

EDN: KNAGBV

УДК 547

Optimization of the Composition of Cobalt Catalyst in the Process of Producing Propylpropionate from Ethylene

Vladislav V. Norin^{a*}, Sergey I. Galanov^a,
Aleksey S. Knyazev^a, Maxim T. Kuznetsov^a,
Tatyana A. Gil^a, Konstantin V. Fedotov^b,
Aleksandr V. Sulimov^b and Andrey V. Kleymenov^c

^aNational Research Tomsk State University
Tomsk, Russian Federation

^bLLC «Gazpromneft – Industrial Innovations»
Saint-Petersburg, Russian Federation

^cPJSC «Gazpromneft»
Saint-Petersburg, Russian Federation

Received 26.05.2024, received in revised form 24.07.2024, accepted 01.08.2024

Abstract. This paper presents a study aimed at optimizing the composition of a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: promoter catalytic complex for the ethylene carboalkoxylation reaction in order to maximize the yield and purity of propyl propionate. The following promoters were used: pyridine, dimethylaniline, triethylamine and dimethylaminopyridine. It was found that pyridine and dimethylaminopyridine have the highest catalytic activity. The use of these promoters makes it possible to achieve ethylene conversion of up to 97 % with selectivity for the target product equal to 95 % for pyridine and 90 % for dimethylaminopyridine. It was also found that for the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: pyridine the addition of hydrogen to the reaction stock leads to an increase in the target product yield, while for the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine, this activity leads to the opposite effect. In addition, the optimal ratio of the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine was determined to be 14:1. This ratio allows achieving a conversion of 94 % and selectivity for propyl propionate of 93 %.

Ключевые слова: ethylene, propylpropionate, carboalkoxylation, cobalt carbonyl, dimethylaminopyridine.

Citation: Norin V. V., Galanov S. I., Knyazev A. S., Kuznetsov M. T., Gil T. A., Fedotov K. V., Sulimov A. V., Kleymenov A. V. Optimization of the composition of cobalt catalyst in the process of producing propylpropionate from ethylene. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 329–338. EDN: KNAGBV



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vnorin@ect-center.com

Влияние промоторов на активность и селективность катализаторов на основе карбонила кобальта в процессе получения пропилпропионата из этилена

**В. В. Норин^{а*}, С. И. Галанов^а,
А. С. Князев^а, М. Т. Кузнецов^а, Т. А. Гиль^а,
К. В. Федотов^б, А. В. Сулимов^б, А. В. Клейменов^в**
*^аНациональный исследовательский
Томский государственный университет
Российская Федерация, Томск
^бООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»
Российская Федерация, Санкт-Петербург
^вПАО «Газпром нефть»
Российская Федерация, Санкт-Петербург*

Аннотация. В данной работе представлено исследование, направленное на оптимизацию состава каталитического комплекса на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для реакции карбоалкокислирования этилена с целью максимизации выхода и чистоты пропилпропионата. В качестве промоторов были использованы: пиридин, диметиланилин, триэтиламин и диметиламинопиридин. Выявлено, что наилучшей каталитической активностью обладают каталитические комплексы на основе пиридина и диметиламинопиридина. Использование данных промоторов позволяет достигнуть 97 % конверсии этилена при селективности по целевому продукту – 95 и 90 % для пиридина и диметиламинопиридина соответственно. Установлено, что для каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: пиридин добавление водорода в реакционную среду приводит к увеличению выхода целевого продукта, в то время как для комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин наблюдается обратный эффект. Кроме того, было определено оптимальное соотношение для каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин, которое составляет 14:1, что позволяет достигнуть конверсии 93 % при селективности по пропилпропионату 94 %.

Ключевые слова: этилен, пропилпропионат, карбоалкокислирование, карбонил кобальта, диметиламинопиридин, лакокрасочная промышленность.

Цитирование: Норин В. В., Галанов С. И., Князев А. С., Кузнецов М. Т., Гиль Т. А., Федотов К. В., Сулимов А. В., Клейменов А. В. Влияние промоторов на активность и селективность катализаторов на основе карбонила кобальта в процессе получения пропилпропионата из этилена. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 329–338. EDN: KNAGBV

Введение

Лакокрасочная промышленность является одной из наиболее материалозатратных отраслей Российской Федерации (РФ). Основная часть себестоимости продукции лакокрасочной промышленности приходится на сырье. Большая часть компонентов, необходимых в лакокрасочной промышленности, производится на территории РФ. Однако некоторые компоненты, например бутилацетат, импортируются из европейских стран [1]. Это приводит к сильной зависимости лакокрасочной промышленности РФ от поставок из зарубежных стран, что является критичным в связи с текущей геополитической обстановкой в мире. Ввиду этого возникает необходимость в разработке собственных мощностей производства растворителей, отвечающих современным стандартам безопасности.

