



丙酸甲酯催化合成过程研究进展

王鲁明^{1,3}, 李增喜^{2,3*}

1. 中国科学院大学 化学科学学院, 北京 100049;

2. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049;

3. 滨州魏桥国科高等技术研究院, 滨州 256606

摘要: 丙酸甲酯作为一种关键有机化合物, 在食品、化妆品、涂料等多个行业中有着广泛的应用, 其市场需求随着工业应用领域的不断拓展而持续增长。传统的合成路径, 诸如酯化法、氢化法、氧化法等, 尽管可行, 但往往面临经济性欠佳或环境污染的问题。相比之下, 乙烯与一氧化碳的羰基化法符合原子经济性原则, 能够有效减轻环境污染, 顺应了当前社会对环境保护和绿色化学的迫切需求。因此, 本文重点介绍该方法中使用的各类催化剂, 包括过渡金属配合物、金属氧化物催化剂等, 并对它们的催化活性、选择性以及反应机理进行分析。此外, 本文还探讨了新型催化剂的设计原则, 以及它们在提升产物收率和选择性方面所展现的潜力, 旨在为丙酸甲酯的高效、环保生产研发提供参考。

关键词: 乙烯; 丙酸甲酯; 催化合成方法; 配合物催化剂; 金属氧化物催化剂

中图分类号: TQ; TB14

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2024)05-0481-19

引言

丙酸甲酯(MP)是一种无色透明的有机化合物, 结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, 微溶于水, 与甲醇(MeOH)、乙醇和乙醚等物质混溶^[1-3]。随着经济发展和科技进步, MP的应用范围越来越广泛, 市场需求也日益增加。MP主要应用于食品、化妆品、涂

料、油漆、有机合成等行业, 其下游产业链如图1所示。

在食品业应用方面, MP是一种常用的食品添加剂^[4], 其天然存在于苹果、甜瓜、草莓、菠萝、木瓜、香蕉、葡萄和番石榴等水果中, 具有菠萝的果香和老朗姆酒的香味, 以及黑醋栗样的甜味^[5-7]。作为一种食品香精, MP对食品的香味增强和改善具有显

收稿日期: 2024-04-22; **修回日期:** 2024-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22178338)

作者简介: 王鲁明 (1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为工业催化, 羰基化合成。E-mail: wangluming18@mails.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: 王鲁明, 李增喜. 丙酸甲酯催化合成过程研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2024, 16(5): 481-499. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240046. CSTR: 32282.14.JES.20240046

Wang L M, Li Z X. Research Progress on the Catalytic Synthesis Process of Methyl Propionate[J]. Journal of Engineering Studies, 2024, 16(5): 481-499. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240046. CSTR: 32282.14.JES.20240046

著的效果,并且可以起到一定的防腐作用。MP被美国食品药品监督管理局认定为GRASA物质(即一般认为是安全的物质),并被批准可用作食品添加剂。欧洲理事会也将其列入可用于食物而对人体健康无害的人造使用香料表中。中国食品添加剂和配料协会于1996年批准其为允许使用的食品香料。MP在食品中的建议用量为20~130 mg/kg。从目前来看,MP是一种安全、可靠、优质的食品香精,在食品添加剂领域拥有不可替代的地位。

在锂电池制造业应用方面,MP是一种重要的电解液添加剂^[8-10]。目前,锂电池在航空航天、军事与电动汽车等领域的应用主要受限于电池在高温或低温下的性能不佳,因此扩展锂电池的工作温度范围是研究的重点。通过向电解液中加入添加剂来改善锂电池的温度性能是一种可行的技术手段^[11]。MP有液体温度范围宽、闪点高、安全性能好、化学与电化学稳定性好、对环境友好、黏度低、熔点低等特点,将其加入锂电池电解液中可有效地降低电解液的凝固点和黏度,从而提高锂离子的迁移速率,减缓电池的低温极化,进而增强锂电池在低温下的性能^[12]。并且MP与锂电池石墨负极材料具有良好的相容性,不会对其循环性能产生影响。另外,添加了MP的电解液具有相对高的离子电导率,可以提升锂电池的充放电功率。综上所述,MP在锂电池制造业方面起着十分重要的作用。

在有机溶剂应用方面,MP几乎可以与所有的有机溶剂互溶,且对油脂有着极强的溶解性,可以溶解除棕榈油之外的其他任何天然油脂,还能够溶解酚醛树脂、硝基纤维素、乙烯基树脂、虫胶树脂等。因此MP常作为涂料、油漆和硝基喷漆的溶剂^[13-16]。

在有机合成应用方面,MP是一种基本的有机合成中间体,有许多下游产品^[17-19]。其最重要的应用是与甲醛通过羟醛缩合反应生成甲基丙烯酸甲酯(MMA),MMA主要应用于有机玻璃行业,另外,在医用功能高分子材料、树脂、纺织、涂料、油漆和胶黏剂等领域也有十分广泛的应用。高品质的MMA还在电子信息器件、光刻胶、航空航天等高端材料领域有着重要的应用。目前,我国MMA的生产主要依靠丙酮氰醇法,然而该方法在国家发展改革委发布的

《产业结构调整指导目录(2019年本)》^[20]中被列为限制类。随着环保、节能要求的提高,迫切地需要寻找替代丙酮氰醇法的生产工艺。从目前来看,MP制MMA具有环保、绿色、符合原子经济性等优点,是合适的替代路线。

随着丙酸甲酯工业应用领域的持续拓展及其市场需求的急剧增长,对其催化合成方法的系统性梳理与总结显得尤为重要。目前已有的综述主要关注了丙酸甲酯的传统合成方法,诸如酯化法^[21-25]、氢化法^[26-27]、氧化法^[28]等,然而对于乙烯与一氧化碳的羰基化法并未展开详尽的综述。因此,本文重点介绍该方法中使用的各类催化剂,包括过渡金属配合物、金属氧化物催化剂等,并对它们的催化活性、选择性以及反应机理进行分析。进一步地,本文还探讨了新型催化剂的设计原则,以及它们在提升产物收率和选择性方面所展现的潜力。旨在为丙酸甲酯的高效、环保生产研发提供参考。

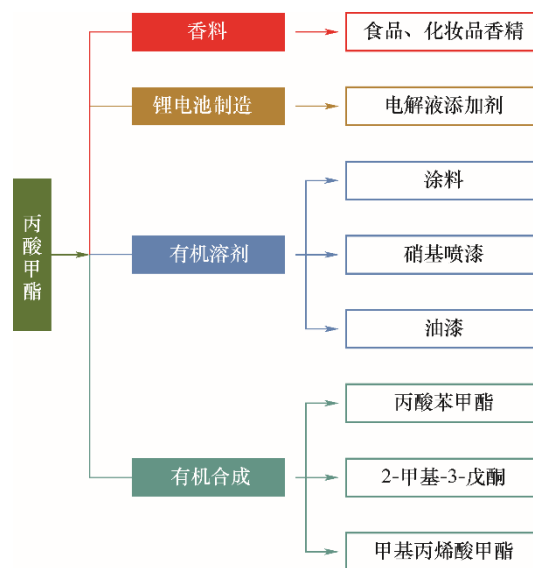


图1 丙酸甲酯下游产业链

Figure 1 Downstream industry chain of methyl propionate

1 丙酸甲酯催化合成方法

在现有的文献报道中,丙酸甲酯的合成方法呈现出多元化和复杂化的特点,主要包括酯化法、氢化法、氧化法、羰基化法等一系列方法。此外,还有聚

乳酸降解法和酶催化法等合成策略, 为丙酸甲酯的生产提供了多样化的选择。这些方法的深入探讨与研究, 不仅有助于提升丙酸甲酯的生产效率, 而且对其工业应用领域的进一步拓展具有重要意义。

1.1 酯化法合成丙酸甲酯

酯化法合成丙酸甲酯主要是由丙酸与甲醇在酸性催化剂的作用下反应生成MP, 反应温度约为120℃, 反应路线如图2所示。以浓硫酸为催化剂时, 浓硫酸强的氧化性和脱水性易导致副产物的产生和设备的腐蚀, 后续处理工作困难。钟桐生等^[21]开发了能代替浓硫酸的硫酸氢钠催化剂用于丙酸酯化制MP, 该催化剂应用于丙酸酯化反应具有无废酸排放、对设备不腐蚀和条件温和的优点。胥学旺等^[22]合成了系列酸性离子液体用于催化丙酸酯化反应, 在最优反应条件下MP的收率可以达到71.2%, 但该系列催化剂存在与产品分离困难的问题。为解决上述问题, 研究者还开发了酸性树脂、贵金属等非均相催化剂用于催化丙酸酯化反应, 但上述催化剂存在热稳定性差的问题^[23]。丙酸酯化反应存在热力学平衡, 反应物不能被完全转化, 并且MP与MeOH会形成共沸物使MP与MeOH分离困难, 增加了生产工艺的复杂性^[24-25]。另外, 丙酸价格较高, 该路线的经济性差, 因此难以应用于工业化生产。

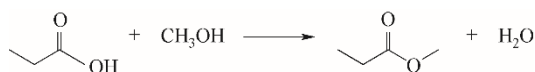


图2 丙酸酯化法合成丙酸甲酯

Figure 2 Synthesis of methyl propionate by propionic acid esterification method

1.2 氢化法合成丙酸甲酯

氢化法合成丙酸甲酯以丙烯酸甲酯和氢气为原料合成MP, 反应路线如图3所示。用于该反应的催化剂大多是贵金属催化剂, 虽然贵金属催化剂的加氢活性高、选择性好, 但由于贵金属资源稀缺, 催化剂成本高, 限制了其工业应用。Sun等^[26-27]开发了价格低廉、寿命长、加氢性能可以媲美贵金属催化剂的镍基催化剂, 推动了丙烯酸甲酯制MP的工业化进程。但丙烯酸甲酯容易聚合、氢气价格昂贵、原料存储条件

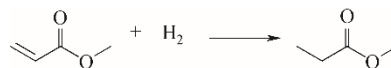


图3 丙烯酸甲酯氢化法合成丙酸甲酯

Figure 3 Synthesis of methyl propionate by methyl acrylate hydrogenation method

苛刻、使用过程危险等问题限制了该工艺路线的发展。

1.3 氧化法合成丙酸甲酯

根据原料的不同分类, 氧化法合成丙酸甲酯主要有丙醇氧化法和丙醛氧化法。

1.3.1 丙醇氧化法 丙醇氧化法合成MP是以正丙醇、氧气和MeOH为原料, 在反应过程中以Au/TiO₂为催化剂, 反应路线如图4所示。研究发现只有在加入NaHCO₃、NaOH等碱性添加剂时, 该反应才能达到较好的效果。这是因为碱性添加剂可促进醇氧化过程中的脱氢过程, 提升正丙醇的转化率^[28]。但是该反应为可逆反应, 若要正丙醇达到高的转化率需要将水从产物中不断分离出来, 这限制了该方法的应用。

