

丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯催化剂研究进展

张荣凡, 孙浩洋, 邱鹏远, 刘军晓, 张丽斌, 杨运信

(中石化(上海)石油化工研究院有限公司 上海 201208)

摘要: 醋酸烯丙酯(AAc)是一种重要的有机化工原料,其下游衍生物在多领域应用广泛。丙烯氧酰化是合成醋酸烯丙酯的重要途径,而催化剂是影响该过程的核心。对醋酸烯丙酯催化剂(主要是Pd-Cu催化剂)的研究进展进行了综述,首先介绍了催化合成AAc的两种主要反应机理,然后总结了载体改性、活性组分优化、助催化剂筛选及制备工艺改进对催化剂催化性能的影响,最后对醋酸烯丙酯催化剂的未来研究方向进行了展望。

关键词: 醋酸烯丙酯;丙烯;氧酰化;Pd-Cu催化剂

中图分类号: TQ426.94;O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2547(2026)04-049-10

Research progress on catalysts for allyl acetate synthesis via propylene oxyacetylation

ZHANG Rongfan, SUN Haoyang, QIU Pengyuan, LIU Junxiao, ZHANG Libin, YANG Yunxin
(SINOPEC (Shanghai) Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

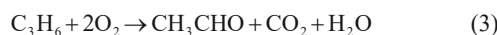
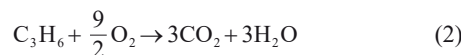
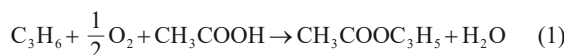
Abstract: Allyl acetate (AAc) is an important organic chemical feedstock, and its downstream derivatives find extensive application in multiple fields. Allyl oxylation is an important approach for the synthesis of allyl acetate, and the catalyst is the core factor influencing this process. The research progress on allyl acetate catalysts (mainly Pd-Cu catalysts) was reviewed. Firstly, two main reaction mechanisms for the catalytic synthesis of AAc were introduced. Then, the effects of support modification, optimization of active components, screening of co-catalysts and improvement of preparation processes on the catalytic performances of the catalysts were summarized. Finally, the future research directions of allyl acetate catalysts were prospected.

Keywords: allyl acetate; propylene; oxyacetylation; Pd-Cu catalysts

醋酸烯丙酯(AAc)是一种重要的化工中间体,可用于合成烯丙醇、环氧氯丙烷、1,4-丁二醇及其下游化学品。醋酸烯丙酯也广泛应用于化工、建筑、医药和环保等领域,特别是经烯丙醇生产的1,4-丁二醇在溶剂、医药、高性能纤维和薄膜等产品中应用广泛。以丙烯为原料生产烯丙醇和1,4-丁二醇是重要的化工技术路线之一^[1-3]。

目前,工业领域生产醋酸烯丙酯的工艺主要有两种,分别是丙烯液相法和丙烯气相法,其中丙烯液相法存在产物选择性低等问题已被淘汰^[4]。丙烯气相法合成醋酸烯丙酯一般以丙烯、醋酸和氧气为原料,分别采用Pd-Cu/SiO₂和醋酸钾(KOAc)作为主催化剂和助催化剂,在140~200 °C、0.20~0.98 MPa下进行反应,副产物中除了常见的二氧化碳和水之

外,还存在少量醛类等副产物,该反应的主反应过程见式(1),副反应过程见式(2)~式(4)^[4-5]。



20世纪60年代,随着石油化工技术快速发展,以“三苯三烯”为原料的基本有机化学品生产技术成为石油化工行业的研究热点,其中以乙烯为原料催化合成醋酸乙烯酯的技术取得突破。如Bayer公司在1962年首次发现负载型Pd系催化剂具有催化乙烯氧酰化合成醋酸乙烯酯的性能,并且该类型催化剂可拓展应用于丙烯催化氧酰化合成醋酸烯丙

收稿日期: 2025-05-12; 修回日期: 2025-07-03。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目(224062)。

第一作者: 张荣凡(1998—), 硕士, 助理工程师, 研究方向为工业催化, E-mail: zhangrf1970.sshy@sinopec.com。

通信作者: 邱鹏远(1982—), 博士, 研究员, 研究方向为工业催化及计算化学, E-mail: qiupy.sshy@sinopec.com;

杨运信(1968—), 硕士, 正高级工程师, 研究方向为工业催化及化学工艺, E-mail: yyxin@sohu.com。

酯等^[6]。1968年,Bayer公司公开了Pd系催化剂用于烯炔氧酰化反应的专利技术,随后实现了乙烯氧酰化合成醋酸乙烯酯技术的工业化,该过程采用Pd-Au/SiO₂作为主催化剂,醋酸钾作为助催化剂,Pd-Au/SiO₂在反应中表现出较高的催化活性(203 g/(L·h))和乙烯选择性(92%),以及较长的使用寿命。1975年,Bayer公司将Pd-Au/SiO₂拓展应用于催化丙烯氧酰化反应,开发了以Pd-Cu/SiO₂作为主催化剂,醋酸钾作为助催化剂的醋酸烯丙酯催化剂,该催化剂表现出良好的催化性能^[7]。在此基础上,Resonac公司于1985年成功开发了以丙烯为原料的醋酸烯丙酯生产工艺技术并实现了工业化,该技术包含全新的丙烯氧酰化催化剂(Pd-Cu-KOAc/SiO₂)及醋酸烯丙酯合成反应装置,该技术的开发对其下游的烯丙醇、环氧氯丙烷等化学品的开发利用起到了推动作用^[4-5,8]。20世纪90年代,天津渤天化工有限责任公司从Resonac公司引进了产能为2.4 × 10⁴ t/a的环氧氯丙烷装置,该装置主要包括烯丙醇单元、环氧氯丙烷单元等,其中烯丙醇单元主要由醋酸烯丙酯催化合成(丙烯、醋酸为原料)装置构成^[5,9]。最初,天津渤天化工有限责任公司使用的丙烯氧酰化催化剂为Resonac公司进口产品,自2011年起改用中石化(上海)石油化工研究院有限公司(简称“中石化上海院”)开发的CTAC系列催化剂。CTAC系列催化剂的主要组分仍为Pd-Cu-KOAc/SiO₂,由于采用了独特的载体改性及制备技术,CTAC系列催化剂具有催化活性高、寿命长等特点,综合性能优于进口催化剂^[10]。至2024年底,全球烯丙醇产能已达到200 × 10⁴ t/a,主要集中在大连化学工业股份有限公司(简称“大连化工”)(35%)、Lyondellbasell公司(35%)和Resonac公司(10%)等主要生产商。目前,我国烯丙醇产能为15 × 10⁴ t/a,生产商主要是大连化工(江苏)有限公司、邹平铭兴化工有限公司等。随着制药、建筑、纺织和汽车等产业快速发展,我国烯丙醇产能将无法满足市场需求。因此,发展以丙烯为原料,通过丙烯氧酰化反应合成醋酸烯丙酯,继而通过水解反应生产烯丙醇的技术路线具有良好的市场前景。

