

文章编号: 1003-9015(2007)03-0448-06

V-Ti-O 催化剂上一步氧化合成异烟酸

杨高军, 黄海凤, 卢晗锋, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院 浙江省多相催化重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 利用浸渍法制备的 V-Ti-O 催化剂催化氧化 4-甲基吡啶一步合成了异烟酸。对催化剂进行了 XRD 表征, 并采用液相色谱、红外等手段分析异烟酸产品。考察了 V 负载量、助剂、反应温度、空速以及进水量对催化剂性能的影响。结果表明: 酸性氧化物助剂利于提高催化性能, 碱性氧化物则会抑制催化活性。V/Ti(原子比)、反应温度和进水量对异烟酸产率有显著影响。在 V-Ti-Cr-Al-P 催化剂上, 当 V/Ti 为 0.21, 反应温度 310 °C, 4-甲基吡啶液体积空速小于 0.3 h⁻¹, 空气/水/4-甲基吡啶(摩尔比)为 96/70/1 时, 异烟酸的产率可以达到 82%。

关键词: 4-甲基吡啶; 异烟酸; 催化氧化; V-Ti-O 催化剂

中图分类号: TQ032.41; TQ426.82; TQ253.21

文献标识码: A

Oxidation of 4-picoline to Isonicotinic Acid on V-Ti-O Catalysts

YANG Gao-jun, HUANG Hai-feng, LU Han-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei

(Zhejiang Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis, College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Isonicotinic acid was directly synthesized by vapor-phase oxidation of 4-picoline over V-Ti-O catalysts prepared by impregnation method. Characterization of the catalysts prepared was carried out by using XRD and the products of the reaction were analyzed by LC and IR. The effects of V loading, promoter, reaction temperature, the space velocity and water quantity on the catalytic performance were investigated. It was found that acidic oxide promoter can improve the catalytic performance and alkaline oxide restrains the activity contrarily. Moreover, the V/Ti (atom ratio), reaction temperature and water feeding rate could affect the yield of isonicotinic acid remarkably. The highest yield (>82%) was obtained by the V-Ti-Cr-Al-P catalyst. The optimum conditions are as follows: V/Ti of 0.21, reaction temperature of 310 °C, the volume space velocity of liquid 4-picoline lower than 0.30 h⁻¹ and air/water/4-picoline (mole ratio) of 96/70/1.

Key words: 4-picoline; isonicotinic acid; catalytic oxidation; V-Ti-O catalyst

1 前言

异烟酸, 即4-吡啶甲酸, 是一种广泛应用的中间体, 主要作为异烟肼(雷米封)、特非那丁和异烟酸酯等一线抗结核药的原料^[1], 也可作为抗腐蚀剂、电镀添加剂、感光树脂稳定剂和有色金属浮选药剂等^[2]。合成吡啶甲酸主要有液相氧化和气相催化氧化两大方法。液相氧化法又主要分为试剂氧化和催化氧化^[3], 但普遍存在反应及后处理步骤多、原料利用率低、污染严重等问题。气相催化氧化则分为氨氧化-水解法^[4]和直接催化氧化法^[5,6]。氨氧化-水解法是目前工业上普遍应用的方法, 由于采用两步合成, 加大了设备投资, 而且反应用催化剂性能还有待改进。直接催化氧化法虽然还处于实验研究阶段, 但由于采用空气作为氧源一步合成吡啶甲酸, 绿色环保, 并能大大降低生产成本, 因此具有很好的发展前景。直接催化氧化法关键在于开发高性能的催化剂, 而V系催化剂已在甲基芳香烃氧化反应中体现出好的活性^[7,8], 其

收稿日期: 2005-09-23; 修订日期: 2006-03-22。

作者简介: 杨高军(1981-), 男, 浙江宁波人, 浙江工业大学硕士生。通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

中V-Ti-O系催化剂的性能较为突出^[9,10],但此类催化剂在活性和选择性方面还有不足。

本文对V-Ti-O催化氧化4-甲基吡啶合成异烟酸进行了研究,考察了V负载量、助剂和反应条件等因素对反应的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

