

文章编号: 1003-9015(2004)03-0334-05

气相催化氧化法烟酸的绿色合成研究

黄海凤¹, 朱冰春², 卢晗锋², 刘华彦², 陈银飞²

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院; 2. 浙江工业大学化学与材料工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以 3-甲基吡啶为原料,用 V_2O_5/TiO_2 系催化剂,采用气相氧化法一步合成烟酸。水与 3-甲基吡啶分开进料,通入催化剂床层后混合进行反应。实验考察了 V_2O_5 用量、助剂、反应温度、进水量及空速等因素对催化剂活性的影响。当 V_2O_5 负载量为 25%, 反应温度 320~340, 3-甲基吡啶空速 0.15~0.8h⁻¹, 空气、水、3-甲基吡啶的进料摩尔比为 110 100 1 时, 烟酸的产率达到 90% 以上。

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

中图分类号: O643.321; TQ203.2; TQ253.21

文献标识码: A

1 前言

烟酸,即吡啶-3-甲酸,又称尼可丁酸,属于维生素 B 族。是结构最简单,理化性质最稳定的一种维生素。烟酸毒性很小。天然烟酸多存在于动物、植物体内,含量极低,要从中提取几乎是不可能的。但它又是一种应用十分广泛的精细化工产品,广泛应用于医药、饲料、食品、染料和日化等领域^[1-2]。其最初是通过氧化尼古丁得到的,但在工业上,多以烷基吡啶,如 3-甲基吡啶、2-甲基-5-乙基吡啶以及喹啉等为原料制备烟酸。从合成方法看,一般分为试剂氧化法、氨氧化法、喹啉氧化法等^[3]。但上述合成方法普遍存在污染大,原料利用率低,反应步骤多,设备投资大等问题。近年来随着我国医药化工行业和饲料行业的迅速发展,市场对烟酸的需求量日益增长,原有产量已不能满足市场需求。限于国内相应生产技术的落后和环境保护压力的增大,开发一种新的对环境友好的,生产成本低的烟酸绿色合成方法已十分迫切。

本文采用 V_2O_5/TiO_2 催化剂,以 3-甲基吡啶为原料,气相催化氧化法一步制得烟酸。此法原料的利用率高,副产物为水和二氧化碳,是一种对环境比较友好的合成方法^[4],2-甲基吡啶或 4-甲基吡啶也可用同样的方法氧化合成吡啶-2-甲酸或吡啶-4-甲酸^[5,6]。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂^[7]。实验中使用的 V_2O_5/TiO_2 催化剂以 TiO_2 (锐钛矿)作为载体,以 V_2O_5 为活性组分。先将一定量的草酸加入蒸馏水中,将溶液加热到 40 并搅拌使草酸完全溶解。将钒的前驱体加入草酸溶液中搅拌至完全溶解,与助剂的水溶性盐溶液混和均匀。将 TiO_2 加入此溶液中充分搅拌,放置浸渍,在油浴 100 的真空条件下蒸干水份。将负载好的催化剂母体放入马弗炉中,在 150 下干燥 3 小时,然后在 450 下焙烧 4 小时。焙烧后的催化剂经研磨、压片、敲碎、过筛后,制得 20~30 目的催化剂颗粒备用。

2.2 催化剂活性测试

反应是在一个装有催化剂的玻璃管反应器中进行。反应管的前端装有一段玻璃珠以充分预热气体,催化剂置于反应管的后端,装填催化剂玻璃管的管径为 30mm,催化剂装填量为 4g,压力为常压。催

收稿日期: 2003-10-11; 修订日期: 2004-04-20。

基金项目: 浙江省自然科学基金项目资助(202083)。

作者简介: 黄海凤(1954-), 女, 浙江诸暨人, 大学, 浙江工业大学副教授。 通讯联系人: 陈银飞, E-mail: yfchen@mail.hz.zj.cn