历经50余年的发展,丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯路线在催化剂及反应工艺等方面取得了一定进展,如载体筛选、活性组分调控和工艺优化等,然而大部分研究仍未实现产业化。目前,醋酸烯丙酯的工业生产仍采用Bayer公司开发的Pd-Cu-KOAc/SiO₂,与乙烯法合成醋酸乙烯酯的Pd-Au-KOAc/SiO₂相

比,该催化剂存在催化活性和产物选择性均较低、使用寿命较短等问题^[5]。此外,为保护Pd-Cu-KOAc/SiO₂,丙烯氧酰化反应体系中需含有物质的量分数为10%~20%的水,然而水的存在会增大醋酸烯丙酯产品的分离难度和装置的能耗^[1]。因此,开发具有高催化性能且能适应低水比的丙烯氧酰化催化剂及配套工艺具有重要的现实意义。醋酸乙烯酯和醋酸烯丙酯工业生产工艺对比见表1。

表1 醋酸乙烯酯和醋酸烯丙酯工业生产工艺对比^[11-17]
Table 1 Comparison of industrial production processes of vinyl acetate and allyl acetate^[11-17]

指标	主要原料	反应器类型	反应器规模 / (t·a ⁻¹)	反应条件	催化剂	催化剂主要供应商
醋酸乙烯酯	乙烯、醋酸和氧气	固定床列管式反应器	10 × 10 ⁴ ~30 × 10 ⁴	140~180 °C, 0.6~0.8 MPa, 2000~3500 h ⁻¹ 体积空速	Pd-Au-KOAc/SiO ₂	中石化上海院 ^[11] 、BASF ^[12] 、Resonac ^[13] 、Evonik ^[14] 、Clariant ^[15]
醋酸烯丙酯	丙烯、醋酸、氧气和水	固定床列管式反应器	5 × 10 ⁴ ~10 × 10 ⁴	140~180 °C, 0.6~0.8 MPa, 1500~2500 h ⁻¹ 体积空速	Pd-Cu-KOAc/SiO ₂	中石化上海院 ^[10] 、Resonac ^[16] 和大连化工 ^[17]

本文对丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯催化剂的研究进展进行综述,主要包括催化反应机理、载体、活性组分、助催化剂和制备工艺等(图1),并对后续研究进行建议与展望,以期新型醋酸烯丙酯催化剂的制备提供参考。



图1 本综述概览

Fig. 1 Overview of this review

1 丙烯酰化合成醋酸烯丙酯催化反应机理

为分析乙烯气相法合成醋酸乙烯酯的催化反应机制,并为催化剂开发提供理论指导,研究人员提出了两种典型机理,其示意图见图 2^[18-19]。在基于 Rideal-Eley 吸附理论的 Samanos 机理中^[18],吸附于钯活性中心的乙烯分子在受到乙酰氧基物种亲核攻击后会形成中间体,然后经 β -H 消除步骤生成目标产

物;在遵循 Langmuir-Hinshelwood 机制的 Moiseev 机理中^[19],钯位点吸附的乙烯分子首先发生脱氢反应,随后与邻近的乙酰氧基物种偶联形成产物。研究人员认为氧分子在该机理中具有双重作用,既能通过氧化还原循环促进 C—H 键活化过程,又能有效消除反应体系中的活性氢物种以维持催化循环稳定性。近年来,随着先进表征技术与计算机分子模拟技术在催化反应机理研究中的广泛应用,乙烯及丙烯酰化反应机理的研究也取得了一定进展^[20-24]。

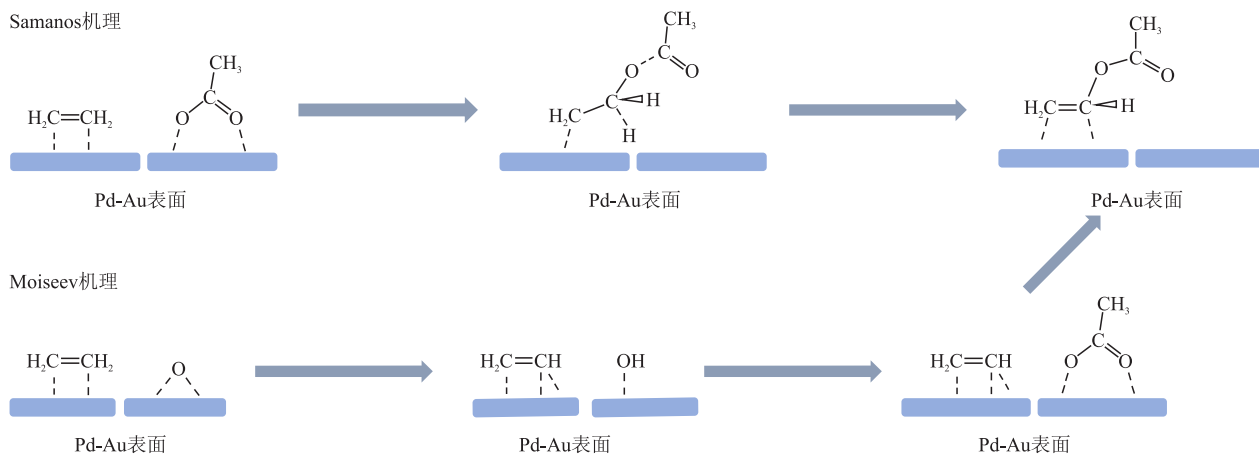
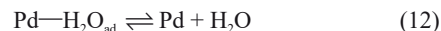
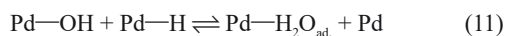
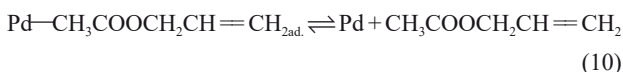
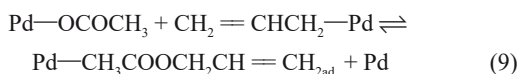
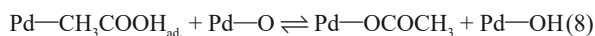
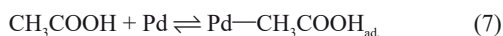


图 2 Samanos 机理和 Moiseev 机理示意图^[18-19]

Fig. 2 Schematic diagrams of Samano mechanism and Moiseev mechanism^[18-19]

CHEN 等^[25]基于 NAKAMURA 等^[26]提出的乙烯解离吸附与醋酸解离吸附相结合形成醋酸乙烯酯的机理,认为采用 Pd-Cu-KOAc/SiO₂ 作催化剂的醋酸烯丙酯合成反应机理与以 Pd-Au-KOAc/SiO₂ 作催化剂的醋酸乙烯酯合成反应机理相似,并将其应用到醋酸烯丙酯反应中以探究竞争反应的影响。作者认为醋酸烯丙酯合成主要涉及烯烃活化、氧分子的吸附与活化以及酯的形成等过程(式(5)~式(12))。具体而言,丙烯与钯表面发生作用,使丙烯在钯表面发生解离吸附;氧分子在钯表面吸附,形成吸附氧物种参与后续反应;醋酸与钯表面作用,形成吸附态醋酸,与吸附氧和烯烃反应生成醋酸酯,并进一步反应生成醋酸烯丙酯。