本实验考察的 V-Ti-O 系催化剂采用浸渍法进行制备^[5]。此催化剂以 TiO_2 (锐钛矿)为载体, V 作为活性组分,同时掺入各种助剂。将钒的前驱体 V_2O_5 加入到一定量的蒸馏水中,加热、搅拌,同时滴加配制好的盐酸羟胺溶液至 V_2O_5 完全溶解,加入助剂的水溶性盐(主要为金属硝酸盐),搅拌均匀。在此溶液中加入 TiO_2 并充分搅拌,静置一定时间,利用旋转蒸发器蒸干此固液混合物中的水份。将此催化剂母体在 100 下干燥 4 h,然后在马弗炉中 450 下焙烧 4 h。焙烧后的催化剂经研磨、压片、粉碎、筛分后,选取 20~30 目的催化剂颗粒,以待活性评价。

2.2 催化剂活性评价

反应在一个装填有V-Ti-O催化剂的玻璃管反应器(经退火处理,耐热500 以上)中进行。玻璃管的前端填充瓷环以预热和分布气体,后端装填一定量的催化剂,此催化剂用等质量的 20~30目石英砂稀释,催化剂床层高度为 40 mm,控制床层温差 6 以内。整个反应在常压下进行,并采取保温措施。原料4-甲基吡啶和水置于两个三口烧瓶中,控制油浴温度不变,利用空气鼓泡进料(反应系统中,空气是过量的,在空气流量不变的情况下,总空速保持不变;仅通过改变气流速度来控制4-甲基吡啶和水的进料速度,根据进料速度和气流速的标准曲线可以确定进料量),形成4-甲基吡啶、水蒸气、空气的混合气与另一路空气混合进入反应管,在催化剂床层进行反应。反应温度通过插入到催化剂床层的热电偶(经校正)来反映。异烟酸产品(纯度98.0%~99.2%)以固体形式聚集在反应管出口。出口气体(主要为少量未反应的4-甲基吡啶和中间产物4-吡啶甲醛)经以-15 的乙醇作冷凝剂的冷凝管冷凝(低温恒温槽制冷),收集以待分析。不凝气体经色谱检测,其中4-甲基吡啶、4-吡啶甲醛和异烟酸含量小于0.1%。收集物利用液相色谱分析,产品异烟酸称量并进行液相色谱和红外分析。

2.3 产物分析

LC分析在美国瓦里安公司 PROSTER 液相色谱分析仪上进行,载液为甲醇;IR分析在 Nicolet 205 FT-IR型红外光谱仪上进行,波数范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,KBr压片制样。

2.4 催化剂表征

催化剂利用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射仪进行表征,功率 $45\text{ kV} \times 40\text{ mA}$, Cu-K 辐射,扫描速率 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 固体探测器。

3 结果与讨论

3.1 V负载量对催化剂性能的影响

V-Ti-O催化剂体系的研究已非常广泛,前人研究发现 V_2O_5 会在 TiO_2 (锐钛矿)表面发生分散形成孤立或聚合的钒氧物种 VO_x ,它们和载体之间存在较强的相互作用^[11]。Wachs等^[12]认为低负载量时V以孤立的 VO_x 形式存在,随着负载量增加,出现多聚 VO_x ,达到一个单层以后形成晶相 V_2O_5 ,选择氧化活性主要与V-O-载体间的桥键相关,钒氧双键和V-O-V键无明显作用,而单层分散的钒物种是选择氧化的主要活性物种^[13]。

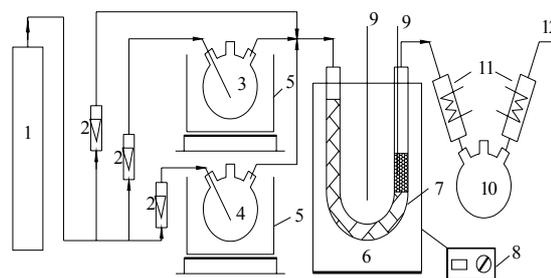


图1 实验流程图

Fig. 1 The flow diagram sketch of the experiment

- 1.air 2.flow meter 3.4-methylpyridine 4.water 5.oil bath
6.heater 7. reactor 8. temperature programmed apparatus
9. thermocouple 10.receiver 11.cooler 12. exhaust gas

由图2的V-Ti催化剂XRD谱可知,所有样品都显示了TiO₂(锐钛矿)的特征衍射峰($2\theta = 25.28^\circ$),表明在焙烧后TiO₂晶型没有改变。在V/Ti为0.07和0.21时,未发现V₂O₅晶相;而在V/Ti为0.28的催化剂中出现了V₂O₅特征峰($2\theta = 20.28^\circ$);V/Ti达到0.35时,V₂O₅的衍射峰明显增强。

