

# 二氧化钛在催化领域的研究进展

许建文,王继元,陈韶辉,庞焱

(中国石化扬子石油化工有限公司研究院,江苏南京210048)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 材料以其独特的性质成为催化领域的研究热点。综述了近年来 TiO<sub>2</sub> 在催化氧化、光催化剂、固体酸、烟气脱硝、催化加氢等领域的研究进展,并对 TiO<sub>2</sub> 在催化领域尚待深入研究的问题进行了探讨。

**关键词:** 二氧化钛;催化氧化;光催化;固体酸;烟气脱硝;催化加氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0021-04

## Research progress in titanium dioxide in catalytic fields

XU Jian-wen, WANG Ji-yuan, CHEN Shao-hui, PANG Yan

(Research Institute of Yangzi Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Nanjing 210048, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> materials have been focused due to its unique characteristics. The recent research progress in TiO<sub>2</sub> in the fields of catalytic oxidation, photo catalysis, solid acid, flue gas de-NO<sub>x</sub> and catalytic hydrogenation are reviewed in this paper. The problems of TiO<sub>2</sub> in catalytic fields to be further studied are discussed as well.

**Key words:** titanium dioxide; catalytic oxidation; photo catalysis; solid acid; flue gas de-NO<sub>x</sub>; catalytic hydrogenation

TiO<sub>2</sub> 的催化作用主要来自钛的过渡金属性质<sup>[1]</sup>,其外层电子结构为 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>。Ti 的化合物一般具有 d<sup>0</sup> 空轨道。按照不同的反应条件,它与反应物质直接作用,或对反应产生间接的影响。亦即,由于 d 轨道与 s 轨道或 p 轨道杂化形成的各轨道的方向性,比 s-p 杂化形成的轨道的方向性弱,所以 Ti 和配位体的键能较弱,催化作用更趋向于离子性。

无毒无害环境友好的 TiO<sub>2</sub> 材料是近年来备受关注的一种新型材料,由于其具有诸多优异的性能,可作为许多反应的催化剂或载体,如何制备、应用和开发 TiO<sub>2</sub> 材料已成为国内外科技界研究的热点之一。TiO<sub>2</sub> 的制备方法众多,可根据所需粉体的形状、结构、尺寸、晶型和用途选用不同的制备方法,Chen 等<sup>[2]</sup>和黄涛等<sup>[3]</sup>已对 TiO<sub>2</sub> 的制备方法进行了详细的综述。本文则侧重于介绍近年来 TiO<sub>2</sub> 在催化氧化、光催化剂、固体酸、烟气脱硝、催化加氢等领域的研究进展,并对 TiO<sub>2</sub> 在催化领域尚待深入研究的问题进行了探讨。

## 1 在催化氧化领域中的应用

TiO<sub>2</sub> 因其强的氧化性和廉价等优点而被广泛应用于催化氧化领域,比较典型的是以 TiO<sub>2</sub> 为载体制备的纳米金催化剂,该催化剂在 CO 低温氧化、环氧化过程中表现出非常高的反应活性。

Li 等<sup>[4]</sup>采用沉积-沉淀法制备了用于 CO 氧化的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂。通过实验发现,沉淀过程中严

格控制溶液的 pH 是实现催化剂高效可再生的必要条件,最优的 pH 为 10,催化剂放置 8 个月之后仍具有和新鲜催化剂等同的催化活性。Ma 等<sup>[5]</sup>引入金属氧化物对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的性能进行了改进,改性后的 Au/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂经过 500℃ 老化处理后仍然具有很高的催化活性。改性后的催化剂虽然可阻止金粒子的团聚,但其稳定性仍然不高,可在大量氢气存在的情况下提高其稳定性,原因可能在于 H<sub>2</sub> 在 Au 表面和 CO 竞争吸附并与氧气生成水,从而减弱了碳酸盐的形成<sup>[6]</sup>。刘东亮等<sup>[7]</sup>从合成方法、制备条件和金粒子尺寸、载体效应等方面介绍了影响 CO 低温氧化活性的因素、可能的反应机理。认为选择适当的合成方法可以有效地控制 Au 粒子直径,并使其均匀分散于载体之上,从而得到更好的催化活性,适当的焙烧温度与载体类型也是获得高活性催化剂的必要条件。

