

### 3-甲基吡啶一步气相氧化合成烟酸的 $V_2O_5/TiO_2$ 催化剂研究进展

胡小波, 袁伟杰, 朱秋莲, 陈银飞, 卢晗锋

(浙江工业大学化学工程学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 烟酸作为重要的化工和医药中间体广泛应用于不同领域。相较于传统工艺, 3-甲基吡啶气相一步催化氧化合成烟酸的方法具有成本低、污染低、产品质量高等优点, 展现出良好的应用前景。目前  $V_2O_5/TiO_2$  系列催化剂在 3-甲基吡啶的氧化反应中表现出了良好的氧化活性。本文主要分析了催化剂表面的  $VO_x$  结构, 并概述了载体、制备方法、负载量、焙烧过程和助剂掺杂对结构的影响, 探讨催化剂中各组分之间的相互作用, 根据相关文献推测 3-甲基吡啶氧化的反应机理。但该类催化剂仍然存在反应速率和选择性较低、温度窗口窄、反应过程中放出的热量对催化剂的影响等一些技术问题。文章从催化剂的开发和反应器的设计两方面进行了展望。

**关键词:** 气相; 催化; 氧化; 3-甲基吡啶; 合成; 烟酸; 钒钛催化剂

**中图分类号:** TQ 032.4      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000 - 6613 (2016) 04 - 1101 - 06

**DOI:** 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.04.021

### Advances in research on $V_2O_5/TiO_2$ catalysts for the gas-phase oxidation of 3-picoline to nicotinic acid

HU Xiaobo, YUAN Weijie, ZHU Qiulian, CHEN Yinfei, LU Hanfeng

(Institute of Chemical Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** Nicotinic acid has been widely used in different fields as the important chemical and pharmaceutical intermediate. Compared with other traditional technology for production of nicotinic acid, one-step gas phase oxidation of 3-picoline has remarkable advantages of low cost, easy product separation, high product quality and few pollution. The oxidative reaction of 3-picoline on  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts had rather high activity. Thus the paper reviews the recent research progress of oxidation 3-picoline to nicotinic acid on  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. It analyzed the surface structures of the catalysts by carrier and the influence factors from the preparation methods, loading content of  $V_2O_5$ , calcination temperature and time and doping additives. It also discussed the effects of interactions among various catalytic species, and the mechanism of the catalytic reaction. Defects of low reaction rate and selectivity, narrow temperature window and the heat of exothermic reaction were also explained. Finally, the application perspective and future development in the field of  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts and the reactor design were explored.

**Key words:** gas-phase; catalysis; oxidation; 3-picoline; synthesis; nicotinic acid;  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst

烟酸作为重要的化工中间体, 广泛应用于医药、食品和饲料添加剂等方面<sup>[1]</sup>。烟酸合成工艺始于 20 世纪五六十年代, 主要生产国有瑞士、美国、日本、印度等, 我国自 20 世纪 70 年代开始生产烟酸。目前合成烟酸的主要方法有试剂氧化法、液相催化氧

收稿日期: 2015-07-16; 修改稿日期: 2015-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金(21107096)及浙江省自然科学基金(Y14E080008)项目。

第一作者: 胡小波(1988—), 男, 硕士研究生。联系人: 卢晗锋, 教授, 硕士生导师, 研究方向为环境催化、有机物部分催化氧化。E-mail: luhf@zjut.edu.cn。

化法、电氧化法、氨氧化法、气相催化氧化法<sup>[2-4]</sup>。其中试剂氧化法中高氧化性试剂的使用对环境污染较大,正逐步被淘汰;液相催化氧化法产品后处理复杂,催化剂毒性大,环境污染严重,基本已被淘汰;电氧化法由于技术难度高、生产控制严格、成本高,难以实现大规模的工业化生产;氨氧化法具有工艺气流程长、反应温度高、生产成本低等问题<sup>[5-8]</sup>。相较于传统工艺,气相催化氧化法以空气或富氧空气为氧化剂,一步氧化3-甲基吡啶合成烟酸,具有过程简单、环境污染少、生产成本低、烟酸纯度高优点,符合现代“绿色化工”的要求。而对于新工艺的研究,开发出具有良好催化活性、选择性、稳定性的催化剂成为研究的核心问题。