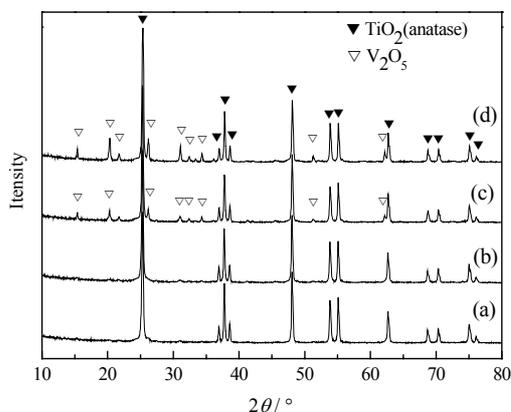


图2 不同V负载V-Ti催化剂的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of V-Ti catalysts with different V loading

V/Ti(atom ratio): 0.07(a), 0.21(b), 0.28(c), 0.35(d)

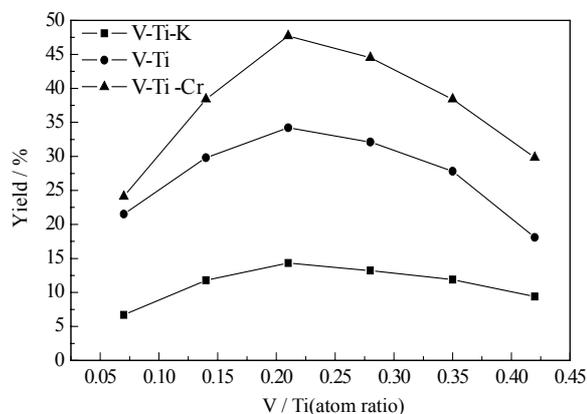


图3 V负载量对异烟酸产率的影响

Fig.3 Effect of V content on the yield of isonicotinic acid
Reaction temperature 300 . Space velocity of 4-picoline:
0.56 mL·g_(cat)⁻¹·h⁻¹. Air/water/4-picoline: 96/74/1

根据图3中V-Ti催化剂的活性数据,产率随着V负载量的增大而先增大后减小,在V/Ti为0.21处最大,V/Ti为0.42时产率明显下降。结合XRD谱图,可能在V₂O₅的负载量低于其分散容量时,表面上的钒氧化物种主要为孤立的VO_x通过V-O-Ti键与载体结合,V-O-Ti键正是选择氧化的主要活性物种,而V/Ti为0.21时,钒氧化物种接近单层饱和分布且活性最好;随V₂O₅负载量的增加,孤立的VO_x与其最邻近的钒氧化物种(可为孤立或聚合)通过V-O-V键结合,导致V-O-Ti键的比例降低和聚合钒氧化物种的比例增多;当V₂O₅的负载量高于其分散容量时,增加的V₂O₅以晶相形式存在,钒利用率下降,由于晶相V₂O₅中只有V-O-V存在,氧离子活泼性较V-O-Ti键中的弱,催化剂的活性也下降^[11]。V-Ti-K和V-Ti-Cr催化剂表现出类似的活性变化趋势,表明钒氧化物种在V-Ti-O催化剂表面的分散可能仅与V负载量、TiO₂载体以及焙烧温度有关。

3.2 助剂对催化剂性能的影响

对于4-甲基吡啶选择性氧化反应,最主要的问题不是如何活化反应物分子4-甲基吡啶,而是如何能够有效地抑制反应产物异烟酸被进一步氧化,因此设计催化剂主要考虑:(1)生成的异烟酸可以在催化剂表面迅速脱附;(2)催化剂可以提供对选择性氧化起作用的晶格氧O²⁻。针对以上两个方面,选择酸性助剂(如Cr、Al、Sb等)可以提高催化剂表面酸性,加快产物酸的脱附;而选择P、K等助剂可以减少催化剂表面O₂²⁻、O⁻等亲电性氧物种,提高O²⁻亲核氧物种,从而提高反应的选择性。从表1可以看出,与不加任何助剂的催化剂相比,单一酸性氧化物助剂的加入提高了异烟酸的产率,而碱性助剂则抑制了产率。Al、Cr、K对产率的影响最为显著,产率最大相差约40%。这主要是由于酸性助剂有利于反应生成的异烟酸(酸性)从催化剂活性表面迅速脱附,防止深度氧化,同时暴露出更多的活性位,提高了催化剂活性位的利用率。反之,碱性助剂导致了异烟酸吸附在催化剂表面而不易脱附^[14],深度氧化而生成其它副产物,降低了反应选择性;同时,碱性助剂还抑制了催化剂表面低价钒活性物种的还原,使反应的转化频率(TOF)下降^[12]。表2表明:Cr助剂存在下加入第二助剂,对产率影响不太明显,双助剂之间没有体现出很好的协同作用。