化剂与玻璃珠之间用玻璃棉塞好，防止催化剂掉进玻璃珠间的缝隙中。反应原料用两路进料，3-甲基吡啶置于一三口烧瓶，用水浴控制三口烧瓶温度，用空气进行鼓泡后形成空气和 3-甲基吡啶的混合气为一路，3-甲基吡啶的进料量通过称重三口烧瓶计算而得；另一路为在进入反应器前经过汽化室预热的而得的水蒸气。水蒸气的流量由水计量泵计量。两路气体在催化剂床层混和后进行反应。反应后的气体经前段冷凝管低温冷凝后通入三口烧瓶，在此收集液体产物，余下气体再经过后置冷凝管冷凝后，液体产物回流到三口烧瓶，不凝气体以尾气方式排空。

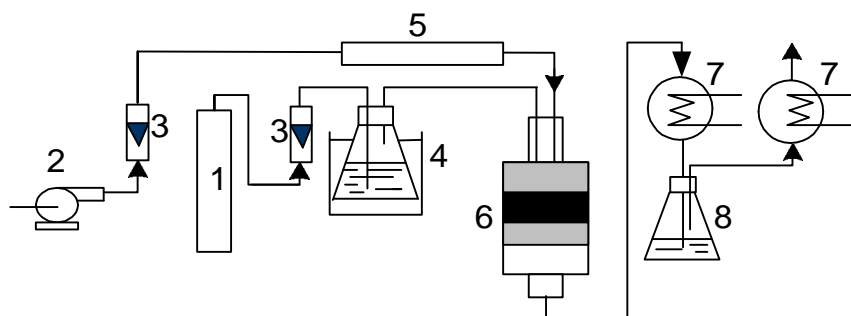


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

1. air 2. water 3. flow meter 4. saturator in regulated bath 5. preheater 6. reactor with controller 7. cooler 8. receiver

2.3 产物分析

产物分析采用美国瓦里安公司 PROSTER 液相色谱分析仪，载液为甲醇，并对收集的粗品蒸干后校验。

2.4 催化剂表征

对有代表性的催化剂做了 X 射线粉末衍射法(XRD)表征。所用仪器为岛津 B/Max- B 型 X 射线衍射仪，Cu K 射线。管压 40 kV，管电流 40mA，扫描速率 $3^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 助催化剂对催化性能的影响

从对助催化剂初步筛选的结果(表 1 和表 2)来看，与不加助催化剂时相比，酸性氧化物作为助催化剂能提高烟酸的产率，而碱性助催化剂则使产率下降。这是因为碱性物质会使酸性产物吸附在催化剂表面不易脱附^[8]，从而被进一步氧化，生成过度氧化产物 CO_2 等；碱性助催化剂还阻止催化剂表面钒物种的还原，使反应的转化频率(TOF)下降^[9]，降低了烟酸的产率。而酸性位可使烟酸从催化剂表面迅速脱附，防止深度氧化。双组分助剂以 Cr_2O_3 和 Sb_2O_3 的组合产率最高。

表 1 单一助催化剂对催化性能的影响*

Table 1 Effect of single promoter on activity of the catalyst

TiO ₂ /% (wt)	V ₂ O ₅ /% (wt)	Promoter /% (wt)	Yield /% (mol)
84	15	Al ₂ O ₃ 1.0	53.4
84	15	Cr ₂ O ₃ 1.0	44.7
84	15	MnO ₂ 1.0	44.2
84	15	Co ₂ O ₃ 1.0	37.6
84	15	no	36.8
84	15	PbO 1.0	20.3
84	15	ZnO 1.0	17.9

表 2 复合助催化剂对催化性能的影响*

Table 2 Effect of complex promoters on activity of the catalyst

TiO ₂ /% (wt)	V ₂ O ₅ /% (wt)	Promoter 1 Cr ₂ O ₃ /% (wt)	Promoter 2 /% (wt)	Yield /% (mol)
84	15	0.5	Sb ₂ O ₃ 0.5	59.3
84	15	1.0	-	44.7
84	15	0.5	MnO ₂ 0.5	30.7
84	15	0.5	P ₂ O ₅ 0.5	24.0
84	15	0.5	ZnO 0.5	21.4
84	15	0.5	K ₂ O 0.5	19.3

