

文章编号: 1001-3555(2011)04-0322-06

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

袁伟杰, 卢晗锋, 张波, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 为进一步提高 V_2O_5/TiO_2 催化剂对气相一步催化合成烟酸反应的活性和选择性. 通过浸渍法制备一系列掺杂过渡金属铬的 V_2O_5/TiO_2 催化剂, 并对催化剂进行了 BET、XRD、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 表征. 结果表明, 掺杂 Cr 后催化剂产生了新晶相 $CrVO_4$, 减小了 V_2O_5 晶粒尺寸, 并提高了催化剂的酸性, 可较大地提高催化剂活性. 少量的 Cr 掺杂促进了 V_2O_5 晶格氧的活动性, 可同时提高了烟酸的产率和选择性. 但过量 Cr 掺杂, 使催化剂表面氧数量增多, 导致选择性出现较大的下降. 当在 Cr 掺杂量 2% 时, 260 °C 的反应温度下烟酸的摩尔产率可达 77%.

关键词: 3-甲基吡啶; 气相氧化; 烟酸; V_2O_5/TiO_2 ; 铬掺杂

中图分类号: TQ032.4; TQ426; O643.3 文献标识码: A

烟酸广泛用于医药、化工、食品、饮料及饲料添加剂, 是人体和动物体不可缺少的营养成分. 目前较为成熟的合成方法有试剂氧化法、氨氧化法和电解氧化法等^[1-2], 但普遍存在工艺流程长, 反应效率低和环境污染的问题, 因此开发一种新的对环境友好的, 生产成本低烟酸绿色合成方法十分迫切^[3-5]. 3-甲基吡啶气相选择性氧化法利用空气氧为氧源, 一步直接合成烟酸, 除产生少量 H_2O 外, 无其它污染物生成, 是一种环境友好和原子经济的合成路线. 通过前期研究发现^[6-7], V_2O_5/TiO_2 催化剂是一类具有优良选择性氧化催化剂, 但同时也存在反应速率低和选择性对温度敏感的问题, 因此进一步提高催化剂的低温活性和抑制过渡氧化是 V_2O_5/TiO_2 应用前必须解决的问题.

Song 等人^[8]通过对 Cr-V/ TiO_2 催化剂体系研究发现, 催化剂表面孤立的 VO_4 为 3-甲基吡啶选择性氧化的活性位, 而 Cr 引入后在表面形成 Cr_4O_{16} 分子簇可有效促进 VO_4 生成; 另外 Takehira 等人^[9]也发现催化剂表面单斜相的 $CrVO_4$ 具有对芳香酸独特的选择性. 但研究也表明, Cr 大量掺杂在提高选择性的同时, 也会降低 V-Ti 催化剂的低温活性. 因此是否可以在不降低催化剂活性同时, 通过少量 Cr 的掺杂来提高 V_2O_5/TiO_2 催化剂选择性. 基于这一

思路, 论文通过浸渍法制备了一系列低 Cr 含量掺杂的 V_2O_5/TiO_2 为催化剂(1.0%、2.0%、4.0%), 并用 XRD、BET、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 对催化剂进行表征, 探索 Cr 的催化作用机理, 为制备高活性和选择性的 V_2O_5/TiO_2 催化剂提供参考.

1 实验部分

1.1 TiO_2 载体的制备

采用共沉淀法制备 TiO_2 ^[10]. 加入一定量的去离子水, 在去离子水中加入适量 $TiOSO_4$ (去离子水与 $TiOSO_4$ 质量比为 10:1), 60 °C 水浴搅拌, 使其完全溶解(溶液透明), 滴加 25% 氨水溶液(控制滴加速度为 5 mL/min), 控制终点 pH 值为 10~11 (pH 试纸测定). 生成悬浮液在 40 °C 下静置 10 h. 过滤、洗涤, 得到固体在 110 °C 下干燥 10 h, 研磨. 然后在 550 °C 焙烧 5 h, 得到 TiO_2 备用.

1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 V_2O_5/TiO_2 ^[11-13] 催化剂, V_2O_5 的负载量为 20%. 将一定量的草酸加入去离子水中(去离子水与草酸质量比为 20:1), 将溶液加热到 40 °C 并搅拌使草酸完全溶解. 将偏钒酸铵加入草酸溶液中搅拌至完全溶解(偏钒酸铵与草酸摩尔比为 1:2), 再加入一定量硝酸铬, 使其混和

收稿日期: 2011-07-10; 修回日期: 2011-08-04.

