



羟醛缩合制甲基丙烯酸甲酯催化剂研究进展

刘骏阳^{1,2}, 李增喜^{1,2*}

1. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049;

2. 滨州魏桥国科高等技术研究院, 滨州 256606

摘要: 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 作为关键的有机化工单体, 广泛应用于材料创新、工业生产及战略军需等领域, 是支撑现代制造业与材料化工产业发展的核心原料, 其市场需求随着工业应用领域的不断拓展而增长。利用丙酸甲酯和甲醛经羟醛缩合制备 MMA 是一种原子利用率高和环境友好的工艺路线, 同时该技术对于解决煤基化学品产能过剩问题, 实现低碳资源高效利用具有重要意义。本文综述了 MMA 的合成工艺和相关路线中使用的各类催化剂, 主要包括钒磷氧 (VPO) 催化剂、铈基催化剂等, 讨论并分析了其催化活性、选择性及反应机理。在此基础上, 展望了羟醛缩合反应催化剂的发展趋势, 旨在为 MMA 的高效、环保生产提供参考。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯; 羟醛缩合; 酸碱催化剂; 合成工艺

中图分类号: TQ; TB14

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(XXXX)XX-0001-17

引言

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 作为一种 α 、 β 不饱和酯类化合物, 在有机合成中占据着举足轻重的地位。其本身及其衍生物的应用领域广泛, 如图 1 所示。MMA 不仅作为单体被广泛应用于生产树脂、塑料改性剂、纺织助剂、润滑剂以及木材的浸润剂等^[1-3], 还因其易加成和聚合的特性, 能够合成出具有不同物理化学性质的高分子聚合物。

有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA) 作为 MMA 最主要的下游产品, 以其优异的透光性、高强度、高光泽度及良好的加工性能, 在仪器仪表、家用电器、汽车制造以及建筑行业等领域得到了广泛应用。据统计, 全球约有 60% 的 MMA 被用于 PMMA 的合成。MMA 的另一主要用途是作为制造聚氯乙烯的助剂 (ACR), 用于提高聚氯乙烯材料的稳定性、光泽度和可加工性, 约占下

收稿日期: 2025-11-21; 修回日期: 2025-12-14

基金项目: 一步合成丙烯酸酯的双效催化体系研究 (22178338); α 、 β 不饱和酯温和加氢反应的非贵金属催化剂 (22578447)

作者简介: 刘骏阳 (1995—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为绿色催化与清洁化工、低碳化合物的催化转化。E-mail: liujunyang@ucas.ac.cn

*李增喜 (1966—), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化剂材料的合成、表征与应用, 可再生资源的清洁利用。E-mail: lizengxi@ucas.ac.cn (通讯作者)

引用格式: 刘骏阳, 李增喜. 羟醛缩合制甲基丙烯酸甲酯催化剂研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20250160.

LIU Junyang, LI Zengxi. Research progress in catalyst for methyl methacrylate synthesis via aldol condensation[J]. Journal of Engineering Studies, DOI:10.3724/j.issn.1674-4969.20250160.

游产品的20%。此外, MMA也能够与其他不饱和聚酯、橡胶等发生共聚, 生成其他高分子材料^[4-8]。由此可见, MMA在日常生活和化工领域都发挥着至关重要的作用。因此, 本文将系统梳理MMA的合成工艺, 重点聚焦于丙酸甲酯与甲醛经羟醛缩合制备MMA的工艺路线。在此基础上, 深入评述该路径中钒磷氧(VPO)催化剂、铈基催化剂及其他新型催化剂的研究进展, 分析其催化活性、选择性与反应机理, 展望羟醛缩合反应催化剂的未来发展趋势, 以期MMA的高效、绿色生产提供理论参考与技术借鉴。

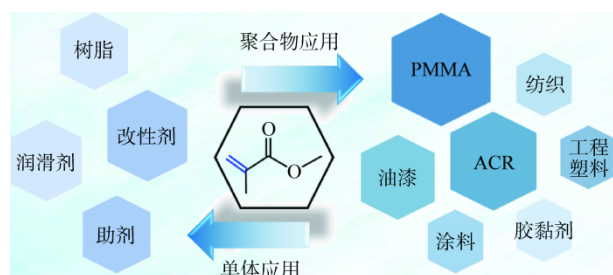
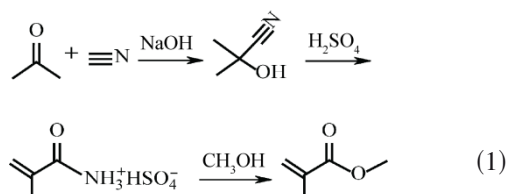


图1 甲基丙烯酸甲酯产业链
Figure 1 Industry chain of methyl methacrylate

1 甲基丙烯酸甲酯工艺合成路线

20世纪初, 英国首次采用丙酮氰醇法实现了MMA的工业化生产。随着MMA生产技术的不断进步, 迄今为止已经开发了多种MMA生产工艺。现阶段, MMA的工艺路线按照原料碳原子数分为C₄、C₃和C₂路线, 主要包括异丁烯/异丁烷氧化法、乙烯/丙烯/丙炔羰基化法和羟醛缩合法等。主要工艺路线介绍和描述如下:

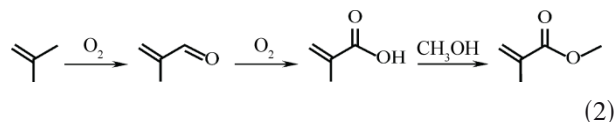
丙酮氰醇法是最早实现MMA工业化生产的传统路线, 至今仍为全球最主流的MMA生产工艺, 其路线如式(1)所示。



首先, 在氢氧化钠溶液中, 丙酮与氢氰酸

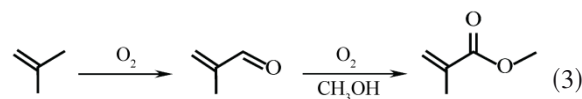
(HCN)发生反应, 生成了丙酮氰醇(ACH)。随后, ACH与过量的浓硫酸反应, 得到甲基丙烯酸硫酸铵盐。接着, 通过使用甲醇水溶液对这一产物进行处理, 并经过分离和纯化步骤, 最终能够得到MMA产品。这一方法流程相对简单且技术成熟, 能够获得较高的MMA收率。然而, 这条路线存在显著的不足。一方面, 它使用HCN和生成的ACH这两种剧毒化合物, 同时浓硫酸的强腐蚀性对设备材质要求极高, 从而增加了投资成本。另一方面, 每生产1 t MMA产品, 都会产生大量含有硫酸铵的废酸液以及副产物——硫酸氢氨固废, 其处理成本非常昂贵^[9-11]。

除ACH路线外, 企业也广泛采用基于C₄路线的异丁烯氧化法制备MMA的工艺[式(2)]。

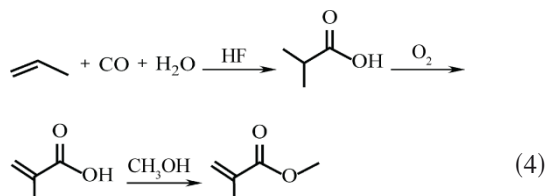


该工艺最早由日本触媒公司提出, 并在1984年成功建造了首套以异丁烯为原料合成MMA的设备^[12]。从式(2)中可以看出, 这一工艺流程主要包括以下三个步骤: 首先, 异丁烯或叔丁醇在Mo-Bi催化剂的作用下氧化生成甲基丙烯醛(MAL); 接着, MAL在Mo-P催化剂的催化下进一步氧化生成MAA; 最后, MAA经过酯化和分离过程即可得到MMA产品。相比于ACH路线, 异丁烯氧化法技术路线环保, 避免了剧毒HCN和强腐蚀性H₂SO₄的使用。但该工艺最主要的缺点为催化剂稳定性较差, 易失活。

1999年, 日本旭化成公司将异丁烯氧化路线中MAL氧化和MAA酯化反应合二为一, 开发了两步法^[2]。第一步依旧为异丁烯/叔丁醇经氧化反应得到MAL。第二步生成的MAL与氧气和甲醇通过一步氧化酯化合成MMA[式(3)]。与异丁烯三步法相比, 两步法流程更短, 但MAL氧化酯化过程需要使用贵金属催化剂, 成本较高。

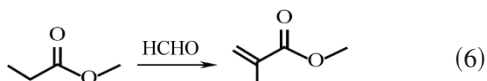
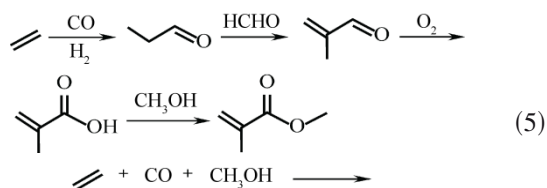


C₃路线中的丙烯羰基化法是指以丙烯为原料, 经过三步反应合成MMA的工艺路线[式(4)]^[10]。



在Pd基催化剂的催化作用下, 丙烯首先与CO发生羰基化反应, 生成异丁酸。随后, 异丁酸经历氧化脱氢过程, 转化为MAA。最终, MAA与甲醇进行酯化反应, 生成MMA。然而, 该合成路线面临若干挑战, 包括原料丙烯、中间产物异丁酸及MAA的分离过程复杂且成本高昂, 同时催化剂的选择性也较低, 因此尚未实现工业化应用。

基于C₂路线的乙烯羰基化法是指乙烯在贵金属催化剂的作用下反应生成丙醛或丙酸甲酯等中间产物, 随后经羟醛缩合生成MMA的工艺路线。其中, 最具代表性的技术路线为德国巴斯夫公司在20世纪90年代工业化的BASF路线[式(5)]和璐彩特公司开发的Alpha路线[式(6)]^[13-14]。