现有研究表明,  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂对3-甲基吡啶的选择性氧化反应具有良好的催化活性<sup>[9-10]</sup>,而通过改变催化剂的制备方法,催化剂的组成(负载量、载体、助剂)可有效地提高其催化活性<sup>[11-13]</sup>。所以本文以  $V_2O_5/TiO_2$  系列催化剂为研究对象,探究了催化剂的结构和氧化机理,综述了3-甲基吡啶空气一步氧化合成烟酸的研究进展。

## 1 $V_2O_5/TiO_2$ 结构分析

对  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂中催化剂表面活性物种的种类、在催化剂表面的分散状态、与载体之间的化学键作用等结构的分析,有助于对催化剂在反应过程中作用机理的研究。

### 1.1 表面活性 $VO_x$ 结构

BOND 等<sup>[14]</sup>在研究  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂的结构时,提出钒物种在  $TiO_2$  表面上呈外延生长状态,且呈单层分散状态,是氧化过程中的主要活性物种。

WACHS 等<sup>[15-16]</sup>提出表面钒物种与载体之间形成  $V-O-Ti$  键是主要的活性物种,这是由于  $V-O-Ti$  键中的桥氧具有电负性,在反应过程中,  $V-O-Ti$  键相对于  $V=O$  键和  $V-O-V$  键交换氧的能力要强,更有利于晶格氧的循环提供。HABER 等<sup>[17-18]</sup>认为催化剂表面暴露的高浓度  $V=O$  键的端氧在催化氧化反应中同样起着重要作用,使  $C-H$  键更易断裂,有利于脱氢反应的发生。朱冰春等<sup>[19]</sup>提出催化剂中的  $V=O$  键与  $V-O-Ti$  键共同提供反应过程中所需要的氧,二者具有协同作用,首先  $V=O$  键诱发侧链  $C-H$  键的断裂,然后  $V-O-Ti$  键中的晶格氧循环完成后续氧的提供。

SRINIVAS 等<sup>[20]</sup>通过 EPR、MAS、NMR、DRUV-Vis 分析方法,发现  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂表面均

匀的分布着  $VO_4^{3-}$ 、 $VO_3^-$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_6^{2-}$ 、 $V^{4+}$  共5种氧化态钒物种,其中  $VO_3^-$  和  $VO_4^{3-}$  是主要的活性物种。

### 1.2 载体对结构影响

CHARY 等<sup>[21]</sup>通过  $NH_3$ -TPD 测定了  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂表面的酸性位,发现  $V_2O_5$  负载在锐钛矿相  $TiO_2$  上与负载在金红石相  $TiO_2$  上相比具有更多的酸性位,锐钛矿相  $TiO_2$  具有稳定的晶型,降低了催化剂在焙烧过程锐钛矿相向金红石相的转变<sup>[22]</sup>,  $V_2O_5$  在锐钛矿  $TiO_2$  表面更容易形成单层分散。提高了催化剂的催化活性。高比表面积的载体可负载更多的活性组分,有利于钒物种在其表面上的分散,使得催化剂外比表面积降低,从而降低了热点,适合高放热的选择性氧化反应。

### 1.3 制备方法对结构影响

$V_2O_5/TiO_2$  催化剂主要通过湿浸渍法获得,活性中心钒以偏钒酸铵作为前体,溶解于酸性溶液中。

#### 1.3.1 单次浸渍

YOUN 等<sup>[23]</sup>通过控制溶液的酸性来控制偏钒酸铵溶解后的价态,有  $V^{3+}$  (黄色)、 $V^{4+}$  (蓝色)、 $V^{5+}$  (绿色) 共3种价态。并分析了不同价态制备的催化剂的结构, BET 分析表明催化剂的表面结构(比表面积和孔容)并没有太大的区别, XRD 分析表明钒高度分散于催化剂的表面,  $TiO_2$  呈锐钛矿相, XPS 分析表明催化剂中钒物种的价态主要是  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$ , 通过对3种价态的7%  $V_2O_5/TiO_2$  (质量分数)催化剂进行 Raman 分析,发现  $V^{3+}$  相比于  $V^{4+}$  制备的催化剂具有更好的调节钒物种的能力,  $V=O$  向高位移动, UV-Vis 分析发现  $V^{3+}$  制备的催化剂得到的钒物种的聚合程度较其余的要高,  $H_2$ -TPR 分析发现,  $V^{3+}$  和  $V^{5+}$  制备的催化剂只有一个不对称的还原峰,而  $V^{4+}$  制备的催化剂出现了两个清晰的还原峰,低温还原峰是由+4价开始被还原的,可见  $V^{4+}$  制备的催化剂中  $V^{4+}$  含量较多。