作者简介: 袁伟杰, 男, 生于 1987 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn.

均匀. 将 TiO_2 加入此溶液中充分搅拌, 放置浸渍 2 h, 再旋转蒸干. 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h, 然后在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 焙烧后的催化剂经压片、敲碎、过筛后, 制得 $0.900\sim 0.675\text{ mm}$ 的催化剂颗粒备用. 催

化剂标记为 $Cr_xV_{1-x}O_{2.5-x}$, x 表示 Cr 的掺杂量.

1.3 催化剂活性测试

气相氧化在直径为 20 mm 反应管内进行, 其流程见图 1, 催化剂装填量为 4 g, 进料比控制为 3-

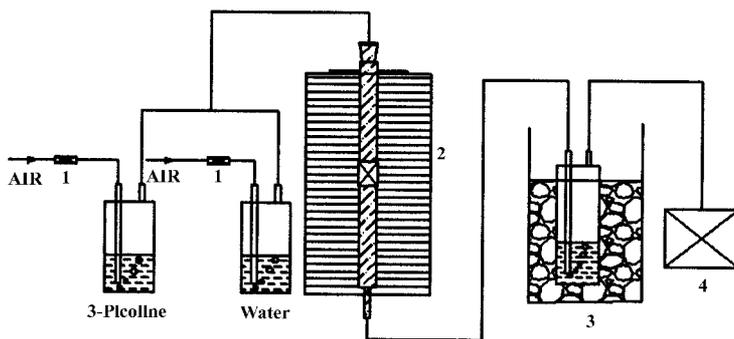


图 1 气相氧化实验装置流程

Fig. 1 Experimental apparatus for gas phase oxidation

1. flow meter; 2. tubular furnace; 3. ice water bath; 4. gas chromatogram

甲基吡啶/空气/水 = 1/150/30. 3-甲基吡啶和水通过鼓泡的形式混合进入催化剂床层, 所有管路在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 保温, 以保证进料空速的稳定. 经过反应后, 大部分烟酸产品凝结在反应管的尾部, 收集称重. 反应尾气则经冰水浴吸收后直接进入在线气相色谱, 分析检测残余 3-甲基吡啶和吡啶甲醛的浓度. 冰水浴收集到的产物则经过蒸馏实现固液分离, 液体采用气相色谱检测没反应的 3-甲基吡啶和吡啶甲醛, 固体则为产品烟酸. 凝固在反应管底部的固体和蒸馏出的固体均为烟酸产品, 其产品纯度经液质联用分析, 纯度达到 99.8% 以上. 文中出现的产率均为摩尔产率.

1.4 催化剂表征

催化剂的晶相结构在 ARL SCINTAG X' TRA 型 X 射线衍射仪 (Ni 滤波, Cu $K\alpha$ 辐射源) 上测定, 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 80^\circ$ 步长为 $0.02^\circ/s$.

H_2 -TPR 采用衢州泛泰的程序升温化学吸附仪 FINESORB-3010E. 催化剂装量为 0.1 g. 催化剂首先在氩气气氛中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 1 h, 冷却至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 然后通入 20% 的氢气 ($H_2 + Ar$), $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫催化剂 20 min, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$. 氢气的消耗量由热导检测器 (TCD) 检测. TCD 池温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, TCD 电流为 60 mA.

NH_3 -TPD 采用衢州泛泰的程序升温化学吸附仪 FINESORB-3010E. 催化剂装量为 0.1 g. 催化剂先在氩气气氛中 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 1 h, 冷却至 $25\text{ }^\circ\text{C}$,

通入 1% 氨气 (其余为氮气) 使催化剂吸附饱和. 再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温 $500\text{ }^\circ\text{C}$. TCD 池温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, TCD 电流为 90 mA.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 表征