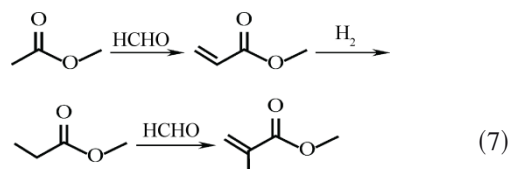


BASF工艺以乙烯、CO和H₂合成气为原料, 经四步法合成MMA产品。(1)乙烯氢甲酰化合成丙醛; (2)丙醛与甲醛羟醛缩合得到MAL; (3)MAL氧化生成MAA; (4)MAA酯化即可得到MMA[式(5)]。该方法原子利用率可达60%以上, 具有原料来源广和工艺简单等优势。但氧化步骤成本高、催化剂稳定性差和单程转化率低等问题是该工艺面临的巨大挑战。目前, 该工艺技术由BASF公司垄断^[15-16]。

Alpha路线的合成过程见[式(6)]。首先, 乙烯、CO和甲醇原料在Pd基催化剂上发生乙烯氢甲酯化反应得到丙酸甲酯, 然后丙酸甲酯在具有酸/碱性质的催化剂作用下经羟醛缩合反应生成MMA。该技术反应条件温和、成本低、原子利用率高, 是一种绿色、可持续的工艺路线^[17-18]。Alpha工艺最初由璐彩特公

司提出, 于2008年在新加坡成功实现了10万t/a的MMA工业生产, 目前相关专利已经转让给三菱公司。

截至目前, 除了传统的丙酮氰醇法外, 我国MMA工业化的主要生产路线是C₄路线的异丁烯氧化法。然而, 该方法的原料异丁烯的产量相对较少, 其成本还受到原油价格波动的影响。鉴于此, 研究者们提出了以煤化工下游产品乙酸(酯)和甲醛为原料, 通过羟醛缩合反应来制备MMA的新方法[式(7)], 被认为是一条技术上可行的绿色环保路线, 也是近年来研究的热点。其中, 第一步和第三步涉及到了典型的羟醛缩合反应^[19, 20]。



羟醛缩合反应作为Alpha路线和煤基乙酸(酯)工艺制备MMA不可或缺的反应步骤, 其反应机理的深入研究和高效、稳定催化剂的开发对于实现MMA的大规模工业生产具有重要意义。

2 羟醛缩合制甲基丙烯酸甲酯的催化剂

羟醛缩合反应, 亦被称作醇醛缩合反应, 在合成α、β不饱和化合物中占据着重要地位。此反应涉及含有α-H的羰基化合物(如酮、醛、酸和酯类), 在催化剂的辅助下进行亲核加成, 随后脱水生成带有不饱和双键的醛、酮等羰基化合物^[21]。该反应不仅能够增长碳链, 还能在化合物中引入支链或新的官能团, 是合成日化产品、医疗用药及特种化学品等不可或缺的有机反应之一^[22-23]。

在不同的体系环境中, 该反应过程展现出不同的作用机理。通常, 酸性催化剂、碱性催化剂以及酸碱双功能催化剂均能有效地催化此反应的进行^[22, 23]。而在丙酸甲酯(MP)与甲醛(FA)通过羟醛缩合制取MMA的工艺中, 开发高效且稳定的催化剂是关键, 以满足工业化应用的需求。目前, 该反应主要采用钒磷氧(VPO)催化剂和铯基催化剂, 接下来将分别对这

些催化剂进行详细介绍。

2.1 钒磷氧催化剂

钒磷氧 (VPO) 催化剂的组成较为复杂。通常, 以 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过不同的合成方法, 可以制备出具有不同晶相和催化性能的 VPO 催化剂^[24]。其主要的晶相类型及其特点见图2。VPO 催化剂主要分为以下三种类型: (1)VPO 本体催化剂; (2) 金属掺杂 VPO 催化剂; (3) 负载型 VPO 催化剂。

2.1.1 VPO 本体催化剂 在 20 世纪 70~80 年代, Ai^[25]公开了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 催化剂用于乙酸(酯)和甲醛羟醛缩合反应的研究发现。当催化剂中 P/V 原子比位于 1.06~1.2 之间时, 其催化性能最佳。相较于甲醛水溶液, 采用三聚甲醛作为醛的来源时, 丙烯酸的收率显著提升。此外, 反应温度的升高会导致丙酮和 CO_2 等副产物含量的增加。之后, 对 VPO 催化剂的深入研究发现, 催化剂中 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 比对羟醛缩合的催化性能具有显著影响。Tanner 等^[26]采用异丁醇作为还原剂, 制备了同时具有 V^{4+} 相和 V^{5+} 相的 VPO 催化剂。研究证明, 催化剂表面 V^{4+} 相 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 V^{5+} 相 ($\alpha\text{-VOPO}_4$) 都可以提供反应所需的酸性位点, 而碱性位点则来源于 V^{5+} 相, 催化剂表面存在的酸碱位点促进了反应的进行。

催化剂制备条件的改变会导致合成的 VPO 催化剂具有不同的晶相, 这对催化剂酸碱性的调控及其催

化性能的改善具有重要意义。Feng 等^[27]通过引入聚乙二醇作为添加剂, 调控了 VPO 催化剂表面晶相的分布形态, 并证明了 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\delta\text{-VOPO}_4$ 晶相在乙酸甲酯(Ma)与 FA 的羟醛缩合反应中扮演了关键角色。研究指出, 较高比例的 $\delta\text{-VOPO}_4$ 相有助于目标产物的生成, 而经过丁烷/空气气氛下活化的催化剂, 其性能得到了显著提升, 增幅接近 3 倍。最佳催化剂在 AA+MA 生成速率可达 $19.8 \mu\text{mol}/(\text{g cat} \cdot \text{min})$ 。Yang 等^[28]制备了一系列不同焙烧温度的 VPO 催化剂用于乙酸(HAc)和 FA 羟醛缩合反应。结果表明, 焙烧温度对钒物种氧化态、催化剂表面活性相及其酸碱性具有重要影响, VOPO_4 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相是主要活性相, 适当的比表面积和酸碱性是催化剂性能提高的必要条件。当焙烧温度为 500°C 时, 催化剂比表面积为 $320 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 比例为 0.18, 丙烯酸(AA)收率和选择性分别为 21.9% 和 98%。Guo 等^[29]深入研究了 P/V 比对羟醛缩合制丙烯酸甲酯(MA)催化性能的影响。研究发现, P/V 比对催化剂表面的 V 物种组成、活性相比例以及比表面积有显著影响。VOPO₄ 相占比的增加促进了羟醛缩合反应的进行。当 P/V 比为 1.2 时, 催化剂表面的酸碱性质达到最佳平衡状态, 此时催化剂性能最优。此外, 在响应曲面法(RSM)优化的最佳条件下——反应温度为 370°C 、空速为 1.2 h^{-1} 且酯醛比为 5:1 时, MA 的收率达到了 75.9%。Zuo 等^[30]通过调整焙烧温度, 成功调控了 VPO 催化剂的晶相, 实

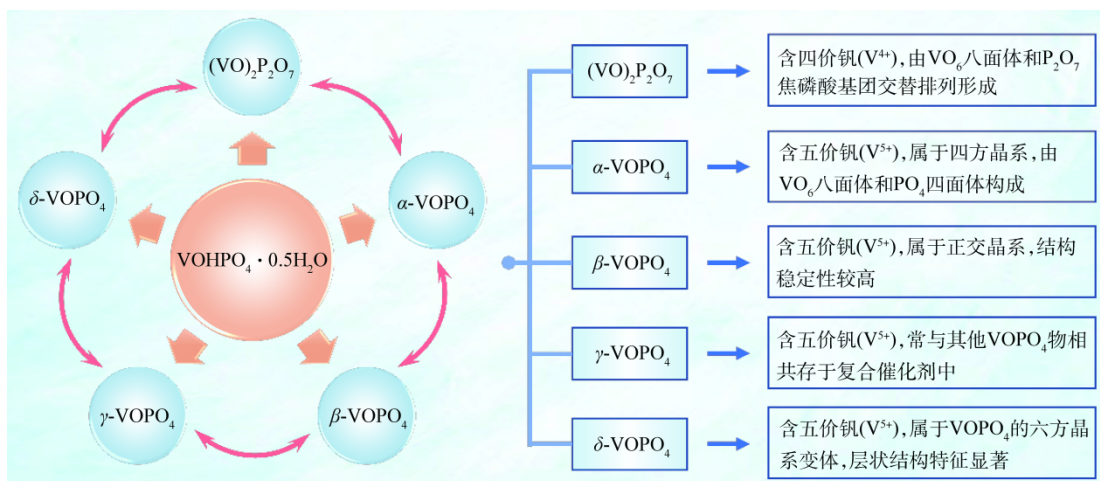


图2 VPO 催化剂不同晶相示意图^[24]

Figure 2 The schematic diagram for different crystal phases in VPO catalysts^[24]

现了对VPO催化剂活性相的调控,如图3所示。表征结果显示,在氧气环境中, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相会转化为 β - VOPO_4 相,同时生成的 O^{2-} 加速了反应物 α -H的去质子化过程。此外,催化剂表面的P—OH基团有利于FA的活化。Zuo等进一步通过分子模拟确定了反应路径和过渡态,验证了 O^{2-} 对 α -H去质子化的促进作用。

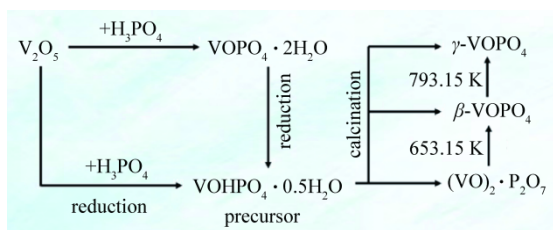


图3 VPO催化剂中的晶相转变^[30]