Наиболее перспективной заменой бутилацетата является пропилпропионат, использующийся в качестве растворителя для нитролаковых композиций [2]. В первую очередь это связано с тем, что пропилпропионат является менее токсичным по сравнению с бутилацетатом [3]. Во-вторых, пропилпропионат может быть получен путем каталитического превращения этилена, содержащегося в крекинг-газе установок каталитического крекинга [4], или этилена, выделяющегося при окискрекинге предельных высших углеводородов [5].

Одними из наиболее распространенных каталитических комплексов для превращения низших олефинов в сложные эфиры являются комплексы на основе палладия. Так, например, в работе [6] для получения сложных эфиров был использован каталитический комплекс на основе хлористого палладия, *o*-дихлорбензола и трифенилфосфина. Использование данного комплекса позволило получить сложные эфиры монокарбоновых кислот с выходом более 96 %. В работе [7] в качестве катализатора были использованы соли палладия с фосфинами. Аналогичный подход к синтезу сложных эфиров был использован в работе [8], где в качестве катализатора использовались гомогенные комплексы палладия $V_3PdCl_2-10MX_2$. Однако основным недостатком такого палладиевого комплекса является сложность регенерации фосфина, что приводит к высоким экономическим затратам.

Китайские исследователи предлагают использовать каталитическую систему $PdCl_2-SnCl_2$, нанесенную на фосфиновый сополимер, для синтеза сложных эфиров [9]. Подобная система обладает большей активностью, что позволяет повысить селективность по целевому линейному сложному эфиру до 90 %. Десперунс и Алпер предлагают через смесь хлорида палладия, метанола и бензола или толуола барботировать окись углерода с добавлением концентрированной соляной кислоты, с последующим добавлением хлорида меди, соблюдая мольное соотношение $CuCl_2/PdCl_2$, равным 5+10/1 [10]. Однако использование соляной кислоты влечет коррозию оборудования, что ускоряет износ аппаратов и сокращает время межремонтной работы. В результате издержки на производство сложных эфиров возрастают. Кадзимото Хироиси и др. предлагают проводить получение сложных эфиров с помощью хлорида палладия или его комплексных солей, а в качестве промоторов использовать трифенилфосфин в расчете 2–20 молей на моль палладия и с концентрацией метанола в сырье ниже 10 % об. [11]. Такая каталитическая система снижает коррозионное воздействие на аппараты, а также позволяет получать метиловые эфиры с соотношением нормального и разветвленного строения, равным 1:1.3.

На сегодняшний день установлено, что катализаторы, требуемые для карбонилирования, получаются при использовании палладия совместно с другими определенными металлами

[12]. Это приводит к ряду проблем, связанных с регенерацией катализаторов, а следовательно, к увеличению себестоимости выпускаемой продукции. Часть данных проблем может быть решена за счет использования каталитических комплексов на основе кобальта. Так, например, в работе [13] было показано, что каталитические комплексы на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и таких промоторов, как фенантролин и 4-N, N-диметиламинопиридин, позволяют синтезировать пропилпропионат из этилена с селективностью по целевому компоненту до 96 % при температурах до 130 °С. Однако оптимизация соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и промоторов не была подробно изучена в данной статье. Таким образом, целью настоящей работы является определение оптимального соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для максимизации выхода и селективности по пропилпропионату в реакции карбоалкокислирования этилена.

Новизна данной работы заключается, во-первых, в подборе промотора для каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор. Во-вторых, в оптимизации соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для максимизации выхода и селективности по пропилпропионату в реакции карбоалкокислирования этилена. Это позволит снизить операционные затраты на производство пропилпропионата, а также существенно снизить зависимость лакокрасочной промышленности РФ от импорта растворителей из зарубежных стран.