式中, Pd 为合金状态;下标 ad. 表示吸附状态。

研究人员采用密度泛函理论(DFT)和动力学蒙特卡洛(kMC)模拟对 Pd-Cu-KOAc/SiO₂ 催化的丙烯酰化合成醋酸烯丙酯反应机理进行了研究^[27-29]。YU 等^[27]采用 DFT 结合 kMC 模拟的分析方法,研究了 PdCu(111) 催化剂上丙烯酰化生成醋酸烯丙酯过程中 CO₂ 的生成机制,并通过构建反应网络与表面模型研究了醋酸和丙烯的氧化路径。结果表明, CO₂ 主要通过醋酸的脱氢反应生成 CH₃COO* 物种后再发生 C—C 键断裂生成(表观活化能 1.17 eV),而丙烯需经多步脱氢及氧化断链才能生成 CO₂。因此,副产物 CO₂ 主要来源于醋酸氧化(占比 95%),少量来自丙烯氧化。ZHANG 等^[28]研究了 PdCu(111) 催化剂上丙烯酰化合成醋酸烯丙酯过程中副产物丙酮和丙醛的形成机制,并通过构建 PdCu₃/Pd₃Cu(111) 表面模型,分析了丙烯氧化路径及中间体吸附特性。结果表明,丙酮主要通过丙烯氧化生成 CH₃CHOCH₂* 物种,然后脱氢生成 CH₃COCH₂* 物种后加氢形成(表观活化能 0.92 eV);丙醛则是通过丙烯脱氢生成 CH₃CHCH* 物种或氧化生成 CH₃CHCH₂O* 物种,再

经氧化或加氢反应生成,其表观活化能(最高1.26 eV)高于丙酮。作者还发现Pd是该反应主要的活性中心,引入Cu可提升Pd分散度,进而优化催化剂的催化性能。ZHANG等^[29]构建了4种Pd-Cu活性中心模型并研究了丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯及副产物CO₂的反应机理。结果表明,丙烯与醋酸通过氧辅助脱氢反应形成CH₃COO*物种和CH₂CHCH₂*物种,两种物种经C—O偶联反应生成醋酸烯丙酯(表观活化能0.64 eV);CO₂主要源于丙烯与醋酸的完全氧化(表观活化能1.80 eV)。作者还研究了反应温度对主、副产物生成情况的影响,发现一定范围内随着反应温度升高,醋酸烯丙酯与CO₂的转化频率(TOF)均呈上升趋势,但产物中醋酸烯丙酯物质的量分数逐渐降低,表明反应温度对CO₂生成的影响更为显著。

目前,对于Pd-Cu/SiO₂催化下反应活性中心及催化反应机理的研究较少,且已有研究主要集中在DFT理论研究方面,而基于原位技术和光谱表征技术的反应机理研究仍较为缺乏。后续采用理论模拟与实验表征相结合的方式开展相关催化反应活性中心及反应机理的研究将是重点方向。

2 丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯催化剂

20世纪70到80年代,基于Pd系催化剂的醋酸乙烯酯和醋酸烯丙酯合成先后实现了产业化,与用于生产醋酸乙烯酯的Pd-Au/SiO₂催化剂相比,用于生产醋酸烯丙酯的Pd-Cu/SiO₂催化剂在催化活性和使用寿命等方面存在较为明显的差距。多年来研究人员采用载体改性、活性组分优化、助催化剂筛选和制备工艺改进等多种策略,对醋酸烯丙酯催化剂的催化性能进行了优化。

2.1 载体改性

目前,醋酸乙烯酯催化剂和醋酸烯丙酯催化剂均采用负载型Pd催化剂,常用载体为SiO₂、Al₂O₃或其混合物。其中,SiO₂因具有较强的机械强度、较大的比表面积和孔隙率,以及良好的耐酸腐蚀性能而使用最为广泛,如中石化上海院开发的CTV系列醋酸乙烯酯催化剂和CTAC系列醋酸烯丙酯催化剂均采用SiO₂作为载体。同时,研究人员还尝试通过载体复配、改性、异形化和替代来提高醋酸烯丙酯催化剂载体的综合性能^[30-41]。

查晓钟等^[30-32]在传统Pd-Cu-KOAc/SiO₂的基础上,筛选了多种金属元素对SiO₂进行涂覆改性,发现多种金属元素之间存在协同作用,能够优化催化

剂的表面性质进而改善催化剂的催化性能。如选用Cs、Rb、V和Nb多元素对SiO₂进行涂覆改性后,所得催化剂的空时收率(STY)为380.0 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为96.1%,较由未改性载体制得的Pd-Cu-KOAc/SiO₂的催化性能(STY为364.7 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为94.1%)有一定提高^[30];对于有机胺改性SiO₂-Al₂O₃作为载体并结合超声波处理其表面结构,再以超声波辅助浸渍法制得Pd-Cu-KOAc/SiO₂-Al₂O₃催化剂,作者发现胺改性协同超声波空化效应可显著提高金属分散度,改性催化剂的STY为419.8 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为95.1%,较传统浸渍法制得催化剂的STY(373.7 g/(L·h))提高了12.4%^[31]。查晓钟等^[34]还采用一种碱金属羧酸盐改性的SiO₂-Al₂O₃复合载体,并采用溶剂化金属原子浸渍(SMAI)法制备了一种新型Pd-Cu-KOAc/SiO₂-Al₂O₃催化剂,其STY为435.4 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为98.0%,较传统方法制得催化剂的STY提高了16.8%。

杨志超等^[35]采用聚偏氟乙烯等含氟聚合物造孔结合羟基羧酸盐表面修饰工艺,通过精准调控载体SiO₂孔结构及水中不裂率(大于等于90%),优化了反应物扩散与活性位稳定性,所得Pd-Cu/SiO₂催化剂在丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯反应中的STY为419~432 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为96.8%~97.3%。该催化剂在连续运行3000 h后催化活性衰减率小于等于7%,综合性能优于传统SiO₂载体制得的催化剂。许庆峰等^[36]采用一种具有大比表面积和蜂窝状结构的碳化硅为载体,选用异丙基丙烯酰胺等作为功能配体,成功制备了一种Pd-Cu-KOAc/SiC催化剂,该催化剂具有较高的催化活性和良好的导热性,其STY最高达892.1 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性最高为97.8%,使用寿命超过150 d,较传统SiO₂载体负载的催化剂的STY(372.7 g/(L·h))提高了139%,具有一定工业应用前景。

研究人员采用异形化载体优化了球形载体存在的床层压降大、抗碎强度低等问题^[37]。如杨运信等^[38]通过在SiO₂球形载体表面引入3~8条径向拱形沟槽,成功制备了一种齿球形SiO₂载体,由该载体制得的Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂的抗碎强度可较传统催化剂提高45%,床层压降可降低42%;催化剂的STY为453.5 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为93.6%,并且适用于高空速反应工艺。杨运信等^[39-40]采用一种横截面网格化设计的圆柱状SiO₂载体,制备了网格圆柱状Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂。结果表明,该

催化剂的STY为564 g/(L·h),较传统催化剂提高了37%;其醋酸烯丙酯选择性为94.3%,床层压降低至22 kPa,抗碎强度达81 N/mm,具有较好的应用前景。