Figure 3 Transformation of crystal phases in VPO catalysts

目前,VPO催化剂主要的制备方法为有机相合成法,该体系中包含异丁醇、苯甲醇等有机溶剂,制得催化剂的晶相较为单一,催化剂性能主要受比表面积、酸碱性、 V^{4+} 和 V^{5+} 的比例与V物种氧化态的影响。Liu等^[31]通过机械研磨法合成了包含 γ - VOPO_4 和 δ - VOPO_4 相的复合相VPO催化剂。与单相催化剂相比,该催化剂在HAc和FA的缩合反应中展现出更高的催化性能。研究表明,球磨不仅增强了晶相间的作用力,还改变了催化剂的粒径与形态,调控了混合晶粒的晶面取向,并优化了P—O键长以及催化剂表面的酸性特性。实验结果显示,当物相组成中 δ - VOPO_4 与 γ - VOPO_4 的比例为3:1时,催化剂的性能达到最佳。在反应温度设定为 360°C ,HAc/FA=2.5的条件下,AA+MA总收率达84.2%。

2.1.2 金属掺杂VPO催化剂 为了在催化剂表面引入更多酸碱活性位点,研究人员通过在VPO催化剂合成过程中添加助剂/金属等对其进行改性以调控催化剂表面酸碱性质,从而提高催化性能和稳定性。

Ai^[32]通过掺杂Ti组分,成功合成了V-Ti-P三元氧化物,并将其应用于乙酸甲酯(Ma)和甲醇(MeOH)的气相缩合反应中。研究了Ti和V的前体对催化性能的影响,发现氢氧化钛和氯化钛作为Ti源能够显著促进Ma和MeOH的催化转化。与此相反,钒前体

的变化对催化剂性能的影响较小。当P/V比为1.2时,采用乳酸改性的钒磷氧化物不仅展现出较高的比表面积,还表现出优异的催化活性。

Yang等^[33]对一系列由Fe、Cu、Co、Bi、K、Ni、Ce、Ba和Zr改性的VPO催化剂进行了系统研究,以探究它们在Ma和FA的羟醛缩合反应中的催化性能。研究结果显示,Zr改性的VPO催化剂中, Zr^{4+} 成功渗入VPO的体相并取代了 VO^{2+} ,这提高了催化剂中 β - VOPO_4 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 活性相的比例,进而促进了催化剂性能的增强。然而,当进一步增加Zr的添加量时,会导致催化剂中 ZrP_2O_7 相的比例上升,从而引发活性的降低。在最佳工艺条件下,MA的生成速率达到了 $18.6 \mu\text{mol}/(\text{g cat} \cdot \text{min})$ 。

Wang等^[34]在研究中将Mo、W、Cr和La等元素引入VPO催化剂,探讨了它们对HAc与FA气相缩合反应的影响。实验结果显示,第三组分的加入显著改变了催化剂表面的晶体结构,而金属组分的引入则增强了酸性位点的数量与强度,适量的酸性位点数量对提升反应活性至关重要。特别地,布朗斯特(B)酸被确认为主要的活性中心。在 350°C 、HAc/FA=3.5/1以及空速为 2400 h^{-1} 的条件下,La改性的VPO催化剂表现出最优的反应性能,其HAc转化率达到22.4%,AA选择性为76.6%。

Liu等^[35]通过湿法机械研磨技术,成功地将 TiO_2 掺入VPO催化剂中,制备了20%VPO- TiO_2 催化剂,并应用于羟醛缩合反应以生成AA(MA)。实验结果显示,Ti的引入减少了催化剂表面 V^{5+} 的比例,同时 TiO_2 与 VOPO_4 相的紧密结合增强了 V^{5+} 的稳定性。该催化剂在AA+MA的收率上表现出色,超过60%,且产物选择性达到85%。同时,该催化剂连续运行180 h仍能保持良好的活性。在此基础上,该团队选择了一系列金属氧化物(Nb_2O_5 、 MoO_3 、 MO_3 和 Bi_2O_3)作为改性剂,调控了VPO- TiO_2 催化剂表面V物种的占比。研究结果表明,Nb物种的添加有利于增强 V^{5+} 物种的预还原性,提高活性位点浓度和催化活性。最佳条件下,Nb改性的VPO- TiO_2 上MA+AA生成速率为 $63.8 \mu\text{mol}/(\text{g cat} \cdot \text{min})$,目标产物选择性为92.3%。

2.1.3 负载型VPO催化剂 一般情况下,催化剂比表面积的提高有利于改善活性位点与反应物的接触程

度, 提高反应效率^[36, 37]。除了引入金属/助剂对 VPO 催化剂进行改性外, 研究人员尝试将 VPO 催化剂负载于具有较大比表面积的多孔材料上, 从而改善催化剂表面状态, 提高活性位点浓度和催化性能。

Yang 等^[38]通过超声波浸渍法制备了负载型 V-P/SiO₂ 催化剂, 并在 HAc 与 FA 反应中获得了较好的催化性能。研究发现, 当焙烧温度设定为 500°C 时, 制得的 V2%-P/SiO₂ 催化剂表面同时存在 V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 物种, 这两个物种的存在促进了前体的活化, 从而显著提升了催化性能。特别地, 当 V⁴⁺/V⁵⁺ 的比例达到 0.58 时, 催化剂表面的酸碱平衡达到最佳状态, 此时催化剂展现出最高的活性。

Zhao 等^[39]将 VPO 催化剂负载在多种商业载体 (SiO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Sb₂O₃、 γ -Al₂O₃ 和 n - γ -Al₂O₃) 上, 制备了一系列负载型 VPO 催化剂并用于 Ma 与 FA 羟醛缩合反应中。物化性质分析表明, 使用合适的载体可以改善催化剂结构和活性相组成, 促进酸碱活性中心的构建并提高催化活性。以磷酸处理的 n - γ -Al₂O₃ 为载体制得的催化剂具有合适的孔结构、酸性位点浓度和丰富的羟基。在 VPO/ n - γ -Al₂O₃ 催化剂上, FA 转化率和 MA 选择性分别为 42% 和 92%。

Liu 等^[40]采用具有介孔泡沫结构的 MCF 分子筛为载体, 使用无机法制备了负载型 VPO 催化剂, 并在气相缩合制 AA 反应中显示出优异的催化性能。研究发现, MCF 与 NH₄(VO)₂HPO₄ 前体的相互作用导致 V⁵⁺ 部分还原, 进而调控了催化剂的酸碱性。在 33%-VPO/MCF 催化剂上, AA+MA 的转化率达到 83.7%, 且产物选择性为 81.7%。随后, 该研究团队进一步探讨了载体效应对催化性能的影响。评估结果显示, 将 VPO 催化剂负载于特定载体上能够显著提升其催化性能和稳定性。其中, 33%-VPO/silica-HP 催化剂展现出最优的催化活性和稳定性^[41]。

Guo 等^[42]采用有机溶剂法成功合成了 VPO 催化剂, 并将其负载于球磨后的 γ -Al₂O₃ 载体上, 以实现羟醛缩合制 AA 的目的。通过表征分析发现, 焙烧温度和活性组分负载量对催化剂的物化性质产生了显著影响。当焙烧温度设定为 350°C 时, 60%VPO/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面出现了 VOPO₄ 和 (VO)₂P₂O₇ 晶相,

这促进了酸碱活性中心的生成。进一步利用 RSM 法对工艺条件进行优化后, 在最佳反应条件下, AA 的收率达到了 51.5%。

Lan 等^[43]设计并合成了一系列通过金属改性的负载型 VP_xO/SiO₂ 催化剂, 该催化剂被用于催化 HAc 与 FA 的羟醛缩合反应。研究发现, 碱土金属氧化物促进了 VPO 物种的分散, 同时调整了表面 V⁴⁺/V⁵⁺ 的化学环境和酸碱平衡。这些催化剂均具备超过 200 m²/g 的比表面积和介孔结构。在此研究基础上, 他们提出了 VPBaO/SiO₂ 催化剂上 HAc 与 FA 羟醛缩合过程的反应路径, 如图 4 所示。与 VPO/SiO₂ 催化剂相比, Ba 改性的 VPBaO/SiO₂ 催化剂的催化性能提高了 5%~10%。在最佳条件下, FA 的转化率达到 70.4%, AA 的选择性为 93%。

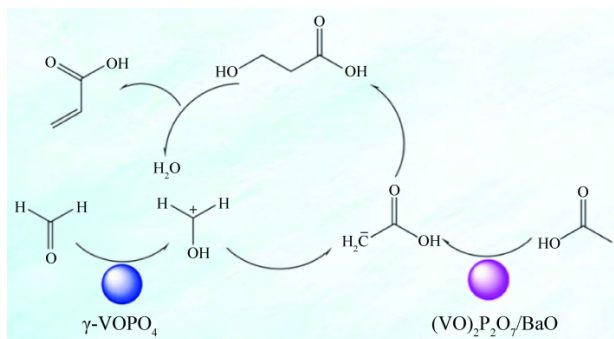


图4 VPBaO/SiO₂ 催化剂上 HAc 与 FA 羟醛缩合反应路径^[43]
Figure 4 The reaction pathway of aldol condensation between HAc and FA over VPBaO/SiO₂ catalyst^[43]

2.2 铯基催化剂

2.2.1 碱性铯催化剂 Vitcha 等^[44]在 1966 年证明了将碱/碱土金属 (Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr 和 Ba 等) 负载于硅铝酸钠 (Decalso) 载体上可以促进 HAc 转化为 AA。然而, 该催化剂时空收率较低, 限制了其工业应用与进一步开发。

Al^[45]考察了碱/碱土金属 (Mg、Ca、Ba、Na、K、Rb 和 Cs) 负载型催化剂对 MP 与 FA 羟醛缩合催化活性的影响。结果表明, 以氢氧化铯为前体和二氧化硅为载体的 Cs/SiO₂ 催化剂具有最好的催化活性和再生性。自此以后, 以 Cs 为活性物种的负载型 Cs 基催化剂逐渐得到发展。

Yan 等^[46]通过浸渍法制备了用于羟醛缩合制 MA 反应的 Cs/SBA-15 负载型催化剂。一系列表征结果显示, 催化剂表面的活性中心源于 Cs 与载体间形成的 Si—O—Cs 物种, 此物种的生成在催化剂表面形成了路易斯酸碱对, 从而提升了其催化性能。其中, 5Cs/SBA-15 催化剂表现出最佳活性, MA 转化率达 48.4%, 选择性为 95.0%。

