

甲硫醚硫化醇化催化剂的研究进展

陈世萍¹, 杨意泉², 林丽芹¹, 方 军¹, 景孝廉^{1*}

(1. 泉州师范学院 化工与材料学院, 福建 泉州 362000;

2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361000)

摘要: 甲硫醇是合成蛋氨酸等产品的重要有机化工原料。本文主要针对近些年来国内外甲硫醚、硫化氢合成甲硫醇催化剂的研究进展, 甲硫醚、硫化氢和甲硫醇三者在催化剂表面的吸附特性及可能的反应过程, 以及催化剂的失活与再生等方面进行综述。

关键词: 甲硫醚; 硫化氢; 甲硫醇; 催化剂

中图分类号: O643.3; TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1001-9219(2018)06-118-07

甲硫醇(CH₃SH, MT)是一种重要的有机化工原料, 主要应用于合成农药、医药、饲料、合成材料或有机中间体, 近年主要作为动物饲料蛋氨酸(甲硫氨酸)的合成原料引起关注^[1-3]。随着全球养殖业的快速发展, 蛋氨酸的需求量不断增长, 2015 年全球蛋氨酸的供应量为 116.5 万 t, 近十年年增长率保持在 5%~6.5%。

目前, 甲硫醇的工业生产主要以甲醇-硫化氢法^[4-5]。此法具备原料价格优势, 适合规模化生产, 法国、日本、美国、德国等蛋氨酸巨头均设有该工艺万吨以上的装置, 我国本土蛋氨酸生产厂家重庆紫光股份有限公司的甲硫醇生产也采用该工艺。该法在工业上一般实行多个炉串联反应, 大部分反应炉进行甲醇与硫化氢反应合成甲硫醇, 1~2 个反应炉进行副产物甲硫醚硫化醇化反应, 以期提高甲硫醇的总产量, 并且实现良好的碳循环。在工业操作中, 尽可能地将副产物甲硫醚转化成目的产物, 减少环保压力, 是符合绿色化学工艺、进行可持续生产的有效措施。国内外学者针对甲硫醚直接与硫化氢硫化醇化反应开展了大量的研究工作。

本文结合作者在甲硫醚和硫化氢合成甲硫醇催化剂方面的研究工作, 主要针对近些年来国内外

甲硫醚硫化氢合成甲硫醇催化剂的研究进展, 甲硫醚、硫化氢和甲硫醇三者在催化剂表面的吸附特性及可能的反应过程, 以及催化剂的失活与再生等方面进行综述。希望对甲硫醚硫化醇化催化剂的进一步研究, 以及工业生产甲硫醇和蛋氨酸有应用指导作用。

1 甲硫醚硫化氢合成甲硫醇催化剂的研究进展

甲硫醚直接硫化醇化反应式为: CH₃SCH₃ + H₂S = 2CH₃SH, 反应的关键在于催化剂的选取。对于该反应的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代, 催化剂的开发主要以金属氧化物和促进剂为主。

1.1 金属氧化物

甲硫醚与硫化氢合成甲硫醇的反应与催化剂的酸碱性关系很大^[6], 因此, 我们考察了各酸碱性质不同的金属氧化物催化甲硫醚转化成甲硫醇的活性。在所选的金属氧化物中, 氧化铝为酸性, 二氧化硅为中性, 酸强度顺序为: γ -Al₂O₃ > Al₄(Si₄O₁₀)OH₆ > MgAl₂O₄ > 4A-MS > 5A-MS > SiO₂, 从表 1 中发现中性二氧化硅由于其表面没有酸性, 很难吸附和活化甲硫醚和硫化氢, 因此无法生成甲硫醇。而像分子筛 4A-MS 和 5A-MS 由于其表面酸性较差, 需要在较高温度下才能起到活化表面酸性组分的作用, 增强甲硫醚和硫化氢吸附和解离效果, 从而达到较好的甲硫醚转化率, 而对于酸性较好的 γ -Al₂O₃、Al₄(Si₄O₁₀)OH₆ 和 MgAl₂O₄, 在较低的反应温度下就可以达到较好的催化效果^[7]。

收稿日期: 2018-06-05; 基金项目: 福建省教育厅中青年科研基金 (JAT160423), 泉州师范学院学科服务产业项目 (1024-YA0201) 和泉州师范学院青年预研基金 (2016QBKJ01); 作者简介: 陈世萍 (1987-), 女, 博士, 讲师, Email: shiping22@163.com; * 通讯作者: 景孝廉, 副教授, Email: jingxiaolian@foxmail.com。