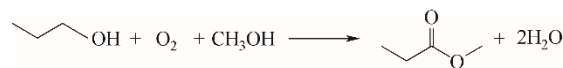


图4 丙醇氧化法合成丙酸甲酯

Figure 4 Synthesis of methyl propionate by propanol oxidation method

1.3.2 丙醛氧化法 丙醛氧化法是以正丙醛、MeOH和氧气为原料得到MP的方法, 反应路线如图5所示。Diao等^[29]开发了掺杂Pb、Mg的Al₂O₃负载Pd催化剂用于丙醛氧化酯化制MP, 在温和的反应条件下以及氧气分压为0.1 MPa时, 丙醛的转化率达到93.2%, MP的选择性达到76.8%。另外, Sugiyama等^[30]发现在氧气分压提升到1.5 MPa时, 即便使用未掺杂Pb的Pd/Al₂O₃催化剂, 丙醛的转化率也可以达到99.9%, MP的选择性可以达到62.7%。该路线所用的催化剂活性组分为贵金属Pd, 催化剂的制备成本相对较高,

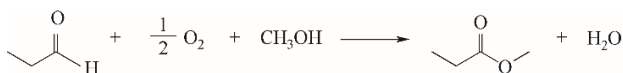


图5 丙醛氧化法合成丙酸甲酯

Figure 5 Synthesis of methyl propionate by propionaldehyde oxidative method

并且催化剂寿命较短, 限制了该路线的应用。

1.4 羰基化法合成丙酸甲酯

根据原料不同分类, 羰基化法合成丙酸甲酯可以分为碳酸二甲酯与3-戊酮羰基化法、乙烯与甲酸甲酯羰基化法、乙烯与二氧化碳羰基化法和乙烯与一氧化碳羰基化法。

1.4.1 碳酸二甲酯与3-戊酮羰基化法 以碳酸二甲酯和3-戊酮为原料进行甲氧基羰基化反应生成MP, 反应路线如图6所示。该路线主要以 ZrO_2 、 MgO 或 La_2O_3 等固体碱为催化剂来催化反应^[31]。吴都督等^[32-33]发现具有中强碱性位点的 MgO 催化性能最佳。但是, 与其他方法相比, 利用该方法合成MP存在一系列副反应, 主要的副产物有2-甲基丙酰乙酸甲酯、4-甲基-5-乙基-4-庚烯-3-酮、3-戊酮自缩合产物以及原料的甲基化产物, 导致MP的收率低(20%~30%)。而且该条工艺路线采用的原料价格比较贵, 不利于应用在工业生产中。

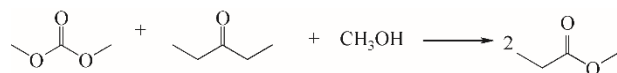


图6 碳酸二甲酯与3-戊酮羰基化法合成丙酸甲酯

Figure 6 Synthesis of methyl propionate by dimethyl carbonate and 3-pentanone carbonylation method

1.4.2 乙烯与甲酸甲酯羰基化法 乙烯与甲酸甲酯羰基化法由乙烯与甲酸甲酯在过渡金属配合物的催化下合成MP, 反应路线如图7所示^[34-40]。Isnard等^[36]在1983年开创了乙烯和甲酸甲酯合成MP的先例, 研究发现采用 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 作催化剂, 反应温度在190~200℃, 有机物为溶剂时, 几乎没有MP生成; 在不添加任何溶剂的情况下, 经过18 h的反应后, MP的收率可以达到3%; 当选择 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作催化剂, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂时, MP的收率可以达到3.5%; 在选择 N -甲基吡咯烷酮和甲苯作溶剂时, MP的收率可以达到10%。虽然该研究中MP的收率很低, 但提供了一种合成MP的新思路。Keim等^[41]尝试了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_4$ 等多种配合物, 发现 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的催化活性最高, 反应温度在230℃, 反应

压力在9.0 MPa, 溶剂为甲苯时, MP收率可以达到92%。但羰基过渡金属配合物有毒以及甲苯与MP分离难的问题限制了该催化剂的使用。Legrand等^[42-43]采用 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂解决了催化剂毒性的问题, 并且选择高沸点的DMF作为溶剂解决了产品与溶剂分离难的问题, 但是该催化剂的活性不如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的高。徐魁^[44]通过加入促进剂的方式提升了钌催化体系的催化活性, 研究发现 $\text{RuCl}_3\text{-NR}_4\text{-I-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系在反应温度为190℃, 反应压力为6.0 MPa, 反应时间为2 h时, MP的收率接近70%。但是该方法操作条件苛刻, 对催化活性要求高, 并且后处理比较烦琐, 因此尚未实现工业化生产。

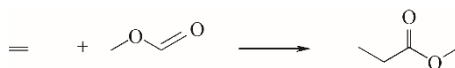


图7 乙烯与甲酸甲酯羰基化法合成丙酸甲酯

Figure 7 Synthesis of methyl propionate by ethylene and methyl formate carbonylation method

1.4.3 乙烯与二氧化碳羰基化法 乙烯与二氧化碳羰基化法是以乙烯、二氧化碳和 MeOH 为原料合成MP, 反应路线如图8所示^[45]。在碳中和的背景下, 以二氧化碳为羰基源在化工合成领域有着巨大的应用价值, 该路线逐渐成为研究者关注的热点^[46]。从化学角度来看, 二氧化碳具有无毒、低成本的特点, 利用二氧化碳合成高附加值的化学品有着独特的优势。Wu等^[47]在2014年报道了一种二氧化碳羰基化的新方法, 该方法首次实现了用醇类还原二氧化碳在反应体系中原位生成一氧化碳(CO)。在此基础上研究者开发了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为主催化剂, 离子液体为助催化剂的催化体系用于催化乙烯和二氧化碳氢酯化生成MP。咪唑型离子液体可以与 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 形成钌-羰基-卡宾活性物质从而促进反应地进行^[48]。但目前 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 催化剂在反应过程中会快速脱羰分解为钌沉淀, 导致催化剂失活, 因此该反应路线仍处于实验室研究阶段。

1.4.4 乙烯与一氧化碳羰基化法 乙烯与一氧化碳羰基化法是以乙烯、CO和 MeOH 为原料得到MP的方法, 反应路线如图9所示。值得关注的是, 此方法的反应条件温和, 无须添加额外的溶剂, 且没有反应的

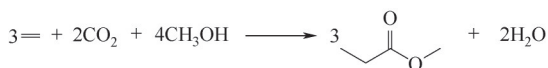


图8 乙烯与二氧化碳羰基化法合成丙酸甲酯

Figure 8 Synthesis of methyl propionate by ethylene and carbon dioxide carbonylation method

原料气体可以循环再利用, 这些特性显著提高了反应的原子经济性并降低了环境污染, 符合绿色化学的原则^[49-50]。对于乙烯和一氧化碳羰基化生成MP反应过程, 高活性催化剂的开发是研究重点。在实验室中催化剂的开发经历了过渡金属钴、铑、钌、钼活性中心的演变, 新催化剂的应用不仅提高了产物的选择性和产率, 还使得反应条件更加温和, 产物与催化剂的分离过程也更为简便, 这些进步不仅提升了反应的经济性, 也为该方法的工业化应用打下了坚实的基础。

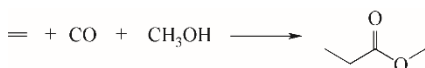


图9 乙烯与一氧化碳羰基化法合成丙酸甲酯

Figure 9 Synthesis of methyl propionate by ethylene and carbon monoxide carbonylation method

1.5 其他合成方法

在合成丙酸甲酯的领域中, 还有一些方法尚处于实验室研究阶段, 未应用于实际生产中。例如, 聚乳酸降解法以及2-丁醇生物催化法便是此类方法的代表。这些方法在理论研究和实验室规模的实验中展现出了其独特的合成潜力, 为丙酸甲酯的合成提供了新的可能性。这些方法的实际应用和大规模生产尚需进一步的探索和优化。

1.5.1 聚乳酸降解法 聚乳酸降解法首先利用MeOH将聚乳酸降解为乳酸甲酯, 然后采用 α -MoC催化剂通过加氢脱氧反应将乳酸甲酯转化为MP, 该方法由马丁率先提出, 反应路线如图10所示^[51]。虽然该方法目前仍处于实验室研究阶段, 但由于采用了“碳循环”的转化思路, 可以将废弃的生物塑料转化为高附加值的化工产品, 有着良好的发展前景。

1.5.2 酶催化法 酶催化法使用重组大肠杆菌进行串联反应来合成MP, 首先乙醇脱氢酶[NAD(P)⁺]将2-丁醇还原为2-丁酮, 然后Baeyer-Villiger加氧酶[NAD(P)H]将2-丁酮氧化为MP, 反应路线如图11所示^[52]。

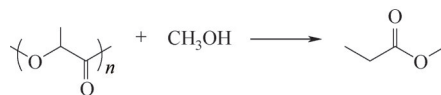


图10 聚乳酸降解法合成丙酸甲酯

Figure 10 Synthesis of methyl propionate by polylactic acid degradation method

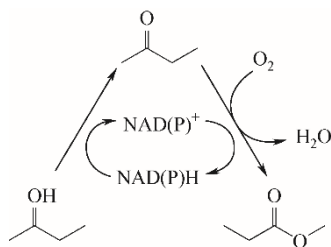


图11 酶催化法合成丙酸甲酯

Figure 11 Synthesis of methyl propionate by enzyme catalysis method

该方法中MP的选择性为43%, 目前仍处于实验室研究阶段。

2 乙烯和一氧化碳羰基化合成丙酸甲酯的催化剂

随着近年来煤制烯烃和石脑油裂解制烯烃技术的工业化发展, 乙烯的产量迅速增长。并且乙烯和一氧化碳羰基化反应所需的CO和MeOH原料, 其价格低廉且稳定, 为降低MP的生产成本提供了有力保障, 增加了该工艺对市场风险的抵御能力。更为重要的是, 乙烯和一氧化碳羰基化反应完全符合原子经济性, 没有副产物生成, 这不仅降低了环境污染, 也与当前社会追求环保、绿色的理念相契合。综合考量MP的广泛应用、市场需求的增长、原料成本的优势以及环保性, 乙烯和一氧化碳羰基化合成MP的工艺路线具有重要的理论和实践价值。因此, 后文将重点对乙烯和一氧化碳羰基化反应中所使用的催化剂进行详细的归纳与总结。