He 等^[47]将 Cs 负载于 3 种不同类型的硅载体(A-silica、B-silica 和 C-silica)上得到了负载型 Cs/silica 催化剂, 并用于催化 Ma 与 FA 制为 MA。评价结果表明, Cs 的引入导致催化剂性能显著增加。较大的孔道结构有利于促进反应物和产物的扩散, 提高反应物与活性位点的接触程度, 从而改善催化剂活性和抗积炭性能。随后, 该团队用不同碱金属合成了一系列 M/SBA-15 负载型催化剂, 用于 Ma 与 FA 羟醛缩合反应^[48]。结合 CO₂-TPD 和 FT-IR 表征, 阐明了 Cs/SBA-15 催化剂表面 Cs 与 Si—OH 基作用形成的 Si—O—Cs 位点促进了弱和中等强度碱性位点的产生, 提高了催化性能。同时, 他们还提出了碱性位点与 CO₂ 结合的 3 种吸附态形式(单齿碳酸盐、双齿碳酸盐和碳酸氢盐), 加深了人们对碱性位点的理解和认识, 如图 5 所示。基于反应机理和理论计算, 进一步提出两种涉

及烯醇中间体的羟醛缩合反应路径, 如图 6 所示。在最佳 Cs/SBA-15 催化剂上, MA 收率为 31%。类似地, Tian 等^[49]将 Cs/SBA-15 负载型催化剂用于 FA 与乙酸乙酯(EtOAc)的羟醛缩合反应中。结合表征和 DFT 计算, 证明了弱(中)酸碱位点抑制了乙醇脱氢过程的发生, 提高了丙烯酸酯的收率。此外, 他们证明了 Cs 与载体表面 Si—OH 基团形成的 Si—O—Cs 位点可以降低反应物活化能垒, 加速烯醇中间体的形成并降低乙醇-氧的电负性, 从而提高催化性能。

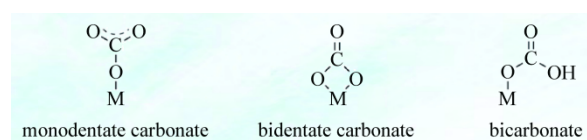


图5 不同碱性位点上的 CO₂ 吸附模式^[48]
Figure 5 Modes of CO₂ adsorption on different basic sites^[48]

余强等^[50]使用不同的铯前体(如 CsNO₃、Cs₂CO₃ 和 CsOAc)来制备负载型 Cs/SiO₂ 固体催化剂, 并将其应用于 Ma 与 FA 的气相缩合反应中。研究表明, 以 CsNO₃ 为前体合成的 Cs/SiO₂ 催化剂, 在经过焙烧后, 其表面上的铯物种仍以 CsNO₃ 的形式存在, 这导致了催化剂的分散性较差。然而, 采用 Cs₂CO₃ 和 CsOAc 作为前体制备的催化剂在经过相同

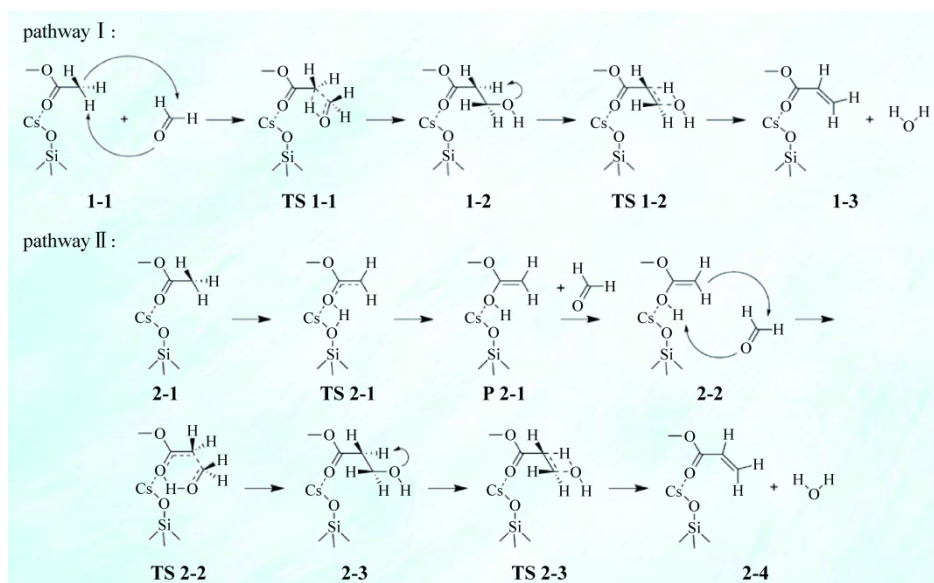


图6 Cs/SBA-15 催化剂上 Ma 与 FA 羟醛缩合两种反应路径^[48]
Figure 6 Two reaction pathways of aldol condensation between Ma and FA over Cs/SBA-15 catalyst^[48]

处理后,其表面上的铯物种则呈现出更为均匀的分散状态,进而使得这些催化剂在催化活性和稳定性方面均表现出较高的性能。

贾鑫等^[51]采用等体积浸渍法合成了不同Cs负载量的Cs/SiO₂催化剂。系列表征结果显示,引入10%(质量)的Cs物种可以提供适宜的酸碱中心。在最佳催化条件下,MMA收率为45%左右。

2.2.2 酸碱双功能铯催化剂 在深入探讨羟醛缩合反应机理以及酸碱协同催化概念不断发展的背景下,科研人员着手在载体(如Al₂O₃、SiO₂及分子筛)表面,既引入酸性又引入碱性活性中心,或是在带有酸性位点的载体上负载Cs物种,以此方式来优化催化剂表面的结构、酸碱性质以及活性物种的分布,进而提升催化剂的活性和选择性^[13, 52, 53]。

Ma等^[54]选用不同形态和晶相的Al₂O₃作为载体对Cs/Al₂O₃系列催化剂催化Ma与FA气相羟醛缩合反应的影响机制。研究指出,Al₂O₃不仅促进了Cs物种的分散和稳定,还通过Al物种提供的酸性位点改变了活性位点的组成,并调节了酸碱平衡。根据构效关系分析,过量酸性位点导致活化后的反应物与MA进一步发生缩合反应,从而降低了目标产物的选择性。Zhang等^[55]合成了P改性的Cs-P/γ-Al₂O₃酸碱双功能催化剂,并应用于Ma与FA的气相缩合过程。通过表征分析发现,P的引入有助于降低催化剂表面强酸/碱位点浓度,同时促进了弱(中强)酸碱位点的生成,最终使得MA的收率达到了46.2%。Jiang等^[56]也研究了Cs-P/γ-Al₂O₃催化剂在Ma与FA羟醛缩合过程中的作用机制,发现Cs和P组分提供的弱酸/碱位点促进了反应物的活化及其进一步转化为MA。此外,采用RSM法对工艺条件进行优化后,在反应温度为350°C、液时空速为0.66 h⁻¹和酯醛比为5.0的条件下,MA的收率可达到39.5%。该催化剂还展现出良好的稳定性和耐磨性,即使在流化床中运行1000 h以上,仍保持较高活性。在此基础上,Sararuk等^[57]引入Ce改性制得了Ce-P-Cs/γ-Al₂O₃催化剂并在EtOAc和FA的羟醛缩合过程中取得了良好的催化性能。研究表明,P和Ce物种的加入有助于提高催化剂表面酸性中心的占比。构效关系分析揭示了Lewis酸位点浓度与Ce含量具有良好的正相关性。此外,郭志军等^[58]

成功制得了Fe改性的Cs-P-0.1Fe/γ-Al₂O₃催化剂并将其用于MP与FA气相缩合制MMA反应中。他们发现Fe的引入改变了P物种的化学状态,从而提高了中等强度Lewis酸性位点数量。构效关系表明,焦磷酸盐占比的增加有利于提高MMA的选择性。随后,Ran等^[59]通过改变制备方法,合成了一系列活性物种分布可控的Cs-P/γ-Al₂O₃工业催化剂,通过调节吸附时间,得到了不同浓度梯度下Cs和P物种的分布情况。此外,基于Freundlich和Langmuir吸附模型,建立了两种等温线吸附方程,为该系列催化剂的工业化应用提供了技术参数。

Wu等^[60]开发了一种Cs/Al₂O₃-AlPO₄酸碱双功能催化剂,该催化剂被用于催化Ma与FA转化为MA的过程。研究结果显示,五配位Al与Al₂O₃之间的协同作用有效提升了催化剂表面弱(中)酸性位点的浓度,进而促进了产物选择性的提升。构效关系分析进一步指出,碱性位点与Ma的转化率呈现出正相关关系。在最优的反应条件下,10Cs/8AIP催化剂上MA的收率和选择性分别达到了21.2%和85%。随后,他们采用液相沉积法制备了SiO₂改性的Cs/Si-Al₂O₃催化剂,并研究了该催化剂对Ma与FA气相缩合过程的影响规律^[61]。实验结果显示,Si的掺杂有效调控了催化剂表面的酸性性质,减少了强酸性位点的数量,并引入了新的B酸位点。与Cs/Al₂O₃催化剂相比,经SiO₂改性的Cs/Si-Al₂O₃催化剂的活性显著提高,超过5倍,MA的收率达到了23.6%。

此外,Xu等^[62]以Al₂O₃为载体,制备了Nb改性的Cs-Nb/Al₂O₃酸碱双功能催化剂,该催化剂在MP与FA羟醛缩合制MMA反应中展现了卓越的催化活性。研究显示,Nb物种的引入显著增加了催化剂的酸性位点浓度,尤其是中等酸位点,这一变化还调整了表面碱性位点的分布,促进了反应物的活化转化并提升了催化效率。与仅含Cs/Al₂O₃的催化剂(MMA收率为17.7%)相比,经Nb改性的Cs-Nb/Al₂O₃双功能催化剂通过Cs与Nb的酸碱协同作用,将MMA收率提升至27.4%。在此基础上,该团队提出了MP与FA在Cs-Nb/Al₂O₃催化剂上羟醛缩合的具体反应路径(见图7),其中MP的α-H在Cs物种提供的碱性位点上被活化形成碳阴离子,而FA则与Nb物种上的羟基