助剂除了调节催化剂表面酸碱性,还能改变催化剂作用本质。助剂Cr、Sb能降低V氧化态,并插入到V-O-V键中,分离出V-O键^[15],在减少无明显作用的V-O-V键的同时,促进了活性中心V-O-Ti键的形成;Sb^{5+/3+}、Cr^{3+/2+}自身能构成氧化还原循环,具有氧化还原性的V在此助剂的帮助下成为反应的活性位,完成Redox循环,从而促进了晶格氧的活性。助剂P的加入能降低活化能^[16]。

表 1 单助剂对催化剂性能的影响

V/Ti (atom ratio)	Promoter (atom ratio)	Yield / % (mol)
0.21	V / Al =10	54.8
0.21	V / Cr =10	52.1
0.21	V / Sb =10	49.7
0.21	V / P =10	44.2
0.21	V / Co =10	41.7
0.21	— —	38.4
0.21	V / Pb =10	21.4
0.21	V / Zn =10	18.5
0.21	V / K =10	15.2

表 2 双助剂对催化剂性能的影响

V/Ti (atom ratio)	Promoter 1 (V / Cr atom ratio)	Promoter 2 (atom ratio)	Yield / % (mol)
0.21	20	V / Al =20	60.4
0.21	20	V / Sb =20	55.2
0.21	20	V / P =20	52.7
0.21	10	— —	52.1
0.21	20	V / Mn =20	39.2
0.21	20	V / Co =20	35.4
0.21	20	V / Zn =20	23.4
0.21	20	V / Pb =20	22.9
0.21	20	V / K =20	17.8

Reaction temperature 300 . Space velocity of 4-picoline: 0.48 mL·g_(cat)⁻¹·h⁻¹. Air/water/4-picoline: 96/68/1

从表 2 看出：V-Ti-Cr-Al 催化剂作用下异烟酸产率最高，达到了 60.4%。

3.3 温度对反应的影响

图 4 表明，V-Ti-Cr-Al 和 V-Ti-Cr-Sb 作用下，反应的转化率和选择性的变化趋势基本一致。较低温度时，可能由于晶格氧活性较弱导致了催化剂的活性比较低，反应速度慢，4-甲基吡啶的转化率和异烟酸的产率都较低。转化率随反应温度的升高不断增大，但异烟酸产率先增大后降低，产率都在 310 左右达到最大值。这是由于升温促进了反应物的转化，但反应仍保持了较高的选择性，促使产率不断增大，而高温会导致催化剂表面吸附的异烟酸容易深度氧化生成其它副产物，从而使目标产物的产率降低。

3.4 空速对产率的影响

根据表 3，4-甲基吡啶空速(本文中均表示液体积空速)对异烟酸产率影响较大，在相同的反应条件下，异烟酸产率随空速的减小而增大。这主要是由于空气流速不变时，即供氧不变，减小原料进料空速，能保证 4-甲基吡啶分子与催化剂活性中心充分接触，提高了转化率，从而影响异烟酸产率。而当空速降到 0.31 h⁻¹ 以下，异烟酸产率增加缓慢，因此，平衡催化剂的处理能力和异烟酸产率，控制空速在 0.31 h⁻¹ 左右比较有利。

表 3 4-甲基吡啶空速对异烟酸产率的影响

Space velocity of 4-picoline / mL·g _(cat) ⁻¹ ·h ⁻¹	0.08	0.22	0.31	0.42	0.56	0.80	0.96
Isonicotinic acid yield / %	78.2	77.1	75.8	70.6	64.2	47.5	35.8

V-Ti-Cr-Al-P. Reaction temperature 310 . Air/water/4-picoline: 96/42/1.