虞鸿雁等^[41]采用硅藻土复合载体,通过优化粘合剂与硅溶胶的协同作用,结合惰性助剂和拉西环结构设计,成功制备了一种高强度硅藻土基Pd-Cu-KOAc催化剂。结果表明,复合载体的径向强度为40 N/cm,高于传统SiO₂载体(10~15 N/cm);催化剂的床层压降可较传统球形载体催化剂降低0.013 MPa;在丙烯空速为3000 h⁻¹的条件下,该催化剂的STY为345 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为94.3%,运行1000 h后催化活性衰减小于1.5%。该催化剂在高空速反应工艺中也具有良好的适应性。

受限于工艺复杂度、载体成本控制和催化剂回收等多方面因素,暂时还未出现新载体用于醋酸烯丙酯催化剂的工业化报道。然而,采用复合型载体,通过调控载体与活性金属间的相互作用,进而提高催化剂的催化活性和稳定性将是重要研究方向。

2.2 活性组分优化

Pd因其独特的性质,作为催化剂活性组分广泛应用于加氢、脱氢、氧化和氧酰化等化学反应^[42-44],例如在烯炔氧酰化反应中,乙烯氧酰化反应一般采用Pd-Au催化体系,丙烯氧酰化反应多采用Pd-Cu催化体系。上述两种催化体系中Pd均作为主活性组分,Au和Cu不具备催化活性,但其能与Pd形成双金属合金,从而提高催化剂的催化活性和稳定性。目前,已工业化的丙烯氧酰化催化剂均采用Pd-Cu双金属体系,相较于Pd单金属体系,Cu的引入能有效抑制丙烯在Pd表面的解离吸附,降低O₂存在下Pd的丙烯氧化活性,从而使丙烯在Pd表面有效活化,进而降低副产物CO₂的产生,有利于提高目标产物选择性^[45]。

1975年,Bayer公司公开了一种醋酸烯丙酯催化剂^[7],该催化剂采用SiO₂为载体,Pd为活性组分,Au、Cu或Fe为第二组分,KOAc或NaOAc为助催化剂。其中,Pd-Fe-KOAc/SiO₂催化剂的STY最高为224 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为95%;Pd-Au-KOAc/SiO₂催化剂的催化性能次之,其STY为203 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为92%;Pd-KOAc/SiO₂催化剂的催化性能最差,其STY为201 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为90%。由此可见,第二组分的引入有助于提高催化剂的催化活性和选择性,但Bayer公司在专利中未报道Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂的催

化性能。门肋悦子等^[16]在上述专利报道的基础上,同样采用SiO₂为载体,Pd为活性组分,Cu、Pb、Ru或Re为第二组分,KOAc或NaOAc为助催化剂,制得了Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂。该催化剂的STY最高达610 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为94.4%,较传统Pd-Au-KOAc/SiO₂催化剂的STY(273 g/(L·h))和醋酸烯丙酯选择性(87.5%)显著提高,并且催化剂成本大幅降低。

Pd-Cu双金属体系一直是丙烯氧酰化催化剂的活性组分,然而Pd-Cu双金属体系中活性组分易流失,会导致催化剂寿命较短(通常为6~8个月),远低于催化醋酸乙烯酯合成反应的Pd-Au催化体系(寿命通常为24~30个月)。因此,研究人员一直在尝试用新的金属活性组分对Pd-Cu二元体系进行优化或替代。陈显彰等^[17,46]选用Pd、Sn作为活性组分,选择性加入Au、Cu等作为第三组分,所得Pd-Sn-Au三元催化剂具有良好的催化性能,该催化剂在无水反应体系中的STY可达400 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为94.8%,并且其催化活性衰减率明显低于传统Pd-Cu催化剂,这为实现无水或低水比醋酸烯丙酯合成工艺提供了可行性。刘军晓等^[47]采用Pd、Au为活性组分,制备了Pd-Au-KOAc/SiO₂催化剂。该研究的特别之处在于采用了有机Pd、Au化合物在液态CO₂中浸渍并通过H₂还原。结果表明,该平均粒径6.7 nm的催化剂的STY为417 g/(L·h),较传统Pd-Au-KOAc/SiO₂催化剂提高了11.2%,并且具有较高的醋酸烯丙酯选择性(97.6%)。然而,由于Au成本较高及液态CO₂浸渍工艺比较复杂,该催化剂尚未实现工业化应用。孔德彬等^[48]采用Pd、Ta作为活性组分,采用改性SiO₂作为载体,通过载体改性和浸渍沉淀工艺优化,使活性组分Pd-Ta集中于蛋壳层。该催化剂的STY为456 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为96.2%;在运行6000 h后,催化剂的STY仍保持在442 g/(L·h)左右,醋酸烯丙酯选择性为96.0%,优于未处理载体负载的催化剂(STY为309 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为92.9%)。

催化剂中活性组分的晶粒尺寸和分布情况会影响催化剂的催化性能。杨运信等^[49]通过调控Pd-Cu合金的晶粒尺寸为5~15 nm,制备了新型Pd-Cu催化剂。作者发现使用醋酸气氛协同低温焙烧可使Pd-Cu晶粒实现可控生长,进而提高催化剂的催化活性和稳定性。所得催化剂的STY最高可达381 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性最高为94.1%,均较未经焙烧处理的传统催化剂有所提高。

GIANNAKAKIS等^[50]将Pd/SiO₂和Cu/SiO₂催化剂进行物理混合,然后在一定条件下诱导Pd-Cu双醋酸簇发生动态迁移重组,成功制备了Pd-Cu/SiO₂单原子合金催化剂。结果表明,在中、低氧分压条件下,该催化剂在催化合成醋酸乙烯酯时的乙烯选择性为100%,较传统Pd/SiO₂催化剂提高了54%,并展现出优异的稳定性。该研究为制备高性能单原子合金Pd-Cu/SiO₂催化剂并用于丙烯氧酰化反应提供了新思路。刘军晓等^[51-52]采用液态CO₂高压浸渍法,以六氟乙酰丙酮Pd/Cu配合物为活性组分,结合H₂还原和醋酸钾后处理,制备了Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂。结果表明,该催化剂的STY为415 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为97.6%,其中STY较传统浸渍法制得的催化剂提高了10.7%,表现出较好的工业应用前景。

目前,醋酸烯丙酯工业催化剂仍多采用Pd-Cu双金属体系,考虑到贵金属资源的稀缺性,通过调控活性组分尺寸、结构与分布,制备具有更高原子利用率的醋酸烯丙酯催化剂是未来重要的研发方向之一。

2.3 助催化剂筛选

对于乙烯氧酰化反应,选用Pd-Au为活性组分,醋酸钾作为助催化剂加入催化体系可提高其催化活性和产物选择性^[53],但醋酸钾在反应过程中容易流失,需要不断补加醋酸钾才能维持催化剂的催化性能。对于丙烯氧酰化反应,虽然主催化剂是Pd-Cu组分,但助催化剂仍采用醋酸钾。研究人员针对Pd-Au-KOAc/SiO₂催化剂用于乙烯氧酰化合成醋酸乙烯酯中醋酸钾的作用机制进行了大量研究并取得了一定进展^[18,53-55],然而对于Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂用于丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯中醋酸钾的作用机制的研究还相对较少。

