文章编号:1001-3555(2011)04-0322-06

铬掺杂对 V₂ O₅ / TiO₂ 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 V₂O₅/TiO₂ 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 V₂O₅/TiO₂ 催化剂,并对催化剂进行了 BET、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD 表征.结果表明,掺杂 Cr 后催化剂产生了新晶相 CrVO₄,减小了 V₂O₅ 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 V₂O₅ 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 ℃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; 0643.3 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,生产成本低的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 /TiO₂ 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 /TiO₂ 应用前必须解决的问题.

Song 等人^[8]通过对 Cr-V/TiO₂ 催化剂体系研究 发现,催化剂表面孤立的 VO₄ 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 Cr₄O₁₆分 子簇可有效促进 VO₄ 生成;另外 Takehira 等人^[9]也 发现催化剂表面单斜相的 CrVO₄ 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 V₂O₅/TiO₂ 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、H₂-TPR、NH₃-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 TiO₂ 载体的制备

采用共沉淀法制备 TiO₂^[10].加入一定量的去 离子水,在去离子水中加入适量 TiOSO₄(去离子水 与 TiOSO₄ 质量比为 10:1),60 ℃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 ℃下静置 10 h. 过滤、洗涤,得到固体在 110 ℃下干燥 10 h,研磨. 然后在 550 ℃焙烧 5 h,得到 TiO₂ 备用.

1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 V₂O₅/TiO₂^[11-13]催化剂, V₂O₅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℃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TiO₂加入此溶液中充分搅拌,放置浸渍2 h,再旋转蒸干.在110℃下干燥10h,然后在450 ℃焙烧4h,焙烧后的催化剂经压片、敲碎、过筛 后,制得0.900~0.675 mm的催化剂颗粒备用.催 化剂标记为 $Cr_x V_{1-x} O_{2.5-x}$, 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4g,进料比控制为3-



图1气相氧化实验装置流程



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 ℃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 Ka 辐射源)上测定, 管电压为 45 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 2 θ = 10°~80°步长为 0.02°/s.

H₂-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 ℃预处理 1 h,冷却至 100 ℃, 然后通入 20% 的氢气(H₂ + Ar),100 ℃下吹扫催化 剂 20 min,再以 10 ℃/min 升温至 900 ℃. 氢气的 消耗量由热导检测器(TCD)检测. TCD 池温度为 60 ℃, TCD 电流为 60 mA.

NH₃-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 先在氦气气氛中 250 ℃ 预处理 1 h, 冷却至 25 ℃, 通入1% 氨气(其余为氮气)使催化剂吸附饱和. 再 以5 ℃/min 升温 500 ℃. TCD 池温度为 60 ℃, 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V₂O₅/TiO₂催化



图 2 不同铬含量 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of V₂O₅/TiO₂ catalysts with different chrome content (a) V₂O₅/TiO₂; (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 TiO₂ 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 CrVO₄, 并

面发生集聚,同时 随着 Cr 掺杂量的增加,其特征衍射峰明显增强.表
 入助剂 Cr 后,在 1 给出了不同铬掺杂量 V₂O₅/TiO₂ 催化剂结构性
 的晶相 CrVO₄,并 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,O₅/TiO,催化剂结构性质

Table	1	Texture o	fV.	0./	TiO.	catalysts	with	different	chrome	content
rable	T	rexture o	пν2	05/	110_2	catarysis	witti	umerent	cmome	coment

0.1.1	BET surface		V_2O_5XLBA size	${\rm TiO}_2$ XLBA size
Catalysts	(m^2/g)	Crystal phase	(nm)	(nm)
V_2O_5/TiO_2	32.6	V_2O_5 , $TiO_2(anatase)$	51.48	18.24
$\rm Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$	42.2	V_2O_5 , $TiO_2(anatase)$, $CrVO_4$	46.91	16.59
$\rm Cr_{0.02}V_{0.98}O_{2.48}$	45.2	$\rm V_2O_5$, $\rm TiO_2(anatase)$, $\rm CrVO_4$	46.10	16.49
$\rm Cr_{0.04} V_{0.96} O_{2.46}$	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 CrVO₄,使得催化剂晶格缺陷位的增加. V₂O₅ 和 TiO₂的晶粒尺寸随着 Cr 掺杂量的增加而减小,表 明 VO₄ 组分的结晶度和晶粒尺寸下降,这是由于 Cr 的加入与 VO₄ 组分形成分散的 Cr – O – V 键,并 且比表面积的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 H₂-TPR 表征

通过 H₂-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 动性明显提高, V₂O₅/TiO₂ 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H₂-TPR还原温度和



