



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117065764 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202310938132.8

(22) 申请日 2023.07.28

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 任树杰 李俊平 郭凤娇 丁大康
刘振峰 刘释水 张永振 黎源

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/30 (2006.01)

C07C 51/373 (2006.01)

C07C 59/90 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的
氧化催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂及其制备方法和应用。所述氧化催化剂包括Bi改性的氧化铝载体以及负载于载体上的活性组分PdO、CuO和ZrO₂；所述活性组分在载体中的负载量分别为，PdO 0.1-3wt%，CuO 0.01-2wt%，ZrO₂ 0.05-1wt%，以载体重量为100wt%计。通过本发明提供的氧化催化剂用于氧化合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的反应，具有高活性、高反应选择性和长期稳定性的优点。

1. 一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,其特征在于,包括Bi改性氧化铝载体以及负载于载体上的活性组分PdO、CuO和ZrO₂;

所述活性组分在载体中的负载量分别为,PdO 0.1-3wt%,CuO 0.01-2wt%,ZrO₂ 0.05-1wt%,以载体重量为100wt%计。

2. 根据权利要求1所述的用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,其特征在于,所述活性组分在载体中的负载量分别为,PdO 0.5-2wt%,CuO 0.1-1.5wt%,ZrO₂ 0.1-0.8wt%,以载体重量为100wt%计。

3. 根据权利要求1所述的用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,其特征在于,所述Bi改性氧化铝载体由Bi前驱体和氧化铝混合后干燥、焙烧制得;优选在干燥之前研磨、筛分;

优选地,所述Bi前驱体和氧化铝的用量以金属Bi和金属Al的摩尔比计,为(0.5-1):1;

优选地,所述焙烧条件为:焙烧温度为600-1500℃,优选900-1200℃,焙烧时间为8-20h,优选10-15h;

优选地,所述Bi前驱体为硝酸铋、硫酸铋、氢氧化铋、草酸铋、碳酸铋、次碳酸铋中的一种或多种;

优选地,所述Bi前驱体和氧化铝混合后,先研磨混合后筛分至100-200目,再干燥、焙烧。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,其特征在于,所述氧化催化剂通过浸渍法、沉积沉淀法、溶胶-凝胶法、离子交换法中的任意一种或多种进行制备,优选浸渍法,更优选等体积浸渍法。

5. 一种如权利要求1-4任一项所述的氧化催化剂在3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸反应中的应用。

6. 一种合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,其特征在于,使3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液连续地经过填充有权利要求1-5任一项所述的氧化催化剂的固定床反应器,在含氧气体充压的条件下进行反应,合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸。

7. 根据权利要求6所述的合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,其特征在于,所述反应条件为:反应温度70-120℃,优选80-100℃,反应绝对压力0.1-1MPa,优选0.3-0.7Mpa。

8. 根据权利要求6或7所述的合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,其特征在于,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液的pH为9-13,优选10-12。

9. 根据权利要求6或7所述的合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,其特征在于,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液中,3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的质量浓度为10-30wt%,优选15-25wt%。

10. 根据权利要求6-9任一项所述的合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,其特征在于,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液的空速为1-10L/h/L·cat,优选为3-7L/h/L·cat。

一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机合成催化剂,尤其涉及一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 香兰素(vanillin)又名香草醛或香兰醛,通常为白色或浅黄色结晶状粉末,化学名为3-甲氧基-4-羟基苯甲醛,具有香荚兰特有的香气及浓郁奶香味,是世界上产量最大的合成香料,全球产能约3万吨/年,也是重要的医药中间体。目前80%以上香兰素都是采用乙醛酸路线合成的,该路线的全工艺流程包括缩合、氧化和脱羧等步骤。首先,愈创木酚和乙醛酸缩合制得3-甲氧基-4-羟基扁桃酸,其进一步氧化生成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸,最后脱羧反应生成香兰素。其中,3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化生成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的反应是影响香兰素收率的最重要一步。

[0003] 目前关于3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的氧化,工业上主要采用催化氧化工艺,即在催化剂的存在下,以氧气、双氧水等为氧化剂进行氧化反应。