SAIHATA等^[56]以SiO₂为载体负载Pd-Au-Cu复合活性组分,采用初湿浸渍法结合水合肼还原及醋酸钾后处理工艺,通过精准调控反应器出口醋酸浓度及碱金属动态流出率,抑制了金属流失与催化剂失活。结果表明,在丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯反应中,该催化剂的STY为350~355 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为90%~91%;连续运行2400 h后,该催化剂的催化活性衰减率小于等于18%。

除常见的碱金属醋酸盐作为助催化剂之外,研究人员还尝试采用其他试剂作为醋酸烯丙酯催化剂的助催化剂。查晓钟等^[57]在传统Pd-Cu/SiO₂催化剂的基础上,选用特定的氮氧化合物(如N-羟基邻

苯二甲酰亚胺、1,3,5-三羟基异氰尿酸)作为助催化剂,制备了新型醋酸烯丙酯催化剂。结果表明,新型催化剂在丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯反应中的STY为436 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为97.2%,较以醋酸钾作助催化剂的传统催化剂的STY和醋酸烯丙酯选择性分别提高了15.3%和4.4%,且未发现反应中有K⁺流失现象;该催化剂在连续运行后的催化活性衰减率低于2.9%。杨志超等^[58]采用靛类化合物协同多元羧酸钾助剂的方法,以SiO₂为载体,Pd-Cu为活性组分,制备了Pd-Cu/SiO₂催化剂。在丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯反应中,该催化剂的STY为418~436 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为96.1%~96.8%;在连续运行3000 h后,该催化剂的催化活性衰减率小于等于14.5%,且无K⁺流失。王聪等^[59]以SiO₂或Al₂O₃为载体,负载Pd-Cu-Zn活性组分,采用缓冲溶液浸渍法制备了Pd-Cu-Zn/SiO₂催化剂,然后采用聚丙烯酸钾等低聚物代替醋酸钾作为助催化剂构建了催化体系。结果表明,在丙烯氧酰化合成醋酸烯丙酯反应中,催化体系的STY为427 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为97.1%;连续运行3000 h后,催化活性衰减率小于等于10.8%,较传统催化体系提高了15.1%,且K⁺未出现流失。该研究解决了传统碱金属醋酸盐易流失、失活的问题,具有良好的工业应用前景。

开发无需补加助催化剂的醋酸烯丙酯催化剂具有重要意义,但目前仍未取得突破性进展,后续可进一步开展醋酸烯丙酯合成反应中助催化剂作用机制理论研究,从理论上指导无助催化剂型醋酸烯丙酯催化剂的开发。

2.4 制备工艺改进

多年来,研究人员对醋酸烯丙酯催化剂的制备工艺进行了大量研究,取得了一定研究进展^[49,60-64]。陈显彰等^[17,65]采用传统Pd-Au/SiO₂和Pd-Cu/SiO₂催化剂,仅改用H₂、CO等还原性气体代替传统的液相还原剂,对浸渍、陈化后的催化剂前驱体进行还原,制得了新型醋酸烯丙酯催化剂。结果表明,该催化剂具有更大的活性金属表面积,催化活性和产物选择性均较高。陈显彰等^[66]还采用气相还原技术开发了一种新型醋酸烯丙酯催化剂(Pd-Sn-Au/SiO₂或Pd-Sn-Cu/SiO₂),该催化剂以Pd为主活性组分,Sn与Au(或Cu)为复合助催化剂, SiO₂-Al₂O₃为载体。作者认为该催化剂最大的优点为在无水反应体系中具有良好的稳定性。在相同条件下,其催化活性衰减率(反应120 h后催化剂的STY与反应6 h后的

STY之比)相比传统Pd-Au/SiO₂催化剂(0.78)和Pd-Cu/SiO₂催化剂(0.84)均有所提高(0.90)。于海斌等^[67]采用金属胶体法制备了一种醋酸烯丙酯催化剂,该催化剂以Pd为主催化剂,Au、Cu或Sn等为助催化剂,SiO₂载体为载体。在制备过程中,作者使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等表面活性剂对活性金属胶体尺寸进行了调控,使金属胶体粒径分布集中且分散度较高。其中,Pd-Au-KOAc/SiO₂表现出最优催化性能,其STY为424.4 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为97.8%,较传统浸渍法制备的催化剂的STY(312.0 g/(L·h))和醋酸烯丙酯选择性(91.9%)均显著提高。

杨运信等^[62]对传统醋酸烯丙酯催化剂制备技术进行了优化,其在浸渍步骤向浸渍液中加入了长链有机螯合剂使贵金属离子形成了螯合物,利用螯合物的大分子结构降低了贵金属离子向载体内部的扩散速率。催化剂的Pd-Cu合金层厚度显著减小至105 μm,其STY为441 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为94.5%,较传统制备技术所得催化剂的STY(412 g/(L·h))和醋酸烯丙酯选择性(92.5%)均有所提高。刘军晓等^[68]优化了醋酸烯丙酯催化剂制备技术,其在Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂制备工艺的陈化步骤后,采用PVP或聚丙烯酸碱金属盐作为稳定剂,对催化剂前驱体进行了改性处理,使Pd-Cu晶粒形状稳定,分散良好。新工艺制备的催化剂的STY为430 g/(L·h),丙烯选择率为98.1%,较传统催化剂的STY(380 g/(L·h))和丙烯选择性(93.6%)有较明显的提升,表现出良好的应用前景。查晓钟等^[69]在Pd-Cu-KOAc/SiO₂醋酸烯丙酯催化剂制备过程中引入了等离子体技术,即在H₂/N₂混合气氛中以等离子体技术处理催化剂前驱体,代替了现有制备技术中的陈化和还原步骤,制备了新型醋酸烯丙酯催化剂。结果表明,新催化剂的STY可达418 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性可达95.3%,较传统催化剂的催化性能(STY为371 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为92.2%)有所提高。然而,由于等离子设备成本较高,目前该技术仍处于实验室研究阶段。

研究人员采用不同制备方法制备了“超薄核壳”、“双层蛋壳-蛋白结构”、“外涂层核壳”、“多级核壳”和“异核双核”等多种具有新颖结构的贵金属催化剂,并将其用于醋酸烯丙酯催化合成反应^[70-74]。如杨志超等^[70]结合碱金属气相沉积和腐植酸螯合技术制备了一种具有“超薄核壳”结构的Pd-Cu-KOAc/SiO₂催化剂,其Pd-Cu活性层厚度仅为136 μm(传统催

化剂为356 μm)。该催化剂的STY为452 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为96.3%;在连续运行4000 h后,该催化剂的STY和醋酸烯丙酯选择性仍分别保持在334 g/(L·h)和94.5%,均优于传统催化剂。杨志超等^[74]还设计并制备了一系列具有“双层蛋壳-蛋白结构”的醋酸烯丙酯催化剂。结果表明,最佳催化剂为Pd-Cu-Au/Cu-Sn/SiO₂,其STY为486 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为98.0%;在运行4000 h后,该催化剂的STY为358.3 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为95.9%,均优于“单层蛋壳型”催化剂。然而,该催化剂的制备过程比较复杂,未见其工业化应用的报道。