由此可见,不同价态的钒溶液前体制备得到的催化剂结构存在着一定的差异,对反应有着不同程度的影响。

#### 1.3.2 多次浸渍

唐爱东等<sup>[24]</sup>将一定量的偏钒酸铵溶解于草酸溶液后,加入  $TiO_2$  载体,于  $60^\circ C$  恒温搅拌浸渍6h,过滤干燥后,再用滤液浸渍,直至滤液被完全浸干,焙烧得到固体催化剂。通过 DRUV-vis 表征可知多次浸渍促进了催化剂表面钒物种的分散,减少了晶态和多聚钒的生成,提高了催化剂的活性。但是该

方法由于制备过程过于繁琐, 不具有工业应用性。

#### 1.4 负载量对结构的影响

NARAYANA 等<sup>[25-26]</sup>研究了不同负载量的  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂, 当  $V_2O_5$  负载量为 7.4% (质量分数) 时, 钒物种在  $TiO_2$  表面呈单层覆盖, 高分散的钒氧物种主要以 V—O—Ti 键结合在  $TiO_2$  表面, 随着负载量的增加, 催化剂表面形成各种结构的  $VO_x$  物种, 孤立的  $VO_x$  与其邻近的钒氧物种 (孤立态或聚合态) 通过 V—O—V 键相连而聚合, 使 V—O—V 键比例上升, V—O—Ti 键比例相应降低, 催化剂表面具有氧化活性的 V—O—Ti 键部分被 V—O—V 键所覆盖, 从而导致催化剂的整体催化活性下降。

BULUSHEV 等<sup>[27]</sup>提出催化剂吸附氧的能力随着  $V_2O_5$  在载体单分子层表面上的负载量的增加而增加, 达到一定值之后会随之降低, 高负载量容易使催化剂在氧化过程中发生烧结现象, 降低其使用寿命, 同时在焙烧的过程中促使锐钛矿相的  $TiO_2$  向金红石相转变, 催化剂中 V—O—Ti 键含量降低, 氧化活性随之降低。

通过文献分析,  $V_2O_5$  较为理想的负载量为 15%~20%, 此时烟酸的产率和选择性较高。

#### 1.5 焙烧温度对结构的影响

焙烧过程中温度的高低对催化剂的晶粒尺寸有较大的影响, 从而影响催化剂的催化效果<sup>[28]</sup>。

AL'KAEVA 等<sup>[29-30]</sup>研究焙烧温度对  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂晶相结构的影响时, 发现  $V_2O_5$  负载量越高, 催化剂的焙烧温度的要求越高, 当焙烧温度在 300~500℃ 范围内时, 钒化物易在锐钛矿  $TiO_2$  载体表面呈单层分布, 且容易形成 V—O—Ti 键, 当焙烧温度高于 500℃ 时,  $V_2O_5$  与锐钛矿  $TiO_2$  载体发生相互作用生成氧化活性低的金红石相  $V_xTi_{1-x}O_2$ 。

ALKAYEVA 等<sup>[31]</sup>分析了质量分数 20%  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂在不同温度下焙烧后的结构, 如表 1 所示,

表 1 焙烧温度对催化剂结构的影响<sup>[31]</sup>

催化剂	温度/℃	晶相	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	孔径/nm
$V_2O_5/TiO_2$	400	$V_2O_5$	120	1~2
		$TiO_2$ , 锐钛矿		3~7
$V_2O_5/TiO_2$	450	$V_2O_5$	40	60~70
		$TiO_2$ , 锐钛矿		60~70
$V_2O_5/TiO_2$	500	$V_2O_5$	25	80~90
		$TiO_2$ , 锐钛矿		80~90

注: 焙烧 4h。

随着焙烧温度的增加, 催化剂的比表面积和孔径有着较大的区别, 450℃ 焙烧后的催化剂对烟酸具有较好的氧化活性和选择性。400℃ 焙烧后的催化剂比表面积较大, 但容易使 3-甲基吡啶过渡氧化, 导致对烟酸的选择性低, 而 500℃ 焙烧后的催化剂比表面积低, 氧化活性相对较低。可见合适的焙烧温度对催化剂的催化效果具有重要的影响。