Huang 等<sup>[8]</sup>也采用沉积-沉淀法制备了一系列纳米金高度分散的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂,在温和、无有机氧化剂的条件下可将 1,4-丁二醇选择性环氧化为 γ-丁内酯。焙烧温度和活性组分金的含量对催化剂性能的影响最为重要,当金的负载量为 8%、焙烧温度为 573~673 K 时,催化剂的活性最强,1,4-丁二醇的转化率可达到 99%。Nijhuis 等<sup>[9]</sup>研究了 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 共存气氛中 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂上 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的环氧化反应。金纳米粒子催化 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 反应生成吸附态的双齿丙氧基物种;H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在金活性位上

生成过氧化物物种(OOH 或  $H_2O_2$ )；生成的过氧化物物种促使双齿丙氧基物种从催化剂上脱附产生环氧丙烷并使  $TiO_2$  复原。

## 2 在光催化领域中的应用

在半导体光催化材料中,  $TiO_2$  具有良好的生物和化学惰性、较强的氧化性能、成本低等特性, 因而成为最具潜力的半导体光催化剂。目前, 纳米  $TiO_2$  光催化作为一种新技术在环境领域应用(如空气净化、污水处理和抗菌等)的研究得到迅速的发展。

Zhang 等<sup>[10]</sup>以  $K_2Ti_4O_9$  微粒为原料, 采用微波加热的水热法制备了高活性的  $TiO_2$  光催化剂, 该催化剂的比表面积高、粒度小, 能高效地分解乙醛。Wang 等<sup>[11]</sup>在不添加任何模板剂或形状控制剂的情况下, 以  $TiCl_4$  为前体, 经氨水沉淀、乙醇洗涤和超临界干燥, 选择性地合成了方形锐钛矿  $TiO_2$  纳米单晶。采用甲基橙溶液评价了  $TiO_2$  纳米单晶的光催化性能, 达到了商用的德固赛 P-25 催化剂的性能。Anandan 等<sup>[12]</sup>采用固相分散法在  $TiO_2$  中掺入碘酸根离子, 既减小了  $TiO_2$  粒子的尺寸, 增大了比表面积, 又增强了  $TiO_2$  的光催化性能。与德固赛 P-25 以及其他的一些商用光催化剂相比, 有更强的催化活性, 可广泛用于水中有害污染物的降解。Bouazza 等<sup>[13]</sup>分别以粉末状  $TiO_2$ 、颗粒状  $TiO_2$ 、含 30% MCM-41 的颗粒状  $TiO_2$  和含 30% (摩尔分数) 活性炭的颗粒状  $TiO_2$  4 种 P-25 型  $TiO_2$  基材料制备了相对应的催化剂, 考察了催化剂在湿气存在的条件下对低浓度挥发性丙烯和苯的光催化活性。通过研究发现, 在湿气存在时, 含 30% 活性炭的颗粒状  $TiO_2$  的活性最高; 无湿气时, 粉末状  $TiO_2$  的活性最高, 这些研究为利用  $TiO_2$  处理大气中的挥发性有机污染物指引了方向。为了提高太阳光的利用率, Zhou 等<sup>[14]</sup>将锐钛矿型  $TiO_2$  粉末和气态硫混合在  $500^\circ C$  真空密闭的条件下处理 2 h, 合成了 S 掺杂的光催化剂, 将  $TiO_2$  的吸收光谱拓展至可见光区, 使之在可见光范围内具有明显的光催化性能。在可见光下, 选用亚甲基蓝模拟印染工业的污染物, 并对  $TiO_2$  和 S 掺杂的  $TiO_2$  的光催化性能进行了比较, 发现 S 掺杂的  $TiO_2$  的光催化活性明显高于纯态  $TiO_2$ 。