图 2 给出了不同 Cr 掺杂量的 V_2O_5/TiO_2 催化

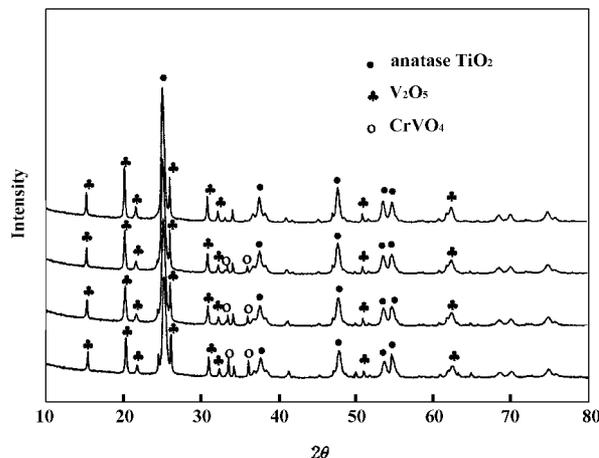


图 2 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of V_2O_5/TiO_2 catalysts

with different chrome content

(a) V_2O_5/TiO_2 ; (b) $Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$;

(c) $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$; (d) $Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$

剂的 XRD 图, 由图可知, 所有样品在 $2\theta = 25.38^\circ$ 都出现明显的特征衍射峰, 表明载体 TiO_2 呈现锐钛矿晶相结构. 同样在 20.3° 和 40.5° 出现了 V_2O_5

的特征衍射峰, V_2O_5 在催化剂表面发生集聚, 同时单位表面暴露了较多活性位. 加入助剂 Cr 后, 在 24.43° 、 33.66° 、 37.43° 都出现新的晶相 $CrVO_4$, 并

随着 Cr 掺杂量的增加, 其特征衍射峰明显增强. 表 1 给出了不同铬掺杂量 V_2O_5/TiO_2 催化剂结构性质, 由表 1 发现, 催化剂比表面积随着 Cr 掺杂量的

表 1 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂结构性质

Table 1 Texture of V_2O_5/TiO_2 catalysts with different chrome content

Catalysts	BET surface (m^2/g)	Crystal phase	V_2O_5 XLBA size (nm)	TiO_2 XLBA size (nm)
V_2O_5/TiO_2	32.6	V_2O_5 、 TiO_2 (anatase)	51.48	18.24
$Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$	42.2	V_2O_5 、 TiO_2 (anatase)、 $CrVO_4$	46.91	16.59
$Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$	45.2	V_2O_5 、 TiO_2 (anatase)、 $CrVO_4$	46.10	16.49
$Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$	46.7	V_2O_5 、 TiO_2 (anatase)、 $CrVO_4$	39.84	16.25

增加而增大, 这是由于 Cr 的加入出现新的晶相 $CrVO_4$, 使得催化剂晶格缺陷位的增加. V_2O_5 和 TiO_2 的晶粒尺寸随着 Cr 掺杂量的增加而减小, 表明 VO_4 组分的结晶度和晶粒尺寸下降, 这是由于 Cr 的加入与 VO_4 组形成分散的 Cr-O-V 键, 并且比表面积增大可以使活性物种更好的分散在表面, 从而有效的促进和保持催化剂晶粒的细微状态^[14].

2.2 H_2 -TPR 表征

通过 H_2 -TPR 图谱发现, 添加助剂 Cr 的催化剂比无助剂催化剂相比还原峰明显增大, 晶格氧数目增多. 随着 Cr 掺杂量的增加, 其显著特点是还原峰温度向低温偏移. 这表明随着 Cr 的加入晶格氧活性明显提高, V_2O_5/TiO_2 与 Cr 间相互作用使负载的钒离子更易被还原, 与钒离子结合的氧物种更加活泼^[15], 使催化剂的氧化-还原性得到一定程度的提高. 表 2 列出了不同催化剂 H_2 -TPR 还原温度和

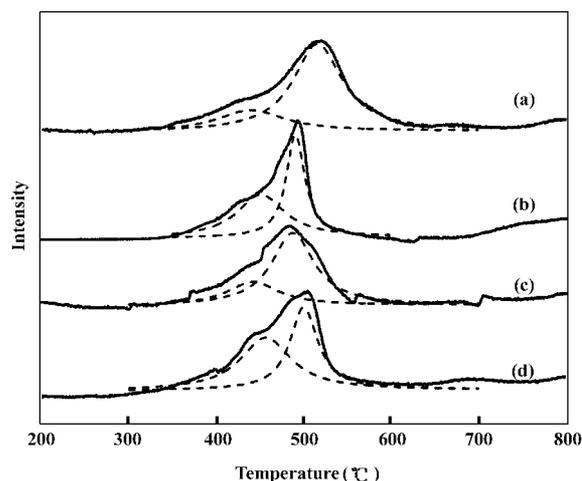


图 3 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of V_2O_5/TiO_2 catalysts with different chrome content

