

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410032269.4

[51] Int. Cl.

B01J 31/20 (2006.01)

B01J 31/28 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 53/12 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100522364C

[22] 申请日 2004.3.25

[21] 申请号 200410032269.4

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 陈新滋 袁国卿

[56] 参考文献

CN1257891A 2000.6.28

CN1349967A 2002.5.22

审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

催化剂以及制备该催化剂、其配体、乙酸和
乙酐的方法

[57] 摘要

本发明是一种以交联多孔微球形共聚物为配体的甲醇羰基合成铑催化剂。其中共聚物配体由乙烯基吡啶、丙烯酸乙二醇双酯交联共聚形成。利用配体中的 N、O 授体原子与四羰基二卤二铑在四苯硼钠的作用下，形成 Rh(I) 正方平面螯合型顺二羰基正离子活性中心。负离子为 (BPh₄)⁻。在甲醇羰基化反应中，该类催化剂在相对低温条件下 (< 140℃) 即可将甲醇转化为乙酸和乙酸酐，而反应体系中 CO₂ 生成量小于 0.005mol%。

1. 一种羰基合成铑催化剂，其特征在于该催化剂包括正离子部分和负离子部分，所述正离子部分包括交联多孔聚乙烯基吡啶丙烯酸乙二醇双酯共聚物配体和羰基铑。
2. 根据权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂，其特征在于所述负离子部分包括四苯硼酸根或乙酸根。
3. 根据权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂，其特征在于，在催化剂分子中与铑配位的 N 为乙烯基吡啶中吡啶环上的 N，与铑配位的 O 为丙烯酸乙二醇双酯中的羰基 O。
4. 根据权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂，其特征在于乙烯基吡啶为 2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶。
5. 根据权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂，其特征在于羰基铑为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 或 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂，其特征在于所述的负离子的前体为 NaBPh_4 或 NaOOCCH_3 。
7. 制备权利要求 1 所述的羰基合成铑催化剂中的交联多孔共聚物配体的方法，其中包括将乙烯基吡啶单体、交联剂、引发剂和制孔剂混合。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于交联剂是丙烯酸乙二醇双酯。

9. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于交联剂的投料量以重量计为乙烯基吡啶的 1~9 倍。

10.根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述投料量以重量计为乙烯基吡啶的 2.3 倍。

11.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于以重量计乙烯基吡啶与丙烯酸乙二醇双酯之比为 3 : 7。

12.根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰。

13.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于引发剂的用量为乙烯基吡啶与丙烯酸乙二醇双酯重量和的 1~5%。

14.根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于引发剂的用量为乙烯基吡啶与丙烯酸乙二醇双酯重量和的 2%。

15.根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于致孔剂为煤油、甲苯和异戊醇的混合物。

16.根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于以重量计煤油用量为总单体量重量的 30~80%。

17.根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于以重量计煤油用量为总单体量重量的 65%。

18.根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于以重量计甲苯用量为总单体量的 10~40%。

19.根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于以重量计甲苯用量为总单体量的 25%。

20.根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于以重量计异戊醇用量为总单体量的 1~15%。

21.根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于以重量计甲苯用量为总单体量的 8%。

22.根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于该方法进一步包括加入缩聚物的步骤。

23.根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于所说的缩聚物为四乙烯五胺与环氧氯丙烷缩合而成。

24.根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于以重量计缩聚物用量为单体总量的 5~15%。

25.根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于以重量计缩聚物用量为单体总量的 8%。

26.根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于该方法进一步包括加入分散剂的步骤。

27.根据权利要求 26 所述的方法，其特征在于分散剂为用水调成浆状的皂土。

28.根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于以重量计皂土的用量为单体总量的 10~30%。

29.根据权利要求 28 所述的方法，其特征在于，以重量计皂土的用量为单体总量的 20%。

30.根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于采用悬浮聚合方式。

31. 根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于水相为含有 10% 重量 Na_2SO_4 的水溶液。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其特征在于 Na_2SO_4 水溶液用量为有机相体积的 3~10 倍。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于 Na_2SO_4 水溶液用量为有机相体积的 5 倍。

34. 制备权利要求 1 所述的羧基合成铑催化剂的方法，其中包括将含有共聚物配体和四羧基二卤二铑的溶液，加入 NaBPh_4 或 CH_3COONa 的水溶液中。