表 1 各金属氧化物催化甲硫醚转化成甲硫醇反应的活性
Table 1 Comparison of activity of DMS to MT on different metal oxides

Temperature/K	Catalysts ^a	$X_{DMS}/\%$	$S_{MT}/\%$	$S_{CH_4}/\%$	$Y_{MT}/\%$
633	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50.85	99.99	0.01	50.85
	4A-MS	4.55	99.67	0.33	4.53
	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{OH}_6$	47.10	99.68	0.32	46.95
	MgAl_2O_4	33.42	99.87	0.13	33.38
	5A-MS	23.85	99.64	0.36	23.77
	SiO_2	1.70	99.81	0.19	1.70
653	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	51.71	99.97	0.03	51.70
	4A-MS	7.84	99.27	0.73	7.79
	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{OH}_6$	47.10	99.68	0.32	46.95
	MgAl_2O_4	45.36	99.49	0.51	45.13
	5A-MS	35.76	98.92	1.08	35.37
	SiO_2	2.41	99.53	0.47	2.40
673	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	51.92	99.87	0.13	51.85
	MgAl_2O_4	49.83	98.43	1.57	49.05
	5A-MS	46.75	96.56	3.44	45.14
	SiO_2	4.10	99.13	0.87	4.06

Reaction conditions: $GHSV=1000\text{ h}^{-1}$, $p=0.5\text{ Pa}$, $n(\text{H}_2\text{S})/n(\text{DMS})=4.0$, catalyst: 2mL; a:金属氧化物均为市购

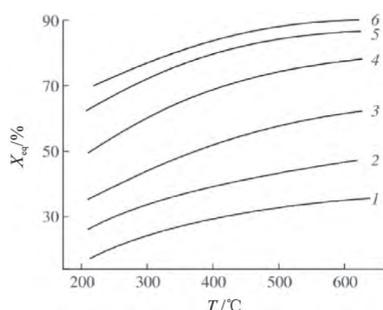
俄罗斯科学研究院西伯利亚研究所工业催化中心的 Mashkina A V 课题组^[8-16]长期致力于甲硫醇合成的研究,对于甲硫醚的转化也有一些研究结果。Mashkina A V 等通过对不同晶相的氧化铝进行比较发现, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本无活性, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性最高,结果见表 2。这主要是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面具有中等强

度的酸碱性,并且比表面积和孔容增大,粒径减小有利于甲硫醇的生成。该课题组还初步计算了甲硫醚与硫化氢反应的动力学,甲硫醚的平衡转化率正比于反应温度以及物料比 $n(\text{H}_2\text{S})/n(\text{DMS})$,如图 1 所示。

表 2 氧化铝不同晶相和粒径对催化甲硫醚转化成甲硫醇的影响

Table 2 Influence of the properties of alumina on its activity in the conversion of dimethyl sulfide to methanethiol

Particle size	Phase composition of Al_2O_3	Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$S_{sp}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{por}(r=70\sim 100\text{nm})/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$STY/\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
3~5	γ	0.57	350	0.08	9.0
0.25~0.5	γ	0.67	350	0.08	12.6
3~4	γ	0.60	220	0.07	7.6
3~5	γ	0.59	170	0.06	5.5
4~5	γ	0.46	200	0.34	12.6
0.25~0.5	γ	0.50	200	0.34	13.0
3~5	75% γ +25% χ	0.65	340	0.08	6.9
3~5	50% γ +50% χ	0.62	345	0.12	7.6
4~5	80% γ +20% η	0.64	330	0.07	4.6
3~5	70% γ +30% χ	0.62	340	0.10	7.3



$(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{CH}_3\text{SH}$ at different temperatures and molar ratios of (1) 1, (2) 2, (3) 4, (4) 10, (5) 20, and (6) 28

图 1 甲硫醚与硫化氢合成甲硫醇在不同温度和摩尔比下的平衡转化率

Fig. 1 Equilibrium conversions (X_{eq}) of dimethyl sulfide to methanethiol according to the reaction