(a) V_2O_5/TiO_2 ; (b) $Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$;
(c) $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$; (d) $Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$

表 2 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂 H_2 -TPR 分析结果

Table 2 Results of H_2 -TPR analysis of V_2O_5/TiO_2 catalysts with different chrome content

Catalysts	Peak 1		Peak 2	
	Temperature ($^\circ C$)	H_2 (μmol)	Temperature ($^\circ C$)	H_2 (μmol)
V_2O_5/TiO_2	431	21.86	517	71.54
$Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$	426	25.87	488	67.53
$Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$	413	26.71	486	66.69
$Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$	435	29.42	485	63.98

各还原峰所需的耗氢量. 由表 2 发现存在 2 个不同温度的还原峰, 一般认为低温还原峰是由钒从 +5 价逐步还原到 +4 价, 高温还原峰是由钒从 +4 价还原成 +3 价^[16-18], 而且高温还原峰所需的耗氢量

明显大于低温还原峰, 说明催化剂初始钒存在 +5 价和 +4 价, 并且由低温还原峰所需耗氢量随着 Cr 含量增加逐渐增大, 催化剂形成了更易被还原的晶相结构. 从 XRD 图和 BET 分析中我们可知, Cr

加入后使 V_2O_5 的结晶度和晶粒尺寸减小, 小晶粒的 V_2O_5 由于暴露面积大更易被 H_2 还原; 其次, Cr 的掺杂后, 一部分 Cr 进入 V_2O_5 晶相, 并形成新的相态 $CrVO_4$, 这些相态存在使 V_2O_5 晶格缺陷位增加, 从而活化了催化剂的晶格氧. 由表 2 可知, 随着 Cr 掺杂量增加, 低温还原峰温度越来越低, 说明催化剂的表面氧逐渐增加, 使其更易被氢气还原.

2.3 NH_3 -TPD 表征

通过 NH_3 -TPD 图谱和表 3 发现, 催化剂分别在 170 °C、220 °C、360 °C 左右出现三个明显的脱附峰, 说明催化剂中含有三个酸性中心. 随着铬的加入, 脱附温度略微升高, 催化剂酸性增强. 这是由于 Cr 的氧化物呈酸性, 催化剂表面赋予更多的酸性位, NH_3 与催化剂中的酸性位发生了化学吸附, 导致该脱附温度的升高^[19]. 表 3 列出了不同催化剂 NH_3 -TPD 脱附温度和脱附峰面积占总脱附峰面

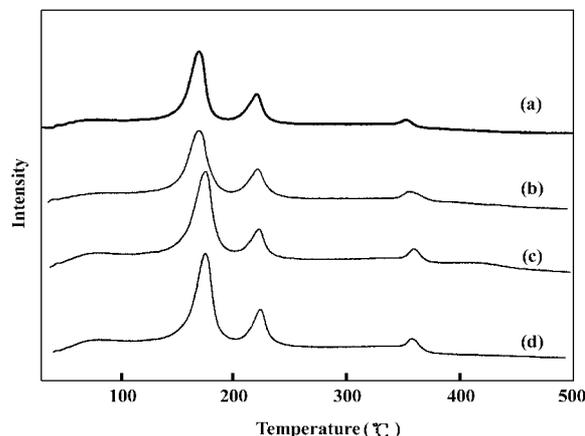


图 4 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of V_2O_5/TiO_2 catalysts with different chrome content

(a) V_2O_5/TiO_2 ; (b) $Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$;
(c) $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$; (d) $Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$

表 3 不同铬含量 V_2O_5/TiO_2 催化剂 NH_3 -TPD 分析结果

Table 3 Results of NH_3 -TPD analysis of V_2O_5/TiO_2 catalysts with different chrome content

Catalysts	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	T (°C)	Area (%)	T (°C)	Area (%)	T (°C)	Area (%)
V_2O_5/TiO_2	167	72.5	223	21.1	356	6.4
$Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$	172	73.3	225	19.5	361	7.2
$Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$	175	74.5	225	17.9	363	7.6
$Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$	176	72.7	225	18.5	363	8.8

积百分比. 催化剂表面酸性位数量与氨脱附量有关, TPD 的脱附峰峰面积则直接对应着氨吸附量的大小. 由图 4 发现, 随着铬加入量的增加, 各温度脱附峰面积明显增大, 催化剂酸量增大. Heqin Guo^[20] 等人认为催化剂酸性位数量与 V 的存在状态有关, 高度分散的 V 可以赋予更多的酸性位. 由 XRD 和 BET 表征结果可知, 随着 Cr 的加入, 催化剂晶粒减小, 比表面积增大, 小晶粒的催化剂表面容易吸附更多的氨, 导致氨脱附面积增大.