[0004] CN1258399C公开了一种3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化反应的催化剂。用以表述构成该催化剂组合物的元素及其摩尔含量的组成式为: $Mg_{0\sim 0.3} \cdot Mo_{0\sim 0.02} \cdot Fe_{0.03\sim 0.3} \cdot Cu_{0.004\sim 0.04} \cdot Zn_{0.002\sim 0.07} \cdot Al_{0\sim 0.7} \cdot K_{0.009\sim 0.4} \cdot Na_{0\sim 0.03} \cdot O_{0.1\sim 3.0} \cdot S_{0.05\sim 0.9}$,该专利的缺点是催化剂组成和制备工艺复杂、成本较高,同时,催化剂的处理能力有限,仅能保证较低原料浓度(只有7%)下的氧化合成,生产效率低。

[0005] CN114345366A采用 ZrO_2 负载锰、铜、镧、助剂的复合金属氧化物作为催化剂,高活性高选择性催化3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸。但该专利提供的催化剂催化性能较差,也是只能满足低原料浓度下的氧化生产;并且对搅拌条件要求较高,容易导致催化剂粉化和较难分离的问题。

[0006] CN111359662A公开了采用二价铜配体催化剂和双氧水氧化剂催化3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,该专利的缺点是催化剂的制备需要无水无氧等相对苛刻的反应环境,制备工艺复杂,而且双氧水的使用也增大了生产安全风险。

[0007] CN113828358A公开了采用金属配体催化剂和有机过氧化物或/和氧气用于氧化3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的方法,缺点同样是催化剂的制备需要无水无氧等相对苛刻的反应环境,制备工艺复杂,同时,使用有机过氧化物存在剧烈分解超压或燃爆的安全问题。

[0008] CN101376622A公开了采用氧化亚铜催化剂和空气用于3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法,该专利的缺点是催化剂用量大,过滤困难和循环使用次数有限的问题。

[0009] 综上所述,目前工业化3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化工艺存在催化剂用量大、易粉化,活性低,稳定性差的问题仍需解决。

发明内容

[0010] 为了解决以上技术问题,本发明提出一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂及其制备方法和应用。通过本发明提供的氧化催化剂用于氧化合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的反应,具有高活性、高反应选择性和长期稳定性的优点。

[0011] 本发明首先提出一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,该催化剂包括Bi改性的氧化铝载体以及负载的活性组分Pd0、Cu0和ZrO₂,通过高温固相反应制得的Bi改性的氧化铝载体和三种活性组分的协同作用,使催化剂具备很高的活性、选择性和良好的稳定性。使用本发明催化剂进行3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的催化氧化反应,原料转化率达100%,产品选择性可达到98.0%以上,催化剂连续稳定运行1000h以上。

[0012] 基于本发明的第二个方面,还提出一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂的制备方法,该方法原料来源广泛,操作简单,工业适用性强。

[0013] 基于本发明的第三个方面,还提出一种氧化催化剂在用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸中的应用。将本发明所述的氧化催化剂应用于3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的反应,可在较长运行时间和较高的底物浓度下维持较高的反应转化率和选择性,催化剂稳定性好,更适用于3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的连续化生产,有利于提升反应效率,降低生产成本。

[0014] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0015] 一种用于合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的氧化催化剂,包括Bi改性氧化铝载体以及负载于载体上的活性组分Pd0、Cu0和ZrO₂;

[0016] 所述活性组分在载体中的负载量分别为,Pd0 0.1-3wt%,Cu0 0.01-2wt%,ZrO₂ 0.05-1wt%,以载体重量为100wt%计。

[0017] 作为本发明提供的优选方案,所述活性组分在载体中的负载量分别为,Pd0 0.5-2wt%,Cu0 0.1-1.5wt%,ZrO₂ 0.1-0.8wt%,以载体重量为100wt%计。

[0018] 作为本发明提供的优选方案,所述Bi改性氧化铝载体由Bi前驱体和氧化铝混合后干燥、焙烧制得;优选在干燥之前研磨、筛分;

[0019] 优选地,所述Bi前驱体和氧化铝的用量以金属Bi和金属Al的摩尔比计,为(0.5-1):1;

[0020] 优选地,所述干燥条件为:干燥温度为100-150℃,优选120-140℃,干燥时间为2-10h,优选4-8h。

[0021] 优选地,所述焙烧条件为:焙烧温度为600-1500℃,优选900-1200℃,焙烧时间为8-20h,优选10-15h;通过高温焙烧生成稳定的类似尖晶石的多配位构型结构,以提高催化剂活性。