目前工业上主要是以兼具酸碱性质的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为甲硫醚硫醇化的催化剂,除此之外,ZSM-5 和 X 型、Y 型、L 型分子筛也有一定催化效果^[17],1982 年 Robert B H^[18]使用改性的 X 型、Y 型和 L 型分子筛作为催化剂催化 C1~C12 系列硫醚转化为硫醇,其中甲硫醚与硫化氢的转化在温度 250~390℃ 间进行,硫化氢与甲硫醚的气液比在 3~20 之间,甲硫醚的进料量为 10~300g·kg⁻¹·d⁻¹。

1.2 促进剂

为了改善催化剂的活性和稳定性,许多研究者在金属氧化物中掺杂或者负载一定量的非金属或金属促进剂从而形成复合氧化物或者负载型催化剂。1954 年,Beach^[19]等首次以负载硫化钨的氧化铝作为催化剂,催化甲硫醚转化成甲硫醇的过程,在 400℃, $n(\text{H}_2\text{S}) : n((\text{CH}_3)_2\text{S}) = 10$ 时甲硫醚的单程转化率可达到 60%。Donald H K 等^[20]以负载钼酸钴的氧化铝作为催化剂,二硫化碳做助催化剂,催化硫醚和硫化氢反应生成硫醇。其中甲硫醚和硫化氢生成甲硫醇的反应在 200~300℃ 下就可进行,但是反应中大量的助催化剂在过程中循环,降低了容积效率,同时又增加了复杂的后续处理工序,且二硫化碳的去除不易,导致了产品纯度低。

甲硫醚与硫化氢合成甲硫醇的反应过程其实是甲硫醇自身裂解反应的逆反应过程^[21-22]。甲硫醚活化的关键在于 C-S 键的断裂,该步骤需在具有一定路易斯酸的催化剂上进行,若是催化剂表面含有 Lewis 酸性位,则 S 可给电子到 Lewis 酸性位,从而进一步生成巯基-SH。路易斯酸性越强,转化率越高,而催化剂上的碱性会使甲硫醚的转化率和甲硫

醇的选择性降低。例如以 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂^[13],甲硫醚的转化率为 9.5%,甲硫醇的选择性为 82%,皆低于未负载的纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的活性和选择性,甲硫醚的转化率为 38%,甲硫醇的选择性为 97%。当 NaOH 含量很少时, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的碱性并非很强,但是甲硫醚的转化率已急剧下降,可能是由于表面路易斯酸的减少,使得甲硫醚和硫化氢的活化受阻。又如美国专利 US Patent No.7576243 以 $\text{CS}_2/\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,在压力为 0.9MPa,反应原料 $n(\text{H}_2\text{S})/n(\text{DMS})=14$,反应温度为 350℃ 时,甲硫醚的转化率降低为 40%^[23]。

进一步研究发现,在氧化铝中引入一定量的磷形成复合氧化铝有助于改善催化剂的稳定性和酸含量,从而在硫化氢和甲硫醚合成甲硫醇的反应中,能在保证较高甲硫醇选择性的情况下提高甲硫醚的转化率^[24]。磷的添加一方面有助于增大催化剂的比表面积和孔容,从而使反应物与更多的活性位点相接触,另一方面在氧化铝凝胶形成的过程中加入磷,可导致五配位铝的产生,提高催化剂表面的 Lewis 酸性位含量,从而提高催化剂转化甲硫醚的活性^[25]。

过渡金属氧化物和硫化物对于硫醇类物质的合成多有裨益^[26-29]。我们通过负载过渡金属(W、Ni、Co、Mo)的 ZSM-5 催化剂并用于催化甲硫醚转化成甲硫醇的反应^[29],研究结果表明,由于过渡金属阳离子(W^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mo^{6+})比 Al^{3+} 活泼,而改性过程中 W、Ni、Co、Mo 分别代替了部分 Al,从而增强了催化剂对甲硫醚和甲硫醇的化学吸附作用。过渡金属的引入使得 ZSM-5 分子筛总酸度增强,其中,W、Ni、Mo 三者增强了催化剂的强酸位,而 Co 增强了催化剂的弱酸位。酸度的增强提高了 C-S 键的裂解能力,从而改进了催化转化甲硫醚的能力。在转化甲硫醚的过程中,金属活性位和酸性位之间通过强的协同效应起作用,催化剂的转化率大小顺序为: $\text{Co}/\text{ZSM-5} > \text{Mo}/\text{ZSM-5} > \text{Ni}/\text{ZSM-5} > \text{W}/\text{ZSM-5}$ 。