Материалы и методы исследования

Реагенты, участвующие в качестве промоторов: П (пиридин), ДМА (диметиланилин), ТЭА (триэтиламин) и ДМАП (диметиламинопиридин), были использованы без предварительной подготовки со степенью чистоты ЧДА. Растворитель пропанол-1, использовался с маркировкой ХЧ – вода не более 0,1 %. Входной контроль (подготовка) осуществлялся по стандартным методикам: газовая хроматография на наличие примесей по методике, описанной ниже, титрование по Фишеру на определение воды. Синтез октакарбонилдикообальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ выполнен по методике [14].

Анализ состава смесей проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, колонкой капиллярной DB-Wax, 30 м×0.25 мм; при программировании температуры следующим образом: изотерма 40 °С в течение 5 мин, далее нагрев 2 °С/мин до 90 °С; изотерма 90 °С – 5 мин; нагрев 20 °С/мин до 220 °С, изотерма 220 °С – 5 мин, при температуре испарителя 200 °С и детектора 250 °С, газ-носитель – азот марки «А». Анализ жидких продуктов проводили в присутствии внутреннего стандарта – пропилпропионат CAS: 106–36–5 112267–100ML.

В реактор последовательно загружали растворитель – пропанол-1, компоненты каталитической системы – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и лиганд пропорционально загрузкам. Реактор герметизировали и продували инертным газом для вытеснения кислорода воздуха, после этого продували смесью «окись углерода-этилен». Затем включали перемешивание (1000 об/мин) и в реактор подавали смесь «окись углерода-этилен», таким образом, что парциальное давление этилена составляло 1.0–1.6 МПа, окиси углерода – 5.0–7.0 МПа (для опытов с водородом его парциальное давление составляло 0.1–1.0 МПа). Отбирали газовую пробу на ГХ-анализ, далее выводили давление на 8.0 МПа и осуществляли нагрев. Процесс проводили при температуре 140 °С в течение 15 мин. После завершения реакции выключали нагрев реактора, остужали реакционную

массу до первоначальной температуры, снимая показания манометра. Затем осуществляли разгерметизацию реактора, отбирали газовую и жидкую пробы для ГХ-анализа и проводили выделение пропилпропионата.

Для определения параметров работы каталитического комплекса использовался параметр «число оборотов» (TOF), который характеризует максимальное количество молекул продукта, образовавшегося в единицу времени на одном активном центре (на одной молекуле) катализатора. Для расчета TOF использовалась формула 1:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{прореагировавшего этилена}}}{n_{\text{катализатора}} \cdot t_{\text{реакции}}}, \quad (1)$$

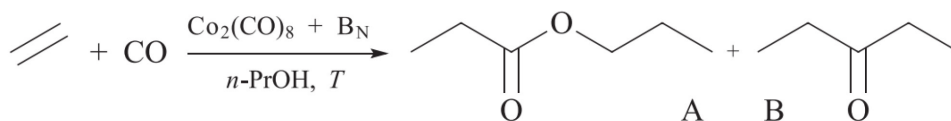
где n – количество вещества, моль; $t_{\text{реакции}}$ – время протекания реакции, ч.

Формула 1 была преобразована в формулу 2, поскольку оценивалось время полупревращения (t^*), а отношение $R = \text{этилен/кобальт}$ было постоянным:

$$\text{TOF} = \frac{R}{2t^*}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

В процессе карбоалкоксилирования этилена при использовании *n*-пропанола в качестве реакционной среды основным продуктом, как правило, является пропилпропионат (А) и кетон (В) [15]:



Из литературных данных известно, что ускорение реакции карбоалкоксилирования достигается при использовании модифицирующих добавок, в основном азотистых оснований [16]. Ввиду этого было проведено сравнение эффективности использования промоторов: П, ДМА, ТЭА и ДМАП для синтеза пропилпропионата из этилена в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при одинаковых технологических условиях. Эффективность использования промоторов определялась по времени полупревращения, так как данный параметр позволяет характеризовать каталитическую систему в схожих условиях и достаточно высоких парциальных давлениях этилена и монооксида углерода.

На рис. 1 представлена зависимость давления газообразных компонентов в реакторе от времени проведения реакции для различных промоторов.

Видно, что наибольшая скорость реакции превращения этилена в пропилпропионат достигается за счет использования в качестве промотора П и ДМАП. Кроме того, использование данных промоторов позволяет достигнуть 97 % конверсии этилена при селективности по целевому продукту 95 и 90 % для П и ДМАП соответственно. В то же время ТЭА и ДМА позволяют достигнуть 31 и 27 % конверсии соответственно, при селективности по целевому продукту 40 и 37 % соответственно (табл. 1). Ввиду этого можно сделать вывод о том, что наибольшей эффективностью среди исследованных промоторов при синтезе пропилпропионата из этилена обладают П и ДМАП.