[0022] 优选地,所述Bi前驱体为硝酸铋、硫酸铋、氢氧化铋、草酸铋、碳酸铋、次碳酸铋中的一种或多种;以上Bi前驱体的原料选型仅是市面上常见的含铋化合物的有限举例,不作为对本发明主要保护范围的任何限制。

[0023] 优选地,所述Bi前驱体和氧化铝混合后,先研磨混合后筛分至100-200目,再干燥、焙烧。

[0024] 作为本发明提供的优选方案,所述氧化催化剂通过包括但不限于以下几种方法中的任意一种或多种进行制备:浸渍法、沉积沉淀法、溶胶-凝胶法、离子交换法,优选浸渍法,

更优选等体积浸渍法。

[0025] 对于可行制备方法的举例,以浸渍法为例,可参考浸渍制备负载型催化剂的一般方法,例如具体是:

[0026] 将前文提供的Bi改性氧化铝载体浸渍在含有可溶性钡盐、铜盐以及锆盐的水溶液中,待吸附平衡后干燥、焙烧,得到所述氧化催化剂。

[0027] 所述Bi改性氧化铝载体和钡盐、铜盐、锆盐的物质相对用量以制备得到预期理论组成的催化剂为准。

[0028] 进一步地,所述钡盐的原料选型包括但不限于金属钡的硫酸盐、硝酸盐、有机酸盐中的一种或多种,优选硝酸钡;

[0029] 进一步地,所述铜盐的原料选型包括但不限于金属铜的硫酸盐、硝酸盐、有机酸盐中的一种或多种,优选硝酸铜;

[0030] 进一步地,所述锆盐的原料选型包括但不限于金属锆的硫酸盐、硝酸盐和乙酸盐中的一种或多种,优选乙酸锆。

[0031] 本发明还提供一种如前文所述的氧化催化剂在3-甲氧基-4-羟基扁桃酸氧化制备3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸反应中的应用。

[0032] 在一种具体地合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的方法中:使3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液连续地经过填充有前文所述的氧化催化剂的固定床反应器,在含氧气体充压的条件下进行反应,合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸。

[0033] 所述含氧气体例如可以是氧气或空气。

[0034] 在本发明提供的合成方法中,作为优选地方案,所述反应条件为:反应温度70-120℃,优选80-100℃,反应绝对压力0.1-1MPa,优选0.3-0.7Mpa。

[0035] 在本发明提供的合成方法中,作为优选地方案,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液的pH为9-13,优选10-12。

[0036] 优选地,用于提供3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液中的采用无机碱,例如是但不限于是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾中的一种或多种,优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0037] 在本发明提供的合成方法中,作为优选地方案,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液中,3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的质量浓度为10-30wt%,优选15-25wt%。

[0038] 在本发明提供的合成方法中,作为优选地方案,所述3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的碱性水溶液的空速为1-10L/h/L·cat,优选为3-7L/h/L·cat。

[0039] 本发明的有益效果主要体现在以下几点:

[0040] (1) 以Bi改性的氧化铝作为活性组分的载体可以抑制催化剂在强碱环境下的粉化问题,催化剂稳定性显著提高,而且催化剂表面晶格氧的浓度提高,有利于提高反应活性和选择性。

[0041] (2) 活性组分Pd0、Cu0和ZrO₂的协同效应降低了反应副产物的生成,可以同时保证较高的反应转化率和选择性。

[0042] (3) 三种活性组分的特定组合从协同降低反应活化能,提高氧化活性和活性组分分散性、活性表面积以及抗烧结性能的角度上进行结构设计和优化,综合提高了反应活性,有利于缩短反应时间,从而提高产量。

[0043] (4) 本发明提供的氧化催化剂金属负载量低、抗烧结性能好,强碱环境下不易粉化,制备工艺简单、经济性好,具有很好的应用前景。

[0044] (5) 所述氧化催化剂稳定性好,尤其适用于以空气或氧气为氧化剂下的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的氧化反应,可以在维持较高的底物浓度下采用连续固定床工艺高效生产3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸,并且具有工艺操作简单、成本低、三废少,绿色环保,生产效率高的优点。

具体实施方式

[0045] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明,本发明所述实施例只是作为对本发明的说明,不限制本发明的范围。

[0046] 使用液相色谱外标标准曲线法分析确定转化率。

[0047] 液相色谱分析条件如下:

[0048] 仪器型号:岛津液相色谱SPD-20A;柱温箱:CT0-10ASvp;柱温:30℃,色谱柱为T3柱,流动相为水和乙腈,水/乙腈=20:80(vol/vol),总流速1ml/min,停留时间40min,检测器波长254nm。