在工业废水中经常会发现含有有毒的重金属离子, 大部分的重金属离子在特定价态存在时是难降解并且有毒的, 光催化作用能用来转变这些特定价态离子存在的状态。Murruni 等<sup>[15]</sup>研究发现, 纳米  $TiO_2$  可通过还原或者氧化机理将水中的有毒铅离

子变成无毒物质。负载 Pt 在纳米  $TiO_2$  上时可作为电子受体增强其还原能力, 而在光催化过程中引入臭氧, 则会加强  $TiO_2$  的光催化氧化性能。Aarthi 等<sup>[16]</sup>考察了燃烧法制备的纳米  $TiO_2$  对重金属离子 Cu(II) 和 Cr(VI) 的还原能力, 并和商用 P-25 催化剂的性能进行了比较。研究发现, 燃烧法制备的纳米  $TiO_2$  对于重金属离子 Cu(II) 和 Cr(VI) 的还原能力远高于商用 P-25, 可将它们还原为无毒无害的状态。

## 3 在固体酸领域中的应用

固体酸催化剂是一种新型催化剂。由于它具有易与产品分离、不腐蚀设备、对环境危害小、可重复利用等优点, 是替代传统的均相液体酸催化剂、实现环境友好催化过程的最佳选择。 $TiO_2$  通过硫酸盐改性, 生成的硫助氧化钛( $SO_4^{2-}/TiO_2$ ) 因其具有强的酸性、高活性、容易分离和回收而被作为固体酸催化剂。

Pang 等<sup>[17]</sup>将  $SO_4^{2-}/TiO_2$  固体酸催化剂用于生物柴油的制备过程。以动物油为原料, 乙醇为酯基转移剂, 在  $SO_4^{2-}/TiO_2$  的作用下通过酯交换反应生成生物柴油。在醇油比 1.5:1 (质量比), 催化剂用量 30 g (每 100 g 动物油), 反应温度  $80^\circ C$ , 反应时间 8 h 的条件下, 1 g 原料可制得 0.8 g 生物柴油。Sohn 等<sup>[18]</sup>采用  $Ce(SO_4)_2$  改性  $TiO_2$  制备  $Ce(SO_4)_2/TiO_2$  固体酸催化剂, 用于酸催化降解 2-丙醇、异丙基苯等易挥发的有机化合物。研究发现, Ce 的引入既增加了表面硫酸盐的热稳定性, 也增加了催化剂的酸量; S=O 键的不对称伸缩振动与催化剂的活性、酸量有很大关系, S=O 键的不对称伸缩振动频率越高, 催化剂的酸量越大, 活性越高。Wang 等<sup>[19]</sup>采用  $SO_4^{2-}/TiO_2$  作为固体酸催化剂, 以纤维素为原料生产乙酰丙酸, 通过实验发现在合理利用生物质方面该方法最有前景。 $SO_4^{2-}/TiO_2$  催化剂通过沉积-浸渍的方法制备得到, 在反应温度  $240^\circ C$ , 反应时间 15 min, 催化剂用量 0.7 g 的条件下, 乙酰丙酸的收率可达到 27.2%。

硫酸化的复合金属氧化物也可用作固体酸催化剂。Ni 等<sup>[20]</sup>考察了  $SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2$  催化剂用于 1,3-丙二醇(1,3-PD) 和乙醛反应生成醇醛缩合物(2MD) 的催化活性。 $SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2$  催化剂采用共沉淀法和硫酸浸渍制备得到, 在醇醛缩合物的合成反应和水解反应中均有高的催化活性, 醇醛缩合反应中 2MD 的收率可达 96.45%, 同时催化剂还

具有很强的稳定性,可用于从发酵液中分离1,3-丙二醇。Das等<sup>[21]</sup>发现 $ZrO_2-TiO_2$ 混合氧化物被硫酸化后,催化剂的结构、表面酸性和苯的异丙基化性能等都发生了很大变化,硫酸盐的负载量为10%时,催化剂有最大的比表面积、强的酸性和窄的孔径分布,异丙基苯的选择性达97%,催化剂的高活性归功于 $ZrO_2-TiO_2$ 混合氧化物硫酸化后的强酸性。