另外,我们以酸碱性适中的二氧化锆为载体,进一步探索钨的促进作用^[30],通过表征发现在 ZrO_2 上负载 WO_3 在结构上可改进催化剂的稳定性和表面酸性。从活性结果看,添加了 WO_3 后,催化剂的催化活性也大幅提高,所有催化剂的甲硫醇得率随着温度的升高呈现先增加后减小的趋势,最佳的氧化钨添加量 $w=5\% \sim 10\%$ (表面密度约为 3.5~4.5 W-

atom·nm⁻²)。过高含量的氧化钨会使催化剂表面酸性位点增加,引起甲硫醚和甲硫醇的剧烈分解,迅速降低了甲硫醇的得率。在 WO₃/ZrO₂ 催化剂表面,甲硫醚通过与氧化锆表面的羟基发生脱羟基作用脱去一个质子,产生得到单配位氧(O²⁻),单配位氧与解离的 CH₃SCH₃ 反应得到甲硫基 CH₃S 和甲氧基 CH₃O⁻,之后再分别与硫化氢解离得到的 OH⁻¹ 和 SH⁻¹ 反应得到 CH₃SH,如图 2 所示。另外,WO₃/ZrO₂ 催化剂具有显著的耐水性^[31-32],在硫化氢和甲硫醚的反应中,WO₃/ZrO₂ 的自然疏水性可以较好地保证反应物甲硫醚到达催化剂表面的活性位,从而在有水存在的情况下,仍保持较高的甲硫醇得率。抑制水的毒害作用。

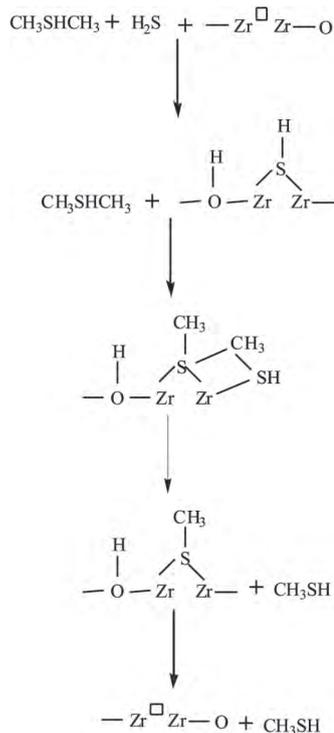


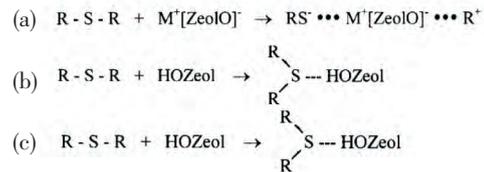
图 2 WO₃/ZrO₂ 上甲硫醚硫化氢合成甲硫醇的反应过程

Fig. 2 Reaction process of synthesis of methanethiol from dimethyl sulfide and hydrogen sulfide on tungstated zirconia

2 甲硫醚、硫化氢和甲硫醇的吸附特性及可能的反应过程

许多学者特别是波兰密茨凯维奇大学的 Ziolk 小组对于甲硫醚、甲硫醇以及硫化氢在催化剂表面的吸附进行了系统的研究^[33-36],这对于选择合适的催化剂用于甲硫醚转化具有重要指导意义。对于硫

醚类物质,文献通过程序升温脱附(TPD)、原位红外(In-situ IR)、核磁共振(NMR)等来研究其吸附态。以 ZSM-5 为例^[33],在催化剂表面的吸附形式分为:解离吸附(Dissociative adsorption)(式 a),配位吸附(Coordinative adsorption)(式 b)和与 ZSM-5 中的质子形成氢键结合(式 c)。



另外,据文献^[37-39]报道,对于硫醇类物质在不同分子筛表面的吸附研究,发现硫醇类物质通过 C-S 或者 S-H 键断裂发生裂解。以在分子筛表面的吸附为例,碱性分子筛(如 NaX)有利于 S-H 的解离,而酸性分子筛(NaY)不利于 S-H 的解离,解离后,-SH 中的 H 与 NaX 配位得到酸性氢氧根,而 NaY 催化剂上则需高温通过骨架内碱性晶格氧作用得到氢氧根,吸附模型如图 3 所示。