2.1 钴配合物催化剂

钴配合物催化剂, 如[Co(THF)₆][BF₄]₂、[Co(CH₃CN)₆][BF₄]₂和Co(BF₄)₂·6H₂O配合物等, 在乙烯和一氧化碳羰基化反应中表现出优良的催化活

性。这些催化剂以非贵金属钴为活性中心, 不仅降低了催化剂的成本, 还提高了工艺的经济性^[53-57]。虽然钴配合物催化剂具有诸多优点, 但也存在一些亟待解决的问题。例如, 部分钴配合物有毒, 容易对环境 and 操作人员的健康造成潜在风险。此外, 这些催化剂的反应条件往往较为苛刻, 需要高温高压等极端条件, 不仅增加了能耗, 还会影响产物的选择性。而且催化剂与产物的分离过程也存在一定的困难, 需要进一步研究和改进。

2.2 铈配合物催化剂

铈配合物同样被用于催化乙烯和一氧化碳羰基化合成 MP, Robertson 等^[58]发现选择 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 作为催化剂时, MP 的选择性可以达到 34%。Mizoroki 等^[59]开发了 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{I}$ 催化体系用于乙烯和一氧化碳羰基化反应, 在反应温度为 156°C , 反应压力为 6.0 MPa 的情况下, MP 的选择性可以达到 100%。但是, 铈配合物催化剂在使用过程中, 同样存在催化剂有毒、反应条件苛刻的问题。

2.3 钌配合物催化剂

研究人员同样也对钌配合物催化剂进行了深入研究。Hidai 等^[60]对钌配合物催化剂催化乙烯和一氧化碳羰基化合成 MP 的催化活性进行了探究, 研究发现单独使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 作为催化剂时, 即便将反应温度提高到 190°C , 反应速率也十分缓慢。然而, 在加入碘化物后催化活性显著提高。值得注意的是, 加入的碘化物可以分为两类。当加入的碘化物为 CH_3I 、 PhI 、 I_2 等共价碘化物时, 反应速率提高了大概 50 倍, 生成的主产物为二乙酯酮。当提高 I/Ru 比时, MP 的选择性会明显下降。在反应温度为 190°C , 反应压力为 6.5 MPa, $\text{PhI}/\text{Ru}=1$ 的情况下, MP 收率可以达到 57%。当加入 NaI 、 $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ 、 Ph_4PI 等离子碘化物时, 反应速率的提升比共价碘化物大得多, 并且生成的产物主要为 MP。随着 I/Ru 比的提升, MP 的选择性逐渐升高。在反应温度为 190°C , 反应压力为 6.5 MPa, $\text{NaI}/\text{Ru}=10$ 的情况下, MP 的收率可以达到 92%。为解决上述钌配合物催化剂反应条件苛刻的问题, 吴东方等^[61]开发了 $\text{RuCl}_3\text{-NaI-NaOH-DMF}$ 催化体系用于

催化乙烯和一氧化碳羰基化反应。研究发现在反应过程中乙基会与丙酰基反应生成副产物 3-戊酮, I^- 负离子的加入可以抑制该反应过程, 提升 MP 的选择性。反应体系为酸性, 酸性条件下 Ru^{3+} 可以催化 MeOH 生成甲缩醛, 加入适量的 NaOH 可以有效抑制副产物的生成。另外, Ru^{3+} 会与 I^- 发生氧化还原反应导致催化活性下降, 在反应体系中加入 DMF 作为配体与 Ru^{3+} 生成配合物可以有效避免 Ru^{3+} 发生氧化还原反应。在反应温度为 120°C , 反应压力为 1.0 MPa 的情况下, MP 的收率可以达到 92%。

2.4 钯配合物催化剂

2.4.1 钯催化乙烯和一氧化碳羰基化反应机理

由于钌、铈和钇配合物催化剂对工艺要求苛刻, 需要在较高的反应温度与反应压力下才能获得合适的反应速率。因此, 研究者们开发了以金属钯为活性中心的配合物催化剂。钯配合物催化剂通过钯前体、膦配体与酸促进剂在溶剂中原位生成。钯催化的乙烯和一氧化碳羰基化反应有两个可能的催化循环机理, 如图 12 所示^[62]。A 循环以 Pd-H 为催化活性物种, 依次经历 Pd-烷基(alkyl) 、 Pd-酰基(acyl) 中间体, 最终生成 MP。B 循环以 Pd-甲氧基(methoxy) 为催化活性物种, 依次经历 Pd-酯基(ester) 、 Pd-alkyl 中间体, 最终生成 MP^[63-64]。为验证上述两个可能的催化循环机理, 科研工作者进行了深入研究。研究发现, 使用 $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 作为前体, 在反应体系中分离出了具有活性的 Pd-acyl 中间体 $[\text{Pd}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 。 $[\text{Pd}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 与烷醇反应可以生成相应的酯, 并且重新加入反应体系后可以表现出催化活性。与此同时, 还分离出了 Pd-ester 中间体 $[\text{Pd}(\text{COOMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, 在反应机理 B 中, 乙烯可以插入 $[\text{Pd}(\text{COOMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 的 Pd-C 键中形成 Pd-alkyl 中间体。然而, 研究发现分离出的 $[\text{Pd}(\text{COOMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ 不与烯烃发生反应^[65]。该研究证明, 乙烯和一氧化碳羰基化是以 Pd-H 催化机理进行反应的。Vavasori 等^[66]发现向催化体系中加入水、对甲苯磺酸和氢气等供氢物质, 催化活性会显著增加, 还发现 $[\text{Pd}(\text{COOCH}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})$ 在催化过程中仅起到次要作用。Cavinato 等^[67-68]发现即便采用 Pd-methoxy 物种作为催化剂, 水也会将其转化

为Pd-H物种。上述研究更加证明了Pd-H催化机理的合理性。

综上所述, 乙烯和一氧化碳羰基化反应机理为Pd-H途径。首先, Pd前体在酸促进剂的作用下形成Pd-H活性物种, 随后乙烯与Pd配位并且迁移插入Pd-H键形成Pd-alkyl中间体。接着CO与Pd配位, 并通过迁移插入反应与Pd-alkyl物种生成Pd-acyl物种。最后, MeOH亲核进攻Pd-acyl中间体, 发生醇解反应得到MP, 并重新生成Pd-H活性物种^[69]。Galvanin等^[70]在微反应器中进行了乙烯和一氧化碳羰基化反应的动力学研究, 结果表明, MeOH的醇解反应为乙烯和一氧化碳羰基化反应的速率控制步骤。

2.4.2 膦配体的选择和演变 在乙烯和一氧化碳羰基化反应中, 醇解反应被视为反应的速率控制步骤, 这意味着反应的活性和选择性在很大程度上取决于醇解步骤中涉及的关键中间体(Pd-acyl中间体)的结构和性质。Pd-acyl中间体的结构和性质受到膦配体的深刻影响, 鉴于这一点, 研究者对不同类型的P-Pd配合物催化剂进行了广泛且系统的研究。

在研究CO与烯烃共聚生成聚酮(PK)的高效钯催

化剂时, Drent等^[71]发现, 三苯基膦(PPh_3)和1, 3-双(二苯基膦)丙烷(dppr)分别与Pd形成的 PPh_3 -Pd和dppr-Pd配合物催化剂, 在产物选择性上截然不同。具体来说, PPh_3 -Pd配合物催化剂主要生成MP, 在该催化剂作用下, MeOH分子可高效亲核进攻Pd-acyl中间体, 促进醇解反应发生, 主要产物为MP。相反, dppr-Pd配合物催化剂则主要生成高分子量的PK, 在此催化剂作用下, MeOH亲核进攻Pd-acyl中间体的速率降低, 而乙烯与CO交替插入的链增长反应速率加快。上述链增长反应持续进行, 主要产物为高分子量的PK。

在催化反应过程中Pd配合物可能存在顺、反两种构型, 如图13所示。显然, 只有顺式构型才能发生链增长反应。因此, 以顺式构型存在的dppr-Pd配合物可以进行链增长反应, 生成PK产物。而同时存在顺式和反式构型的 PPh_3 -Pd配合物更利于醇解反应的发生, 生成MP产物。

Smith等^[72]以MeOH为溶剂, 在甲磺酸为酸促进剂的情况下, 研究了单齿膦配体对P-Pd配合物催化活性的影响。研究发现, 在P/Pd摩尔比较高的情

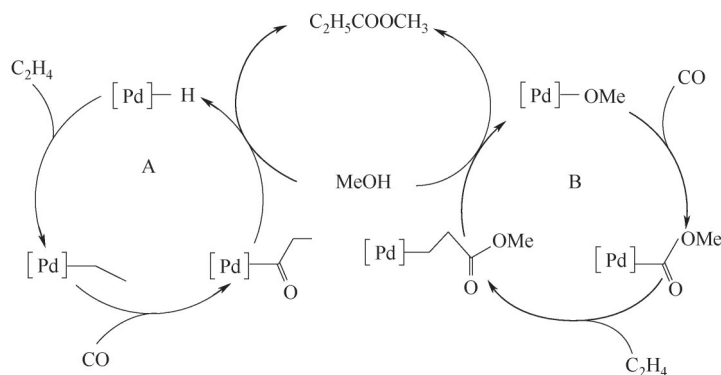


图12 钯配合物催化的乙烯和一氧化碳羰基化反应机理(A: Pd-H循环; B: Pd-OMe循环)

Figure 12 Reaction mechanism of palladium-catalyzed ethylene and carbon monoxide carbonylation (A: Pd-H cycle; B: Pd-OMe cycle)

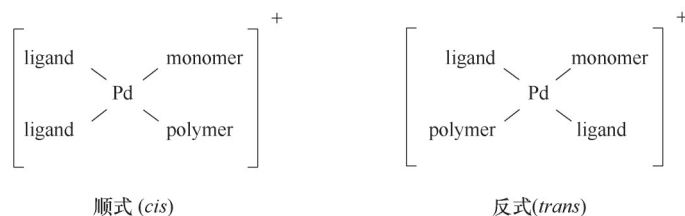


图13 钯配合物顺反结构

Figure 13 Cis-trans structures of palladium complexes

况下, MP 的生成速率较低。在 P/Pd=4/1 的情况下, 部分单齿膦配体可以促进 PK 的生成。对单齿膦配体的分析表明, 具有良好给电子能力的单齿膦配体有利于提升反应速率, 具有小空间位阻的单齿膦配体有利于 PK 生成, 反之则有利于 MP 的生成。这与 Drent 等的理论相符合, 具有小空间位阻的膦配体, 顺式构型的 P-Pd 配合物更容易存在, 因此有利于 PK 的生成。