#### 4 在烟气脱硝领域中的应用

煤燃烧产生的烟气中含有烟尘、二氧化硫和氮氧化物等有害物质,是造成大气污染、酸雨和温室效应的主要原因。我国的烟气脱硝项目起步较晚,目前国内运行的选择性催化还原(SCR)脱硝项目大多是引进欧美、日本等发达国家的脱硝技术,特别是SCR脱硝技术的核心催化剂,几乎全部依赖进口,成本非常高。

目前,烟气SCR脱硝使用最多的还是以 $V_2O_5/TiO_2$ 为主的催化剂,其脱硝效率可达90%。 $V_2O_5$ 作为烟气脱硝SCR催化剂的主要活性组分,表面钒氧化物的结构对SCR催化剂的活性起到决定作用。Choo等<sup>[22]</sup>研究了 $TiO_2$ 载体表面 $V_2O_5$ 物种的结构,发现催化剂表面的多聚钒酸盐物种是脱硝反应的活性中心。多聚钒酸盐物种的形成依赖于载体表面羟基的数量,采用提高催化剂焙烧温度的方法降低了表面羟基的数量,有利于形成多聚钒酸盐物种。 $WO_3$ 是钒基催化剂中重要的助催化剂,它的加入有利于提高催化剂的稳定性,减轻烟气中 $SO_2$ 的氧化<sup>[23]</sup>。 $WO_3$ 的加入还可以增强催化剂的Bronsted酸性,并且与 $TiO_2$ 和 $V_2O_5$ 发生相互作用,从而使 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂具有很高的活性。

Xu等<sup>[24]</sup>考察了 $CeO_2$ 负载量对 $Ce/TiO_2$ 催化剂上脱硝性能的影响。当 $CeO_2$ 负载量超过5%时,在温度范围275~400℃、空速50000 $h^{-1}$ 的条件下具有高的脱硝活性和 $N_2$ 选择性,同时具有高的抗 $SO_2$ 和 $H_2O$ 的能力。Matralis等<sup>[25]</sup>采用浸渍法制备了不同 $MoO_3$ 含量(0~20%)(摩尔分数)的 $MoO_3/TiO_2$ 催化剂,用于氮氧化物的SCR过程中。随着 $MoO_3$ 含量及 $TiO_2$ 载体表面多聚钼酸盐物种的覆盖度增加,SCR活性增大。当 $MoO_3$ 的含量超过15%后(摩尔分数),催化活性反而下降。Kobayashi等<sup>[26]</sup>采用共沉淀法制备了不同 $WO_3$ 含量的整体式 $WO_3-TiO_2$ 催化剂,用于 $NH_3$ 选择性催化还原NO。制备的催化剂在高温下具有高的催化活性和耐久性,主要归功于采用共沉淀法制备的催化剂具有强

的酸性以及 $WO_3$ 在 $TiO_2$ 上的高度分散。

#### 5 在催化加氢领域中的应用

$TiO_2$ 具有很好的热稳定性和耐酸碱性,并且和活性金属组分之间有相互作用(SMSI),能在条件较苛刻的液相条件下使用,因此以 $TiO_2$ 为载体制备的负载型金属催化剂在液相加氢反应中的研究受到关注。