2.4 催化剂活性测试

图 5 为 20% V_2O_5/TiO_2 在不同温度下 3-甲基吡啶的转化率、烟酸产率和选择性. 通过图 5 发现, 不同温度下催化剂性能有很大差别, 随着温度升高, 3-甲基吡啶转化率逐渐增加, 相应烟酸选择性降低. 当温度过高时, 3-甲基吡啶深度氧化生成 CO_2 和 H_2O . 导致烟酸产率和选择性下降, 260 °C 为最佳反应温度.

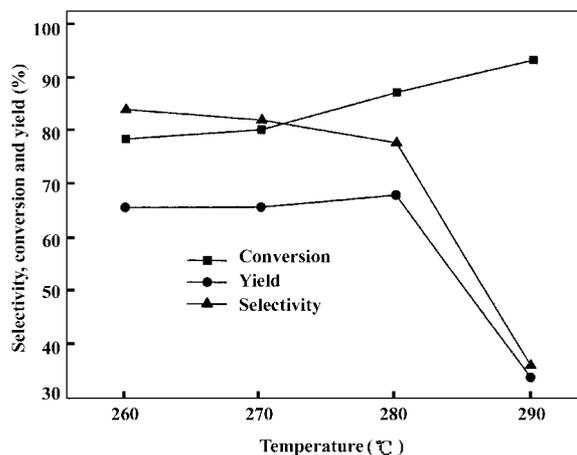


图 5 温度对催化剂 V_2O_5/TiO_2 性能的影响

Fig. 5 Influence of temperature on performance of V_2O_5/TiO_2

(Liquid space velocity of 3-picoline: $0.04 h^{-1}$,
3-picoline/air/water: 1: 150: 30)

图 6 为掺杂不同量的助剂 Cr 对结果的影响. 通过图 6 可以发现, 加入助剂 Cr 可以使催化剂活

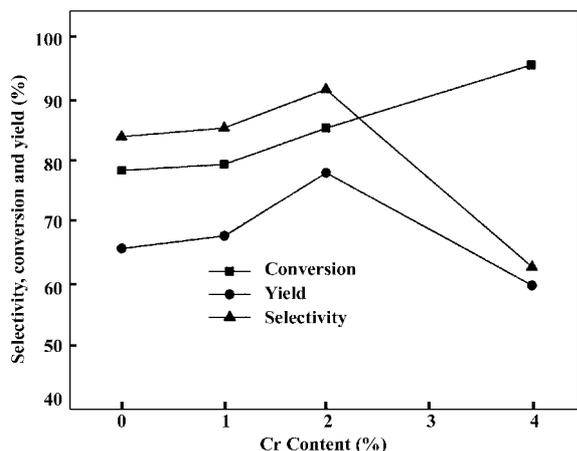


图6 温度对催化剂 V_2O_5/TiO_2 性能的影响

Fig. 6 Influence of temperature on performance of V_2O_5/TiO_2

(Liquid space velocity of 3-picoline: $0.04 h^{-1}$;

3-picoline/air/water: 1: 150: 30, Temperature: $260\text{ }^\circ\text{C}$)

性增强,并且随着Cr的加入,烟酸产率从65%增加到77%,选择性从83%增加到92%,并在铬掺杂量为2%时,烟酸产率和选择性达到最大值.结合 H_2 -TPR和 NH_3 -TPD结果发现随着Cr的加入,活化了催化剂的晶格氧,增强了催化剂表面酸性,催化剂表面的酸性位可以使烟酸从表面迅速脱附,防止深度氧化,从而提高了烟酸的产率和选择性.有文献^[8]报道,单斜晶相 $CrVO_4$ 有助于3-甲基吡啶的选择性氧化,过量的掺杂助剂导致单斜晶相的 $CrVO_4$ 转变为无定形态.结合 H_2 -TPR图谱发现当Cr掺杂过量造成催化剂表面氧的增加,导致3-甲基吡啶的过度氧化,降低了烟酸产率和选择性.图7