在工业应用中, P-Pd 配合物催化剂的寿命是一项重要指标, 膦配体在催化过程中的稳定性决定了配合物催化剂是否稳定。Tooze 等^[73]使用 PPh_3 -Pd 配合物催化剂, 结合高效液相色谱法和质谱法对乙烯和一氧化碳羰基化反应过程中产生的含磷副产物进行了分析。结果表明, 在反应过程中磷盐的含量不断增加, 主要有甲基三苯基膦、乙基三苯基膦、3-氧代戊基三苯基膦等阳离子以及氧化三苯基膦。其中, 氧化三苯基膦的产生与醋酸钯有关, 甲基三苯基膦阳离子通过三苯基膦与对甲苯磺酸生成, 3-氧代戊基三苯基膦阳离子通过三苯基膦与聚酮链反应生成。

Cavinato 等^[74-75]报道了烷基桥联双齿膦-Pd 催化剂在乙烯和一氧化碳羰基化反应中的催化性能, 膦配体结构如图 14 所示。基于 1, 2-双(二叔丁基膦基)丙烷(dtbpp)的催化剂以大于 99.9% 的选择性高效地生成 MP, 而基于 1, 2-双(二叔丁基膦基)乙烷(dtbpe)的催化剂则生成乙烯/CO 的共聚物。这表明, 在乙烯和一氧化碳羰基化反应中 P 上有大位阻取代基和长烷基链的膦配体有利于 MP 的生成。

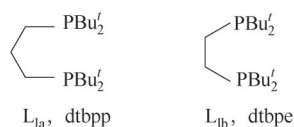


图 14 烷基桥联双齿膦配体

Figure 14 Alkyl-bridged bidentate phosphine ligand

Clegg 等^[76]合成了一系列芳基桥联双齿膦配体, 如图 15 所示, 并研究了这些配体对乙烯和一氧化碳羰基化合成 MP 反应的影响。研究发现 P 上具有 Bu' 取代基的配体(L_{2a} 、 L_{2b} 和 L_{2c})与 Pd 形成的配合物催化剂有着优良的 MP 选择性与活性。值得注意的是, 这些配体与 Pd 形成配合物后 P-Pd-P 存在 104°左右的咬

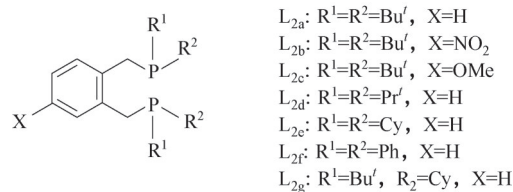


图 15 芳基桥联双齿膦配体

Figure 15 Aryl-bridged bidentate phosphine ligands

角。当用经典的供电子基团或吸电子基团(MeO 和 NO_2)对芳基进行官能团化后, 催化活性没有显著的变化。研究者认为这是由取代基距离 Pd 中心太远而导致的。当对 P 上的取代基进行改变后, 催化活性出现明显的差距, 例如将 Bu' 基团改为 Pr' 基团后, 催化活性下降了 60 倍。

Knight 和 Doherty 等^[77-78]探讨了一系列 C_4 -桥联双齿膦-Pd 配合物催化剂在乙烯和一氧化碳羰基化反应中选择性的差异, 双齿膦配体的结构如图 16 所示。研究发现基于 L_{3d} 和 L_{3f} 的钯配合物催化剂用于乙烯和一氧化碳羰基化反应时, MP 的选择性可分别达到 90% 和 70%。而基于其他配体的钯配合物催化剂有利于 PK 的生成。对结构进行研究发现, L_{3d} 和 L_{3f} 配体的 C_4 -链扭转角分别为 76.4°和 76.5°, 二者拥有十分相似的化学结构。另外, 即便是与 L_{3f} 具有相同扭转角的 L_{3e} 配体, 也不利于 MP 的生成, 这表明 P 上的取代基与 C_4 -链扭转角共同影响着 MP 的选择性。

Gusev 和 Butler 等^[79-83]合成了一系列以茂基金属为骨架的双齿膦配体, 包括 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(dppf)、1,1'-双(二苯基膦)八甲基二茂铁(dppomf)、氧化形式的 1,1'-双(二苯基膦)八甲基二茂铁(dppomf⁺)、1,1'-双(二苯基膦)二茂钨(dppo)和 1,2-双(二叔丁基膦甲基)二茂铁(dbpmpf), 如图 17 所示。上述配体与 Pd 形成的配合物催化剂在乙烯和一氧化碳羰基化反应中的催化性能如表 1 所示。研究结果表明, 除具有较小 P-Pd-P 咬角的 dppf-Pd 配合物催化剂外, 其他以茂基为骨架的双齿膦-Pd 配合物催化剂在乙烯和一氧化碳羰基化反应中都表现出了优良的选择性。机理研究表明, 具有大 P-Pd-P 咬角的 Pd-acyl 物种更有利于 MeOH 的亲核进攻, 所以拥有大 P-Pd-P 咬角的 P-Pd 配合物催化剂表现出了高的 MP 选择性。

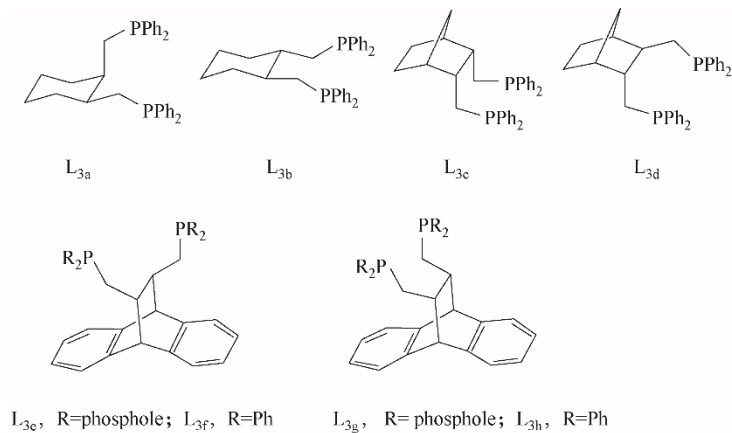


图 16 C₄-桥联双齿膦配体
Figure 16 C₄-bridged bidentate phosphine ligand

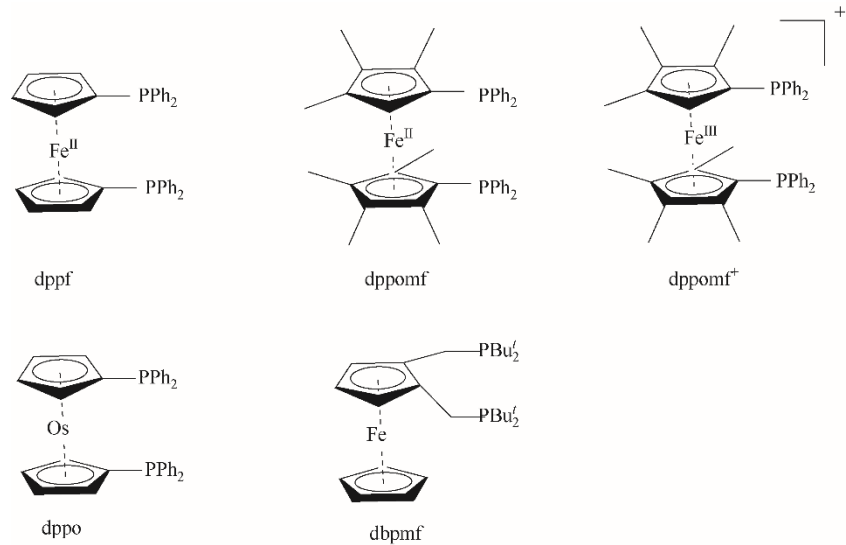


图 17 茂基金属骨架的双齿膦配体
Figure 17 Bidentate phosphine ligand based on metallocene frameworks

表 1 膦配体对乙烯和一氧化碳羰基化反应的影响
Table 1 Effect of phosphine ligands on the ethylene and carbon monoxide carbonylation

序号	配体	温度/°C	压力/kPa	Pd/P/酸	C ₂ H ₄ /CO	选择性/%	P-Pd-P 咬角/(°)
1	dppf	85	6.8	1/1/20	1/1	27	96.4
2	dpomf	85	6.8	1/1/20	1/1	100	101.3
3	dpomf ⁺	85	6.8	1/1/20	1/1	100	101.8
4	dppo	85	6.8	1/1/40	1/1	100	164.9
5	dbpmf	100	1000	1/5.3/1.5	9/1	100	—

Fanjul 等^[84]开发了一系列芳基桥联的非对称双齿膦配体, 如图 18 所示。实验结果显示, 这类配体与 Pd 形成的配合物催化剂表现出优良的反应活性与选

择性, 而且其稳定性明显优于经典的 L_{2a} 配体。研究者发现 MeOH 亲核进攻 Pd-acyl 中间体和乙烯与 Pd-acyl 中间体配位这两个步骤的相对速率是决定反应选

择性的关键因素。具体来说, 有大位阻取代基的膦配体(L_{2a})更有利于MP的生成, 有小位阻取代基的膦配体(dppx)则更倾向于生成PK, 如图19所示。为了进一步揭示Pd-acyl中间体的结构对选择性的影响, 研究者通过构建Pd催化剂模型进行了深入研究, 发现大位阻的取代基(PBu'_2)对Pd-acyl中间体的立体构效起着决定性作用。重要的是, 有助于关键中间体 A_1 的酰基处于 PBu'_2 取代基的反位, 这与 L_{2a} -Pd催化剂的关键中间体结构存在相似之处。该发现为理解非对称结构的芳基桥联双齿膦配体选择性达到100%的原因提供了有力依据。

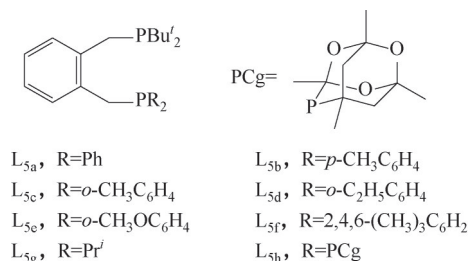


图18 芳基桥联的非对称双齿膦配体

Figure 18 Aryl-bridged asymmetric bidentate phosphine ligands

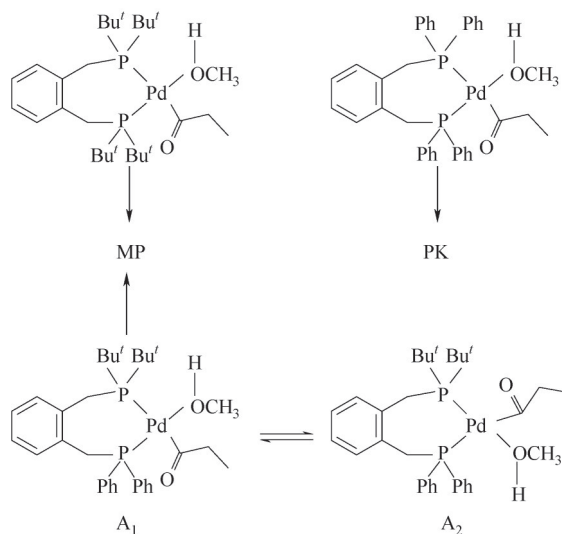


图19 不同P-Pd配合物的Pd-acyl中间体结构

Figure 19 Pd-acyl intermediate structures of different P-Pd complexes

此外, Fanjul等^[85]还设计了以邻二苯基为骨架的非对称双齿膦配体, 结构如图20所示。在实验中, L_{6a} 和 L_{6b} 与Pd组成的配合物催化剂在乙烯和一氧化