3.5 进水量对反应的影响

反应中水的加入能使催化剂表面的部分 L 酸位转变为 B 酸位，而 B 酸位正是选择性催化氧化反应的活性位^[17]。水的加入并不直接影响反应速率控制步骤，但能提高反应的选择性^[18]。V-P-O 催化剂中，水能非离解地吸附在 V-P-O 上，破坏 V-O-V、V-O-P 或 P-O-P 键，使其水解形成 V-OH 与 P-OH 基团^[19]，这种键的断裂导致了新的 B 酸位形成，保证了催化剂稳定的活性，水的这一作用在 V-Ti-O 催化剂上应该也是适用的。水不仅增强了催化剂表面的 B 酸位，而且能防止甲基吡啶的非活性不可逆吸附，并利于催化剂表面的酸性产物脱附，防止过度氧化。根据热力学中化学平衡原理，原料气中加入水蒸汽对反应不

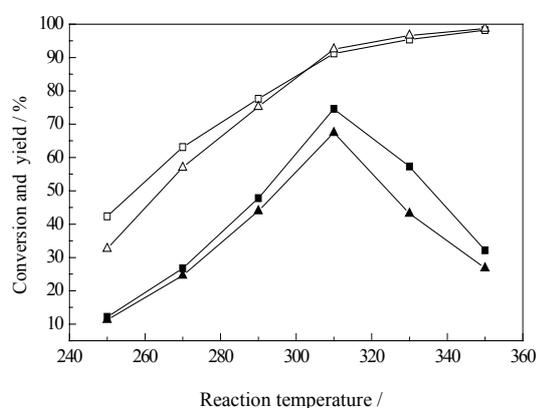


图 4 温度对转化率和产率的影响

Fig.4 Effect of temperature on the conversion and yield

Space velocity of 4-picoline: 0.48 mL·g_(cat)⁻¹·h⁻¹.

Air/water/4-picoline:96/70/1.

■, ▲ isonicotinic acid yield □, 4-picoline conversion
■, □ V-Ti-Cr-Al ▲, V-Ti-Cr-Sb

利,但对于此强放热氧化反应,高热容的水能缓解催化剂活性位局部过热的问题;同时能降低反应物浓度,减轻反应的剧烈程度,使异烟酸不易过度氧化。

从图5可以看出,在不同水/4-甲基吡啶条件下,反应转化率和产率的变化趋势基本一致,但达到最大产率的所需温度在无水情况下更高(330 左右),而且加入水对提高产率和选择性作用明显。水/4-甲基吡啶在38/1和104/1时的产率比较接近,水/4-甲基吡啶为70/1时异烟酸产率最大,在310 达到最大值(82.1%)。Takehira等^[20]研究的 $\text{CrV}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_4$ 催化剂,325 下,水/4-甲基吡啶为108/1时,产率为84.3%。

4 结 论

通过考察浸渍法制备的 V-Ti-O 系催化剂在催化氧化 4-甲基吡啶合成异烟酸反应中的性能,发现 V 负载量和助剂都是影响催化剂性能的重要因素;选择合适的反应温度和进水量,减小 4-甲基吡啶的进料空速,获得了高选择性和高产率。在 310 左右的反应温度下,4-甲基吡啶液体积空速小于 0.3 h^{-1} ,空气/水/4-甲基吡啶(摩尔比)为 96/70/1 时,异烟酸的产率达到了 82%,这一产率已比较理想,利用本法合成异烟酸具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU Xiao-hua(刘小华), DU Xi(杜曦), LI Xian-jun(李贤均) *et al.* Progress in preparation of pyridinecarboxylic acids(吡啶甲酸的制备研究进展) [J]. **Chemical Research and Application**(化学研究与应用), 2003, 15(2): 161-164.
- [2] QIAO Qing-dong(乔庆东), YU Da-yong(于大勇), LIANG Hong-yu(梁红玉). Electrochemical synthesis of 4-picolinic acid from 4-methylpyridine(电解氧化4-甲基吡啶合成异烟酸) [J]. **Fine Chemicals**(精细化工), 2000, 17(suppl.): 78-81.
- [3] Akihiro S, Satoshi S, Yasutaka I. Aerobic oxidation of methylpyridines to pyridinecarboxylic acid catalyzed by N-hydroxyphthalimide [J]. **Organic Process Research & Development**, 2000, 4(6): 505-508.
- [4] Chary K V R, Kishan G, Narayana K V *et al.* Ammoxidation of 3-picoline to nicotinonitrile over highly dispersed $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ catalysts [J]. **J Chem Research**, 1998, S(6): 314-315.
- [5] Heinz D, Hoelderich W F, Krill S *et al.* $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the vapor-phase oxidation of β -picoline: influence of the TiO_2 -carrier [J]. **Journal of Catalysis**, 2000, 192(1): 1-10.
- [6] Al'kaeva E M, Andrushkevich T V, Zenkovets G A *et al.* Formation of active state in vanadium-titanium oxide system regarding to reaction of oxidation of β -picoline to nicotinic acid [J]. **Catalysis Today**, 2000, 61(1-4): 249-254.
- [7] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Zooikovskii V I *et al.* Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of V_2O_5 with TiO_2 [J]. **Journal of Catalysis**, 2000, 193(1): 145-153.
- [8] Martin A, Lücke B. Ammoxidation and oxidation of substituted methyl aromatics on vanadium-containing catalysts [J]. **Catalysis Today**, 2000, 57(1-2): 61-70.
- [9] Heinz D, Hoelderich W, Krill S *et al.* Process for the preparation of nicotinic acid [P]. **USP**: 6, 229, 018 B1, 2001-01-02.
- [10] HUANG Hai-feng(黄海凤), ZHU Bing-chun(朱冰春), LU Han-feng(卢晗锋) *et al.* Study on green synthesis of nicotinic acid by gas-phase catalytic oxidation(气相催化氧化法烟酸的绿色合成研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2004, 18(3): 334-338.
- [11] XU Lian-bo(许连波), FAN Yi-ning(范以宁), LIU Liu(刘浏) *et al.* Dispersion and catalytic performance of vanadium oxide species over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表面钒物种的分散状态和催化性能) [J]. **Science in China B**(中国科学B辑), 2002, 32(3): 235-242.
- [12] Wachs I E, Weckhuysen B M. Structure reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports [J]. **Applied Catalysis A: General**, 1997, 157(1-2): 67-90.