[0049] 催化剂性能可以通过原料3-甲氧基-4-羟基扁桃酸的转化率和目标产物3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性来衡量。通过外标法来标定体系中3-甲氧基-4-羟基扁桃酸和3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的含量,从而确定转化率和选择性。

[0050] 实施例中反应器为固定床反应器。

[0051] 以下实施例1-5和对比例1-5用于提供不同组成的氧化催化剂。

[0052] 【实施例1】

[0053] 制备氧化催化剂A:

[0054] 将145.4g氢氧化铋和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后将该混合物转移至坩埚中,在130℃下干燥6h,再在1200℃下的空气中焙烧10h(升温速率:3℃/min),得到150g白色粉末,经过压片成型得到3*3mm的柱状载体。

[0055] 采用等体积浸渍法,取100g上述载体浸入含0.22g二水合硝酸钡、6.08g三水合硝酸铜和2.66g无水乙酸锆的水溶液中,待吸附平衡后烘干,在300℃的空气中焙烧10h,得到氧化催化剂A。

[0056] 【实施例2】

[0057] 制备氧化催化剂B:

[0058] 将71.3g次碳酸铋和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后将该混合物转移至坩埚中,在120℃下干燥4h,再在900℃下的空气中焙烧15h(升温速率:3℃/min),得到140g白色粉末,经过挤条成型得到3*3mm的条状载体。

[0059] 采用等体积浸渍法,取100g上述载体浸入含1.09g二水合硝酸钡、4.56g三水合硝酸铜和1.33g无水乙酸锆的水溶液中,待吸附平衡后烘干,在400℃的空气中焙烧8h,得到氧化催化剂B。

[0060] 【实施例3】

[0061] 将271.2g五水合硝酸铋和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后将该混合物转移至坩埚中,在140℃下干燥8h,再在600℃下的空

气中焙烧20h(升温速率:3°C/min),得到145g白色粉末,经过挤条成型得到3*3mm的条状载体。

[0062] 采用等体积浸渍法,取100g上述载体浸入含3.27g二水合硝酸钡、3.04g三水合硝酸铜和2.13g无水乙酸锆的水溶液中,待吸附平衡后烘干,在450°C的空气中焙烧6h,得到氧化催化剂C。

[0063] 【实施例4】

[0064] 将71.3g次碳酸铋和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后,再将该混合物转移至坩埚中,在150°C下干燥2h,再在1500°C下的空气中焙烧8h(升温速率:3°C/min),得到142g白色粉末,经过压片成型得到3*3mm的柱状载体。

[0065] 采用等体积浸渍法,取100g上述载体浸入含4.35g二水合硝酸钡、0.3g三水合硝酸铜和0.27g无水乙酸锆的水溶液中,待吸附平衡后烘干,在500°C的空气中焙烧4h,得到氧化催化剂D。

[0066] 【实施例5】

[0067] 将145.4g氢氧化铋和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后,将该混合物转移至坩埚中,在100°C下干燥10h,再在1000°C下的空气中焙烧12h(升温速率:3°C/min),得到147g白色粉末,经过挤条成型得到3*3mm的条状载体。

[0068] 采用等体积浸渍法,取100g上述载体浸入含6.35g二水合硝酸钡、0.03g三水合硝酸铜和0.13g无水乙酸锆的水溶液中,待吸附平衡后烘干,在600°C的空气中焙烧2h,得到氧化催化剂E。

[0069] 【对比例1】

[0070] 参照与实施例1基本相同的方法进行催化剂的制备,记作氧化催化剂F,区别仅在于,等体积浸渍过程中,将载体替换为市售的氧化铝。

[0071] 【对比例2】

[0072] 参照与实施例1基本相同的方法进行催化剂的制备,记作氧化催化剂G,区别仅在于,等体积浸渍过程中,不添加三水合硝酸铜。

[0073] 【对比例3】

[0074] 参照与实施例1基本相同的方法进行催化剂的制备,记作氧化催化剂H,区别仅在于,等体积浸渍过程中,不添加无水乙酸锆。

[0075] 【对比例4】

[0076] 参照与实施例1基本相同的方法进行催化剂的制备,记作氧化催化剂I,区别仅在于,等体积浸渍过程中,不添加三水合硝酸铜和无水乙酸锆。

[0077] 【对比例5】

[0078] 参照与实施例1基本相同的方法进行催化剂的制备,记作氧化催化剂J,区别仅在于,等体积浸渍过程中,不添加二水合硝酸钡。

[0079] 以下实施例6-10和对比例6-10用于氧化合成3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸,以对催化剂性能进行评价。