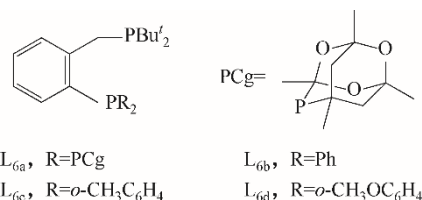


图20 以邻二苯基为骨架的非对称双齿膦配体

Figure 20 Asymmetric bidentate phosphine ligands with *o*-diphenyl group as backbone

碳羰基化反应中表现出优异的选择性和活性, 然而 L_{6c} -Pd和 L_{6d} -Pd配合物催化剂却没有表现出任何活性。对以上膦配体的空间位阻进行分析可以发现, 对于小位阻的 PR_2 取代基(如 L_{6c} 和 L_{6d}), 催化剂的活性为0; 而对于大位阻的 PR_2 取代基(如 L_{6a} 和 L_{6b}), 催化剂具有优良的催化活性。该实验结果再次强调了取代基位阻在催化剂选择性和活性中的关键作用。

Ahmd等^[86]利用量化计算方法, 以 L_{2a} 和1,2-双(二甲基膦甲基)苯为例, 对膦配体空间位阻影响Pd催化乙烯和一氧化碳羰基化反应选择性的原因进行了深入研究。研究表明, 具有大位阻取代基的 L_{2a} 对最低能量中间体的稳定性产生了不利影响, 降低了MeOH亲核进攻Pd-acyl步骤过渡态的势能, 从而降低了反应的能垒, 使得MeOH亲核进攻Pd-acyl物种比乙烯与Pd-acyl配位更占优势, 提高了MP的选择性。与此相反, 由于空间位阻小, 1,2-双(二甲基膦甲基)苯有效稳定了最低能量中间体, 在一定程度上提高了MeOH亲核进攻Pd-acyl步骤过渡态的势能, 从而提高了反应能垒, 使得MeOH亲核进攻Pd-acyl的优势减弱, 导致MP选择性降低。该研究结果揭示了Pd中心周围的空间拥挤程度是决定乙烯和一氧化碳羰基化反应活性和选择性的关键因素。

Dong等^[87]在 L_{2a} 配体的基础上开发了新型配体(L_{7a}), 如图21所示。根据Pd-H催化机理, 反应过程中加入碱性物质可以促进MeOH亲核进攻步骤。因此, 在膦配体上引入具有质子传递作用的两性吡啶基团, 可促进MeOH对Pd-acyl物种的亲核进攻, 提高和一氧化碳羰基化反应的速率。同时, 为了维持反应的选择性, 配体上仍然保留了大位阻的叔丁基取代基。同年, Dong等^[88-89]还开发了一系列以二茂铁为骨架的双齿膦配体(L_{7b}), 结构如图21所示。这些新

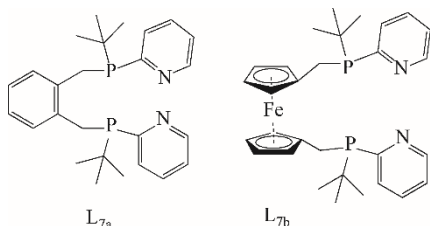


图21 吡啶基双齿膦配体

Figure 21 Pyridyl bidentate phosphine ligands

型配体的特点是, P原子上连接了大位阻的叔丁基来确保反应的选择性, 还引入了两性吡啶基团, 旨在发挥质子传递的作用, 进一步提高反应速率。为深入了解新型配体的反应机理, 研究者运用量化计算的手段进行了详细研究。计算结果表明, 吡啶基团的质子传递作用在降低MeOH亲核进攻步骤中过渡态的势能方面起到了关键作用, 该作用降低了反应的能垒, 提高了反应速率。

经过对乙烯和一氧化碳羰基化反应深入探究, 可以明确指出, 膦配体的取代基类型及其桥联基团的结构特性, 对Pd配合物催化剂的催化活性和选择性展现出了显著的影响。具体而言, 当膦配体的P原子上具有较大的取代基, 或者呈现出较大的P-Pd-P咬角时, 这种配体能够赋予Pd配合物催化剂以较高的催化活性和MP的高选择性。

2.4.3 酸促进剂的选择和演变 根据乙烯和一氧化碳羰基化反应机理可知, 酸促进剂的主要作用是促进无催化活性的P-Pd配合物转化为Pd-H活性物种, 并通过酸根阴离子的弱配位作用来稳定Pd活性中间体。该反应通常使用含有弱配位阴离子的强酸, 例如甲磺酸和对甲苯磺酸, 来提高反应速率。此外, 研究者们还开发出了一系列新型酸促进剂用于该反应。

Ferreira等^[90]以 PPh_3 -Pd配合物为催化剂, 选择硼水杨酸作为酸促进剂, 用于乙烯和一氧化碳羰基化反应。研究发现, 虽然使用硼水杨酸时的催化活性为使用甲磺酸时催化活性的三分之一, 但硼水杨酸显著减缓了 PPh_3 的烷基化速率, 提高了催化剂的稳定性。具体实验数据表明, 在相同反应情况下, 当甲磺酸作为酸促进剂时, PPh_3 的烷基化率高达72%; 而采用硼水杨酸作为酸促进剂时, PPh_3 的烷基化率则降低至不足1%。该显著差异凸显了硼水杨酸在提高催化剂稳

定性方面的优势。然而, 研究中也观察到硼水杨酸存在一定的失活现象, 其失活原因是部分硼水杨酸在反应过程中会转化为水杨酸甲酯。初步的半连续系统实验表明, 通过不断添加硼水杨酸可以维持催化剂的活性。

Khokarale等^[91]在 PPh_3 -Pd配合物催化剂的基础上, 采用1, 4-丁烷磺酸内酯为酸促进剂来催化乙烯和一氧化碳羰基化反应, 其作为酸促进剂的机理如图22所示。在反应温度为 100°C , 反应时间为30 min的条件下, 乙烯的转化率为65%, 比甲磺酸作酸促进剂时的乙烯转化率少33%。向反应体系中加入两性离子(图23)后, 乙烯的转化率提升至98%, 达到了和甲磺酸相同的水平。在此研究中1,4-丁烷磺酸内酯和两性离子分别作为酸促进剂和稳定剂, 两性离子的使用大大减少了反应所需强酸的量, 在一定程度上解决了工业化生产中设备腐蚀的问题。

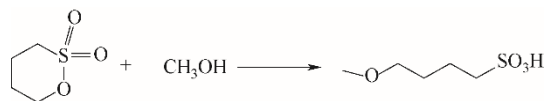


图22 1, 4-丁烷磺酸内酯作为酸促进剂的机理

Figure 22 Mechanism of 1, 4-butane sultone as acid promoter

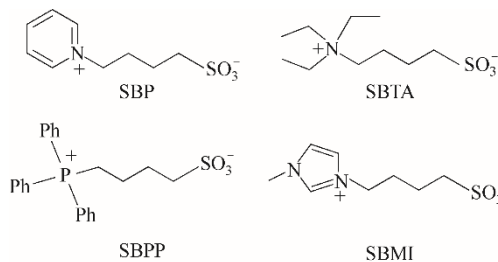


图23 乙烯和一氧化碳羰基化反应中使用的两性离子

Figure 23 The zwitterions employed in the ethylene and carbon monoxide carbonylation reaction

García-Suárez等^[92]合成了一系列布朗斯特酸性离子液体(如图24所示), 并将其作为 L_{2a} -Pd配合物催化剂催化乙烯和一氧化碳羰基化反应的酸促进剂与反应介质。该突破性的应用不仅实现了酸性离子液体对传统酸的替代, 还有助于提高催化活性和MP的选择性。值得注意的是, 这些酸性离子液体与产物形成了独特的双相系统, 该特性不仅大大提高了Pd中间体的稳定性, 有效避免了Pd黑的形成, 还为催化剂的

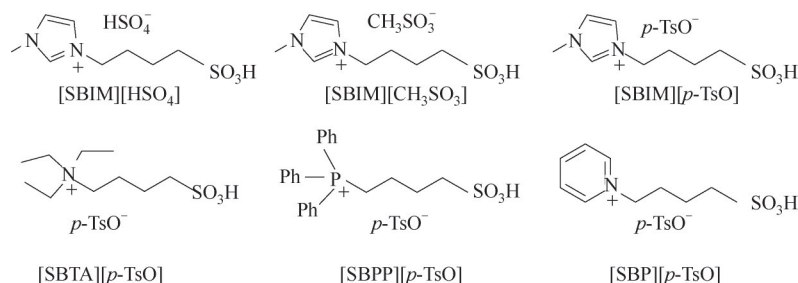


图24 乙烯和一氧化碳羰基化反应中使用的酸性离子液体

Figure 24 The acid ionic liquids employed in the ethylene and carbon monoxide carbonylation reaction

轻松分离与回收提供了便捷。实验研究发现, 该催化体系可重复使用多达15次, 并且在此过程中, 催化活性和选择性没有明显损失。

Khokarale 等^[93]将 L_{2a} -Pd 催化剂溶解在 [SBMI][*p*-TsO] 酸性离子液体中, 然后以很薄的液膜形式负载于比表面积为 200~300 m²/g 的二氧化硅载体上, 合成了负载离子液体的多相催化剂, 并用于催化乙烯连续气相羰基化反应。在 P/Pd=5/1, 反应温度为 85°C, Pd 负载量为 0.23%(质量分数)的条件下, MP 的选择性可以达到 100%, 反应的转化频率 (TOF) 可以达到 250 h⁻¹。该研究在一定程度上克服了传统均相催化剂在反应过程中与产品分离复杂、循环使用困难的缺点。