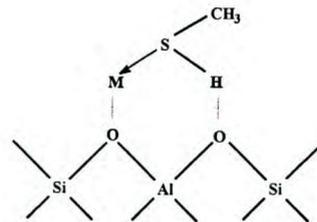
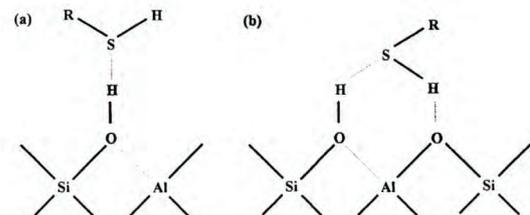


图 3 硫醇类物质在分子筛表面的吸附模型

Fig. 3 Thiol adsorbed models on zeolites

Garcia 和 Lercher 等^[38]通过光谱分析,提出硫醇类物质在分子筛表面的氢键吸附模型,如图 4 所示。



(a) 线性氢键; (b) 环形氢键

图 4 硫醇类物质的分子筛表面的氢键吸附模型

Fig. 4 Thiol adsorbed models on the hydrogen forms of zeolites

硫醇中 S 为电子供体,与 NaX/NaY 中阳离子作用,将电子传递给 Na⁺,从而减弱了 C-S 键稳定性,使 C-S 键容易断裂,另外,硫醇中的 CH₃ 中的 H 与分子筛上的亲核氧作用,使 C-H 键稳定性减弱,以致裂解成烃或烯烃。特别是温度升高,反应剧烈,越易发生裂解。

硫化氢在催化剂表面也存在解离吸附和配位吸附两种形式,文献[39]对比了不同金属氧化物催化甲醇和硫化氢合成甲硫醇的效果,结果发现,甲硫醇的选择性大小为以下顺序:TiO₂≈Al₂O₃<MgAl₂O₄<ZrO₂<CeO₂<MgO。对于硫化氢吸附的进一步研究发现,解离成巯基需要适宜的酸性。若是碱性太强,如金属氧化物 MgO 表面,H₂S+O_{surf}²⁻→H₂O+S_{surf}²⁻,硫化氢在催化剂表面直接解离得到硫离子,导致巯基-SH 生成量的减少,因此只能生成少量的硫醇。

我们对于硫化氢和甲硫醚在磷促进的氧化铝上合成甲硫醇的反应进行系统地研究,发现 H₂S 与 DMS 两者都通过硫原子与催化剂表面的酸性位点的作用吸附到催化剂上^[7,24],催化剂的酸性增强有助于甲硫醚中 C-S 键的断裂而形成甲硫基 CH₃S⁻和甲基 CH₃⁺,CH₃⁺又进一步与晶格氧 O²⁻反应生成甲氧基 CH₃O⁻。另一方面,硫化氢在催化剂表面则先断裂成 SH 和 H⁺,H⁺又进一步与晶格氧 O²⁻反应生成 OH⁻^[40-41],因此我们推断甲硫醚的硫醇化过程为反应式(1)至(6)。其中,反应(5)在强 Lewis 酸条件下较易发生^[42],而反应(6)较难进行,这主要是由于在氧化铝表面,缺少碱性阳离子的情况下甲氧基很难与 H₂S 反应生成甲硫醇^[43-44],生成的甲硫醇随后又会与甲氧基反应变为甲硫醚,所以甲硫醇的平衡得率比较低。随着反应温度的升高,由于甲硫醚和甲硫醇的剧烈分解,产生了烃类物质 CH₄ 和 C₂H₆,单质硫和碳,导致产物甲硫醇的选择性急剧下降,反应过程见式(7)、(8)。如果催化剂表面的积炭和积硫继续增加,将会堵塞表面孔道进而使催化剂失活。反应过程示意图见 5。

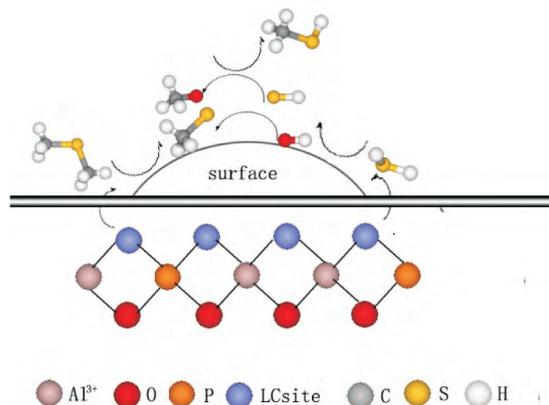
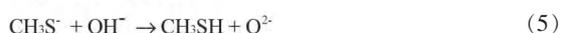


图 5 甲硫醚在氧化铝表面硫醇化过程示意图

Fig. 5 Thiolation model of dimethyl sulfide on alumina.