*Reaction condition: reaction temperature 320, water feeding speed: $0.3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, liquid space velocity of 3-picoline: 0.68h^{-1} , air/water/ 3-picoline: 110/83/1(mol)

3.2 V₂O₅ 负载量对催化剂性能的影响

人们对 V₂O₅/TiO₂ 催化剂已经进行了大量的研究,注意到 V₂O₅ 会在 TiO₂(锐钛)表面发生分散形成孤立或聚合的钒氧化物 VO_x,它们和载体之间存在较强的相互作用^[10],分散的钒离子能键合在 TiO₂(锐钛)表面的空位上。

当 V₂O₅ 的负载量远低于其分散容量时,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,而 V-O-Ti 键正是选择氧化的主要活性物种。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,表面氧化物种的反应活性降低^[11]。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,此时除钒离子的利用率降低外,还由于晶相 V₂O₅ 中只有 V-O-V 存在,与之相结合的氧离子的活性较于 V-O-Ti 键合的弱,催化剂的活性也下降。根据催化剂 XRD 表征结果,V₂O₅ 负载量在 5% 左右的催化剂在二氧化钛表面分散度较高,没有形成 V₂O₅ 的晶体,从 TiO₂ 的出峰位置可知(2 θ =25.5°、37.8°、38.7°、48.3°),二氧化钛全部处于锐钛矿型的晶体结构。V₂O₅ 负载量达到 20% 时,在 XRD 图谱上出现明显的 V₂O₅ 晶体特征峰,说明催化剂在 TiO₂ 载体表面出现典型的 V₂O₅ 晶态,V₂O₅ 在催化剂表面发生集聚。当 V₂O₅ 负载量大于 20% 时,XRD 的图谱与 V₂O₅ 20% 时基本相同。

反应条件相同,当 V₂O₅ 负载量为 25% 时,催化剂的活性最好,烟酸的产率最大(表 3)。

表 3 催化剂中不同钒含量对烟酸产率的影响

Table 3 Effect of V₂O₅ content on the yield of nicotinic acid

V ₂ O ₅ content /%(wt)	5	10	15	20	25	30	50
Yield / %(wt)	34.8	41.9	44.7	46.0	52.2	44.5	40.0

Reaction condition: reaction temperature 320 °C, water feeding speed: 0.3 mL · min⁻¹, liquid space velocity of 3-picoline: 0.68 h⁻¹, air:water: 3-picoline=110:83:1(mol)

3.3 温度的影响

温度是影响催化剂活性的重要因素,不同温度下催化剂的性能差别很大。3-甲基吡啶催化氧化合成烟酸是强放热反应,因此,较低的反应温度有利于反应平衡向烟酸方向移动。但提高反应温度有利于反应速率的提高以及催化剂活性的相应提高。由表 4 可知,当温度较低时,因催化剂的活性较低,3-甲基吡啶的转化率和生成烟酸的选择性都很低。转化率随反应温度的升高而增大,但生成烟酸的选择性则先增大后降低,相应地,随温度变化,产率存在一最大值。根据反应网络图,当催化剂表面温度过高,产物烟酸容易深度氧化后分解而降低催化剂的选择性。在相同的反应条件下,反应温度为 330 时,烟酸的产率最大(表 4)。

表 4 反应温度对催化剂性能的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on activity of the catalyst

Reaction temperature / °C	Conversion / %	Selectivity / %	Yield / %
250	49.2	15.1	7.4
260	58.2	20.8	12.1
280	75.4	34.8	26.3
320	83.3	58.8	49.0
330	87.8	63.8	56.0
337	92.3	56.9	52.5
345	95.7	36.6	35.0

Reaction condition: 17% (wt) V₂O₅ on TiO₂-carrier with 1% (wt) Cr₂O₃, Sb₂O₃ and P₂O₅ separately, water feeding speed: 0.3 mL · min⁻¹, liquid space velocity of 3-picoline: 0.18 h⁻¹, air:water: 3-picoline : 110/83/1(mol).