许庆峰等^[71]设计了一种具有外涂层的核壳型醋酸烯丙酯催化剂。该催化剂仍选用Pd、Cu作为活性组分,载体为石墨烯或硅胶球,外涂层为石墨烯或硅溶胶,外涂层厚度为100~300 μm。最优催化剂的STY为650 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为98.5%;运行4500 h后,该催化剂的STY和醋酸烯丙酯选择性仍分别维持在635 g/(L·h)和97.5%,表现出良好的催化性能和稳定性。在此基础上,许庆峰等^[72]进一步开发了具有“多级核壳”结构的醋酸烯丙酯催化剂。该催化剂包括载体内核,包覆在其外表面的活性组分涂层和助活性组分涂层,其中载体为碳化钒,活性组分涂层为Pd-Cu与配体2,3,8,9,14,15-六羟基三苯环炔(HHTP)的结合物,助活性组分涂层为醋酸钾和硅溶胶。在催化性能评价实验中,该催化剂的STY最高为730 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性最高为95.0%,且反应温度可低至120 °C,表现出良好的低温催化活性。然而,由于制备工艺复杂,成本较高,目前该催化剂的工业化可能性较小。许庆峰等^[73]还制备了一种具有“异核双核”结构的醋酸烯丙酯催化剂。该催化剂的载体为SiO₂,活性组分涂层包含活性金属和基质,其中基质为氢封端硅。在制备过程中,包含活性组分的酸溶液需在不同温度下与基质进行混合,然后经喷雾干燥负载及水蒸气处理,所得催化剂的活性组分不易团聚和流失,其STY为680 g/(L·h),醋酸烯丙酯选择性为99.2%。相比传统催化剂,该催化剂的贵金属负载量较大,氢封端硅基质成本较高,工业化仍面临较大挑战。

3 结语与展望

本文综述了丙烯酰胺化合成醋酸烯丙酯催化剂的研究进展,主要包括反应机理、催化剂载体改性、活性组分优化、助催化剂筛选和制备工艺改进

等。目前,丙烯酰胺化合成醋酸烯丙酯催化剂主要存在价格昂贵、使用寿命短和助催化剂流失快等问题。此外,催化剂构效关系和反应机理等问题也有待深入研究。

为了开发具有更好催化性能的醋酸烯丙酯催化剂,未来可从以下几个方面开展相关研究工作:(1)利用单原子催化剂技术提高Pd等贵金属活性组分的分散度和原子利用率;(2)通过载体复配、改性及第三、四金属组分的筛选引入,延长催化剂的使用寿命;(3)通过开发新型助催化剂代替醋酸盐类助催化剂,解决助催化剂易流失问题;(4)采用分子模拟与先进表征技术相结合的方法,系统研究醋酸烯丙酯催化剂的构效关系和反应机理,为组分优化和催化性能提升提供理论依据;(5)利用AI大模型及机器学习开展催化剂组分优选,辅以实验验证,开发非贵金属催化体系。

参考文献

- [1] 熊帅, 华超, 宁国庆, 等. 共沸精馏分离烯丙醇-水的工艺模拟及优化[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(7): 735-740.
XIONG S, HUA C, NING G Q, et al. Simulation and optimization of azeotropic distillation process for separating allyl alcohol and water [J]. Computers and Applied Chemistry, 2016, 33(7): 735-740.
- [2] 孟翠敏. 烯丙醇的合成与应用[J]. 中国氯碱, 2007, (6): 18-20.
MENG C M. Synthesis and application of allyl alcohol [J]. China Chlor-Alkali, 2007, (6): 18-20.
- [3] 钱伯章. 烯丙醇的生产及其下游产品的开发[J]. 化工文摘, 2003, (12): 20-21.
QIAN B Z. Production of allyl alcohol and development of its downstream products [J]. China Chemicals, 2003, (12): 20-21.
- [4] 周邦荣. 以合成醋酸烯丙酯为原料路线的烯丙醇的生产[J]. 金山油化纤, 1989, (2): 40-43.
ZHOU B R. Production of allyl alcohol using synthetic allyl acetate as raw material route [J]. Petrochemical Technology in Jinshan, 1989, (2): 40-43.
- [5] 尹大元, 徐明成. 醋酸丙烯酯合成过程中影响催化剂反应性能的因素[J]. 中国氯碱, 2013, (9): 43-46.
YIN D Y, XU M C. Factors influencing the performance of catalyst in the process of allyl acetate synthesis [J]. China Chlor-Alkali, 2013, (9): 43-46.
- [6] HOLZRICHTER H, KRONIG W, FRENZ B. Production of organic acetates in presence of a noble metal catalyst and oxygen: US3275680A [P]. 1966-09-27.
- [7] SWODENK W, SCHARFE G. Process for the production of allyl acetate: US3925452A [P]. 1975-12-09.
- [8] 曾贤君, 苗静, 于海斌. 丙烯氧化制醋酸丙烯酯催化剂的研究[C]//全国工业催化信息站. 第五届全国工业催化技术与应用年会. 北京: 全国工业催化信息站, 2008: 64-67.
- [9] ZENG X J, MIAO J, YU H B. Research on catalyst for propylene oxidation to propylene acetate [C]//National Industrial Catalysis Information Station. The 5th National Annual Conference on Industrial Catalysis Technology and Application. Beijing: National Industrial Catalysis Information Station, 2008: 64-67.
- [9] 戚富强, 张振涛, 杨俊玲, 等. 环氧氯丙烷生产工艺的研究现状[J]. 应用化工, 2024, 53(1): 195-199.
QI F Q, ZHANG Z T, YANG J L, et al. Research status of epichlorohydrin production process [J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(1): 195-199.
- [10] 刘军晓, 查晓钟, 杨运信. 丙烯酰胺化合成醋酸烯丙酯催化剂研制及应用[C]//中国化工学会. 中国化工学会2014年石油化工学术年会. 南京: 中国化工学会, 2014: 156-158.
LIU J X, ZHA X Z, YANG Y X. Development and application of catalyst for the synthesis of allyl acetate by acryloacylation [C]//Chemical Industry and Engineering Society of China. 2014 Petrochemical Academic Annual Meeting of Chemical Industry and Engineering Society of China. Nanjing: Chemical Industry and Engineering Society of China, 2014: 156-158.
- [11] 张士福, 杨运信, 张立斌, 等. 用于制备醋酸乙烯的催化剂: 101147878A [P]. 2010-02-03.
ZHANG S F, YANG Y X, ZHANG L B, et al. Catalyst for preparing vinyl acetate: 101147878A [P]. 2010-02-03.
- [12] VON D, DIETER G. High geometric surface area catalysts for vinyl acetate monomer production: US12064749B [P]. 2024-8-20.
- [13] KITAGAWA K, HOSOGI Y, IWAMA Y, et al. Method for manufacturing catalyst for manufacture of vinyl acetate and method for manufacturing vinyl acetate: WO2022113429A [P]. 2022-06-02.
- [14] REBELLI J, SEI A J, CARSON J, et al. Electroless deposition of Au-Pd bimetallic catalysts for alkenyl acetate production: WO2016198561A [P]. 2016-12-15.
- [15] MESTL G, SCHECK P, HAGEMeyer A, et al. Post-gilding of Pd-Au-coated shell catalysts: US9873114B [P]. 2018-01-23.
- [16] 门肋悦子, 小口亘, 中条哲夫, 等. 乙酸烯丙酯生产催化剂的制造方法: 101657259B [P]. 2012-10-24.
KADOWAKI E, OGUCHI W, NAKAJO T, et al. Method for manufacturing catalysts for the production of allyl acetate: 101657259B [P]. 2012-10-24.
- [17] 陈显彰, 林福伸, 许良安, 等. 酰胺化反应催化剂及其制备方法及其应用: 1101729C [P]. 2003-02-19.
CHEN X Z, LIN F S, XU L A, et al. Catalyst for oxyacylation reaction, preparation method thereof and its application: 1101729C [P]. 2003-02-19.
- [18] SAMANOS B, BOUTEY P, MONTARNAL R. The mechanism of vinyl acetate formation by gas-phase catalytic ethylene acetoxidation [J]. Journal of Catalysis, 1971, 23(1): 19-30.