3 催化剂的失活与再生

甲硫醚和甲硫醇裂解反应(式 7 和式 8)产生的积炭是催化剂失活的主要原因,随着反应的进行,积炭和积硫在表面的积累,覆盖了一些活性位点,或者结合走了一部分晶格氧,使得晶格氧消耗而降低催化剂的活性。为了考察氧气在催化剂再生过程中的作用,我们在反应气 H₂S 中加入了不同含量的 O₂,发现添加少量的 O₂ 就可以有效地与表面积炭和积硫及时反应,将其转化成 CO₂ 和 SO₂,进而快速被反应气流带出,同时将被覆盖的活性位点重新暴露出来,从而使得催化剂的活性得到恢复。当 O₂ 的质量分数达到 0.5% 时,反应后催化剂的比表面积可以维持在 258m²·g⁻¹,平均孔径为 7.24nm,从而延长催化剂的寿命。当然这只是在催化剂的活性降低不多的情况下实施的,若是催化剂已经失活,则必须停止反应物的进料,需要提高氧气的通入量来活化催化剂,使其再生^[7,24]。

工业生产中常会遇到飞温的情况,而飞温对催化反应器和催化剂都有很大的影响,催化剂容易高温烧结失活^[15]。我们以氧化铝为催化剂考察了飞温的影响,发现飞温使得甲硫醚和甲硫醇大量裂解生成积炭,并且结合了催化剂的部分晶格氧,晶格氧的消耗破坏了催化剂表面的铝氧结构,从而在一定程度上影响催化剂的活性^[34]。虽然当反应温度重新稳定后,甲硫醚的转化率和甲硫醇的选择性有大约 2 个百分点的降低,在可以接受的范围,不过可以看出,催化剂表面的甲硫醚甲硫醇的裂解产物有变多的趋势,能检测到的碳产物 CO 和 CO₂ 量也增多,整

个催化剂的活性降低, 因此, 在生产中应尽可能地避免飞温的发生^[45]。

4 结语

以甲醇硫化氢为原料制甲硫醇的工业生产方法在蛋氨酸合成领域仍将处于主导地位, 从长远看, 将甲硫醚直接在系统中转化为甲硫醇是一条十分有效地提高整体甲硫醇产率和减少环保负担的方法。继续开发新型高效的甲硫醚转化催化剂对我国饲料工业和养殖业的持续健康发展具有重大现实意义。

对于甲硫醚直接硫醇化合成甲硫醇的反应, 催化剂表面酸碱性对于反应物的吸附和转化、产物的生成和脱附具有十分重要的作用, 这也仍是我们今后开发新型催化剂的重点。另外, 关于反应过程中的催化反应机理、反应动力学模型、催化剂与反应活性的构效关系以及反应过程的速控步骤等还有待进一步的研究。