Song 等^[94]开发了一系列酸性低共熔溶剂, 在 L_{2a} -Pd 催化乙烯和一氧化碳羰基化反应中充当酸促进剂、相分离剂和萃取剂。具体来说, 酸性低共熔溶剂一方面具有强酸性和弱配位性质, 可以提供 H⁺ 来促进 Pd-H 活性物种的生成; 另一方面, 根据相似相溶原理, 低共熔溶剂有足够的极性, 可以将反应剩余的 MeOH 和 L_{2a} -Pd 配合物溶解在溶剂相中, 同时, 低极性的 MP 将与溶剂分层。在反应温度为 80°C, 反应时间为 30 min 时, 乙烯的转化率可达 99%, MP 的选择性可高达 100%, 并且重复使用 20 次催化剂没有出现明显的失活。该研究不仅提高了工艺效率, 还减少了额外的能源消耗, 并且在保留了均相催化的优势下, 还提供了相对简单的液-液相分离方法。

在当前的工业实践中, 针对乙烯和一氧化碳羰基化合成丙酸甲酯的生产流程, 主要依赖连续搅拌釜反应器作为核心设备。反应结束后, 为了确保反应体系

的纯净与高效, 需借助气液分离器对未完全反应的乙烯、一氧化碳与液相产品进行精确地分离。此外, 为提取目标产物丙酸甲酯, 并进一步回收催化剂以维持其经济性与持续性, 还需通过精馏塔进行精细的分离操作。然而, 在催化剂的分离过程中, 不可避免地会出现一定程度的催化剂失活现象, 这既是对生产成本的挑战, 也是对催化剂性能稳定性的考验。

2.5 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂也被用于催化乙烯和一氧化碳羰基化合成 MP 反应, 钌基催化剂表现出一定的催化活性, 但是, 目前金属氧化物催化剂仍处于实验室研究阶段, 只有少量的文章与专利报道。

An 等^[95]打破了传统催化体系的限制, 成功实现了在不依赖过渡金属配合物与无机酸为催化剂的条件下, 利用负载钌的二氧化铈催化剂, 通过羰基化反应高效合成了 MP, 收率高达 92%, 如图 25 所示。进一步研究发现, Ru 簇与 CeO₂ 界面上氧空位与界面氧空位形成了界面路易斯酸碱对 (Ru-O-Ce-V_O), 界面位点 Ru-O-Ce-V_O 吸附或解离 MeOH 形成界面羟基 Ru-O(H)-Ce-V_O, 作为酸性位点与乙烯反应, 这就解释了为什么该催化体系不需要无机酸添加剂。但是在含有 CO 和乙烯的体系中, 金属组分容易形成可溶性的金属配合物, 使催化剂在使用过程中活性组分 Ru 不断地流失。

为解决该问题王峰等^[96]进一步开发了负载型双金属催化剂和负载型双金属核壳结构催化剂, 用于催化乙烯羰基化制 MP 反应, 在使用过程中催化剂活性高, 并具有良好的抗沥滤性能, 可以多次循环使用。

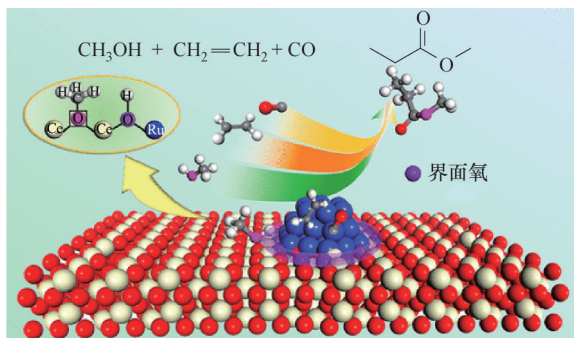


图25 Ru/CeO₂催化的乙烯羰基化反应^[95]

Figure 25 Ru/CeO₂ catalyzed carbonylation of ethylene^[95]

王峰等^[97-99]合成了钌改性的分子筛催化剂用于催化乙烯羰基化反应, 在180℃下反应6 h, MP收率可以达到90%, 经过5次循环后收率仍有88%。与负载的Ru纳米颗粒相比, 离子交换的Ru主要是单位点键合, 不容易被乙烯和CO的强配位作用从载体中沥滤出来, 可显著地改善Ru不断流失的问题。研究发现, Ru改性分子筛的催化机理如下: (1)MeOH在分子筛的酸性位点上吸附、解离, 形成活性的氢物种与甲氧基物种; (2)乙烯在Ru与Si—O—Al—O键合处吸附活化, 形成吸附态乙烯; (3)CO分子在Ru上吸附活化, 形成吸附态CO; (4)吸附态乙烯、吸附态CO与甲氧基物种发生偶联, 最终生成MP。

骆念军等^[100]开发了一种钨、钼、镍三组分的催化剂, 活性助剂钨可以增加载体的活性位点, 助剂钼的加入可以降低钨团簇的大小, 提升钨在载体上的分散度, 钨与镍元素之间的协同作用可有效降低助剂的添加量, 显著改善催化剂上钨元素的聚集和催化剂的

热稳定性。另外, 镍元素还可以调节活性金属的表面电子云状态, 促进乙烯在活性位点上的吸附, 增加催化活性。该催化剂在保持MP收率为90%的情况下, 可以连续运行8000 h。

3 结论与展望

本文系统地回顾了丙酸甲酯(MP)的催化合成方法, 着重探讨了乙烯与一氧化碳羰基化反应中各类催化剂的应用。相较于传统的合成路径, 如酯化法、氢化法和氧化法等, 乙烯与一氧化碳的羰基化法展现出显著的优越性, 主要体现在其原子经济性和对环境的低影响方面。该方法不仅契合了当前社会对环境保护的迫切需求, 也体现了绿色化学的核心价值, 展现出重要的理论与实践意义。

目前, 乙烯与一氧化碳羰基化合成MP的催化剂体系中, 均相配合物催化剂占据主导地位, 尤其是膦钌配合物催化剂, 因其温和的反应条件和较低的催化剂用量而受到广泛关注。为推动该工艺的工业化进程, 建议进一步研发更高效、更稳定的膦钌配合物催化剂, 并深入探究其催化失活机制, 以延长催化剂的使用寿命。同时, 开发新型反应器以简化催化剂与产品的分离过程, 也是实现工业化应用的关键步骤。

综上所述, 通过不断优化现有技术并探索新的合成路径, 丙酸甲酯的羰基化合成方法有望在未来实现更广泛的应用, 为相关化工产品的生产提供一种环境友好且成本效益高的新型替代路线。

参考文献

- [1] Hsieh C T, Ji W Y, Lin H M, et al. Multiphase equilibria for mixtures containing water, acetic acid, propionic acid, methyl acetate and methyl propionate[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 271(1/2): 69-75.
- [2] Cavalli F, Barnes I, Becker K H, et al. Atmospheric oxidation mechanism of methyl propionate[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(48): 11310-11317.
- [3] Ting H C, Jer L M, Mu L H. Vapor-liquid-liquid equilibria for aqueous systems with methyl acetate, methyl propionate, and methanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(20): 7927-7933.
- [4] Shariati A, Florusse L J, Peters C J. Solubility of ethylene in methyl propionate[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 387: 143-145.
- [5] 高俊杰, 李志星, 姚彬彬, 等. 液液萃取-气质联用法分析不同陈酿时间朗姆酒香气成分[J]. *食品研究与开发*, 2023, 44(24): 128-136.

Gao J J, Li Z X, Yao B B, et al. Aroma components in rum with different aging time by liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass

- spectrometry[J]. Food Research and Development, 2023, 44(24): 128-136.
- [6] 张海军, 张娟, 贾毅男, 等. 不同架式对“南太湖特早”葡萄果实香气成分及品质的影响[J]. 中国农业科技导报, 2024, 26(1): 201-213.
Zhang H J, Zhang J, Jia Y N, et al. Effect of different frame type on aroma components and berry quality of "Nantaihu Tezao"[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2024, 26(1): 201-213.
- [7] Api A M, Belsito D, Botelho D, et al. RIFM fragrance ingredient safety assessment, methyl propionate[J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 167(Suppl 1): 113345.
- [8] Fan H, Qi L, Wang H Y. Hexafluorophosphate anion intercalation into graphite electrode from methyl propionate[J]. Solid State Ionics, 2017, 300: 169-174.
- [9] Ohta A, Koshina H, Okuno H, et al. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(1): 6-10.
- [10] Ma X, Arumugam R S, Ma L, et al. A study of three ester co-solvents in lithium-ion cells[J]. J. Electrochem. Soc., 2017, 164(14): A3556-A35562.
- [11] Petibon R, Harlow J, Le D B, et al. The use of ethyl acetate and methyl propanoate in combination with vinylene carbonate as ethylene carbonate-free solvent blends for electrolytes in Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 154: 227-234.
- [12] 赵俊丽, 李保鹏, 蔡洪波. 材料对锂离子电池低温性能影响研究[J]. 电源技术, 2023, 47(8): 1028-1032.
Zhao J L, Li B P, Cai H B. Influence of materials on low-temperature performance of lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(8): 1028-1032.
- [13] Xu W B, Liang L, Luo Q B, et al. Comparison of six ester components in nitrocellulose lacquer thinner from the aspects of dissolution rates, explosion characteristics and environmental influence[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139: 105426.
- [14] Ware V W, Bruner W M. Evaluation of nitrocellulose lacquer solvents[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1940, 32(4): 519-524.
- [15] 梁亮. 硝基漆稀释剂主要成分及其混合物的溶漆特性、爆炸危险性以及环境毒性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
Liang L. Study on paint solubility, explosion risk and environmental toxicity of main components of nitrolacquer thinner and their mixtures [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
- [16] Abbasi F, Azizi N, Abdoli-Senejani M. Highly efficient synthesis of dicoumarols and xanthene derivatives in presence of Brønsted-Lewis acidic ionic liquids catalyst[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2017, 14(10): 2097-2103.
- [17] Kisanga P, D'Sa B, Verkade J. P(RNCH₂CH₃)₃N: An efficient promoter for the direct synthesis of E- α,β -unsaturated esters[J]. Tetrahedron, 2001, 57(38): 8047-8052.
- [18] Shono T, Ishifune M, Kinugasa H, et al. Electroorganic chemistry. 138. Electrochemically promoted cyclocoupling of 1, 3-dienes or styrenes with aliphatic carboxylic esters[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1992, 57(21): 5561-5563.
- [19] Ramachandran P V, Pratihari D. Asymmetric aldol reaction with diisopinocampheyl enolborinates of propionates[J]. Organic Letters, 2009, 11(7): 1467-1470.
- [20] 中国政府网. 发展改革委修订发布《产业结构调整指导目录(2019年本)》[EB/OL]. (2019-11-06). https://www.gov.cn/xinwen/2019-11/06/content_5449193.htm.
Chinese Government Website. The National Development and Reform Commission revised and released the "Guiding Catalog for Industrial Structure Adjustment (2019 Edition)"[EB/OL]. (2019-11-06). https://www.gov.cn/xinwen/2019-11/06/content_5449193.htm.
- [21] 钟桐生, 俞善信, 文瑞明. 硫酸氢钠催化合成丙酸酯[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2002, 20(2): 96-98.
Zhong T S, Yu S X, Wen R M. Catalytic synthesis of propionic esters with sodium bisulfate[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Science), 2002, 20(2): 96-98.
- [22] 胥学旺, 刘震, 马春平, 等. 离子液体中丙酸甲酯的合成[J]. 化学世界, 2006, 47(11): 667-668, 685.
Xu X W, Liu Z, Ma C P, et al. Synthesis of methyl propionate in ionic liquid[J]. Chemical World, 2006, 47(11): 667-668, 685.
- [23] 王俐智, 杭钱程, 郑叶玲, 等. 离子液体萃取剂萃取精馏分离丙酸甲酯+甲醇共沸物[J]. 化工学报, 2023, 74(9): 3731-3741.
Wang L Z, Hang Q C, Zheng Y L, et al. Separation of methyl propionate + methanol azeotrope using ionic liquid entrainers[J]. CIESC Journal, 2023, 74(9): 3731-3741.
- [24] 王凤竹. 反应精馏制备丙酸甲酯的过程研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
Wang F Z. Study on the process of preparing methyl propionate by reactive distillation[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017.