- [19] MOISEEV I, VARGAFTIC M, SYRKIN Y. The mechanism of the reactions between palladium salts and olefins in hydroxyl-bearing solvents [J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1960, 133(2): 377-380.
- [20] SUN H Y, QIU P Y, YANG Y X, et al. Molecular insights into the vinyl acetate synthesis on Pd/Au(111) surface: Effects of potassium ion [J]. Applied Surface Science, 2022, 571: 151297.
- [21] ZHANG M H, ZHENG P, LI J Q, et al. Generation mechanism of methyl acetate during gas-phase synthesis of vinyl acetate from ethylene on PdAu(100) surface: A combined DFT and kMC study [J]. Molecular Catalysis, 2024, 559: 114102.
- [22] QIU P Y, LIU Z Q, YANG Y X, et al. Mechanistic aspects of Pd-catalyzed ethylene decomposition in vinyl acetate synthesis [J]. Molecular Catalysis, 2024, 560: 114111.
- [23] CHEN M S, KUMAR D J, YI C W, et al. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold [J]. Science, 2005, 310(5746): 291-293.
- [24] DEIAA M H, KUNAL M L, BRYAN Y T, et al. Homogeneous-heterogeneous bifunctionality in Pd-catalyzed vinyl acetate synthesis [J]. Science, 2025, 388(6742): 7913.
- [25] CHEN J R, LEE C M. Safe acetoxylation of propylene: The role of oxygen [J]. Process Safety Progress, 2005, 24(4): 280-286.
- [26] NAKAMURA S, YASUI T. The mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction [J]. Journal of Catalysis, 1970, 17(3): 366-374.
- [27] YU Y Z, LIANG T Y, ZHANG W W, et al. Formation mechanism of CO₂ in the production of allyl acetate from propylene on PdCu(111) surface: A DFT study [J]. Molecular Catalysis, 2024, 553: 113783.
- [28] ZHANG W W, LI C D, LIANG T Y, et al. Revealing mechanisms for the formation of acetone and propanal in the acetoxylation of propylene on PdCu catalysts combined DFT with kMC analysis [J]. Molecular Catalysis, 2024, 569: 114587.
- [29] ZHANG W W, LI C D, LIANG T Y, et al. Deciphering the reaction network for the acetoxylation of propylene to allyl acetate on PdCu catalysts combined DFT with kMC analysis [J]. Chemical Engineering Science, 2025, 304: 120999.
- [30] 查晓钟, 杨运信. 合成醋酸烯丙酯的催化剂: 106582870B [P]. 2019-06-11.
CHA X Z, YANG Y X. Catalyst for the synthesis of allyl acetate: 106582870B [P]. 2019-06-11.
- [31] 查晓钟, 杨运信. 生产醋酸烯丙酯所用的催化剂: 106582867B [P]. 2019-05-14.
CHA X Z, YANG Y X. Catalyst for the production of allyl acetate: 106582867B [P]. 2019-05-14.
- [32] 查晓钟, 杨运信. 制备醋酸烯丙酯的催化剂: 106582855B [P]. 2020-01-03.
CHA X Z, YANG Y X. Catalyst for the preparation of allyl acetate: 106582855B [P]. 2020-01-03.
- [33] 查晓钟, 杨运信, 张丽斌. 醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法: 104437622B [P]. 2016-08-10.
CHA X Z, YANG Y X, ZHANG L B. Allyl acetate catalyst and preparation method: 104437622B [P]. 2016-08-10.
- [34] 查晓钟, 杨运信, 张丽斌. 醋酸烯丙酯催化剂制备方法及醋酸烯丙酯合成方法: 104437670B [P]. 2017-01-11.
CHA X Z, YANG Y X, ZHANG L B. Preparation method of allyl acetate catalyst and synthesis method of allyl acetate: 104437670B [P]. 2017-01-11.
- [35] 杨志超, 许庆峰, 李光, 等. 一种催化剂载体、其制备方法及其应用: 116196911A [P]. 2023-06-02.
YANG Z C, XU Q F, LI G, et al. Catalyst support, preparation method, and application thereof: 116196911A [P]. 2023-06-02.
- [36] 许庆峰, 杨太宝, 贺全全, 等. 一种负载型醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法和应用: 116174043A [P]. 2023-05-30.
XU Q F, YANG T B, HE C Q, et al. A supported allyl acetate catalyst and preparation method and application thereof: 116174043A [P]. 2023-05-30.
- [37] 任栎, 张向辉, 王光永, 等. 乙炔气相法制醋酸乙烯 Pd-Au 催化剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(3): 30-41.
REN L, ZHANG X H, WANG G Y, et al. Research advance in Pd-Au catalyst for synthesis of vinyl acetate by ethylene gas phase process [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(3): 30-41.
- [38] 杨运信, 刘军晓, 张士福, 等. 醋酸烯丙酯催化剂的载体: 202570186U [P]. 2012-12-05.
YANG Y X, LIU J X, ZHANG S F, et al. Support for allyl acetate catalysts: 202570186U [P]. 2012-12-05.
- [39] 杨运信, 张丽斌, 刘军晓. 用于制备醋酸烯丙酯的方法: 103058863A [P]. 2013-04-24.
YANG Y X, ZHANG L B, LIU J X. Method used for the preparation of allyl acetate: 103058863A [P]. 2013-04-24.
- [40] 杨运信, 刘军晓, 张丽斌. 醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法: 103055941B [P]. 2014-11-26.
YANG Y X, LIU J X, ZHANG L B. Allyl acetate catalyst and preparation method: 103055941B [P]. 2014-11-26.
- [41] 虞鸿雁, 金一丰, 王马济世, 等. 一种硅藻土载体及利用其制备的合成醋酸丙烯酯的催化剂: 118904322A [P]. 2024-11-08.
YU H Y, JIN Y F, WANG M J S, et al. A diatomaceous earth carrier and its use in the preparation of a catalyst for synthetic acrylic acid: 118904322A [P]. 2024-11-08.
- [42] HE J, WASA M, CHAN K S L, et al. Palladium-catalyzed transformations of alkyl C—H bonds [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(13): 8754-8786.
- [43] CHEN A, OSTROM C. Palladium-based nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11999-12044.
- [44] YING J, HENGBO L, ZHEMIN W, et al. In situ observation of hydrogen-induced surface faceting for palladium-copper nanocrystals at atmospheric pressure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(40): 12427-12430.