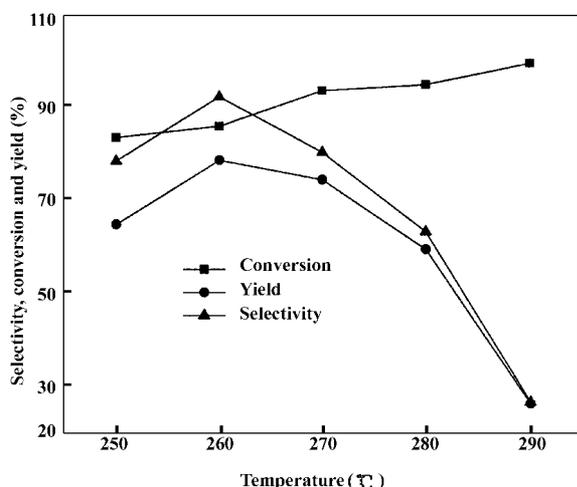


图7 温度对催化剂 $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$ 性能的影响

Fig. 7 Influence of temperature on performance of $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$

(Liquid space velocity of 3-picoline: $0.04 h^{-1}$;

3-picoline/air/water: 1: 150: 30, Temperature: $260\text{ }^\circ\text{C}$)

为温度对掺杂2%Cr催化剂结果的影响,由图7发现,温度对掺杂助剂Cr催化剂结果变化明显,随着温度的升高,3-甲基吡啶转化率增加,但烟酸选择性随温度升高下降.综上所述,260 $^\circ\text{C}$ 为最佳反应温度,2%为Cr最佳掺杂量.

3 结 论

采用共沉淀法制备 TiO_2 ,浸渍法负载活性物种,3-甲基吡啶空气一步氧化制备烟酸,发现掺杂助剂Cr使催化剂形成新晶相 $CrVO_4$,活化催化剂的晶格氧,增加催化剂表面酸性位,Cr掺杂量过多会造成3-甲基吡啶的过度氧化.催化剂 $Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$ 为3-甲基吡啶氧化烟酸提供了较高的产率和选择性.在260 $^\circ\text{C}$ 反应温度下,能使烟酸产率达到77%,选择性达到92%.

参考文献:

- [1] Zhao Dong-jiang(赵东江), Ma Song-yan(马松艳). Synthesis Methods and Development Prospects of Nicotinic Acid [J]. *Jiangsu Chemical Industry* (江苏化工), 2005, **33**(1): 53-56
- [2] Zhang Yu-min(张玉敏), Zhang Heng-bin(张恒彬), Ji Chang-zheng(姬长征). Nicotinic Acid Synthesis Process and Progress [J]. *Chemical abstract* (化工文摘), 2005, **1**: 44-46
- [3] Zhu Bin-chun(朱冰春), Wang Yu-guang(王宇光), Lu Han-feng(卢晗锋). Progress in Synthesis Methods of Nicotinic Acid [J]. *Chemical Industry Times* (化工时刊), 2004, **18**(2): 1-4
- [4] Jadwiga Urbanska, Halina Podsiadly. Interaction of Nicotinic Acid with Nickel(II) Ions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, **637**: 55-62
- [5] Tetsuya Shido, Zhaoxia Song, Eriko Kadowaki, Ye Wang, Katsuomi Takehira. Vapor-phase Oxidation of 3-Picoline to Nicotinic Acid over $Cr_{1-x}Al_xVO_4$ Catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **239**: 287-296
- [6] Huang Hai-feng(黄海凤), Zhu Bin-chun(朱冰春), Lu Han-feng(卢晗锋), et al. Study on Green Synthesis of Nicotinic Acid by Gas-phase Catalytic Oxidation [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2004, **18**(3): 334-338
- [7] Huang Changbin(黄昌斌), Vanadium Phosphorus Composite Oxide Catalyst for Ammonia Oxidation 3-Picoline to 3-Cyanopyridine [D]. Hangzhou: Zhejiang university of