- [25] 李顺民. 离子液体萃取精馏分离丙酸甲酯-甲醇共沸体系的研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2022.
Li S M. Study on separation of methyl propionate-methanol azeotropic system by ionic liquid extractive distillation[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2022.
- [26] Sun T, Wang G, Guo X, et al. A highly active NiMoAl catalyst prepared by a solvothermal method for the hydrogenation of methyl acrylate [J]. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1118.
- [27] Sun T, Wu Z, Wang G, et al. Efficient promotional effects of Mo on the catalytic hydrogenation of methyl acrylate over Ni-based catalysts under mild conditions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, 61(1): 152-63.
- [28] Liu G L, Li G, Song H Y. Direct synthesis of methyl propionate from *n*-propyl alcohol and methanol using gold catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 128(3): 493-501.
- [29] Diao Y Y, Yan R Y, Zhang S J, et al. Effects of Pb and Mg doping in Al_2O_3 -supported Pd catalyst on direct oxidative esterification of aldehydes with alcohols to esters[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 303(1/2): 35-42.
- [30] Sugiyama S, Bando T, Tanaka H, et al. Direct oxidative esterification of propionaldehyde to methyl propionate using heavy-metal-free palladium catalysts under pressurized oxygen[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2011, 54(6): 380-384.
- [31] 陈稚, 吴都督, 张立坚, 等. 固体碱碱性位对3-戊酮和碳酸二甲酯反应的影响[J]. *当代化工*, 2011, 40(2): 114-117.
Chen Z, Wu D D, Zhang L J, et al. The effect of solid basic sites on the reaction of 3-pentanone with dimethyl carbonate[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2011, 40(2): 114-117.
- [32] Wu D D, Chen Z, Jia Z B, et al. Synthesis of dimethyl adipate from cyclopentanone and dimethyl carbonate over solid base catalysts[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(3): 380-385.
- [33] 吴都督, 陈稚, 李尚德, 等. 固体碱催化碳酸二甲酯和3-戊酮合成丙酸甲酯[J]. *石油化工*, 2009, 38(4): 423-427.
Wu D D, Chen Z, Li S D, et al. Synthesis of methyl propionate from dimethyl carbonate and 3-pentanone over solid base catalyst[J]. *Petrochemical Technology*, 2009, 38(4): 423-427.
- [34] Sun B, Zhang J, Wang M L, et al. Valorization of waste biodegradable polyester for methyl methacrylate production[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6: 712-719.
- [35] Pereira J P C, van der Wielen L A M, Straathof A J J. Perspectives for the microbial production of methyl propionate integrated with product recovery[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 187-194.
- [36] Isnard P, Denise B, Sneed R P A, et al. Transition metal catalysed interaction of ethylene and alkyl formates[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1983, 256(1): 135-139.
- [37] Jenner G, Ben Taleb A. Ruthenium catalysed ethylene-methyl formate reactions. Synthesis of propanol and ketones[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, 91(1): 31-43.
- [38] Kondo T, Yoshii S, Tsuji Y, et al. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}-(\text{CH}_3)_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -catalyzed hydroesterification of olefins with alkyl formates[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989, 50(1): 31-38.
- [39] Lavigne G, Lugan N, Kalck P, et al. New polymetallic ruthenium carbonyl halide complexes: Exotic combinations of electron deficient skeletons with electron rich anions. Their potential interest in ethylene hydroesterification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(26): 10669-10670.
- [40] Ueda W, Yokoyama T, Morikawa Y, et al. Ruthenium-catalyzed esterification of olefin with methyl formate[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1988, 44(2): 197-200.
- [41] Keim W, Becker J. Catalytic reactions of methyl formate with olefins[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989, 54(1): 95-101.
- [42] Legrand C, Castanet Y, Mortreux A, et al. Decarbonylation of alkyl formates catalysed by osmium complexes[J]. *Tetrahedron Letters*, 1992, 33(26): 3753-3756.
- [43] Legrand C, Castanet Y, Mortreux A, et al. Direct hydroesterification of ethylene with methyl formate with the new system $\text{RuCl}_3\text{-NR}_4\text{-I-NR}_3$: An example of catalytic activation of the CH bond of methyl formate?[J]. *J. Chem. Soc., Chem Commun*, 1994(10): 1173-1174.
- [44] 徐魁. 乙烯氢酯基化合成丙酸酯的催化及反应工程研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1998.
Xu K. Study on catalysis and reaction engineering of synthesis of propionate by vinyl hydroesterification[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 1998.
- [45] Zhou X P, Dong J C, Zhao Y, et al. Synergy of photo- and photothermal-catalytic synthesis of methyl propionate from ethylene and carbon

- dioxide over B-TiO₂/Ru[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(24): 9255-9263.
- [46] 潘仲磊. 二氧化碳作为羰基源的丙酸甲酯合成研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2016.
Pan Z L. Study on synthesis of methyl propionate with carbon dioxide as carbonyl source[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2016.
- [47] Wu L P, Liu Q, Fleischer I, et al. Ruthenium-catalysed alkoxycarbonylation of alkenes with carbon dioxide[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3091.
- [48] 董甜丽. 钌催化下CO₂为羰基源的氢酯化反应[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
Dong T L. Hydroesterification of CO₂ as carbonyl source catalyzed by ruthenium[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2019.
- [49] 康裕. 离子液体中CO₂作为C₁合成丙酸甲酯的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2018.
Kang Y. Study on synthesis of methyl propionate with CO₂ as C₁ in ionic liquids[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2018.
- [50] 刘念喜, 马波, 张志智, 等. CO₂与乙烯合成丙烯酸(酯)的可行性研究[J]. 现代化工, 2013, 33(9): 89-92, 94.
Liu N X, Ma B, Zhang Z Z, et al. Feasibility research on transforming CO₂ and ethylene to acrylic ester[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(9): 89-92, 94.
- [51] Sun B, Zhang J, Wang M L, et al. Valorization of waste biodegradable polyester for methyl methacrylate production[J]. Nature Sustainability, 2023, 6: 712-719.
- [52] Pereira J P C, van der Wielen L A M, Straathof A J J. Perspectives for the microbial production of methyl propionate integrated with product recovery[J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 187-194.
- [53] 杜周, 柴忠义, 吴红飞, 等. 乙烯合成丙酸甲酯用催化剂组合物及其合成方法: CN107497493A[P]. 2020-06-09.
Du Z, Chai Z Y, Ji Y G, et al. Catalyst composition for ethylene synthesis of methyl propionate and its synthesis method: CN107497493A [P]. 2020-06-09.
- [54] 杜周, 柴忠义, 吴红飞, 等. 乙烯合成丙酸甲酯用催化剂组合物及其合成方法: CN107497489A[P]. 2020-06-09.
Du Z, Chai Z Y, Wu H F, et al. Catalyst composition for ethylene synthesis of methyl propionate and its synthesis method: CN107497489A [P]. 2020-06-09.
- [55] 杜周, 柴忠义, 吴红飞, 等. 乙烯合成丙酸甲酯用催化剂组合物及其合成方法: CN107497494A[P]. 2020-06-09.
Du Z, Chai Z Y, Wu H F, et al. Catalyst composition for ethylene synthesis of methyl propionate and its synthesis method: CN107497494A [P]. 2020-06-09.
- [56] Heck R F. Alkyl- and acylcobalt carbonyls containing olefinic unsaturation. II. cyclization of 5-hexenoylcobalt tetracarbonyl and nonterminal olefin complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85(20): 3116-3120.
- [57] Heck R F, Breslow D S. Carboxyalkylation reactions catalyzed by cobalt carbonylate ion[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85(18): 2779-2782.
- [58] Robertson R A M, Poole A D, Payne M J, et al. Selective formation of pentan-3-one from carbon monoxide and ethene in methanol[J]. Dalton Transactions, 2000(12): 1817-1819.
- [59] Mizoroki T, Matsumoto T, Ozaki A. Further study of methanol carbonylation catalyzed by cobalt, rhodium, and iridium catalysts[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, 52(2): 479-482.
- [60] Hidai M, Koyasu Y, Chikanari K, et al. Synthesis of ketones and esters from olefins, carbon monoxide and alcohols by using ruthenium-iodide catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1987, 40(2): 243-254.
- [61] 吴东方, 金怀虎. 一种用于乙烯羰基化合成丙酸酯的复合催化剂及其使用方法: CN115870007B[P]. 2024-03-15.
Wu D F, Jin H H. A composite catalyst for the synthesis of propionate by carbonylation of ethylene and its method of use: CN115870007B [P]. 2024-03-15.
- [62] Bianchini C, Meli A, Oberhauser W. Catalyst design and mechanistic aspects of the alternating copolymerisation of ethene and carbon monoxide by diphosphine-modified palladium catalysis[J]. Dalton Transactions, 2003(13): 2627-2635.
- [63] Cavinato G, Facchetti S, Toniolo L. Ethene hydromethoxycarbonylation catalyzed by *cis*-[Pd(SO₄)(PPh₃)₂]/H₂SO₄/PPh₃[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 333(1/2): 180-185.
- [64] Zuidema E, Bo C, van Leeuwen P W N M. Ester versus polyketone formation in the palladium-diphosphine catalyzed carbonylation of ethene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(13): 3989-4000.