35. 一种制备乙酸的方法，其中使用了根据权利要求 1 所述的羧基合成铑催化剂。

36. 一种制备乙酐的方法，其中使用了根据权利要求 1 所述的羧基合成铑催化剂。

催化剂以及制备该催化剂、其配体、乙酸和乙酐的方法

技术领域

本发明涉及羰基合成铑催化剂，尤其涉及羰基合成乙酸和乙酐的高分子配体铑多相催化剂。

背景技术

在甲醇羰基合成乙酸的反应中，催化剂的研究是最重要的内容之一。长期以来，在为数众多的各类催化剂研究中，催化剂的种类涉及到均相、多相、气/固相等反应形式。活性金属的选择除铑外，铱、钌、镍、钴等许多过渡金属都被进行了研究。铑的均相催化剂在工业应用上的成功，使甲醇羰基合成乙酸形成了一个大规模的成熟的工业。同时，多相及气固相催化形式的催化剂也被人们广泛地研究。在多相及均相催化剂的研究报道中，以高分子化合物为催化剂配体的尝试，是很多人感兴趣的课题。大量的含有 N、O、S、P 等授体原子的高聚物被研究，这类所谓的高分子催化剂在反应中大多具有优良的稳定性，但相对活性与均相小分子催化剂相比存在着明显的差距。在这些高分子催化剂的研究中，以乙烯吡啶的均聚物及共聚物为配体的均相及多相反应催化剂的研究，始终为人们所关注。从早期的 Russells Drago 等人(Inor Chem.1981(20):64)报道的聚乙烯基吡啶季铵盐阴离子交换树脂与铑盐反应形成的催化剂，到后来的 Marston Chahes R.等人(EP-0277824)用含有 4-乙烯吡啶共聚物为配体与 RhCl_3 配位形成的催化剂，在 180~195 反应温度条件下，采用均相反应形式，其催化速度达到 867 ($\text{g AcOH/gRh} \cdot \text{h}$)。(US 6458995, EP 1268059) 选用以铱为活性金属的催化剂研究，使催化剂的研究工作得到更好的拓展。

上述研究工作在许多方面均获得了很好的进展，但综合评价其催化剂的性能指标，距离工业化的应用还有一定的距离。

发明内容

本发明涉及一种羰基合成铑催化剂，其中该催化剂包括正离子部分和负离子部分，所述正离子部分包括交联多孔聚乙烯吡啶丙烯酸乙二醇双酯共聚物配体和羰基铑。

根据本发明所述的羰基合成铑催化剂，其中所述负离子部分包括四苯硼酸根或乙酸根。

根据本发明所述的羰基合成铑催化剂，其中，在催化剂分子中与铑配位的 N 为乙烯基吡啶中吡啶环上的 N，与铑配位的 O 为丙烯酸乙二醇双酯中的羰基 O。

根据本发明所述的羰基合成铑催化剂，其中乙烯基吡啶为 2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶。

根据本发明所述的羰基合成铑催化剂，其中羰基铑为 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 、 $[Rh(CO)_2Br]_2$ 、 $[Rh(CO)_2I]_2$ 。

根据本发明所述的羰基合成铑催化剂，其中所述的负离子的前体为 $NaBPh_4$ 、 $NaOOCCH_3$ 。

制备本发明所述的羰基合成铑催化剂中的交联多孔微球形共聚物配体的方法，其中包括将乙烯基吡啶单体、交联剂、引发剂和制孔剂混合。

根据本发明所述的方法，其中交联剂是丙烯酸乙二醇双酯。

根据本发明所述的方法，其中交联剂的投料量以重量计为乙烯基吡啶的 1~9 倍。

根据本发明所述的方法，其中所述投料量为 2.3 倍。

根据本发明所述的方法，其中以重量计乙烯吡啶与丙烯酸乙二醇双酯之比为 3 : 7。

根据本发明所述的方法，其中引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化

苯甲酰。

根据本发明所述的方法，其中引发剂的用量为乙烯基吡啶与丙烯酸乙二醇双酯重量和的1~5%。

根据本发明所述的方法，其中引发剂的用量为乙烯基吡啶与丙烯酸乙二醇双酯重量和的2%。

根据本发明所述的方法，其中致孔剂为煤油、甲苯和异戊醇的混合物。

根据本发明所述的方法，其中以重量计煤油用量为总单体量重量的30~80%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计煤油用量为总单体量重量的65%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计甲苯用量为总单体量10~40%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计甲苯用量为25%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计异戊醇用量为总单体量的1~15%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计甲苯用量为8%。