- technology, 2000
- [8] zhaoxia Song, Toshiyuki Matsushita, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira. Crystalline $CrV_{1-x}P_xO_4$ Catalysts for the Vapor-phase Oxidation of 3-Picoline [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **218**: 32-41
- [9] Takehira K, Shishido T, Song Z, 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
- [10] Lu Han-feng(卢晗锋), Yuan Quan-dong(袁泉东), Huang Hai-feng(黄海凤). Structure of TiO_2-SiO_2 Mixed Oxides Prepared by Co-Precipitation [J]. *Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报)*, 2006, **26**(5): 713-715
- [11] Heinz D, Hoelderich W F, Krill S, et al. V_2O_5/TiO_2 Catalysts for the Vapor-phase Oxidation of 3-Picoline: Influence of the TiO_2 -carrier [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **192**: 1-10
- [12] Ovchinnikova E V, Andrushkevich T V, Ya G. et al. Chumachenko. Oxidation of β -Picoline to Nicotinic Acid over $V_2O_5-TiO_2$ Catalyst: Kinetic Studies and Reaction Mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**: 60-68
- [13] Yang Gao-jun(杨高军), Huang Hai-feng(黄海凤), Lu Han-feng(卢晗锋), et al. Oxidation of 4-Picoline to Isonicotinic Acid on V-Ti-O Catalysts [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报)*, 2007, **21**(3): 448-453
- [14] Zhu Bin-chun(朱冰春). The Green Synthesis Of Nicotinic Acid and Study of Catalysts. [D]. Hangzhou: Zhejiang university of technology, 2004
- [15] Fang Wen-cheng(方方程), Xiao Qiang(肖强), Zhong Yi-jun(钟依均). Preparation and Characterization of TiO_2 Nanotubes Supported V_2O_5 Catalysts and their Application in the Ammoxidation of 3-Picoline [J]. *Journal of Zhejiang Normal University(浙江师范大学学报)*, 2009, **32**(4): 432-436
- [16] Liu Xue-jun(刘学军), Gu Xiao-dong(顾晓东), Shen Jian-yi(沈俭一). Structure, Surface Acidity/Basicity and Redox Properties of V_2O_5/TiO_2 Catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2003, **24**(9): 674-680
- [17] Popova G Y, T Andrushkevich T V, Chesalov Y A, Ovchinnikova E V. Mechanism of β -Picoline Oxidation to Nicotinic Acid on V-Ti-O Catalyst as Studied by in Situ FTIR [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **87**(2): 387-394
- [18] Ovchinnikova E V, Andrushkevich T V, Popova G Y, et al. Oxidation of β -Picoline to Nicotinic Acid over $V_2O_5-TiO_2$ Catalyst: Kinetic Studies and Reaction Mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**: 60-68
- [19] Darbha Srinivas, Wolfgang F Holderich, Steffen Kujath. Active Sites in Vanadia/titania Catalysts for Selective Aerial Oxidation of β -Picoline to Nicotinic Acid [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, **259**: 165-173
- [20] Heqin Guo, Debao Li, Dong Jiang, et al. Characterization and Performance of $V_2O_5-TiO_2$ Catalysts Prepared by Rapidcombustion Method [J]. *Catalysts Today*, 2010, **158**: 439-445

Influence of Cr Doping on Catalytic and Oxidation Performance of 3-Picoline to Nicotinic acid on V_2O_5/TiO_2 Catalysts

YUAN Wei-jie, LU Han-feng, ZHANG Bo, CHEN Yin-fei

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

Abstract: In order to improve activity and selectivity of gas phase catalytic oxidation of 3-picoline to nicotinic acid on V_2O_5/TiO_2 , a series of V_2O_5/TiO_2 catalysts doped with different Cr content were prepared by impregnation method, and characterized by XRD, BET, H_2 -TPR, NH_3 -TPD. The results showed that a new crystalline phase $CrVO_4$ appeared on the Cr-doped catalysts, which reduced V_2O_5 and TiO_2 grain size, and increased the acidity of catalysts. A small amount of Cr doping would promote the activity of the lattice oxygen of V_2O_5 , and improved the yield and selectivity for nicotinic acid. But excessive Cr doping would increase the number of surface oxygen, and lead to a decline in selectivity of nicotinic acid. Yield of nicotinic acid can reached 77% on V_2O_5/TiO_2 with 2% Cr at 260 °C.

Key words: 3-picoline; gas-phase oxidation; nicotinic acid; V_2O_5/TiO_2 ; chromium doping