#### 1.6 助剂掺杂对结构的影响

研究表明单组分的  $V_2O_5$  供氧活性比较大, 脱氢中心数目比较少, 容易发生深度氧化, 催化剂的选择性较低<sup>[32]</sup>, 向催化剂中掺杂助剂, 可有效地提高催化剂的选择性, 主要有以下几类体系。

##### 1.6.1 V-P 体系

冯静等<sup>[33]</sup>向  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂中掺杂助剂 P, 制得 P-V/ $TiO_2$  催化剂, 发现催化剂的氧化活性和选择性随着 P/V 的变化而变化, 当 P 质量分数为 V 含量的 2% 时, 催化剂的选择性最好, 且其氧化活性也没有降低, 300℃ 下烟酸的摩尔产率范围为 64%~71%, 选择性范围为 67%~75%, 3-甲基吡啶的转化率约为 94%。

对于 P-V/ $TiO_2$  催化剂的分析, OVERBEEK 等<sup>[34]</sup>提出  $TiO_2$  和 VPO 发生了强相互作用, 形成了 Ti—O—V 键, 提高了催化剂中晶格氧的活动性。卢晗锋等<sup>[35]</sup>提出 P 的引入, 破坏了  $V_2O_5$  的晶态结构, 呈现无定形态, 内层的 V=O 氧化活性中心与 P—OH 的 B 酸中心共同组成新的复合氧化活性中心, 活化 C—H 键, 同时磷酸盐在催化剂表面聚集抑制了参与过渡氧化的亲电子型氧离子  $O_2^-$  和  $O^-$  的生成, 这是导致催化剂选择性提高的重要因素之一。

SONG 等<sup>[36]</sup>研究了  $CrV_{1-x}P_xO_4$  催化剂, P 的引入改变了催化剂中钒物种的形态, 随着 P 含量的增加, 催化剂中钒物种价态逐渐降低,  $V^{4+}$  的含量增加, V—O—P 键代替了部分 V—O—V 键, 供氧中心数目下降, 抑制了催化剂表面氧的活性, 但相对的烟酸的选择性却得以提高。过高的 P 会使主要的活性物种单斜晶相  $CrVO_4-I$  转变为正交晶相  $CrVO_4-III$ , 催化剂中晶格氧数目减少, 降低了催化剂的氧化活性。GRAHAM 等<sup>[37]</sup>认为 3-甲基吡啶氧化反应中  $V^{5+}/V^{4+}$  的协同作用是催化剂选择性氧化的活性中心, 而 P 的掺杂有效地改变了催化剂中  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$  的比例, 在不降低催化剂的氧化活性的同时提高催化剂的选择性。

##### 1.6.2 V-Cr 体系

WECKHUYSEN 等<sup>[38]</sup>认为铬元素非常活泼, 易

与钒聚合形成新的晶相，反应过程中易吸附各种有机或无机分子，也即降低了分子在催化剂表面的吸附活化能。ROBERT<sup>[39]</sup>认为铬元素降低了钒物种的氧化价态，并插入到V—O—V键中，分离出V—O键，促进了V—O—Ti键的形成。袁伟杰等<sup>[40]</sup>采用浸渍法制备了Cr-V/TiO<sub>2</sub>催化剂，发现Cr的掺杂改变了催化剂原本的晶相结构，Cr与V形成了CrVO<sub>4</sub>晶相，催化剂中晶格氧的含量增加，氧化活性提高，高掺杂量的Cr-V/TiO<sub>2</sub>催化剂易发生过渡氧化，2% Cr-V/TiO<sub>2</sub>（质量分数）催化剂选择性最佳，烟酸的产率最好。

SHISHIDO等<sup>[41]</sup>研究了Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>VO<sub>4</sub>催化剂，提出Cr在催化剂表面形成Cr<sub>4</sub>O<sub>16</sub>分子簇，有效促进了VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的生成，Cr与V形成的CrVO<sub>4</sub>晶相对甲基芳烃的氧化反应具有独特的选择性，Al与V形成了AlVO<sub>4</sub>晶相，提高了催化剂的比表面积和酸性，AlVO<sub>4</sub>晶相和CrVO<sub>4</sub>晶相能够相互稳定地存在于催化剂的表面，表面具有V—O—V键、O—Cr键、Cr—O—Cr键，在CrVO<sub>4</sub>结构中分散着V—O—Cr键，同时在Cr的作用下，孤立的钒物种具有一定的氧化还原性能。