- [65] Xu J X, Yuan Y, Wu X F. Ethylene as a synthon in carbonylative synthesis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 477: 214947.
- [66] Vavasori A, Cavinato G, Toniolo L. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$ ($\text{TsO} = p\text{-toluenesulfonate anion}$) catalyst precursor[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 176(1/2): 11-18.
- [67] Cavinato G, Toniolo L. On the mechanism of the hydrocarboxylation of olefins catalyzed by palladium complexes[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1990, 398(1/2): 187-195.
- [68] Cavinato G, Toniolo L, Vavasori A. Characterization and catalytic activity of $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{TsO})(\text{PPh}_3)_2]$, isolated from the hydro-methoxycarbonylation of ethene catalyzed by $[\text{Pd}(\text{TsO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 219(2): 233-240.
- [69] de la Fuente V, Waugh M, Eastham G R, et al. Phosphine ligands in the palladium-catalysed methoxycarbonylation of ethene: Insights into the catalytic cycle through an HP NMR spectroscopic study[J]. *Chemistry*, 2010, 16(23): 6919-6932.
- [70] Galvanin F, Psyraki C, Morris T, et al. Development of a kinetic model of ethylene methoxycarbonylation with homogeneous Pd catalyst using a capillary microreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 329: 25-34.
- [71] Drent E, Van Broekhoven J A M, Doyle M J. Efficient palladium catalysts for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1991, 417(1/2): 235-251.
- [72] Smith G, Vautravers N R, Cole-Hamilton D J. Polymer producing palladium complexes of unidentate phosphines in the methoxycarbonylation of ethene[J]. *Dalton Transactions*, 2009(5): 872-877.
- [73] Tooze R P, Whiston K, Malyan A P, et al. Evidence for the hydride mechanism in the methoxycarbonylation of ethene catalysed by palladium - triphenylphosphine complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2000(19): 3441-3444.
- [74] Cavinato G, Vavasori A, Toniolo L, et al. Synthesis, characterization and X-ray structure of $[\text{Pd}(\text{SO}_4)(\text{dppp})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, a catalyst for the CO-ethene copolymerization[dppp=1, 3-bis(diphenylphosphino)propane][J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358(15): 4555-4562.
- [75] Vavasori A, Cavinato G, Toniolo L. Carbon monoxide-ethylene copolymerization catalyzed by a $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppp}/\text{formic acid}$ system[dppp=1, 3-bis(diphenylphosphino)propane][J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 191(2): 209-215.
- [76] Clegg W, R J Elsegood M, R Eastham G, et al. Highly active and selective catalysts for the production of methyl propanoate *via* the methoxycarbonylation of ethene[J]. *Chemical Communications*, 1999(18): 1877-1878.
- [77] Knight J G, Doherty S, Harriman A, et al. Remarkable differences in catalyst activity and selectivity for the production of methyl propanoate versus CO-ethylene copolymer by a series of Palladium complexes of related C_4 -bridged diphosphines[J]. *Organometallics*, 2000, 19(24): 4957-67.
- [78] Doherty S, Robins E G, Knight J G, et al. Selectivity for the methoxycarbonylation of ethylene *versus* CO-ethylene copolymerization with catalysts based on C_4 -bridged bidentate phosphines and phospholes[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 640(1/2): 182-196.
- [79] Gusev O V, Kalsin A M, Peterleitner M G, et al. Palladium(II) Complexes with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocenes $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{PPh}_2)_2]^{n+}$ (dppf, R = H, $n = 0$; dppomf, R = Me, $n = 0$; dppomf $^+$, R = Me, $n = 1$). synthesis, characterization, and catalytic activity in ethene methoxycarbonylation[J]. *Organometallics*, 2002, 21(17): 3637-3649.
- [80] Gusev O V, Kalsin A M, Petrovskii P V, et al. Synthesis, characterization, and reactivity of 1, 1'-bis(diphenylphosphino)osmocene: Palladium(II) complexes and their use as catalysts in the methoxycarbonylation of olefins[J]. *Organometallics*, 2003, 22(5): 913-915.
- [81] Bianchini C, Meli A, Oberhauser W, et al. Ethylene carbonylation in methanol and in aqueous media by palladium(II) catalysts modified with 1, 1'-bis(dialkylphosphino)ferrocenes[J]. *Organometallics*, 2005, 24(5): 1018-1030.
- [82] Butler I R, Baker P K, Eastham G R, et al. Ferrocenylmethylphosphines ligands in the palladium-catalysed synthesis of methyl propionate [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7(9): 1049-1052.
- [83] Vavasori A, Bellieni A, Ronchin L, et al. Selective alternating copolymerisation of carbon monoxide and ethene catalysed by $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ in acetic acid-water as a solvent[dppf=1, 1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene][J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 263(1/2): 9-14.
- [84] Fanjul T, Eastham G, Haddow M F, et al. Efficient and chemoselective ethene hydromethoxycarbonylation catalysts based on Pd-complexes of heterodiphosphines $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(5): 937-950.
- [85] Fanjul T, Eastham G, Floure J, et al. Interplay of bite angle and cone angle effects. A comparison between $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{PR}_2')$ and $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2')$ as ligands for Pd-catalysed ethene hydromethoxycarbonylation[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(1): 100-115.

- [86] Ahmad S, Crawford L E, Bühl M. Palladium-catalysed methoxycarbonylation of ethene with bidentate diphosphine ligands: a density functional theory study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(42): 24330-24336.
- [87] Dong K W, Sang R, Wei Z H, et al. Cooperative catalytic methoxycarbonylation of alkenes: Uncovering the role of palladium complexes with hemilabile ligands[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(9): 2510-2516.
- [88] Dong K W, Sang R, Fang X J, et al. Efficient palladium-catalyzed alkoxycarbonylation of bulk industrial olefins using ferrocenyl phosphine ligands[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2017, 56(19): 5267-5271.
- [89] Dong K W, Sang R, Liu J, et al. Palladium-catalyzed carbonylation of *sec*- and *tert*-alcohols[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2017, 56(22): 6203-6207.
- [90] Ferreira A C, Crous R, Bennie L, et al. Borate esters as alternative acid promoters in the palladium-catalyzed methoxycarbonylation of ethylene[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(13): 2273-2275.
- [91] Khokarale S G, García-Suárez E J, Xiong J, et al. Zwitterion enhanced performance in palladium-phosphine catalyzed ethylene methoxycarbonylation[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 44: 73-75.
- [92] García-Suárez E J, Khokarale S G, van Buu O N, et al. Pd-catalyzed ethylene methoxycarbonylation with Brønsted acid ionic liquids as promoter and phase-separable reaction media[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(1): 161-166.
- [93] Khokarale S G, García-Suárez E J, Fehrmann R, et al. Highly selective continuous gas-phase methoxycarbonylation of ethylene with supported ionic liquid phase (SILP) catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(10): 1824-1829.
- [94] Song J H, Xu L, Wang X P, et al. Tailored acidic deep eutectic solvents: A multifunctional co-catalyst mediating homogeneous catalysis and heterogeneous separation of ethylene methoxycarbonylation[J]. *Fuel*, 2023, 333: 126562.
- [95] An J H, Wang Y H, Lu J M, et al. Acid-promoter-free ethylene methoxycarbonylation over Ru-clusters/ceria: The catalysis of interfacial lewis acid-base pair[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 4172-4181.
- [96] 王峰, 安静华, 王业红, 等. 一种丙酸甲酯的制备方法: CN108003024A[P]. 2018-05-08.
Wang F, An H, Wang Y. H, et al. A preparation method of methyl propionate: CN108003024A[P]. 2018-05-08.
- [97] 王峰, 雷丽军, 王业红, 等. 一种制备丙酸甲酯的方法: CN114621089A[P]. 2022-06-14.
Wang F, Lei L J, W Y H, et al. A method for preparing methyl propionate: CN114621089A[P]. 2022-06-14.
- [98] 王峰, 雷丽军, 王业红, 等. 一种负载型双金属核壳结构催化剂制备丙酸甲酯的方法: CN114618521B[P]. 2023-05-09.
Wang F, Lei L J, Wang Y H, et al. A method for the preparation of methyl propionate over a loaded bimetallic core-shell structure catalyst: CN114618521B[P]. 2023-05-09.
- [99] 王峰, 雷丽军, 王业红, 等. 一种负载型双金属催化剂制备丙酸甲酯的方法: CN114618519A[P]. 2022-06-14.
Wang F, Lei L J, W Y H, et al. A method for the preparation of methyl propionate over loaded bimetallic catalyst: CN114618519A[P]. 2022-06-14.
- [100] 骆念军, 陈宗艳, 郑赛男, 等. 一种乙烯羰基化制丙酸甲酯的催化剂及其制备方法和应用: CN116328761A[P]. 2023-06-27.
Luo N J, Chen Z Y, Zheng S N, et al. A catalyst for the carbonylation of ethylene to methyl propionate and its preparation method and application: CN116328761A[P]. 2023-06-27.

Research Progress on the Catalytic Synthesis Process of Methyl Propionate

Wang Luming^{1,3}, Li Zengxi^{2,3*}

1. College of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

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

Abstract: This article reviews the research progress on the catalytic synthesis of methyl propionate, focusing on the various catalysts used in the vinylene and carbon monoxide carbonylation reactions. Methyl propionate is an important organic compound widely used in the food, cosmetics, and paint industries. With the continuous expansion of its industrial applications and the increasing market demand, systematically sorting out and summarizing its catalytic synthesis methods has become particularly important. Traditional synthesis routes included esterification, hydrogenation, and oxidation, but these methods often faced issues of poor economic efficiency or environmental pollution. In recent years, the carbonylation method using vinylene and carbon monoxide has become a research focus due to its compliance with the atomic economy, no by-product generation, and reduction of environmental pollution. This method not only meets the current societal demand for environmental protection and green initiatives but also holds significant theoretical and practical value. In terms of catalysts, most current studies use homogeneous coordination complex catalysts, especially phosphine palladium catalysts. These catalysts are widely favored due to their mild reaction conditions and low dosage advantages. To promote the industrial application of this technology, researchers suggest developing more efficient and stable phosphine palladium catalysts and exploring in depth their inactivation mechanisms as well as the development of new reactors that simplify the separation process of products from catalysts. Specifically, when the phosphine ligands had larger substituents on the P atom or exhibited larger P-Pd-P bite angles, such ligands could significantly enhance the activity of palladium complex catalysts and the selectivity of the target product MP. Additionally, the selection of acidic promoters also had an important impact on the reaction rate and stability of catalysts. For example, although boric acid salicylate acted as a promoter with lower catalytic activity, it could significantly slow down the alkylation rate of PPh_3 and improve the stability of catalysts. In conclusion, by optimizing existing technologies and exploring new synthesis pathways, the carbonylation method for synthesizing methyl propionate is expected to achieve wider application in the future and provide an environmentally friendly and cost-effective new alternative route for the production of related chemical products.

Keywords: ethylene; methyl propionate; catalytic synthesis method; complex catalyst; metal oxide catalyst