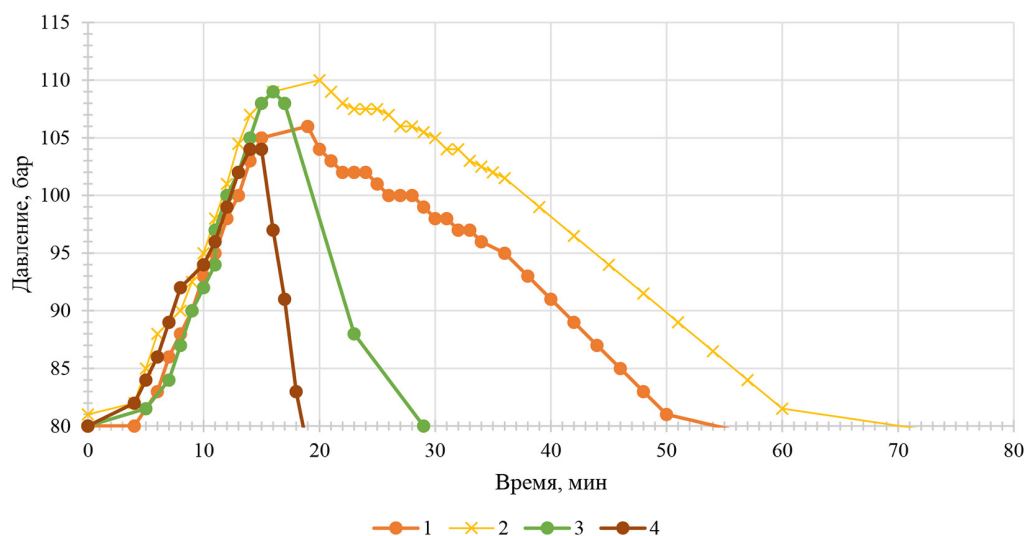


Рис. 1. Зависимость давления газообразных компонентов в реакторе от времени проведения реакции для промоторов: 1 – диметиланилин; 2 – триэтиламин; 3 – диметиламинопиридин; 4 – пиридин

Fig. 1. Dependence of the pressure of gaseous components in the reactor on the reaction time for promoters: 1 – dimethylaniline; 2 – triethylamine; 3 – dimethylaminopyridine; 4 – pyridine

Таблица 1. Влияние химической природы промоторов на активность каталитического комплекса

Table 1. Influence of the chemical nature of promoters on the activity of the catalytic complex

Промотор	Масса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, г	Со: промотор, мол	Селективность, %		Время полупревращения, мин	TOF, ч^{-1}
			пропилпропионат	ДЭК		
ДМА	6.2	2.1	37.0	63.0	54.5	18.9
ТЭА	6.2	2.1	40.0	60.0	70.5	13.5
ДМАП	6.2	21.1	90.0	10.0	29.0	33.3
П	6.2	0.2	95.0	5.0	18.5	56.4

Таблица 2. Влияние водорода на конверсию этилена и селективность в реакции карбоалкоксилирования

Table 2. Effect of hydrogen on ethylene conversion and selectivity in the carboalkoxylation reaction

Промотор	Со: промотор, мол.	Конверсия C_2H_4 , %	Селективность, %		Время полупревращения, мин
			пропилпропионат	ДЭК	
ДМАП	8.4	80.0	87.0	13.0	29.0
ДМАП (+ H_2)	8.4	97.0	70.0	30.0	12.6
П	0.2	96.8	95.00	5.00	18.5
П (+ H_2)	0.2	97.7	99.00	1.00	16.5

Проведено исследование влияния водорода на степень конверсии и селективность процесса синтеза пропилпропионата из этилена в присутствии каталитических комплексов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Добавление водорода в количестве 5 % об. в реакционную среду с каталитическим комплексом на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП повышает степень конверсии этилена за счет синтеза побочного продукта (диэтилкетона), что приводит к снижению селективности процесса с 87 до 70 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что водород негативно влияет на превращение этилена в пропилпропионат в случае использования каталитического комплекса на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и ДМАП. В то же время добавление водорода в реакционную среду с каталитическим комплексом на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П позволяет не только повысить селективность процесса по целевому продукту, но и несколько увеличить степень конверсии этилена.