图 3 不同铬含量 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线 Fig. 3 H₂-TPR profiles of V₂O₅/TiO₂ catalysts with different chrome content

(a)
$$V_2 O_5 / 11 O_2$$
; (b) $Cr_{0.01} V_{0.99} O_{2.49}$;

c)
$$\operatorname{Cr}_{0.02} \operatorname{V}_{0.98} \operatorname{O}_{2.48}$$
; (d) $\operatorname{Cr}_{0.04} \operatorname{V}_{0.96} \operatorname{O}_{2.46}$

表 2 不同铬含量 V_2O_5 /TiO₂ 催化剂 H₂-TPR 分析结果

	Peak	1	Peak 2		
Catalysts	Temperature (°C)	$H_2(\mu mol)$	Temperature (°C)	$H_2(\mu mol)$	
V ₂ O ₅ /TiO ₂	431	21.86	517	71.54	
$\mathrm{Cr}_{0.01}\mathrm{V}_{0.99}\mathrm{O}_{2.49}$	426	25.87	488	67.53	
$\mathrm{Cr}_{0.02}\mathrm{V}_{0.98}\mathrm{O}_{2.48}$	413	26.71	486	66.69	
$\mathrm{Cr}_{0.04}\mathrm{V}_{0.96}\mathrm{O}_{2.46}$	435	29.42	485	63.98	

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

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的 晶相结构.从 XRD 图和 BET 分析中我们可知, Cr 加入后使 V₂O₅ 的结晶度和晶粒尺寸减小,小晶粒 的 V₂O₅ 由于暴露面积大更易被 H₂ 还原;其次,Cr 的掺杂后,一部分 Cr 进入 V₂O₅ 晶相,并形成新的 相态 CrVO₄,这些相态存在使 V₂O₅ 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 NH₃-TPD 表征

通过 NH₃-TPD 图谱和表 3 发现,催化剂分别在 170 ℃、220 ℃、360 ℃ 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 人,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,NH₃ 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NH₃-TPD脱附温度和脱附峰面积占总脱附峰面



图 4 不同铬含量 V₂O₅/TiO₂ 催化剂 NH₃-TPD 曲线 Fig. 4 NH₃-TPD profiles of V₂O₅/TiO₂ catalysts with different chrome content

(a)
$$V_2 O_5 / IIO_2$$
; (b) $Cr_{0.01} V_{0.99} O_{2.49}$;
(c) $Cr_{0.02} V_{0.98} O_{2.48}$; (d) $Cr_{0.04} V_{0.96} O_{2.46}$

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

C ,] ,	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
Catalysis	T (°C)	Area (%)	(°C)	Area (%)	(°C)	Area (%)
V ₂ O ₅ /TiO ₂	167	72.5	223	21.1	356	6.4
$\rm Cr_{0.01}V_{0.99}O_{2.49}$	172	73.3	225	19.5	361	7.2
$\rm Cr_{0.02} V_{0.98} O_{2.48}$	175	74.5	225	17.9	363	7.6
$\rm Cr_{0.04}V_{0.96}O_{2.46}$	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% V₂O₅/TiO₂ 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 CO₂ 和 H₂O.导致烟酸产率和选择性下降,260 ℃ 为最佳反应温度.



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





(Liquid space velocity of 3-picoline: 0.04 h⁻¹; 3-picoline/air/water: 1: 150: 30, Temperature: 260 ℃) 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 H₂-TPR 和 NH₃-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 CrVO₄ 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 CrVO₄ 转变为无定形态.结合 H₂-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



3-picoline/air/water: 1: 150: 30, Temperature: 260 °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 ℃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 TiO₂,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 CrVO₄,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 ℃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 Podsiadły. Interaction of Niacin 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_xVO₄ 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_xO₄ Catalysts for the Vaper-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}O₄ Catalyst for the Vaper-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 TiO₂-SiO₂Mixed 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
- Heinz D, Hoelderich W F, Krill S, et al. V₂O₅/TiO₂ Catalysts for the Vapor-phase Oxidation of 3-Picoline: Influence of the TiO₂-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 V₂O₅-TiO₂ 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(方文程), Xiao Qiang(肖强), Zhong Yi-jun(钟依均). Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotubes Supported V₂O₅ 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 V₂O₅/TiO₂ 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 V₂O₅ TiO₂ 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
- Heqin Guo, Debao Li, Dong Jiang, et al. Characterization and Performance of V₂O₅-TiO₂ 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 V₂ O₅ /TiO₂ 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, H₂-TPR, NH₃-TPD. The results showed that a new crystalline phase CrVO₄ appeared on the Cr-doped catalysts, which reduced V_2O_5 and TiO₂ 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