### 1.6.3 其他助剂

黄海凤等<sup>[19]</sup>向V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂中掺杂一种或

两种不同的助剂（Al、Sb、Cr、Mn、Co、Pb、Zn、Fe、W等），制备得到双金属或三金属负载型催化剂，认为部分酸性氧化物（Al、Mn、Cr）助剂的掺杂有利于催化剂表面的钒物种的还原，缩短了催化剂的还原过程，提高了反应的转化频率（TOF），同时反应生成的具有酸性性质的烟酸较为容易的从催化剂表面脱附，从而烟酸的产率得以提高，而碱性氧化物助剂的掺杂容易使烟酸吸附在催化剂表面，而被进一步氧化成吡啶或CO<sub>x</sub>，从而降低了烟酸的产率。而三金属负载型氧化物中Cr-Sb-V/TiO<sub>2</sub>催化剂的氧化活性最好。

## 2 反应机理讨论

现有研究表明3-甲基吡啶氧化从侧链甲基C—H键的活化开始，逐步氧化成羧酸。POPOVA等<sup>[42]</sup>利用3-甲基吡啶原位红外技术比较了3-甲基吡啶在纯TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂表面的反应过程，发现在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂表面上出现了复合氧化物，说明催化剂中的活性物种钒参与了3-甲基吡啶的氧化过程，形成了过渡中间体。

CHESALOV等<sup>[43-44]</sup>认为烟酸的生成过程有两种形式，如图1所示。路线一：3-甲基吡啶首先吸附在催化剂的表面，侧链甲基的C—H键被活化，

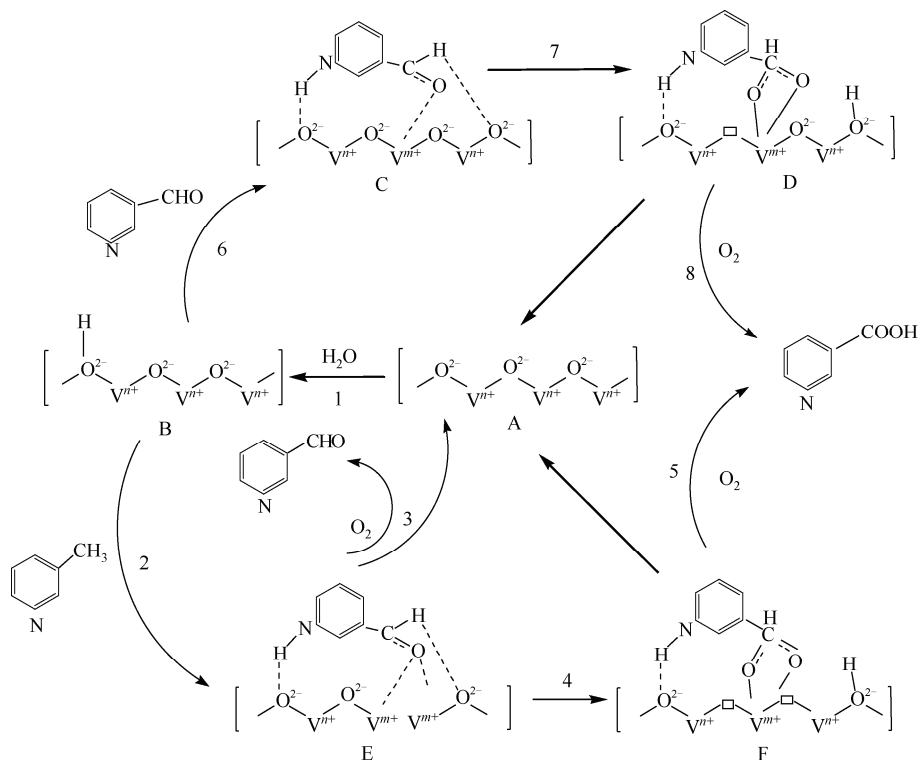


图1 反应机理

甲基被氧化成羰基, 形成一个复杂的醛类中间体(E物种), 醛基在催化剂的作用下被进一步氧化成羧基, 形成烟酸。路线二: 3-甲基吡啶首先吸附在催化剂的表面, 侧链的甲基被氧化形成了醛基, 吡啶-3-甲醛从催化剂的表面脱附, 吡啶-3-甲醛作为新的吸附物种重新吸附在催化剂的表面, 被氧化成烟酸。这两种方式是同时进行的, 供氧过程成为整个催化反应的控制步骤。