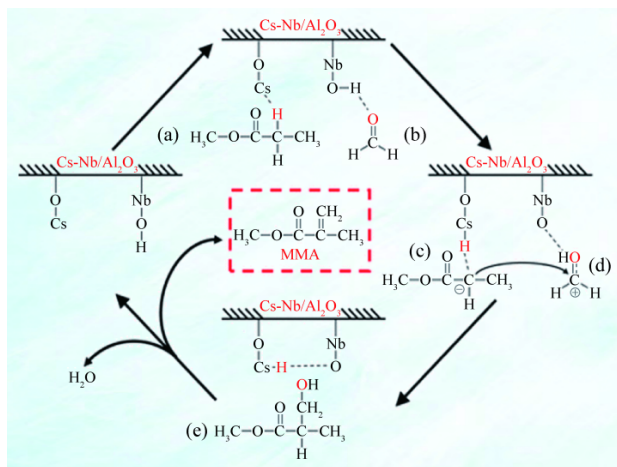


图7 Cs-Nb/Al₂O₃催化剂上MP与FA羟醛缩合反应路径^[62]

Figure 7 The reaction pathway of aldol condensation between MP and FA over Cs-Nb/Al₂O₃ catalyst^[62]

相互作用产生碳阳离子。随后, 这些活化的反应物经历亲核加成和脱水过程, 最终生成MMA。通常, 在MP与FA气相缩合反应过程中, 积炭是影响催化剂稳定性的关键因素。为应对这一问题, 他们在Cs-Nb/Al₂O₃催化剂的基础上, 进一步通过Ce物种改性, 不仅增加了催化剂表面氧空位的占比, 还同时提高了催化活性和稳定性。此外, 还探讨了反应体系中水含量对酸性位点类型和表面积炭速率的影响规律。通过表征分析, 证实了催化剂表面的焦炭主要由多环芳烃和脂肪族化合物组成, 并建立了Ce改性前后催化剂的积炭反应动力学模型, 为理解催化剂的失活行为提供了技术参数^[63]。随后, 该团队通过改变载体制备方法, 获得了四种不同结构的Cs/Al₂O₃催化剂, 并证实了具有最高比表面积和孔隙率的催化剂性能最优。研究发现, 五配位的Al提供了丰富的B酸位点, 并与Cs物种产生了强烈的相互作用。此外, 他们利用DFT计算阐明了Cs与Nb之间的协同作用有助于降低反应物转化为烯醇中间体的能垒, 从而促进MP和FA高效转化为MMA^[64]。

Ding等^[65]通过向Cs/SiO₂表面引入Mg和Zr, 成功合成了Cs-Zr-Mg/SiO₂酸碱催化剂, 并探究了该催化剂在MP与FA进行羟醛缩合反应制备MMA过程中的催化效能。研究发现, Mg和Zr的引入有效调控了催化剂表面酸碱位点的数量与强度, 进而提升了催化活性。类似地, Li等^[66]制备了一系列采用不同载体

(如SiO₂、Al₂O₃、TiO₂和MgO)的Zr-Mg-Cs酸碱催化剂, 并考察了载体类型对MMA制备过程中羟醛缩合反应的影响。结果显示, 以中性SiO₂为载体的Zr-Mg-Cs/SiO₂催化剂表现出最优异的性能, 这主要归因于SiO₂拥有较大的比表面积以及可调控的酸碱性。在此基础上, Li等^[67]以结构可控的SBA-15分子筛为载体, 合成了Zr-Fe-Cs/SBA-15酸碱双功能催化剂。研究发现, 适量Cs物种的加入不会破坏SBA-15载体的孔道结构, 但过高的Cs负载量会导致载体孔道堵塞, 进而降低催化剂的比表面积和催化性能。在Zr-Fe-Cs/SBA-15催化剂上, MMA的收率和选择性分别达到了24.3%和93.6%, 较Zr-Fe-Cs/SiO₂催化剂的性能高出15%以上。此外, Wang等^[68]同样采用SBA-15分子筛为载体, 并以La作为改性剂, 制备了一系列Cs-La/SBA-15酸碱双功能催化剂并应用于该催化反应。表征和评价结果显示, 经焙烧后以LaONO₃形式存在的La物种能够提供额外的Lewis酸性位点。而中等强度酸(碱)位点的存在使得La改性的催化剂上MMA的选择性较高。其中, La负载量为0.1%的Cs-0.1La/SBA-15催化剂展现出最佳性能, MP转化率为29.2%, MMA选择性为90.4%。

Deng^[69]和Yan等^[70]开发了Al促进的Al-Cs/SiO₂酸碱双功能催化剂, 研究了Al负载量对Ma与FA气相缩合反应的影响。通过表征和活性评价结果, 发现Al的引入可以调控催化剂的比表面积和孔结构, 进而改善Cs物种的分散性。同时, 经过Al改性后的催化剂表面弱/中等强度的Lewis酸位点数量显著增加。与Cs/SiO₂催化剂相比, Al-Cs/SiO₂酸碱双功能催化剂上MA的收率提升了一倍以上。进一步地, Ran等^[71]在Al-Cs/SiO₂酸碱双功能催化剂催化MP转化为MMA的反应过程中发现, Al与Cs的协同作用促进了MP与FA的活化和转化。同时, 他们通过DFT模拟计算, 证实了Al的添加可以显著降低反应物质子转移和中间体脱水步骤的能垒。因此, 在Al改性后的Al-Cs/SiO₂催化剂上, MMA的收率达到了27.0%, 相较于Cs/SiO₂催化剂的催化性能提升了一倍。此外, Ran等^[72]还对Al改性前后催化剂的失活行为进行了研究。结果表明, 以多环芳烃和脂肪族为主的无定形碳是主要的积炭来源, 而Al的引入有

效抑制了碳物种的沉积。同时, Al改性的 Al-Cs/SiO₂ 催化剂具有较好的稳定性, 简单的焙烧即可使其活性恢复。

Zr作为一种两性金属, 因其特有的酸碱性质, 常被用作催化剂或改性剂。同时, Zr还具备孔道结构, 故也常被选作合成多孔材料或催化剂的载体。Deng等^[53]探讨了Zr物种前体及其负载量对Ma与FA羟醛缩合反应的影响。他们发现, Zr物种的引入能调节催化剂的比表面积和酸碱性。在此基础上, 该团队利用原位DRIFTS技术, 探究了Lewis酸位点对反应物的吸附与活化过程。在最优反应条件下, MA的收率和选择性分别达到了44.9%和93.5%。此外, Hao等^[73]通过溶胶-凝胶法合成了SiO₂-ZrO₂载体, 其结构和酸性可调, 且具有不同的Si/Zr比。他们在这些载体上引入了Cs物种, 得到了负载型Cs/Zr-SiO₂酸碱双功能催化剂。通过调整Si/Zr比, 成功构建了Si—O—Zr酸性位点, 并调控了催化剂表面的酸性。表征结果显示, Si—O—Cs和Si—O—Zr是MP与FA羟醛缩合过程中所需的主要路易斯酸碱活性中心。构效关系分析进一步阐明了MP转化与碱位点浓度、MMA选择性和中等强度酸性位点数量的相关性。在最佳催化剂上, MP转化率和MMA选择性分别为37%和85%。动力学研究表明, 与传统浸渍法相比, 该方法制备的Cs/Zr-SiO₂催化剂具有更低的活化能。为了探究催化剂孔结构对MP与FA羟醛缩合制MMA反应的作用机制, Feng等^[74]制备了一系列具有不同孔结构的Cs/Zr-SiO₂双功能催化剂, 并系统研究了孔结构对催化剂酸碱性和催化活性的影响规律。研究发现, 孔径的增大有利于催化剂表面活性物种的形成和酸碱位点浓度的提高。此外, 反应物和产物的扩散过程与催化剂的微/介孔结构紧密相关, 适当的孔径和孔体积有助于促进反应物和产物的传质与扩散。当孔径范围为12~18 nm、孔体积在1.0 cm³/g时, MMA的收率较高。

另外, Chen等^[75]设计了一种双Cu—Cs催化体系, 探究了Cu—Cs位点接近性及其分布对甲醇与乙酸甲酯/乙醇一步转化为高附加值的酯/醛反应过程的作用机制。研究结果表明, 微米级Cu—Cs位点促进了甲醇脱氢、缩合和反应中间体的传质过程。

与之相比, 纳米级Cu—Cs物种改变了反应路径, 阻断了酸碱位点上目标反应的进行, 促进了副产物的生成。

最近, Wang等^[76]报道了Cs/SiO₂、Cs/S-1(S=silicalite)和Cs/TS-1用于催化Ma与FA的羟醛缩合反应。结果表明, 与Cs/SiO₂和Cs/S-1催化剂相比, Cs/TS-1催化剂上Cs与载体之间的相互作用力更强, 该催化剂表面形成了更多的Si—O—Cs碱性位点。此外, Cs/TS-1催化剂的转换数(TON)为468.9, 远高于Cs/SiO₂(211.3)和Cs/S-1(343.3)。同时, Cs/TS-1催化剂上MA选择性最高, 为81.8%。在此基础上, 他们通过洗涤实验证明了催化剂的酸碱活性中心为Si/Ti—O—Cs而不是Cs₂O物种。

Ma等^[77]开发了负载型Cs/ZSM-35系列催化剂用于制AA(MA)。表征结果显示, 强酸会使反应体系中的甲醇转化为烯烃类化合物, 并促进硬焦炭的形成, 而弱(中强)酸位点有利于促进乙酸甲酯转化为AA和MA。类似地, Zuo等^[78]将Cs和P同时引入ZSM-5分子筛表面, 合成了一系列P-Cs/ZSM-5催化剂。物化性质研究发现, 活性Cs和P物种以微晶形式负载于催化剂表面, 活性组分类型及其负载量对催化剂酸碱性的调控具有重要作用。通过热力学计算, 阐明了C—C键的形成与断裂过程和烯醇式结构的产生过程, 证明了Ma的烯醇化转化是反应的速控步。最终, 在温度为370°C, Ma与FA摩尔比为5的条件下, MA单程收率达43%。