Несмотря на то, что каталитический комплекс на основе П обладает большей активностью по сравнению с каталитическим комплексом на основе ДМАП и позволяет получать более чистый пропилпропионат, его использование для промышленного получения пропилпропионата экономически нецелесообразно. Это связано с тем, что П с пропилпропионатом образуют сложноразделимую смесь веществ, что приводит к высоким энергетическим затратам в процессе выделения целевого продукта из реакционной смеси. При этом выделение пропилпропионата из смеси с ДМАП характеризуется значительно низким потреблением энергии, что делает его более выгодным с экономической точки зрения промотором.

Для определения наиболее оптимального соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП был проведен ряд экспериментов с различным мольным соотношением. Мольное соотношение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП изменялось в диапазоне от 2:1 до 21:1. Результаты экспериментов представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 видно, что при увеличении соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП степень конверсии этилена увеличивается и достигает максимума (97 %) при мольном соотношении 21:1. При этом селективность по целевому компоненту постоянна в независимости от соотношения промотора – около 93 % (рис. 3).

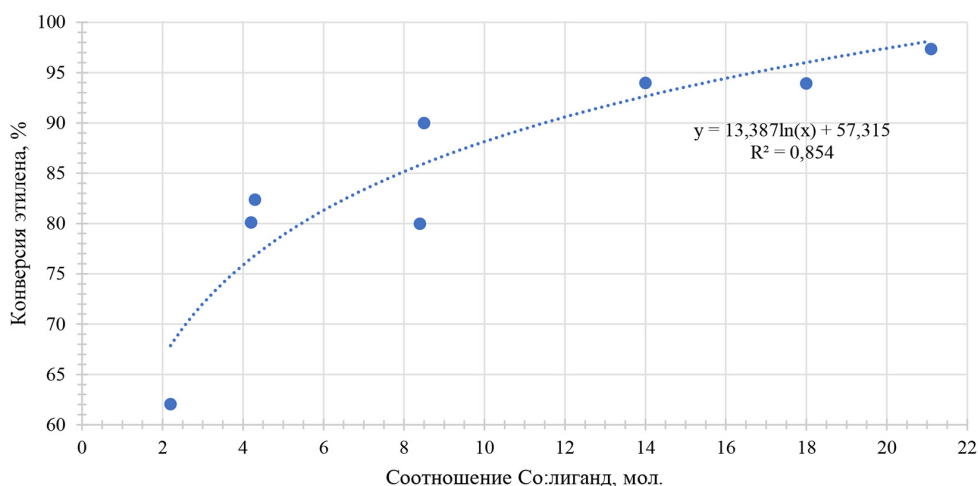


Рис. 2. Зависимость степени конверсии этилена от соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин

Fig. 2. Dependence of the degree of ethylene conversion on the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine ratio

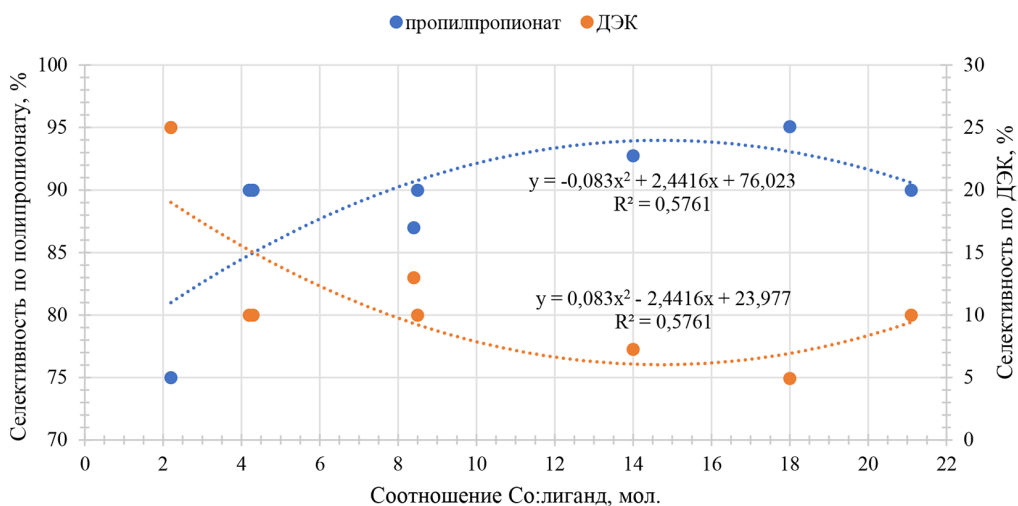


Рис. 3. Зависимость селективности целевого и побочного продуктов от соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин

Fig. 3. Dependence of the selectivity of the target and by-products on the ratio of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine

Таблица 3. Оптимизация состава катализатора в реакции карбоалкоксиирования

Table 3. Optimization of catalyst composition in the carboalkoxylation reaction

Промотор	Соотношение Co : лиганд, мол.	Соотношение C_2H_4 : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Время полупревращения, мин	TOF, ч^{-1}
ДМАП	2.2	27.91	40.0	20.93
ДМАП	4.2	35.15	36.0	29.29
ДМАП	4.3	32.18	41.5	23.26
ДМАП	21.1	34.02	29.0	35.20

Также следует отметить, что скорость реакции превращения этилена в пропилпропионат является наибольшей при мольном соотношении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП, равном 21:1 (табл. 3). Наиболее оптимальным соотношением $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП является 14:1, так как позволяет достигнуть 93 % селективности процесса по пропилпропионату при удовлетворительном выходе целевого продукта.

Используемые азотсодержащие промоторы по своим свойствам схожи с фосфорсодержащими промоторами, которые используются в промышленности в технологии оксосинтеза, т.е. стабилизируют карбонил кобальта с образованием стабильных комплексов, что позволяет проводить синтез при более низких парциальных давлениях CO . Так синтез с использованием карбонила кобальта, во избежание его разложения, проводится при давлении 300 атм, а промотируемые кобальтовые катализаторы эксплуатируются при давлениях 80–130 атм. Введение свободного водорода способствует более быстрому образованию протонированного комплекса. В случае использования чистого н-пропанола без введения в системы свободного водорода, донором протона является только спирт. В зависимости от строения

промоторов они характеризуются различной плотностью электронов. Это, в свою очередь, приводит к различной координации образующегося при взаимодействии с карбонилем кобальта комплекса, тем самым снижая стерические затруднения отщепления и присоединения молекулы СО и протона.

Учитывая представленные выше результаты, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным промотором для реакции карбоалкокислирования этилена в пропилпропионат является ДМАП. В первую очередь это связано с тем, что он обладает наибольшей активностью при наименьшем его содержании, а также позволяет минимизировать выход побочных продуктов. Кроме того, использование ДМАП, по сравнению с П, позволяет существенно снизить потери промотора при выделении пропилпропионата из реакционной массы. Это, в свою очередь, приводит к снижению операционных затрат на получение пропилпропионата как за счет снижения расхода свежего промотора, так и за счет сокращения энергопотребления при выделении товарного пропилпропионата.

Выводы

В реакции карбоалкокислирования этилена каталитические системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП обладают наибольшей активностью. Определено оптимальное мольное соотношение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП, которое составляет 14:1. Выявлено, что добавление водорода в реакционную смесь в процессе карбоалкокислирования этилена в присутствии каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП приводит к увеличению количества побочного продукта в реакционной массе. В то время как добавление водорода в присутствии каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П приводит, наоборот, к увеличению селективности по целевому продукту при почти неизменной степени конверсии. Результаты данной работы могут быть использованы при проектировании опытно-промышленной установки производства пропилпропионата.

Список литературы / References

- [1] Ялунина Е.Н., Пиминова П.Д. Проблемы и направления повышения конкурентоспособности отечественного производства красок, лаков, эмалей и аналогичных материалов в условиях санкционных ограничений. *Вестник Академии знаний*, 2022, 53(6), 296–300 [Yalunina E. N., Piminova P. D. Problems and directions of increasing the competitiveness of domestic production of paints, varnishes, enamels and similar materials under the conditions of sanctions restrictions. *Bulletin of the Academy of Knowledge*, 2022, 6(53), 296–300 (In Rus.)]
- [2] Брунштейн Б.А., Клименко В.Л., Цыркин Е.Б. *Производство спиртов из нефтяного и газового сырья*. Л.: Недра, 1964. 200 с. [Brunshtein B. A., Klimenko V. L., Tsyркин E. B. *Production of alcohols from oil and gas raw materials*. Leningrad: Nedra., 1964. 200 p. (In Rus.)]
- [3] Nogueira I.B.R., Faria R. P.V., Rodrigues A. E., Loureiro J. M., Ribeiro A. M. Chromatographic studies of n-Propyl Propionate. Part II: Synthesis in a fixed bed adsorptive reactor, modelling and uncertainties determination. *Computers and Chemical Engineering*, 2019, 128, 164–173.
- [4] Чурилин А.С., Зеленцова Н.И. Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга. *Экспозиция Нефть Газ*, 2013, 26(1), 49–53. [Churilin A. S., Zelentsova N. I. Methods for treatment and ethylene recovery from fluidized catalytic cracking off-gases. *Exposition oil gas*, 2013, 26(1), 49–53. (In Rus.)]