根据本发明所述的方法，其中该方法进一步包括加入缩聚物的步骤。

根据本发明所述的方法，其中所说的缩聚物为四乙烯五胺与环氧氯丙烷缩合而成。

根据本发明所述的方法，其中以重量计缩聚物用量为单体总量的5~15%。

根据本发明所述的方法，其中以重量计缩聚物用量为单体总量的8%。

根据本发明所述的方法，其中该方法进一步包括加入分散剂的步骤。

根据本发明所述的方法，其中分散剂为用水调成浆状的皂土。

根据本发明所述的方法，其中以重量计皂土的用量为单体总量的 10~30%。

根据本发明所述的方法，其中，以重量计皂土的用量为单体总量的 20%。

根据本发明所述的方法，其中采用悬浮聚合方式。

根据本发明所述的方法，其中水相为含有 10%重量 Na_2SO_4 的水溶液。

根据本发明所述的方法，其中 Na_2SO_4 水溶液用量为有机相体积的 3~10 倍。

根据本发明所述的方法，其中 Na_2SO_4 水溶液用量为有机相体积的 5 倍。

制备本发明所述的羰基合成铑催化剂的方法，其中包括将含有共聚物配体和四羰基二卤二铑的溶液，加入 NaBPh_4 或 CH_3COONa 的水溶液中。

一种制备乙酸的方法，其中使用了根据本发明所述的羰基合成铑催化剂。

一种制备乙酐的方法，其中使用了根据本发明所述的羰基合成铑催化剂。

本发明的意义在于，在配体合成中，改变了以往多使用二乙烯基苯作共聚物交联剂的方法，共聚物中引入的丙烯酸乙二醇双酯作为交联剂的同时，其分子中的羰基氧(=C=O)作为授体原子可参与与活性金属铑的配位。在配合物中带有两种配键，即 $\text{Rh} \rightarrow \text{N}$ 、 $\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ 。其中 $\text{O} \rightarrow \text{Rh}$ 配键由于结合能相对较弱，在反应中易断裂，从而使助催化剂 CH_3I 的加成反应更为容易，促进了其反应的活性中间体 CH_3COI 的生成，从而使催化剂具有更高的活性。而吡啶环上的共轭 N 提供电子的能力较强，其与铑形成的 $\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ 配位键，使催化剂的

反应稳定性得以提高。结果证明，使用该类催化剂在 135~140℃时，即可顺利地将甲醇催化转化为乙酸，甚至直接得到乙酐。当反应温度为 180℃时，其时空收率(mol AcOH /L ·h)达到 40，催化速率 (g AcOH /gRh·h) 达到 1200 以上。

本发明铑的活性物种结构为一正离子配位结构，其负离子部分选择了对羰基化反应有促进作用的硼酸根和与反应体系有良好互溶作用的乙酸根离子。

本发明的技术构成，主要包括用于甲醇羰基化反应制备乙酸和乙酐的交联球形共聚物铑催化剂的构成和制备方法，以及与此相适应的羰基合成乙酸及乙酐的反应体系的组成和使用方法。

本发明涉及的微球形共聚物为配体的羰基合成铑催化剂的制备方法如下：

① 称取 1.0 单位重量的 2-乙烯基吡啶(4-乙烯基吡啶)与 2.5 单位重量的丙烯酸乙二醇双酯混合后，依次加入 1.35 单位重量的煤油、0.5 单位重量的甲苯、0.17 单位重量的异戊醇及 0.04 单位重量的偶氮二异丁腈，混合均匀后为有机相。

② 50 单位重量的 10% Na_2SO_4 水溶液加入到聚合瓶中，启动浆片式搅拌，升温至 40℃时，加入有机相，将反应温度继续升至 65~70℃，搅拌速度调至 300~500 转/分，加入 0.04 单位重量的缩聚物搅拌 10~20 分钟，加入用水调制成糊状的 1.0 单位重量的皂土，继续搅拌 10 分钟后将搅拌调至 100~150 转/分，反应 24 小时。

③ 反应结束后，将聚合的高分子小球滤出。用热水反复洗涤除去皂土，干燥后用丙酮抽提 48 小时，干燥得到球形配体。

④ 称取一定量球形配体悬浮于甲醇中，在搅拌下加入 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ，以铑计其重量为球形配体的 3%。室温搅拌反应 10~20 分钟后，加入 NaBPh_4 水溶液，其中 $\text{NaBPh}_4 : [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2 = 2 : 1$ (mol)。继续反应 10 分钟后，过滤，干燥得到柠檬黄色的高聚物铑催化剂。