参考文献

- [1] Cordova A, Blanchard P, Salembier H, *et al.* Direct synthesis of methyl mercaptan from H₂/CO/H₂S using tungsten based supported catalysts: Investigatin of the active phase[J]. *Catal Today*, 2017, 292(1): 143-153.
- [2] Wang W, Li Y, Zhang X, *et al.* Catalytic synthesis of methanethiol from methanol and carbon disulfide over KW/Al₂O₃ catalysts [J]. *Catal Commun*, 2015, 69: 104-108.
- [3] 蔡紫阳. 甲硫醇生产、应用与发展[J]. *精细化工原料与中间体*, 2008, (9): 40-41.
- [4] Zhang Y H, Chen S P, Wu M, *et al.* Promoting effect of SiO₂ on the K₂WO₄/Al₂O₃ catalysts for methanethiol synthesis from methanol and H₂S [J]. *Catal Commun*, 2012, 22: 48-51.
- [5] 张元华, 陈世萍, 袁成龙, 等. 焙烧温度对甲硫醇催化剂 K₂WO₄/Al₂O₃ 结构和性能的影响[J]. *催化学报*, 2012, 33 (2): 317-322.
- [6] 张元华, 袁成龙, 陈世萍, 等. 磷助剂对 K₂WO₄/Al₂O₃ 催化合成甲硫醇的影响[J]. *石油化工*, 2012, 41(12): 1357-1362.
- [7] Mashin V Yu, Kinetic study of dimethylsulfide and methanethiol synthesis [J]. *Appl Cata A*, 1994, 109: 45-61.
- [7] 陈世萍. 硫化氢-甲硫醚制甲硫醇催化剂的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2013.
- [8] Anastasia V P, Elena K, Ricardo B D, *et al.* Methanol thiolation over Al₂O₃ and WS₂ catalysts modified with cesium [J]. *J Catal*, 2017, 345: 308-318.
- [9] Mashkin V Y, Grunvald V R, Yakovleva V N, *et al.* Kinetic regularities in reaction of methanethiol with methanol [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1991, 45: 93-99.
- [10] Takashi M, Naohiro S, Shigeo S, *et al.* Catalytic decomposition of methanethiol to hydrogen sulfide over TiO₂[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 131: 117-124.
- [11] Mashkin V Y, Koshelev S N, Kinetic-studies of methyl-mercaptan production from dimethyl sulfide and H₂S[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1992, 46: 187-192.
- [12] Mashkina A V. The features of the catalytic synthesis of methanethiol from dimethyl sulfide [J]. *Petro Chem*, 2009, 49: 441-447.
- [13] Mashkina A V, Gruncald V R, Borodin B P, *et al.* Activity of γ -Al₂O₃ modified by NaOH in disproportionation of methanethiol [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1991, 43: 361-365.
- [14] Koshelev S N, Mashkina A V, Paukshtis E A, Stability of catalysts in dimethyl sulfide conversion in the presence of H₂S[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1991, 44(2): 367-373.
- [15] Mashkina A V, Paukshtis E A, Yakovleva V N, *et al.* catalytic synthesis of dimethyl sulfide [J]. *Kinet Katal*, 1989, 30: 1083-1087.
- [16] Mashkina A V, Yalovleva V N, Khairulina L N, Synthesis of dimethyl sulfide in the presence of zeolites [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1991, 43: 405-411.
- [17] Plaisance C P, Dooley K M. Zeolite and metal oxide catalysts for the production of dimethyl sulfide and methanethiol[J]. *Catal Lett*, 2009, 128: 449-458.
- [18] Robert B H, Colledgeville P. Process for conversion dialkyl sulfides to alkyl mercaptans[P]. US: 4313006, 1982.
- [19] Beach L K. preparation of alkyl mercaptans [P]. US: 2667515, 1954.
- [20] Donald H K, Bartlesville O. Mercaptans by hydrogen sulfide-cleavage of organic sulfides in presence of carbon disulfide[P]. US: 4005149, 1977.
- [21] Liu P, Lu J C, Xu Z Z, *et al.* The effect of alkali metals on the synthesis of methanethiol from CO/H₂/H₂S mixtures on the SBA-15 Supported Mo-based catalysts [J]. *Mol Catal*, 2017, 442: 39-48.
- [22] Hiroo T, Shigenobu Y, Sugie H, *et al.* Process for preparing methyl mercaptan from dialkyl sulphides and dialkyl polysulphides invention[P]. JP: 58159456, 1983.
- [23] Barth J O. Process for preparing methyl mercaptan from dialkyl sulphides and dialkyl polysulphides [P]. US: 7576243, 2009.
- [24] Chen S P, Zhang, Y H, Wu M, *et al.* Study on