反应过程中  $H_2O$  的引入有助于催化剂的表面形成更多的 B 酸位, 钒物种与  $H_2O$  作用形成了新的活性中心  $[VO_x]_n \cdot H_2O$ , 有利于 3-甲基吡啶和吡啶-3-甲醛在催化剂表面的吸附。钒物种在还原剂 3-甲基吡啶的作用下, 高价态的钒物种被还原成低价态, 不断消耗的晶格氧在气相氧的作用下得以不断的补充, 催化剂形成了很好的氧化-还原循环, 不同价态的钒物种共同作用将 3-甲基吡啶氧化成烟酸, 同时高流动性的氧保证了烟酸的脱附和催化剂的再氧化能力, 使整个反应达到稳定的动态平衡。

### 3 结论与展望

烟酸作为人们日常生活的必需品, 随着生活水平的提高, 其需求量不断的增加, 经过国内外研究者们多年的努力, 一步气相催化氧化 3-甲基吡啶合成烟酸的催化剂体系的研究日渐完善, 目前通过浸渍法制备的负载型  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂展现出了良好的催化活性和选择性, Cr 和 P 元素的掺杂对催化剂催化活性和选择性的提高有着显著的效果, 为工业化的实现提供了一定的理论基础。

对于该工艺的研究目前主要停留在中试阶段, 主要有以下几点问题: ①反应速率低; ②反应温度窗口窄; ③反应过程中放出热量。可从以下两个方面解决。

(1) 开发出活性好、选择性高、稳定性好的催化剂。催化剂是实现工业化过程中最主要的障碍, 是整个工艺的核心所在。对于甲基芳烃的氧化反应, 其氧化过程较为复杂, 产物也相对较多, 对反应过程的控制至关重要, 在目前催化剂研究的基础之上, 通过掺杂不同的助剂改变催化剂的整体结构, 已知 P 元素能够抑制催化剂的氧化活性, 提高催化剂的选择性, 所以可以考虑向  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂中掺杂 P 和 M 元素 (M 为其他活泼性助剂), 制备一种新型的双助剂负载型 M-P-V/ $TiO_2$  催化剂, 可能有两种情况: ①金属 M 和 V 或 P 形成了新的晶相, 成为新的活性中心; ②金属 M 能够独立存在于催化剂的

表面, 在反应过程中形成了新的具有氧化活性的物种, 改变催化剂中活性物种的形态, 和具有抑制催化剂氧化活性的 P 元素相互牵制, 构成独立的双氧化-还原催化体系, 同 V 一起共同作用。通过对文献分析, 发现金属 Ag 在氧化反应中具有独特的作用, 金属 Ag 和氧作用产生亲电子型氧离子, 此类氧物种具有很高的氧化活性, 能够极大地提高催化剂的氧化活性, 和 P 元素的抑制作用刚好形成了对立, 可能对催化剂整体的催化活性、选择性、稳定性的提高具有一定的作用, 同时也提高了反应速率。

(2) 工艺设计至关重要 3-甲基吡啶氧化过程中放出的热量如果没有及时从反应器中移除, 可能会导致催化剂表面局部温度过高, 使吸附在该处的 3-甲基吡啶被分解, 极大地浪费了原料的使用效率, 催化剂也因此而烧结, 产生积炭, 不仅降低了催化剂的氧化活性, 也可能会堵塞反应管, 所以反应器的设计至关重要, 良好的反应器可有效移除该部分的热量, 考虑到产率烟酸是以固体的形式直接和尾气进行分离, 故可通过整个工艺的循环将尾气中部分热量重新利用起来, 同时也将部分未反应的原料进行二次反应, 从而提高烟酸的产量。但是应注意到一个问题, 就是 3-甲基吡啶不可避免地会有些许的分解, 循环过后系统中含氮物种会不断集聚, 烟腈的含量不断增加, 同时  $CO_x$  也会聚集, 而烟腈通过水解可得到烟酸, 所以控制好气体在系统中循环的时间, 一段时间之后将尾气通入碱性溶液中, 再进一步处理得到烟酸。