上述所制催化剂在催化甲醇羰基化反应制备乙酸、乙酐的反应中具有良好的性能，其中以下的优势明显：

① 反应温度低，在反应温度于 135~140℃时，不仅可以得到很高的乙酸收率，甚至可以直接得到一定量的乙酸酐。

② 该催化剂适用于低水反应体系，在反应过程中无需外加水，即减少了水煤气反应对 CO 的消耗。其反应自身生成的水与 CO 的作用不明显，CO₂的生成量均小于 0.005 %(mol)。

本发明的交联球形多孔共聚物铑催化剂在催化甲醇羰基化反应制备乙酸、乙酐时，反应物为甲醇，碘甲烷为助催化剂。其含量在总反应液中为 1~5 mol/L 范围之间，当反应体系中乙酸生成后，随着乙酸含量的增加，其反应速度加快，如反应体系中有氢碘酸及水存在时，亦可明显提高其反应速率。

具体的说，本发明包括一种以交联多孔聚乙烯吡啶丙烯酸乙二醇双酯共聚物微球为配体的羰基合成铑催化剂，其中共聚物的交联剂为丙烯酸乙二醇双酯，采用悬浮聚合的方法得到。该交联多孔微球形配体与羰基铑配位形成单齿配位结构后，经钠盐作用，形成铑的双齿配位顺二羰基正离子配位结构。该催化剂的负离子部分为四苯硼酸根或乙酸根。

如本发明所述的交联多孔微球形共聚物铑催化剂，其中交联多孔微球形共聚物配体按下列步骤进行制备：称取定量的乙烯基吡啶单体、交联剂、引发剂和制孔剂，混合均匀后，加入到含有 10% Na₂SO₄ 水溶液的聚合瓶中，采用叶浆式搅拌，搅拌速度 300~500 转/分。搅拌 5~10 分钟，加入缩聚物，升温到 65~70℃，继续搅拌 10~20 分钟，加入用水调成桨状的皂土。反应 10~15 分钟，搅拌减至 100 转/分，反应 24 小时。反应结束后，将高聚物小球滤出，用蒸馏水反复洗涤，干燥后用丙酮抽提 48 小时，即成交联多孔微球形共聚物配体。

如本发明所述的交联多孔微球形共聚物铑催化剂，按下列方法制备：称取一定量的共聚物配体，悬浮于甲醇中，其中甲醇体积为配体体积的 10~30 倍，通常为 20 倍。在搅拌下加入四羰基二卤二铑的甲醇溶液，投料量以铑计，其重量为配体的 2~6%，最佳为 3%。在室温搅拌反应 10 分钟后，加入 NaBPh_4 或 CH_3COONa 的水溶液，其中 NaBPh_4 或 CH_3COONa 用量为四羰基二卤二铑的 2 倍（摩尔）。继续反应 10 分钟后，过滤，用甲醇洗涤两次，室温真空干燥至恒重，即得到催化剂成品。

如本发明所述的交联多孔微球形共聚物铑催化剂，其中催化甲醇羰基化制备乙酸的同时亦可直接得到乙酐，反应体系中反应物为甲醇，助催化剂为碘甲烷，而无须加入其他任何助剂，助催化剂碘甲烷在反应体系中含量为 1~5 mol/L 范围。反应体系中催化剂用量为：以铑计 200~2000 ppm 范围，反应温度为 120~180°C，一氧化碳压力为 3.0~5.0 MPa。

具体实施方式

实施例 1

称取 2~乙烯基吡啶(或 4-乙烯基吡啶)18 g，丙烯酸乙二醇双酯 42 g，煤油 40 g，甲苯 15 g，异戊醇 5g，偶氮二异丁腈 1.2 g，混合均匀后为有机相。用 500g 水溶液溶解 50 g 的 Na_2SO_4 ，然后加入到聚合瓶中，升温至 40°C，将有机相加入。浆叶式搅拌调至 250~300 转/分，加入 1.2 g 缩聚物，升温至 65~70°C，反应 10~20 分钟，加入用水调制为糊状的 30 g 皂土。继续反应 10 分钟，将搅拌调至 100~150 转/分，反应 24 小时。过滤得到共聚物小球。共聚物小球经沸水搅拌洗涤 5 次，每次 30~40 分钟，以去掉皂土。干燥后，用丙酮抽提 48 小时，得到共聚物配体。

将共聚物球形配体悬浮在甲醇中，加入 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，以铑计其

重量为共聚物小球的 2%~6% 范围。室温反应 10~20 分钟后，加入 NaBPh_4 或 NaOOCCH_3 水溶液（其中， NaBPh_4 或 NaOOCCH_3 的摩尔数为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 摩尔数的 2 倍）。反应 10 分钟后，过滤，干燥，即得到成品催化剂。