[0080] 【实施例6】

[0081] 将50ml氧化催化剂A填充至反应器中,升温至70°C,通入氧气使体系压力升至

1.0MPa,系统稳定后,以5L/h/L·cat的空速将质量浓度为15%的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸碱性水溶液(pH值为9)流经泵打入到反应器中,反应10h后,液相色谱分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.5%。催化剂连续运行1100h取样分析,原料转化率为99.6%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.2%。

[0082] 【实施例7】

[0083] 将50ml氧化催化剂B填充至反应器中,升温至80℃,通入氧气使体系压力升至0.7MPa,系统稳定后,以3L/h/L·cat的空速将质量浓度为10%的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸碱性水溶液(pH值为10)流经泵打入到反应器中,反应15h后,液相色谱分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.6%。催化剂连续运行1200h取样分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.4%。

[0084] 【实施例8】

[0085] 将50ml氧化催化剂C填充至反应器中,升温至90℃,通入氧气使体系压力升至0.5MPa,系统稳定后,以7L/h/L·cat的空速将质量浓度为20%的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸碱性水溶液(pH值为11)流经泵打入到反应器中,反应20h后,液相色谱分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.4%。催化剂连续运行1150h取样分析,原料转化率为99.4%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.3%。

[0086] 【实施例9】

[0087] 将50ml氧化催化剂D填充至反应器中,升温至100℃,通入氧气使体系压力升至0.3MPa,系统稳定后,以1L/h/L·cat的空速将质量浓度为25%的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸碱性水溶液(pH值为12)流经泵打入到反应器中,反应12h后,液相色谱分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.8%。催化剂连续运行1300h取样分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.7%。

[0088] 【实施例10】

[0089] 将50ml氧化催化剂E填充至反应器中,升温至120℃,通入氧气使体系压力升至0.1MPa,系统稳定后,以10L/h/L·cat的空速将质量浓度为30%的3-甲氧基-4-羟基扁桃酸碱性水溶液(pH值为13)流经泵打入到反应器中,反应15h后,液相色谱分析,原料转化率为100.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.1%。催化剂连续运行1400h取样分析,原料转化率为99.5%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为99.3%。

[0090] 【对比例6】

[0091] 按照与实施例6基本相同的方法进行氧化合成反应,区别仅在于,将氧化催化剂A替换为氧化催化剂F。

[0092] 反应10h后,经液相色谱分析,原料转化率为90.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为95.5%。催化剂连续运行500h取样分析,原料转化率为70.5%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为82.5%。

[0093] 【对比例7】

[0094] 按照与实施例6基本相同的方法进行氧化合成反应,区别仅在于,将氧化催化剂A替换为氧化催化剂G。

[0095] 反应10h后,经液相色谱分析,原料转化率为93.2%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为94.0%。催化剂连续运行400h取样分析,原料转化率为86.7%,3-甲氧基-4-羟基

苯乙酮酸的选择性为96.4%。

[0096] 【对比例8】

[0097] 按照与实施例6基本相同的方法进行氧化合成反应,区别仅在于,将氧化催化剂A替换为氧化催化剂H。

[0098] 反应10h后,经液相色谱分析,原料转化率为95.0%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为96.5%。催化剂连续运行500h取样分析,原料转化率为90.5%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为97.3%。

[0099] 【对比例9】

[0100] 按照与实施例6基本相同的方法进行氧化合成反应,区别仅在于,将氧化催化剂A替换为氧化催化剂I。

[0101] 反应10h后,液相色谱分析,原料转化率为85.4%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为92.3%。催化剂连续运行500h取样分析,原料转化率为80.5%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为95.1%。

[0102] 【对比例10】

[0103] 按照与实施例6基本相同的方法进行氧化合成反应,区别仅在于,将氧化催化剂A替换为氧化催化剂J。

[0104] 反应10h后,原料转化率为91.5%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为97.2%。催化剂连续运行600h取样分析,原料转化率为83.7%,3-甲氧基-4-羟基苯乙酮酸的选择性为98.4%。

[0105] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域技术的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。