采用空气氧化 3-甲基吡啶合成烟酸, 能够节约资源, 优化产业结构, 为我国的可持续发展的实现提供科技动力。

### 参 考 文 献

- [1] 彭丽, 郭梅, 姜俊艳. 烟酸的制备与前景展望[J]. 化学工程师, 2004 (6): 40-41.
- [2] 赵东江, 马松艳. 烟酸的合成方法与开发前景[J]. 江苏化工, 2005, 33 (1): 53-56.
- [3] 张玉敏, 张恒彬, 姬长征. 烟酸的合成工艺和研究进展[J]. 化工文摘, 2005 (1): 44-46.
- [4] 朱冰春, 王宇光, 卢晗锋. 烟酸的合成方法进展[J]. 化工时刊, 2004, 18 (2): 1-4.
- [5] 李艳云, 尹振晏, 宫彩红. 烟酸的研究进展[J]. 北京石油化工学院学报, 2006, 14 (1): 59-64.
- [6] 王留成, 徐海升, 王福安. 烟酸合成技术研究进展[J]. 精细化工, 2004, 21 (2): 133-136.
- [7] MUKHOPADHYAY S, MUKHOPADHYAY J K, PONDE D E, et al. Kinetics and process parameter studies in oxidative chlorination of 4-methylphenol under phase-transfer conditions[J]. Organic Process Resrarch & Development, 2000, 4 (6): 509-512.