- [45] 李明时, 葛欣, 邹璇, 等. 微量吸附量热技术研究 Pd-Cu/SiO₂ 的表面吸附[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1896-1899.
LI M S, GE X, ZOU H, et al. Microcalorimetric studies of adsorption on the surface of Pd-Cu/SiO₂ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(12): 1896-1899.
- [46] 陈显彰, 林福伸, 许良安, 等. 使用氧酰化反应应用催化剂制备乙酸烯丙酯的方法: 1131199C [P]. 2003-12-17.
CHEN X Z, LIN F S, XU L A, et al. Method for preparing allyl acetate using a catalyst for oxyacylation reaction: 1131199C [P]. 2003-12-17.
- [47] 刘军晓, 杨运信, 张丽斌. 制备醋酸烯丙酯的方法: 103121954B [P]. 2014-08-13.
LIU J X, YANG Y X, ZHANG L B. Method for preparing allyl acetate: 103121954B [P]. 2014-08-13.
- [48] 孔德彬, 汪纯慧, 杨志超, 等. 一种富集型贵金属催化剂的制备方法及其在制备醋酸烯丙酯中的应用: 118287139A [P]. 2024-07-05.
KONG D B, WANG C H, YANG Z C, et al. Preparation method of enriched noble metal catalyst and its application in the preparation of allyl acetate: 118287139A [P]. 2024-07-05.
- [49] 杨运信, 张丽斌, 张士福, 等. 用于合成醋酸丙烯酯的催化剂及其制备方法: 102463139B [P]. 2013-12-18.
YANG Y X, ZHANG L B, ZHANG S F, et al. Catalysts for the synthesis of propyl acetate and their preparation methods: 102463139B [P]. 2013-12-18.
- [50] GIANNAKAKIS G, SONI Y, NOVOTNY G L, et al. Single-atom alloy formation via reaction-driven catalyst restructuring [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(30): 20989-20995.
- [51] 刘军晓, 杨运信, 张丽斌. 醋酸烯丙酯的制备方法: 103121955A [P]. 2013-05-29.
LIU J X, YANG Y X, ZHANG L B. Preparation method of allyl acetate: 103121955A [P]. 2013-05-29.
- [52] 刘军晓, 杨运信, 张丽斌. 醋酸烯丙酯催化剂及其制备方法: 103120961B [P]. 2015-07-08.
LIU J X, YANG Y X, ZHANG L B. Catalyst for vinyl acetate and its preparation method: 103120961B [P]. 2015-07-08.
- [53] PROXINE W D, MILLS P L, LEROU J J. Discovering the role of Au and KOAc in the catalysis of vinyl acetate synthesis [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 101: 191-200.
- [54] HUNTER P J, WELMAN C E, KIMBERLY N H, et al. Impregnation of KOAc on PdAu/SiO₂ causes Pd-acetate formation and metal restructuring [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(13): 6918-6933.
- [55] HUNTER P J, WELMAN C E, KIMBERLY N H, et al. Promotional role of acid sites on aluminosilicate-supported PdAu for vinyl acetate synthesis [J]. ACS Catalysis, 2024, 14(1): 211-226.
- [56] 才畑明子, 内田博. 低级脂族羧酸烯基酯及烯醇的生产方法以及由该生产方法得到的低级脂族羧酸烯基酯及烯醇: 1759089 [P]. 2006-04-12.
SAIHATA M, UCHIDA H. Production methods for low-chain fatty aliphatic carboxylic acid vinyl esters and enols, as well as the low-chain fatty aliphatic carboxylic acid vinyl esters and enols obtained from these production methods: 1759089 [P]. 2006-04-12.
- [57] 查晓钟, 杨运信, 张丽斌. 用于醋酸烯丙酯合成的催化剂: 104107722B [P]. 2016-05-18.
ZHA X Z, YANG Y X, ZHANG L B. Catalyst for the synthesis of allyl acetate: 104107722B [P]. 2016-05-18.
- [58] 杨志超, 李光, 王雷雷, 等. 一种乙酰氧化催化剂、其制备方法及其制备醋酸烯丙酯的方法: 115739177B [P]. 2024-02-27.
YANG Z C, LI G, WANG L L, et al. A type of acetic anhydride catalyst, its preparation method, and the method for preparing vinyl acetate: 115739177B [P]. 2024-02-27.
- [59] 王聪, 雍学勇, 邴威瀚, 等. 一种不饱和醋酸酯及其催化剂的制备方法: 116550383B [P]. 2023-10-31.
WANG C, YONG X Y, BING W H, et al. A preparation method for an unsaturated acetic ester and its catalyst: 116550383B [P]. 2023-10-31.
- [60] BISSOT T C. Surface impregnated catalyst: US4048096A [P]. 1977-09-13.
- [61] 杨运信, 李卫华, 杨忠伟, 等. Pd-Au 分布状态对乙酸乙烯酯催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2001, (2): 30-34.
YANG Y X, LI W H, YANG Z W, et al. Influence of distribution of palladium-gold on property of vinyl acetate synthesis catalyst [J]. Industrial Catalysis, 2001, (2): 30-34.
- [62] 杨运信, 张丽斌, 张士福, 等. 用于合成醋酸丙烯酯的方法: 102372629A [P]. 2012-03-14.
YANG Y X, ZHANG L B, ZHANG S F. A method for synthesizing propylene acetate: 102372629A [P]. 2012-03-14.
- [63] FRANKLIN T, MIQUEL S. Surface restructuring and predictive design of heterogeneous catalysts [J]. Science, 2025, 386(6724): 102.
- [64] GEORGIOS G, YOGITA S, GREGORY L N, et al. Single-atom alloy formation via reaction-driven catalyst restructuring [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(30): 20989-20995.
- [65] 陈显彰, 林福伸, 钟育立, 等. 催化剂的制法及其在制备乙酸烯丙酯中的用途: 1089638C [P]. 2002-08-28.
CHEN X Z, LIN F S, ZHONG Y L, et al. Preparation method of catalyst and its use in the preparation of alkene acetate: 1089638C [P]. 2002-08-28.
- [66] 陈显彰, 林福伸, 许良安, 等. 氧酰化反应应用催化剂及其制备方法及其应用: 1295878A [P]. 2001-05-23.
CHEN X Z, LIN F S, XU L A, et al. Oxycarbonylation reactions using catalysts, their preparation methods, and applications: 1295878A [P]. 2001-05-23.
- [67] 于海斌, 孙彦民, 姜雪丹, 等. 一种醋酸丙烯酯合成催化剂的制备方法: 101157030B [P]. 2010-04-21.
YU H B, SUN Y M, JIANG X D, et al. Preparation method of propylene acetate synthesis catalyst: 101157030B [P]. 2010-04-21.