Wu等^[79]将铯(Cs)负载在Beta分子筛上, 并将这种催化剂应用于催化合成丙烯酸甲酯(MA)的工艺中。表征结果显示, 催化剂中适量的B酸有利于促进Cs物种的分散和Si—O—M(M=Al、Cs)酸碱中心的生成。在具有最佳Si/Al比的Cs/Beta催化剂上, MA的生成速率达到了7.23 mmol/(g cat·h), 且MA的选择性为85%。

2.3 其他催化剂

De Maron等^[80]采用共沉淀法和研磨法制备了Mg/Ga₂O₃复合氧化物酸碱催化剂用于合成MMA。他们以MeOH作为FA的来源, 深入探讨了该催化剂的催化活性和失活行为。结果发现, 强碱性位点的存在

导致了MP酮化和MMA氢转移副反应的发生。但可通过引入Ga元素,有效抑制强碱性位点的生成,显著提升催化性能。

Zheng等^[81]使用NASICON材料作为催化剂并用于催化Ma与FA羟醛缩合制MA。结果证明,合适的B酸和L酸比例有利于提高催化性能。在NSC-Ti/P-0.53催化剂上,AA+MA具有最高的时空收率37.2 $\mu\text{mol}/(\text{g cat}\cdot\text{min})$,目标产物选择性为71%。在此基础上,该团队将Cs负载于该材料表面,进一步提高了其催化性能^[82]。由于Cs提供的碱性位点,在2Cs/NSC催化剂上,AA+MA选择性达到了92.2%,产物时空收率可达48.0 $\mu\text{mol}/(\text{g cat}\cdot\text{min})$ 。

Wang等^[83]报道了一种新型 $[i\text{-Pr}_2\text{EtN-H}]^+[\text{TfO}]^-$ 离子液体催化剂,并在温和条件下(10~25℃)实现了一步羟醛缩合制MA。通过对反应热力学和动力学的系统性研究,揭示了三氟甲磺酸(TMSOTf)和 $[i\text{-Pr}_2\text{EtN-H}]^+[\text{TfO}]^-$ 对三聚甲醛(TOX)的转化及Ma与FA羟醛缩合的促进作用。酯在 $i\text{-Pr}_2\text{EtN}$ 和 Bu_2BOTf 作用下发生烯醇化并与FA反应,最终得到了90.7%的MA收率和91.8%的MA选择性^[84]。在此基础上,该团队开发了一系列 $[\text{Cation}]\text{F}$ 和 $[\text{Cation}]\text{Cl}/\text{MCl}(\text{M}=\text{Cu}^+、\text{Fe}^{3+}、\text{Zn}^{2+}\text{和}\text{Al}^{3+})$ 阴阳离子液体,并用于该反应。在25℃下,MA收率为67%,MA选择性达94.6%^[85]。

此外,Wang等^[86,87]还设计合成了一系列钴配合物催化剂,并在MP(Ma)与FA的羟醛缩合反应中取得了较高的催化活性。机理研究表明,合成的Co配合物催化剂首先催化二元醇脱氢成甲醛,并进一步反应生成MA。同时, O_2 气氛可以防止MA的进一步加氢。在低温条件下(50~80℃),MA收率为30.2%,选择性为91.4%。此外,通过反应机理和动力学研究确定了反应物级数和各步反应的活化能。在最佳反应条件下,MA收率和选择性分别为50.2%和81.8%。

综上所述,在羟醛缩合法制备甲基丙烯酸甲酯的工业应用中,开发高效且稳定的催化剂是关键所在。当前,该领域内所采用的主要催化剂类型包括以离子液体和钴配合物为代表的均相催化剂、VPO催化剂以及负载型Cs基非均相催化剂。尽管均相催化剂在理论上具备某些优势,但其难以分离、依赖于有机溶

剂以及间歇式生产的特性,使得其在大规模生产中面临挑战,限制了其广泛应用。而对于VPO催化剂这类非均相催化剂,虽然其一般采用有机相法制备,但合成过程的复杂性、重复性差以及高成本等缺点,同样阻碍了其在大规模工业应用中的推广。相比之下,负载型Cs基催化剂因其制备过程简单、催化性能卓越以及良好的重复性等优点,在满足工业化实际应用需求方面展现出广阔的发展前景。这一方向也成为当前科研人员积极探索和研究的重点领域。

4 结论与展望

随着MMA在市场中的广泛应用及其需求日益增长,开发绿色、可持续且具备市场竞争力的MMA合成方法显得尤为重要。本文系统地探讨了MMA工艺合成路线的多种选择,并分析了它们各自的优缺点。

相较于传统的丙酮氰醇工艺,以丙酸甲酯(MP)和甲醛(FA)为原料的煤基羟醛缩合法制备MMA展现出显著的优势。这一方法不仅原料来源广泛、原子利用率高、经济实惠且环保,还为解决煤基下游产品产能过剩问题提供了有效途径,能够将低碳资源转化为高附加值的MMA等化学品。此外,它还有助于我国减少对石油化工产品的依赖,推动煤化工的进一步发展,并延长其产业链。

在羟醛缩合制MMA的催化体系中,目前以负载型铈基催化剂为主导,特别是改性铈基酸碱双功能催化剂因其优异的催化性能和简便的制备方法而展现出广阔的大规模应用前景。为了进一步推动羟醛缩合法制MMA反应催化剂的工业化应用,建议采取以下措施:(1)设计开发更高效、稳定的铈基酸碱双功能催化体系;(2)引入抗积炭助剂以减少催化剂表面积炭量,抑制反应物和产物向积炭的转化;(3)采用更多原位表征技术,实时监测催化剂表面酸碱中心与反应物的相互作用过程。

综上所述,通过对现有催化剂合成方法和技术的持续优化,利用羟醛缩合工艺合成MMA有望在未来实现更广泛的应用,为煤化工产品的高值化利用提供一条绿色、友好且成本效益高的可行性路径。

参考文献

- [1] 彭程, 唐春, 谢继阳, 等. 甲基丙烯酸甲酯清洁合成及催化剂研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(11): 1180-1187.
Peng C, Tang C, Xie J Y, et al. Research progress in methyl methacrylate clean synthesis and catalysts[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(11): 1180-1187.
- [2] 石永杰, 孙向前, 石好亮, 等. 甲基丙烯酸甲酯工业化合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(5): 38-43.
Shi Y J, Sun X Q, Shi H L, et al. Research progress in industrial synthesis of methyl methacrylate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(5): 38-43.
- [3] 周春艳, 孟玲珍. 甲基丙烯酸甲酯生产及市场分析预测[J]. 化学工业, 2023, 41(2): 56-61, 68.
Zhou C Y, Meng L Z. Production, market analysis and prediction of methyl methacrylate[J]. Chemical Industry, 2023, 41(2): 56-61, 68.
- [4] 谭捷, 吴明杨. 甲基丙烯酸甲酯生产技术进展及国内市场分析[J]. 弹性体, 2017, 27(1): 67-71.
Tan J, Wu M Y. Technology progress and market analysis of methyl methacrylate in China[J]. China Elastomerics, 2017, 27(1): 67-71.
- [5] 陈科宇, 杨哲, 陈凤壮, 等. 甲基丙烯酸甲酯市场及发展前景分析[J]. 广州化工, 2022, 50(22): 36-38.
Chen K Y, Yang Z, Chen F Z, et al. Analysis of methyl methacrylate supply and demand status and development prospect[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(22): 36-38.
- [6] 王宁. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)工艺技术进展及技术经济分析[J]. 上海化工, 2020, 45(3): 25-29.
Wang N. Technical progress and technical economy analysis of methyl methacrylate[J]. Shanghai Chemical Industry, 2020, 45(3): 25-29.
- [7] 徐国峰, 吴桐, 郭雷. 甲基丙烯酸甲酯生产工艺研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(20): 96-98.
Xu G F, Wu T, Guo L. Research progress on methyl methacrylate production process[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(20): 96-98.
- [8] 周春艳. 甲基丙烯酸甲酯生产及市场分析预测[J]. 化学工业, 2024, 42(3): 76-82.
Zhou C Y. Production, market analysis and prediction of methyl methacrylate[J]. Chemical Industry, 2024, 42(3): 76-82.
- [9] Bao Q, Bu T T, Yan J B, et al. Synthesis of methyl acrylate by aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde over Al_2O_3 -supported barium catalyst[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(6): 1540-1550.
- [10] 钟力强, 金建江, 沈青青. 甲基丙烯酸甲酯绿色工艺开发分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(19): 198-200.
Zhong L Q, Jin J J, Shen Q Q. Development and analysis of green process of methyl methacrylate[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2020, 40(19): 198-200.
- [11] Bao Q, Qi H, Zhang C L, et al. Highly catalytic activity of $\text{Ba}/\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. Catalysis Letters, 2018, 148(11): 3402-3412.
- [12] 刘金成, 陈谦, 刘玉佩, 等. 甲基丙烯酸甲酯的合成技术研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(1): 178-183.
Liu J C, Chen Q, Liu Y P, et al. Research progress in synthesis technologies of methyl methacrylate[J]. China Plastics, 2022, 36(1): 178-183.
- [13] 李斌, 解铭, 齐翔, 等. 乙烯路线制备甲基丙烯酸甲酯研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1739-1745.
Li B, Xie M, Qi X, et al. Progress in preparation of methyl methacrylate by ethylene route[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1739-1745.
- [14] Wang G, Cai G M. Cooperative catalytic effects between Brønsted and Lewis acid sites and kinetics for production of methyl methacrylate on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116165.
- [15] Ran R, Li J, Wang G, et al. Esterification of methacrylic acid with methanol: Process optimization, kinetic modeling, and reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(6): 2135-2145.
- [16] Bian Y H, Liu J Y, Deng S L, et al. Ionic liquid functionalized polymer as an efficient solid acid catalyst for the esterification between methanol and methacrylic acid[J]. Catalysis Letters, 2024, 154(5): 2112-2123.
- [17] Wang L M, Bian Y H, Wu Z Y, et al. Revealing the role of hydrogen bond, mechanism and kinetic for hydroesterification of ethylene to methyl propionate[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144331.
- [18] Wang L M, Zhang G L, Zhao H, et al. Phosphorus coordinated Pd single-atom sites on hypercrosslinked polymers for heterogeneous hydroesterification of ethylene[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 154012.
- [19] 许立强, 邵晶晶, 党伟荣, 等. 醋酸甲酯法合成甲基丙烯酸甲酯研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 51-56.
Xu L Q, Shao J J, Dang W R, et al. Progress in synthesis of methyl methacrylate through methyl acetate method[J]. Modern Chemical