- methanethiol synthesis from H₂S and dimethyl sulfide over Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus [J]. Appl Catal A, 2012, 431-432 :151-156.
- [25] Mashkin V Y. Kinetic-study of dimethylsulfide and methanethiol synthesis [J]. Appl Catal A, 1994, 109: 45-61.
- [26] Valente J S, Falcon S, Lima E, *et al.* Phosphating alumina: A way to tailor its surface properties [J]. Micropor Mesopor Mater, 2006, 94: 277-282.
- [27] Gutiérrez O Y, Kaufmann C, Hrabar A, *et al.* Synthesis of methyl mercaptan from carbonyl sulfide over sulfide K₂MoO₄/SiO₂[J]. J Catal, 2011, 280: 264-273.
- [28] Gutiérrez O Y, Kaufmann C, Lercher J A. Synthesis of methanethiol from carbonyl sulfide and carbon disulfide on (Co)K-promoted sulfide Mo/SiO₂ catalysts [J]. ACS Catal, 2011, 1(11): 1595-1603.
- [29] Chen S P, Wang W M, Liu Y W, *et al.* Transition metal promoted ZSM-5 catalysts for the conversion of dimethyl sulfide into methanethiol [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2014, 30(6): 1148-1154.
- [30] Chen S P, Wang W M, Zhang Y H, *et al.* Thiolation of dimethyl sulfide to methanethiol over WO₃/ZrO₂ catalysts [J]. J Mol Catal A, 2012, 365: 60-65.
- [31] Devassy B M, Halligudi S B. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of zirconia-supported heteropoly acids[J]. J Mol Catal A, 2006, 253 (1-2): 8-15.
- [32] Chu W, Echizen T, Kamiya Y, Okuhara T. Gas-phase hydration of ethene over tungstena-zirconia [J]. Appl Catal A, 2004, 259(2): 199-205.
- [33] Ziolk M, Czyzniewska J, Lamotte J, A comparative FT-IR spectroscopic study of methanethiol and methanol adsorption on sodium Zeolite-X and Zeolite-Y [J]. React Kinet Catal Lett, 1994, 53: 339-346.
- [34] Ziolk M, Sugioka M. Adsorption and dehydrosulfurization of aliphatic thiols on zeolites [J]. Res Chem Intermed, 2000, 26: 385-412.
- [35] Ziolk M, Nowalc I, Decyk P, *et al.* Synthesis and transformation of thiols and organic sulfides on MCM-41mesoporous molecular sieves [J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 117: 509-516.
- [36] Ziolk M, Kujawa J, Saur O. Influence of hydrogen-sulfide adsorption on the catalytic properties of metal-oxides[J]. J Mol Catal A, 1995, 97: 49-55.
- [37] Travert A, Manoilova O V, Tsyganenko A A, *et al.* Effect of hydrogen sulfide and methanethiol adsorption on acidic properties of metal oxides: An infrared study [J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 1350-1362.
- [38] Garcia C L, Lercher J A. Hydrogen bonding of sulfur containing compounds adsorbed on zeolite HZSM-5 [J]. J Mol Struct, 1993, 293: 235-238.
- [39] Mastikhin V M, Mudrakovsky I L, Nosov A V, *et al.* High-resolution H-1 nuclear magnetic-resonance study of hydrogen-sulfide adsorption on heterogeneous catalysts [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1989, 85: 2819-2825.
- [40] Saur O, Chevreau T, Lamotte J, Travert J. Comparative adsorption of H₂S, CH₃SH and (CH₃)₂S on alumina - structure of species and adsorption sites [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1981, 77: 427-437.
- [41] Saussey H, Saur O. Infrared study of sulfur-compounds adsorption on anatase - adsorption sites[J]. J-C Lavalley J Chim Phys Phys-Chem Biol, 1984, 81: 261-265.
- [42] Glass R W, Ross R A. Surface studies of the adsorption of sulfur-containing gases at 423K on porous adsorbents. II. The adsorption of hydrogen sulfide, methanethiol, ethanethiol, and dimethyl sulfide on gamma-alumina[J]. J Phys Chem, 1973, 77: 2576-2578.
- [43] Desyatov J V, Paukshtis E A, Mashkina A V. Infrared spectroscopic studies of H₂S adsorption on gamma-Al₂O₃ [J]. React Kinet Catal Lett, 1990, 41: 85-88.
- [44] Desyatov I V, Paukshtis E A, Mashkina A V. IR spectroscopic studies of H₂S adsorption on acid and base catalysts[J]. React Kinet Catal Lett, 1990, 41: 161-165.

Research progress in catalysts for thiolation of dimethyl sulfide to methanethiol

CHEN Shi-ping¹, YANG Yi-quan², LIN Li-qin¹, FANG Jun¹, JING Xiao-lian¹

(1. Collage of Chemical Engineering and Material Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Methanethiol is an important chemical intermediate used to produce organosulfur compounds such as methionine. The research progress in the catalysts for thiolation of dimethyl sulfide to methanethiol in recent years was reviewed, including the adsorption properties of dimethyl sulfide, hydrogen sulfide and methanethiol on catalyst surface, the possible reaction mechanism and the deactivation and regeneration of catalysts.

Keywords: dimethyl sulfide; hydrogen sulfide; methanethiol; catalyst