实施例 2

在 500 ml 反应釜中加入甲醇 6.02 mol，碘甲烷 1.02mol，实施例 1 中所制 2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8g (100~120 目， $\text{Rh}=4\%$)，CO 恒压 3.0 MPa，反应温度 155°C，搅拌速度 300 转/分，反应时间 20 分钟。反应结束后体系中各组分含量为：甲醇 2.18 mol (甲醇转化率为 63.8%)，碘甲烷 0.97mol，乙酸甲酯 0.7 mol，乙酸 0.19 mol，水 2.19 mol，二甲醚 0.90mol，乙酸酐 0.024 mol，二氧化碳为 0。

实施例 3

在反应釜中加入甲醇 6.0mol，碘甲烷 1.0mol，实施例 1 中所制 4-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8g (100~120 目， $\text{Rh}=4\%$)，通入 CO 后升温至 130°C，CO 恒压 3.0 MPa，搅拌速度 400 转/分，反应时间 120 分钟。反应结束后体系中各组分含量为：甲醇 0.22 mol，碘甲烷 0.90mol，乙酸甲酯 1.39 mol，乙酸 1.20 mol，水 2.14mol，二甲醚 0.61 mol，乙酸酐 0.05 mol，二氧化碳为 0。

实施例 4

在反应釜中加入甲醇 6.0mol，碘甲烷 1.0mol，实施例 1 中所制 2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 7g (40~60 目， $\text{Rh}=5\%$)，通入 CO 后升温至 140°C，CO 恒压 4.0 MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 130 分钟。反应结束后体系中各组分含量为：甲醇

0 mol (甲醇转化率为 100 %), 碘甲烷 0.93mol, 乙酸甲酯 0.92 mol, 乙酸 3.46 mol, 水 0.98 mol, 二甲醚 0.073 mol , 乙酸酐 0.172 mol, 二氧化碳为 0。

实施例 5

在反应釜中加入甲醇 6.0mol, 碘甲烷 1.0mol, 实施例 1 中所制 2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8 g (40~60 目, Rh=3.5%), 通入 CO 后升温至 135℃, CO 恒压 3.5 MPa , 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 120 分钟。反应结束后体系中各组分含量为: 甲醇 0 mol (甲醇转化率为 100 %), 碘甲烷 0.89mol, 乙酸甲酯 1.11 mol, 乙酸 2.84 mol, 水 1.36 mol, 二甲醚 0.23 mol , 乙酸酐 0.125 mol, 二氧化碳为 0.005 mol 。

实施例 6

在反应釜中加入甲醇 6.0mol, 碘甲烷 1.0mol, 实施例 1 中所制 4-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8g (100~120 目, Rh=4%), 通入 CO 后升温至 170℃, CO 恒压 4.0 MPa , 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 50 分钟。反应结束后体系中各组分含量为: 甲醇 0 mol (甲醇转化率为 100 %), 碘甲烷 0.90mol, 乙酸甲酯 1.07 mol, 乙酸 2.82 mol, 水 1.36 mol, 二甲醚 0.29 mol , 乙酸酐 0.152 mol, 二氧化碳为 0.003 mol。

实施例 7

在反应釜中加入甲醇 6.0mol, 碘甲烷 1.0mol, 实施例 1 中所制 2-乙烯吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8.1g (60~80 目, Rh=4%), 通入 CO 后升温至 170℃, CO 恒压 4.0 MPa , 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 30 分钟。反应结束后体系中各组分含量为: 甲醇

0.06mol (甲醇转化率为 99 %), 碘甲烷 0.90mol, 乙酸甲酯 1.12 mol, 乙酸 1.52 mol, 水 2.05 mol, 二甲醚 0.75 mol , 乙酸酐 0.137 mol, 二氧化碳为 0.001 mol。

实施例 8

在反应釜中加入甲醇 6.0mol, 碘甲烷 1.0mol, 实施例 1 中所制 2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物铑催化剂 8.0 g (80~100 目, Rh=3.0 %), 通入 CO 后升温至 180℃, CO 恒压 4.5 MPa , 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 25 分钟。反应结束后体系中各组分含量为: 甲醇 0mol (甲醇转化率为 100 %), 碘甲烷 1.09 mol, 乙酸甲酯 1.12 mol, 乙酸 4.02 mol, 水 1.24 mol, 二甲醚 0.17 mol , 乙酸酐 0.07 mol, 二氧化碳为 0.003 mol。