- Industry, 2020, 40(6): 51-56.
- [20] 王海之, 刘晓曦, 余强, 等. 缩合反应制甲基丙烯酸甲酯工艺及催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2021, 29(6): 1-9.
- Wang H Z, Liu X X, Yu Q, et al. Research advances on processes and catalysts for producing methyl methacrylate *via* aldol condensation reactions[J]. Industrial Catalysis, 2021, 29(6): 1-9.
- [21] Guan Y N, MA·h Q, Chen W Y, et al. Methyl methacrylate synthesis: Thermodynamic analysis for oxidative esterification of methacrolein and aldol condensation of methyl acetate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39): 17408-17416.
- [22] 马喜腾, 金旭通, 路志国. 甲基丙烯酸甲酯生产工艺及新技术开发与进展[J]. 山东化工, 2015, 44(18): 62-63, 68.
- Ma X T, Jin X T, Lu Z G. Development and progress of production technology and new technology of methyl methacrylate[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(18): 62-63, 68.
- [23] Li B, Qi X, Xie M, et al. Gaseous catalytic condensation reaction of methyl propionate and formaldehyde in a fluidized bed reactor[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(S1): 1552-1559.
- [24] Wang G, Li Z X, Li C S. Recent progress in one-step synthesis of acrylic acid and methyl acrylate *via* aldol reaction: Catalyst, mechanism, kinetics and separation[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 247: 117052.
- [25] Ai M. Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on V_2O_5 - P_2O_5 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1987, 107(1): 201-208.
- [26] Tanner R, Gill P, Wells R, et al. Aldol condensation reactions of acetone and formaldehyde over vanadium phosphate catalysts: Comments on the acid - base properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, 4(4): 688-695.
- [27] Feng X Z, Sun B, Yao Y, et al. Renewable production of acrylic acid and its derivative: New insights into the aldol condensation route over the vanadium phosphorus oxides[J]. Journal of Catalysis, 2014, 314: 132-141.
- [28] Yang D, Sararuk C, Suzuki K, et al. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 160-168.
- [29] Guo X P, Yang D, Zuo C C, et al. Catalysts, process optimization, and kinetics for the production of methyl acrylate over vanadium phosphorus oxide catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(20): 5860-5871.
- [30] Zuo C C, Ge T T, Wang G, et al. Enhanced catalytic activity with oxygen for methyl acrylate production *via* cross-aldol condensation reaction[J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(7): 1331-1341.
- [31] Liu J, Wang P C, Feng Y N, et al. Precisely phase-modulated VPO catalysts with enhanced inter-phase conjunction for acrylic acid production through the condensation of acetic acid and formaldehyde[J]. Journal of Catalysis, 2019, 374: 171-182.
- [32] Ai M. Vapor-phase reaction of methanol with methyl acetate and acetic acid in the presence of oxygen[J]. Journal of Catalysis, 1988, 112(1): 194-200.
- [33] Yang D, Sararuk C, Wang H, et al. Effect of metal ion in bulk VPO in aldol condensation of formaldehyde and methyl acetate to methyl acrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(1): 93-100.
- [34] Wang Y M, Hou Y L, Hao X, et al. Effect of metal-doped VPO catalysts for the aldol condensation of acetic acid and formaldehyde to acrylic acid[J]. RSC Advances, 2019, 9(11): 5958-5966.
- [35] Liu J, Wang P C, Xu P W, et al. Sustainable acrylic acid making *via* acetic acid-formaldehyde condensation: The highly selective and durable VPO- TiO_2 catalyst accomplished by VPO phase control and wet co-mechanical milling[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(49): 18034-18043.
- [36] Pinheiro A N, dos Santos R C R, Ferreira dos Santos S B, et al. Copper promoter effect on acid-base and redox sites of Fe/Al_2O_3 catalysts and their role in ethanol - acetone mixture conversion[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(2): 443-458.
- [37] Mohamed M M. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO_3/TiO_2 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 267(1-2): 135-142.
- [38] Yang D, Li D, Yao H Y, et al. Reaction of formalin with acetic acid over vanadium-phosphorus oxide bifunctional catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(27): 6865-6873.
- [39] Zhao H, Zuo C C, Yang D, et al. Effects of support for vanadium phosphorus oxide catalysts on vapor-phase aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(50): 12693-12702.
- [40] Liu J, Xu P W, Wang P C, et al. Vanadium phosphorus oxide/siliceous mesostructured cellular foams: Efficient and selective for sustainable acrylic acid production *via* condensation route[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 16988.

- [41] Liu J, Wang P C, Xu P W, et al. How to achieve a highly selective yet simply available vanadium phosphorus oxide-based catalyst for sustainable acrylic acid production *via* acetic acid-formaldehyde condensation[J]. Chemical Communications, 2020, 56(7): 1022-1025.
- [42] Guo H, Ge T T, Li Y C, et al. Kinetics and optimization studies of modified VPO/ γ - Al_2O_3 catalyst prepared *in situ* for cross-aldol condensation [J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(21): 6185-6197.
- [43] Lan H, Xiao X, Yao Q, et al. Enhanced surface synergistic effect of alkaline earth metal oxide modification on VPO/ SiO_2 catalysts for gas-aldol condensation of acetic acid and formaldehyde[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 666: 119441.
- [44] Vitcha J F, Sims V A. Vapor phase aldol reaction acrylic acid by reaction of acetic acid and formaldehyde[J]. I&EC Product Research and Development, 1966, 5(1): 50-53.
- [45] Ai M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 288(1-2): 211-215.
- [46] Yan J B, Zhang C L, Ning C L, et al. Vapor phase condensation of methyl acetate with formaldehyde to preparing methyl acrylate over cesium supported SBA-15 catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 25: 344-351.
- [47] He T, Qu Y X, Wang J D. Aldol condensation reaction of methyl acetate and formaldehyde over cesium oxide supported on silica gel: An experimental and theoretical study[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(2): 373-389.
- [48] He T, Qu Y X, Wang J D. Experimental and theoretical study for vapor phase aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde over alkali metal oxides supported on SBA-15[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(8): 2773-2786.
- [49] Tian X, Tian H S. Roles of ethanol and Si-OH in the aldol condensation of ethyl acetate over a Cs/SBA-15 catalyst[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2021, 6(6): 1002-1015.
- [50] 余强, 王海之, 刘晓曦. 铯基固体碱催化剂用于醋酸甲酯与甲醛缩合制丙烯酸甲酯[J]. 工业催化, 2023, 31(6): 38-44.
Yu Q, Wang H Z, Liu X X. Cs-based solid catalyst for the synthesis of methyl acrylate by condensation of methyl acetate and formaldehyde [J]. Industrial Catalysis, 2023, 31(6): 38-44.
- [51] 贾鑫, 张伟, 王兴永, 等. Cs/ SiO_2 催化合成MMA工艺及宏观动力学研究[J]. 现代化工, 2024, 44(1): 210-215, 220.
Jia X, Zhang W, Wang X Y, et al. Synthesis process for methyl methacrylate over Cs/ SiO_2 and its macro-kinetics[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(1): 210-215, 220.
- [52] Sun B, Zhang J, Wang M L, et al. Valorization of waste biodegradable polyester for methyl methacrylate production[J]. Nature Sustainability, 2023, 6(6): 712-719.
- [53] Deng S L, Zhao K, Li Q, et al. Zirconium-modified Cs/ SiO_2 catalyst for synthesis of methyl acrylate *via* aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(36): 15707-15720.
- [54] Ma H Q, Guan Y N, Chen W Y, et al. Support effects of Cs/ Al_2O_3 catalyzed aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. Catalysis Today, 2021, 365: 310-317.
- [55] Zhang G L, Zhang H H, Yang D, et al. Catalysts, kinetics and process optimization for the synthesis of methyl acrylate over Cs-P/ γ - Al_2O_3 [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(16): 6417-6430.
- [56] Jiang S F, Li C S, Chen H N, et al. One-step synthesis of methyl acrylate using methyl acetate with formaldehyde in a fluidized bed reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33): 9322-9330.
- [57] Sararuk C, Yang D, Zhang G L, et al. One-step aldol condensation of ethyl acetate with formaldehyde over Ce and P modified cesium supported alumina catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 46: 342-349.
- [58] 郭志军. 丙酸甲酯和甲醛合成甲基丙烯酸甲酯Cs-P基催化剂研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
Guo Z J. Studies of Cs-P based catalysts for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [59] Ran R, Deng S L, Zhang G L, et al. Gradient concentration control of active components on the industrial Cs-P/ γ - Al_2O_3 catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(51): 18636-18645.
- [60] Wu Z Y, Li Z X, Li C S. Cooperative catalytic effects between the penta-coordinated Al and Al_2O_3 in Al_2O_3 - AlPO_4 for aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde to methyl acrylate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 52: 172-183.
- [61] Wu Z Y, Sun T L, Li Z X, et al. Si-modified Cs/ Al_2O_3 for aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde to methyl acrylate by chemical liquid deposition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(48): 17467-17478.
- [62] Xu L, Wang X P, Song J H, et al. Acid promoter-modified Cs/ Al_2O_3 catalyst for methyl methacrylate production by aldol condensation of