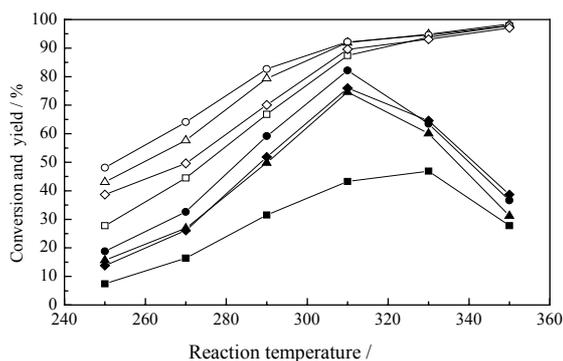


图5 不同进水量对转化率和产率的影响

Fig. 5 Effect of different water feeding speeds on the conversion and yield

V-Ti-Cr-Al-P. ■, ▲, ●, isonicotinic acid yield;

□, ○ 4-picoline conversion.

Space velocity of 4-picoline: $0.3 \text{ mL} \cdot \text{g}(\text{cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}/4\text{-Picoline} = 0/1$ (■, □) 38/1 (▲,) 70/1 (●, ○) 104/1 (,)

- [13] Bond G C, Tahir S F. Vanadium-oxide monolayer catabysts. preparation, characterization and catalytic activity [J]. **Applied Catalysis A: General**, 1991, 71(1): 1-31.
- [14] Goutam D, Wachs I E. Effect of additives on the structure and reactivity of surface vanadium oxide phase in V_2O_5/TiO_2 catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 1994, 146(2): 335-345.
- [15] Robert K G. Advances and future trends in selective oxidation and Ammoxidation catalysis [J]. **Catalysis Today**, 1999, 49(1-3): 141-153.
- [16] SONG Zhao-xia, Matsushita T, Shishido T *et al.* Crystalline $CrV_{1-x}P_xO_4$ catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-picoline [J]. **Journal of Catalysis**, 2003, 218(1): 32-41.
- [17] Savary L, Saussey J, Costentin G *et al.* Propane oxydehydrogenation reaction on a VPO/ TiO_2 catalyst. Role of the nature of acid sites determined by dynamic *in-situ* IR studies[J]. **Catalysis Today**, 1996, 32(1-4): 57-61.
- [18] Shishido T, SONG Zhao-xia, Kadowaki E *et al.* Vapor-phase oxidation of 3-picoline to nicotinic acid over $Cr_{1-x}Al_xVO_4$ catalysts [J]. **Applied Catalysis A: General**, 2003, 239(1-2): 287-296.
- [19] Zanthoff H W, Sananes-Schultz. Buchholz S A *et al.* On the active role of water during partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride over $(VO)_2P_2O_7$ catalysts [J]. **Applied Catalysis A: General**, 1998, 172(1): 49-58.
- [20] Takehira K, Shishido T, Song T *et al.* Crystalline $CrV_{0.95}P_{0.05}O_4$ catalyst for the vapor-phase oxidation of picolines [J]. **Catalysis Today**, 2004, 91-92: 7-11.