- [8] AKIHIRO S, SATOSHI S, YASUTAKA I. Aerobic oxidation of methylpyridines to pyridinecarboxylic acids catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide[J]. *Organic Process Resrarch & Development*, 2000, 4: 505-508.
- [9] VOROBYEV P B, SAURAMBAEVA L I, MIKHAILOVSKAYA T P. Oxidation of 3- and 4-methylpyridines on modified vanadium oxide catalysts[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2013, 83 (5): 972-978.
- [10] VOROBYEV P B, SAURAMBAEVA L I, MIKHAILOVSKAYA T P, et al. Vapor-phase oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid on  $V_2O_5$  and modified vanadium oxide catalysts[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, 87 (7): 887-894.
- [11] 陈菲. 3-甲基吡啶氨氧化  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2008.
- [12] 倪康婧. 3-甲基吡啶氨氧化制 3-氰基吡啶催化剂研究[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2007.
- [13] 叶代启, 梁红, 黄仲涛. 催化剂活性组分与载体相互作用研究[J]. *物理化学学报*, 1993, 9 (4): 501-505.
- [22] 杨高军, 黄海凤, 卢晗锋, 等. V-Ti-O 催化剂一步氧化合成异烟酸[J]. *高效化学工程学报*, 2007, 21 (3): 448-453.
- [14] BOND G C, TAHIR S F. Preparation, characterization and catalytic activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 71 (1): 1-31.
- [15] WACHS I E, WECKHUYSN B M. Structure reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 67-90.
- [16] BURCHAM L J, WACHS I E. The origin the support effect in support metal oxide catalysts: *in situ* infrared and kinetic studies during methanol oxidation[J]. *Catalysis Today*, 1999, 49: 467-484.
- [17] HABER J, WITKO M, TOKARZ R. Vanadium pentoxide I. Structure and properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 3-22.
- [18] GRZYBOWSKA-S WIERKOSZ B. Active centres on vanadia-based Catalysts for selective oxidation of hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 409-420.
- [19] 黄海凤, 朱冰春, 卢晗锋, 等. 气相催化氧化法烟酸的绿色合成研究[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18 (3): 334-338.
- [20] SRINIVAS D, HÖLDERICH W F, KUJATH S, et al. Active sites in vanadia/titania catalysts for selective aerial oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259: 165-173.
- [21] CHARY K V R, KISHAN G, LAKSHMIK S. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on titania[J]. *Langmuir*, 2000, 16 (18): 7192-7199.
- [22] BOKHIMI X, MORALES A, AGUILAR M, et al. Local order in Titanium polymorphs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26 (12): 1279-1287.
- [23] YOUN S, JEONG S, KIM D H. Effect of oxidation states of vanadium precursor solution in  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts for low temperature  $NH_3$  selective catalytic reduction[J]. *Catalysis Today*, 2014, 232: 185-191.
- [24] 唐爱东, 向辉, 王朵, 等. 钒钛催化剂制备工艺参数对其表面结构与催化性能的影响[J]. *武汉科技大学学报*, 2011, 34 (6): 440-445.
- [25] NARAYANA K V, VENUGOPAL A, RAMARAO K S. Ammoxidation of 3-picoline over  $V_2O_5/TiO_2$ (anatase)system I. Relationship between ammoxidation activity and oxidation state of vanadium[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 150: 269-278.
- [26] WITKO M, TOKARZ R, HABER J. Vanadium pentoxide II. Quantum chemical modeling[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157: 23-44.
- [27] BULUSHEV D A, KIWI-MINSKER L, RENKEN A. Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation spectroscopic characterisation and transient kinetics study[J]. *Catalysis Today*, 2000, 57: 231-239.
- [28] 吕志升, 李朝阳, 熊士健, 等. 烟碱酸的制造方法及该方法所用的触媒: 100386317C[P]. 2008-05-07.
- [29] 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  $\beta$ -picoline to nicotinic acid[J]. *Catalysis Today*, 2000, 61: 249-254.
- [30] 张新, 吴俊升, 魏丹, 等. 钒含量和焙烧温度对  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂物理和化学性质的影响[J]. *科技导报*, 2012, 30 (33): 35-40.
- [31] ALKAYEVA Y, GIBADULLIN R, MERAKHOVICH, et al. Microwave assisted heterogeneous vapor-phase oxidation of 3-picoline to nicotinic acid over vanadium-titanium oxide catalytic system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 491: 1-7.
- [32] HUCKNALL D J. Selective oxidation of hydrocarbons [M]. *New York: Academic Press*, 1974: 23-30.
- [33] 冯静, 张明森, 柯丽, 等. 3-甲基吡啶空气氧化制烟酸催化剂的研究[C]//中国化学学会. 第九届全国青年催化化学会议论文集. 上海: 中国石化出版社, 2003.
- [34] OVERBEEK R A, WARRLNGA P A, CROMBAG M J D, et al. Preparation, characterization and testing of newly developed titania supported VPO catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 135 (2): 209-230.
- [35] 卢晗锋, 周瑛, 黄海凤, 等. VPO 催化剂制备条件对其催化甲苯氨氧化反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2005, 26 (2): 101-105.
- [36] SONG Z X, MATSUSHITA T, SHISHIDO T, et al. Crystalline  $CrV_{1-x}P_xVO_4$  catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-picoline[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218: 32-41.
- [37] GRAHAM J, CINGS G, AMOLD D. Role of the product in the transformation of a catalyst to its active state[J]. *Nature*, 1994, 368: 41-45.
- [38] WECKHUYSN B M, WACHS I S, SCHOONHEYDT R A, et al. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96: 3327-3349.
- [39] ROBERT K G. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis[J]. *Catalysis Today*, 1999, 49 (13): 141-153.
- [40] 袁伟杰, 卢晗锋, 张波, 等. 铬掺杂对  $V_2O_5/TiO_2$  催化氧化 3-甲基吡啶合成烟酸性能的影响[J]. *分子催化*, 2011, 25(4): 322-327.
- [41] SHISHIDO T, SONG Z X, KADOWAKI E, et al. Vapor-phase oxidation of 3-picoline to nicotinic acid over  $Cr_{1-x}Al_xVO_4$  catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 239: 287-296.
- [42] POPOVA G Y, ANDRUSHKEVICH T V, CHESALOV Y A, et al. Mechanism of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid on V-Ti-O catalyst as studied by *in situ* FTIR[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2006, 87 (2): 387-394.
- [43] OVCHINNIKOVA E V, ANDRUSHKEVICH T V, POPOVA G Y, et al. Oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid over  $V_2O_5-TiO_2$  catalyst: kinetic studies and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 154: 60-68.
- [44] CHESALOV Y A, OVCHINNIKOVA E V, CHERNOBAY G B, et al. Mechanism of the oxygen involvement in nicotinic acid formation under  $\beta$ -picoline oxidation on V-Ti-O catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2010, 157 (1/2/3/4): 39-43.