- methyl propionate with formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(49): 21130-21139.
- [63] Xu L, Wang X P, Song J H, et al. Coking and deactivation behavior study of Ce-modified Cs-Nb/Al₂O₃ in aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde[J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 564: 114323.
- [64] Xu L, Wang X P, Song J H, et al. Rational synergetic insight of Cs-Nb/Al₂O₃ toward promoted catalytic performance in aldol condensation of formaldehyde and methyl propionate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 302: 120781.
- [65] Ding S, Wang L, Yan R Y, et al. Condensation of methyl propionate with formaldehyde to methyl methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ catalysts[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 396-398: 719-723.
- [66] Li B, Yan R Y, Wang L, et al. Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(8): 829-838.
- [67] Li B, Yan R Y, Wang L, et al. SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis *via* condensation of methyl propionate with formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1386-1394.
- [68] Wang Y N, Yan R Y, Lyu Z P, et al. Lanthanum and cesium-loaded SBA-15 catalysts for MMA synthesis by aldol condensation of methyl propionate and formaldehyde[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(9): 1808-1818.
- [69] Deng S L, Yan T T, Ran R, et al. Influence of Al oxides on Cs-SiO₂ catalysts for vapor phase aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(17): 5766-5777.
- [70] Yan T T, Deng S L, Ran R, et al. Cesium loaded on an Al-modified silica support catalyst for methyl acrylate synthesis by aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(7): 2748-2758.
- [71] Ran R, Yan H W, Zhang G L, et al. Elucidating the promotional effects of the Al element on the catalytic performance of Al-Cs/SiO₂ for methyl methacrylate synthesis *via* one-step aldol condensation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(35): 15404-15414.
- [72] Ran R, Zhu W, Zhang G L, et al. Unraveling the coking and deactivation behavior of Al-Cs/SiO₂ catalyst in the aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(3): 1286-1297.
- [73] Hao J G, Liu J Y, Deng S L, et al. Modification of Cs/SiO₂ with Zr element through sol-gel method for production of methyl methacrylate *via* one-step aldol condensation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 302: 120899.
- [74] Feng C X, Liu J Y, Zhao K, et al. Influence of pore structure on catalytic performance of Cs-Zr/SiO₂ catalyst for methyl methacrylate synthesis from methyl propionate and formaldehyde[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 301: 120760.
- [75] Chen W Y, Zuo J, Sang K, et al. Leveraging the proximity and distribution of Cu-Cs sites for direct conversion of methanol to esters/aldehydes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(1): e202314288.
- [76] Wang Z, Gao L, Xing E H, et al. Preparation of methyl acrylate through catalytic aldol condensation over Cs/TS-1 catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(12): 4876-4886.
- [77] Ma Z L, Ma X G, Liu H C, et al. One-step aldol condensation reaction of dimethoxymethane and methyl acetate over supported Cs/ZSM-35 zeolite catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(6): 1129-1137.
- [78] Zuo C C, Ge T T, Guo X P, et al. Synthesis and catalytic performance of Cs/P modified ZSM-5 zeolite in aldol condensation of methyl acetate with different sources of formaldehyde[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 256: 58-66.
- [79] Wu Z Y, Wang L M, Li Z X, et al. Unveiling the promotion of Brønsted acid sites in Cs dispersion and consequential Si-O-Cs species formation for methyl acrylate synthesis from methyl acetate and formaldehyde over Cs/Beta zeolite catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145655.
- [80] De Maron J, Eberle M, Cavani F, et al. Continuous-flow methyl methacrylate synthesis over gallium-based bifunctional catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(4): 1790-1803.
- [81] Zheng K W, Gao Q L, Li C, et al. A novel and environmentally friendly NASICON-type material: Efficient catalyst for condensation of formaldehyde and acetic acid to acrylic acid and methyl acrylate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137324.
- [82] Zheng K W, Gao Q L, Li C, et al. Promotional effect of Cs modification to NASICON material on aldol condensation of acetic acid and formaldehyde to acrylic acid[J]. *Fuel*, 2023, 346: 128414.
- [83] Wang G, Li Z X, Li C S, et al. Kinetic and thermodynamic studies on one-step synthesis of methyl acrylate promoted by generated ionic liquid at mild temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 297-306.
- [84] Wang G, Sararuk C, Li Z X, et al. Studies on mild catalytic synthesis of methyl acrylate *via* one-step aldol reaction[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(4): 1359-1372.

- [85] Wang G, Li Z X, Li C S, et al. Unraveling the cation and anion effects and kinetics for ionic liquid catalyzed direct synthesis of methyl acrylate under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(22): 7913-7923.
- [86] Wang G, Li Z X, Li C S, et al. Preparation of methyl acrylate from methyl acetate and methanol with mild catalysis of cobalt complex[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 863-873.
- [87] Wang G, Hu X M, Zhao S R. Kinetic and thermodynamic studies on direct synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol catalyzed by highly efficient cobalt complex at mild conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143592.

Research progress in catalyst for methyl methacrylate synthesis *via* aldol condensation

LIU Junyang^{1,2}, LI Zengxi^{1,2*}

1. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Binzhou Institute of Technology, Weiqiao-UCAS Science and Technology Park, Binzhou 256606, China

Highlights

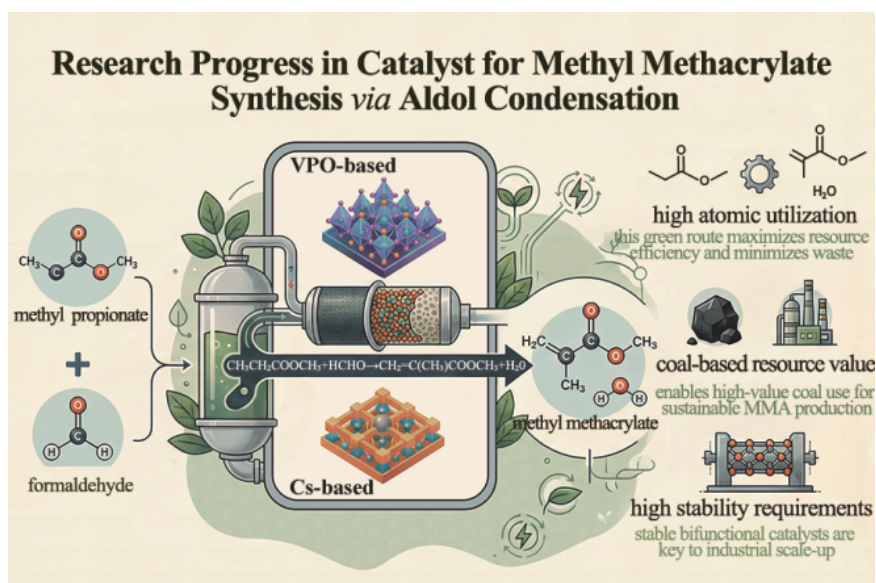
Production of MMA is of significant strategic importance for environmental sustainability.

Acidity and basicity of the catalyst are key factors for the efficient synthesis of MMA.

Modulation of acid-base properties and their balance play a crucial role in the catalytic conversion to MMA.

Synergistic effect of acid-base sites enhances catalytic efficiency in the aldol condensation process.

Graphical Abstract



Abstract: Methyl methacrylate (MMA), a crucial organic intermediate and chemical raw material, is widely used in modification additives, automobile manufacturing, and construction. As a core raw material for modern manufacturing and materials chemical industries, its market demand continues to grow with expanding industrial applications, making production process optimization critical. Traditional synthesis methods-including the acetone cyanohydrin, oxidation, and carbonylation routes-involve highly toxic raw materials and strongly corrosive media (*e.g.*, concentrated sulfuric acid), leading to environmental pollution and low economic efficiency. These issues conflict with current green and sustainable development goals, necessitating process iteration and upgrades.

The aldol condensation of acetic (propionic) acid and its esters with formaldehyde (FA) for MMA preparation is an environmentally friendly process with high atomic efficiency, and has important practical significance for addressing coal-based chemical overcapacity and realizing efficient utilization of low-carbon resources. The key to this process is developing highly efficient and stable catalysts to improve MMA yield while reducing the difficulty of separating aldehydes and water from the reaction system. This paper reviews MMA synthesis process (*e. g.*, acetone cyanohydrin, isobutylene three-step/two-step, propylene carbonylation, ethylene syngas, Alpha, and aldol condensation routes), their respective limitations and associated catalysts, with a specific focus on catalysts for the aldol condensation of methyl acetate (Ma) or methyl propionate (MP) with FA. Among these, vanadium-phosphorus-oxygen (VPO) and Cs-based catalysts are widely favored due to their superior catalytic performance and ease of separation.

For VPO catalysts, controlling vanadium species and active species composition (*e. g.*, P/V ratio, V^{4+}/V^{5+} ratio) helps regulate surface acidity to promote target product generation. Additionally, introducing base sites *via* doping or supports *via* loading improves surface properties and pore structure, thereby improving acid-base characteristics and catalytic performance. Currently, incorporating acidic species onto supported Cs-based catalysts is a research hotspot and challenge. Optimizing catalytic performance requires adjusting the acid/base species ratios, calcination temperatures, and support types to improve acid-base properties and specific surface area of as-prepared catalysts. To advance industrial application, researchers are developing highly efficient and stable supported acid-base bifunctional catalysts. In addition to the catalysts mentioned above, some homogeneous catalysts based on ionic liquids with acid-base sites and metal complexes have also been developed.

In summary, Cs-based acid-base bifunctional catalysts offer advantages of simple preparation, high catalytic performance, and good reproducibility. Their design and development enable efficient MMA production *via* the aldol condensation route, which is anticipated to have broad application prospects. Optimizing existing catalytic technologies and exploring novel synthesis pathways will provide an environmentally benign and economically *viable* approach.

Keywords: methyl methacrylate; aldol condensation; acid-base catalyst; synthesis process