3.4 水进料量的影响

虽然水的加入并不直接影响速率控制步骤,但它能使 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^[12],从而提高反应的选择性。水能促进产物烟酸的脱附并防止 3-甲基吡啶在催化剂上的非活性不可逆吸附。

在 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^[13]。这种结构断裂过程形成新的 B 酸位,可以使催化剂保持在活性状态,因此助催化剂 P₂O₅ 能促进反应进行。

对于氧化放热反应,由于水的热容大,在原料气中加入一定量水蒸汽有利于减轻催化剂活性部位局部过热的产生。另外,加入水蒸汽能降低反应物中 3-甲基吡啶及 O₂ 的浓度,减轻反应的剧烈程度,使烟酸不易被过度氧化分解成 CO₂。但太多水的加入,对平衡不利。综上所述,水在原料气中存在一个最优比。其他反应条件相同,当进水速率为 0.42 mL·min⁻¹ 时,烟酸粗产率最大(表 5)。

表 5 不同进水量下烟酸粗品的产率

Table 5 Effect of water feeding speed on the yield of nicotinic acid

Water feeding speed/mL·min ⁻¹	0	0.12	0.22	0.32	0.42	0.52	0.62
Yield of nicotinic acid/%	24.1	35.4	39.8	52.2	58.1	46.4	35.3

Reaction condition: 25 % (wt) V₂O₅ content, reaction temperature 320 °C, liquid space velocity of 3-picoline: 0.68 h⁻¹, mole ratio of air/water/3-picoline: 110/100/1

3.5 空速的影响

3-甲基吡啶进料速度的改变会对转化率产生较大的影响。空速的改变使进入催化剂床层的原料气停留时间发生变化,从而对 3-甲基吡啶的转化率和得率产生影响。

表 6 不同空速对烟酸产率的影响

Table 6 Effect of liquid space velocity of 3-picoline on the yield of nicotinic acid

3-picoline feeding speed / mL·min ⁻¹	0.8055	0.6581	0.5404	0.4245	0.2916	0.1530	0.1030
Yield of nicotinic acid/%	35.92	46.20	55.20	61.50	75.60	90.30	90.50

Reaction condition: 25% (wt) V₂O₅ content, promoter Cr₂O₃, Sb₂O₃, P₂O₅, reaction temperature 320 °C, mole ratio of air/water / 3-picoline: 110/100/1

由表 6 数据可知,在相同的反应条件下,烟酸产率随空速的减小而增大。这是因为空气流速不变时,供氧不变,3-甲基吡啶进料量的减小,相当于停留时间变长,与催化剂充分接触进行反应,导致烟酸的产率增大。

4 结 论

使用浸渍法制备的 V₂O₅ / TiO₂ 催化剂选择性催化氧化 3-甲基吡啶制备烟酸,在选助催化剂时发现:酸性氧化物如 Cr₂O₃ 和 MnO₂ 等有利于提高烟酸产率,碱性氧化物如 PbO 和 ZnO 等会导致催化剂活性的减弱。通过加入合适的助剂,当 V₂O₅ 负载量为 25% 时催化剂活性最好。水通过改变催化剂的酸位提高反应的选择性,减少 3-甲基吡啶的进料空速,有利于提高得率。在 320~340 °C 的反应温度下,空气、水、3-甲基吡啶的进料摩尔比为 110 : 100 : 1,3-甲基吡啶进料空速 0.15 h⁻¹ 时,烟酸的产率超过 90%,这也是目前为止报道的选择性最好、单程产率最高的制备烟酸的方法,具有广阔的开发应用前景。

参考文献:

