的合成及应用 [J]. 化学与粘合, 2002 (6): 282-284.
- [16] Dossi N, Toniolo R, Pizzariello A, et al. An electrochemical gas sensor based on paper supported room temperature ionic liquids [J]. Lab on a Chip, 2012, 12 (1): 153-158.
- [17] 卢悦. MoS_2 纳米片的制备及其电双稳性能 [J]. 中国激光, 2017 (7): 192-198.
- [18] GB 2760—2014, 食品安全国家标准食品添加剂使用标准 [S].
- [19] 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): 172-180.
- [20] Cairns T L, Larchar A W, Mckusick B C. Reactions of hydrogen sulfide with various organic compounds at high pressures [J]. Journal of Organic Chemistry, 1953, 18 (6): 748-752.
- [21] Boots H L, Whitson B L. Photoreaction control apparatus: US3288697 A [P]. 1966-11-29.
- [22] Deger T E, Goshorn R H. Novel catalytic process for preparation of mercaptans by reaction of H_2S with alcohols or ethers:

- US3035097 A [P]. 1962-05-15.
- [23] Pashigreva A V, Kondratieva E, Bermejo-Deval R, et al. Methanol thiolation over Al_2O_3 and WS_2 catalysts modified with cesium [J]. Journal of Catalysis, 2017, 345: 308-318.
- [24] Ziolk M, Kujawa J, Saur O, et al. Metal oxides as catalysts for the reaction between methanol and hydrogen sulfide [J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97 (38): 9761-9766.
- [25] Clark R T, Elkins J A. Selective synthesis of mercaptans and catalyst therefor: US5283369 A [P]. 1994-02-01.
- [26] Ponceblanc H, Tamburro F. Process for the preparation of methyl mercaptan: US5847223 A [P]. 1998-12-08.
- [27] Stinn D E, Swindell H J, Kubicek D H, et al. Compositions comprising inorganic oxide and process for producing mercaptans: US5898012 A [P]. 1998-03-31.
- [28] Bermejo-Deval R, Walter R, OY Gutiérrez, et al. On the role of the alkali cations on methanol thiolation [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7 (19): 4437-4443.
- [29] Cook C M, Albright D E, Savidakis M C. Synthesis of mercaptans from alcohols: US5874630 A [P]. 1999-02-23.
- [30] Mashkina A V, Khairulina L N J K. Selective hydrogenation of diethyl disulfide to ethanethiol in the presence of sulfide catalysts [J]. Kinetics & Catalysis, 2002, 43 (2): 261-267.
- [31] 马洪刚, 司西强. 烯炔加成硫化氢直接生成硫醇研究进展 [J]. 山东化工, 2010, 39 (1): 36-38.
- [32] 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.
- [33] Poulsen T B, Jørgensen K A. Catalytic asymmetric friedel-crafts alkylation reactionss copper showed the way [J]. Chemical Reviews, 2008, 108 (8): 2903-2915.
- [34] Weisser O, Klucovsky P, Jezek M, et al. Contribution to the problem of catalytic synthesis of cyclohexylmercaptan [J]. Chemicke Listy Pro Vedu A Prumysl, 1986, 36 (4): 197-203.
- [35] Jing-Mei W U, Tai Y F, Zhu Y B, et al. Discussion on the addition reaction process of alkene [J]. Journal of Xichang University (Natural Science Edition), 2017, 31 (4): 111-114.
- [36] Eaton J L, Fenn J B. Condensation of olefinic compounds with hydrogen sulfide: US2481583 A [P]. 1949-09-13.
- [37] 石磊, 葛学贵, 黄少云, 等. 钇、钨和钨负载的 MCM-41 介孔材料的合成和表征 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23 (4): 438-443.
- [38] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 13-18.
- [39] 孙炜, 杨开莲, 欧阳·貽德. 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.
- [40] Buchholz B. Manufacture of tertiary mercaptans using zeolite catalysts: US4102931 A [P]. 1978-07-25.
- [41] Giacobbe T J. Process for making tertiary-thiols: US5453544 A [P]. 1995-09-26.
- [42] 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.
- [43] Znad H, Abbas K, Hena S, et al. Synthesis a novel multilamellar mesoporous $\text{TiO}_2/\text{ZSM}-5$ for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6 (1): 218-227.
- [44] Arretz E, Mirassou A, Landoussy C, et al. Process of synthesis of mercaptans from olefins and hydrogen sulphide by heterogeneous catalysis: US4565893 A [P]. 1986-01-21.
- [45] Tanabe K, WF Hölderich. Industrial application of solid acid-base catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 181 (2): 399-434.
- [46] 李亚男, 何文军, 俞峰萍, 等. 离子交换树脂在有机催化反应中的应用进展 [J]. 应用化学, 2015, 32 (12): 1343-1357.
- [47] Perozzi E F, Papay A G. Mercaptan production: US4582939 A [P]. 1986-04-15.
- [48] Arretz E. Synthesis of tertiary mercaptans from isobutylene homopolymers: US4891445 A [P]. 1990-01-02.
- [49] 宋丽娟, 杜桐林. 分子筛醚化催化剂的发展动态 [J]. 石油炼制与化工, 1994 (4): 31-35.
- [50] 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 of the Energy Institute, 2021, 96: 52-60.
- [51] Sattich W E. Selective production of ethyl mercaptan: US005352838 A [P]. 1994-10-04.
- [52] Yoshida, E T H. Production of alkyl mercaptan: JPS62116556 A [P]. 1987-05-28.
- [53] 田勇, 王文彬, 胡永玲, 等. 固定床催化合成烷基硫醇 [J]. 化学与粘合, 2014, 36 (1): 69-71.
- [54] 中国合成橡胶工业协会秘书处. 中国合成橡胶工业发展“十三五”回顾与“十四五”展望 [J]. 合成橡胶工业, 2021, 44 (3): 165-169.
- [55] 杨秀霞. 合成橡胶市场“十三五”回顾及“十四五”展望 [J]. 当代石油石化, 2021 (29): 13-19.
- [56] 王佳新, 李媛, 王秀东, 等. 中国农药使用现状及展望 [J]. 农业展望, 2017 (13): 56-60.
- [57] 江苏省农药协会. 2020 年中国农药销售额居全球第三 [J]. 中国农资, 2021 (Z1): 16.
- [58] 王灿, 邵姗姗, 徐莉莉, 等. 2020 年中国农药工业运行概况 [J]. 世界农药, 2021 (43): 1-9.