[5] Gorbunov D.N., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Oxo Processes Involving Ethylene (a Review). *Petroleum Chemistry*, 2017, 57, 1137–1140.

[6] Patent 49–4449 JP. Kajimoto Y., Wakamatsu Sh. *Akoxy carbonylation of Olefinic Compounds*. Publ. Date 1975.

[7] Patent 4450285 US. Woo E., Murray D. *Preparation of esters*. Publ. Date 22.05.1984.

[8] Patent 5675041 US. Kiss G, Hershkowitz F., Deckman H. W., Matturro M. G., Horvath I. T., Dean A. M., Cook R. A. *Direct hydroformylation of a multi-component synthesis gas containing carbon monoxide, hydrogen, ethylene, and acetylene*. Publ. Date 07.10.1997.

[9] Цзао В., Ран С., Хен В. Катализируемая нанесенным на фосфиновый сополимер PdCl₂-SnCl₂ система этерификации гексена-1. *Цуйхуа сюэбао (J. Catal.)*, 1987, 8(3), 286–292. [Zao W., Ran S., Heng W. A system for the esterification of 1-hexene catalyzed by a phosphine copolymer PdCl₂-SnCl₂. *Cuihua syuebao (J. Catal.)*, 1987, 8(3), 286–292 (In Chinese)]

[10] Despeyroux B., Alper H. The Remarkably Mild, Regiospecific, and Catalytic Homogeneous Hydroesterification of Olefins. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1983. Vol. 415(1), P. 148–151.

[11] Patent 50–17042 JP. Kajimoto Y., Wakamatsu Sh. *Methyl Butirate*. Publ. Date 1975.

[12] Патент 2702107 С 1 РФ. Хуан Ц. Катализатор карбонилирования и его получение. Опубл. 04.10.2019. [Patent 2702107 С 1 RU. Huang J. *Carbonylation catalyst and production thereof*. Publ. Date 04.10.2019 (In Rus.)]

[13] Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кардашев С.В. Применение азотистых оснований в качестве промоторов реакции карбоалкоксилирования этилена на кобальтовом катализаторе. *Журнал Прикладной Химии*, 2019, 92(8), 985–992 [Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Kardashev S. V. Use of nitrogenous bases as promoters of the reaction of ethylene carboalkoxylation on a cobalt catalyst. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, 92(8), 985–992 (In Rus.)]

[14] Патент 2729231 С 1 РФ. Соколов Б. Г., Боярский В. П., Норин В. В., Галанов С. И., Горбин С. И., Мальков В. С., Ямщикова Е. А., Федотов К. В., Мирошкина В. Д., Головачев В. А. *Способ получения октакарбонила дикобальта*. Опубл. 05.08.2020. [Patent 2729231 С 1 RU. Sokolov B. G., Boiarskii V. P., Norin V. V., Galanov S. I., Gorbin S. I., Malkov V. S., Iamshchikova E. A., Fedotov K. V., Miroshkina V. D., Golovachev V. A. *Method of producing dicobalt octacarbonyl*. Publ. Date 05.08.2020. (In Rus.)]

[15] Murata K., Matsuda A. Applications of Homogeneous Water-gas Shift Reaction. III. A Further Study of the Hydrocarbonylation. A Highly Selective Formation of Diethyl Ketone from Ethene, CO, and H₂O. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1981, 54(7), 2089–2092.

[16] Liu Y.-B., Wang Y.-N., Lu H.-M., Liang S., Xu B.-L., Fan Y.-N. Immobilization of Carbonyl cobalt Catalyst by Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) through N→Co Coordination Bonds: The Promotional Effect of Pyridine and the Reusability of Polymer Catalyst. *Chemistry – An Asian Journal*, 2016, 11(22), 3159–3164.