- [1] SUN Li-rong(孙丽荣), ZHANG Juan(张娟), GAO Pei-rong(高培荣). Synthesis and advance of nicotinic acid(烟酸的合成与进展) [J]. *Chemistry and Adhesion*(化学与粘合), 1996, 2: 107-109.
- [2] ZHU Bin-chun(朱冰春), WANG Yu-guang(王宇光), LU Han-feng(卢晗锋). Synthesis research advance of nicotinic acid(烟酸的合成方法进展) [J]. *Chemical Industry Times*(化工时刊), 2004, 18(2): 1-4.
- [3] LU Min-zhu(吕民主), PAN Pu-dun(潘浦敦). Chemical synthesis of nicotinic acid(烟酸的化学合成) [J]. *Feed Research*(饲料研究), 2001, (3): 36-39.
- [4] Wolfgang F H. "One-pot" reactions: a contribution to environmental protection [J]. *Applied Catalysis A*, 2000 (194-195): 487-496.
- [5] Al' kaeva E M, Andrushkevich T V, Zenkovets G A, et al. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline [J]. *Catalysis Letters*, 1998: 54, 149-152.
- [6] CHEN Ying-qi(陈英奇), DAI Li-yan(戴立言), YANG Neng-wei(杨能渭). Synthesis of 2-pyridinealdehyde by catalytic

- oxidation of 2-methylpyridine in gaseous phase(2-甲基吡啶气相催化氧化合成 2-吡啶甲醛的研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2002, 16(4): 436-440.
- [7] Heinz D, Hoelderich W F, Krill S, *et al.* V₂O₅ / TiO₂ catalysts for the vapor-phase oxidation of *b*-picoline: Influence of the TiO₂-carrier [J]. **Journal of Catalysis** 192: 2000, 1-10.
- [8] Goutam Deo, Wachs I E. Effect of additives on the structure and reactivity of surface vanadium oxide phase in V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 1994, 146: 335-345.
- [9] Wachs I E, Weckhuysen B M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports [J]. **Applied Catalysis A : General**, 1997, 157: 67-90.
- [10] YE Dai-qi(叶代启), LIANG Hong(梁红), HUANG Zhong-tao(黄仲涛). Study on interaction of V₂O₅/TiO₂ catalyst active constituent with the carrier(催化剂活性组分与载体相互作用研究) [J]. **ACTA Physico-Chimica Sinica**(物理化学学报), 1993, 9(4): 501-505.
- [11] XU Bo-lian(许波连), FAN Yi-ning(范以宁), LU Lu, *et al.* (刘浏等). Dispersion state and catalytic property of V-O species on V₂O₅/TiO₂ catalyst surface (V₂O₅/TiO₂ 催化剂表面钒氧化物物种的分散状态和催化性能) [J]. **Science China(Series B)**(中国科学 B 辑), 2002, 32(3): 235-242.
- [12] SONG Zhao-xia, Tetsuya Shishido, Eriko Kadowakui, *et al.* Crystalline CrV_{1-x}P_xO₄ catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-picoline [J]. **Journal of Catalysis**, 2003, 218: 32-41.
- [13] Zanthoff H W, Sananes-Schultz M, Buchholz S A, *et al.* On the active role of water during partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride over (VO)₂P₂O₇ catalysts [J]. **Applied Catalysis A:General**, 1998, 172: 49-58.

Study on Green Synthesis of Nicotinic Acid by Gas -phase Catalytic Oxidation

HUANG Hai-feng, ZHU Bing-chun, LU Han-feng, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology; 2. College of Chemical and Material Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract : Gas-phase 3-picoline can be directly oxidized by O₂ to nicotinic acid in the presence of TiO₂ impregnated V₂O₅ catalyst. During the process water and 3-Picoline are fed separately into the catalyst bed. Factors affecting the activity of the catalyst such as the amount of V₂O₅, the kinds of promoter, the reacting temperature, the quantity of water, and the space velocity were studied. The results show that the highest yield of nicotinic acid (>90%) is obtained when V₂O₅ content is about 25%(wt), the reaction temperature is 320~340°C, the velocity of 3-Picoline input is 0.15~0.8h⁻¹, the mole ratio of air/water/3-picoline is 110:100:1.

Key words: 3-picoline; nicotinic acid; gas -phase oxidation; V₂O₅/TiO₂ catalyst