Xiong等<sup>[27]</sup>以纳米 $TiO_2$ 为载体,采用等体积浸渍法制备了 $Ni/TiO_2$ 催化剂,考察了邻硝基氯苯加氢制邻氯苯胺的反应性能,邻硝基氯苯的转化率为99.9%,邻氯苯胺的选择性达到了99.5%,明显优于同等条件下制备的以 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的负载型Ni催化剂。Corma等<sup>[28]</sup>将 $Au/TiO_2$ 催化剂用于 $\alpha,\beta$ 不饱和硝基化合物的液相选择性加氢反应。从反应结果看, $Au/TiO_2$ 催化剂对硝基苯乙烯的加氢选择性可达到97.1%,远远大于Pd/C及Pt/C催化剂。王继元等<sup>[29]</sup>为了降低粗对苯二甲酸(CTA)中的主要杂质对羧基苯甲醛(4-CBA)的含量,将新型的Pd/ $TiO_2$ 催化剂用于对苯二甲酸加氢精制过程中,考察了载体的焙烧温度对4-CBA加氢性能的影响。催化剂表面Pd的比表面积随着载体焙烧温度的增大而降低,载体的焙烧温度改变了PdHx物种在催化剂表面的数量及其结合状态。当载体焙烧温度500℃时,0.5%Pd/ $TiO_2$ (摩尔分数)催化剂表面Pd的比表面积最大,催化剂的加氢性能最好,在反应温度280℃、 $H_2$ 分压0.6MPa、反应时间0.3h的条件下,4-CBA转化率即可达到99.5%以上。Escobar等<sup>[30]</sup>采用高比表面积的纳米 $TiO_2$ 作为加氢脱硫Co-Mo基催化剂的载体。XPS分析结果显示,Co和Mo高度分散在 $TiO_2$ 载体上,Co-Mo/ $TiO_2$ 催化剂表面S浓度非常高,表明除了Co、Mo被硫化外,纳米 $TiO_2$ 在 $H_2S/H_2$ 气氛下也被部分硫化。在5.73MPa、320℃、十六烷作为溶剂的条件下,Co-Mo/ $TiO_2$ 催化剂上二苯并噻吩的转化率是商业参比Co-Mo/ $Al_2O_3$ 催化剂的2倍。

#### 6 结语

$TiO_2$ 在催化氧化、光催化剂、固体酸、烟气脱硝、催化加氢等领域的研究过程中都表现出良好的性能。除了在烟气脱硝领域外, $TiO_2$ 在其他4个领域的研究仍停留在实验室阶段,离大规模的工业化应用还存在一定距离。催化氧化的 $Au/TiO_2$ 催化剂的活性、稳定性受制备方法和制备条件的影响很大,

催化剂的结构表征、催化机理等方面的研究还不够深入,对催化活性中心尚缺乏清晰的认识。 $\text{TiO}_2$  在光催化领域中的某些机理仍然存在争议,离实际应用还比较远。负载型固体酸催化剂的性能通常不稳定,对固体酸催化剂还需进一步改性,不断提高催化剂的活性、稳定性和适用性。 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂虽在烟气脱硝领域得到了工业应用,但催化剂的品种较为单一,使其应用受到一定限制,低温、高效、高空速和抗  $\text{SO}_2$  毒化的新型催化剂将成为 SCR 催化剂开发的重点方向。在催化加氢领域中使用  $\text{TiO}_2$  作为催化剂载体的研究取得了一定进展,但能在工业加氢过程中的高温高压、液相、酸碱性等苛刻条件下使用且具有高性能的钛载催化剂还较少。总之, $\text{TiO}_2$  在催化领域的实验研究和工业应用还有待于深入开展,以达到更好的催化效果,在这些领域实现新的突破。

### 参考文献

- [1] Hadjiivanov K I, Klissurski D G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 1996, 25(1): 61 - 69.
- [2] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891 - 2959.
- [3] 黄涛, 张国亮, 蒋华兵, 等. 高性能纳米二氧化钛制备技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(3): 498 - 504.
- [4] Li W C, Comotti M, Schüth F. Highly reproducible syntheses of active  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  catalysts for CO oxidation by deposition-precipitation or impregnation [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(1): 190 - 196.
- [5] Ma Z, Overbury S H, Dai S.  $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$  catalysts for CO oxidation: Promotional effect of main-group, transition, and rare-earth metal oxide additives [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 273(1/2): 186 - 197.
- [6] Schumacher B, Denkwitz Y, Plzak V, et al. Kinetics, mechanism, and the influence of  $\text{H}_2$  on the CO oxidation reaction on a  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 449 - 462.
- [7] 刘东亮, 刘道胜, 宋丽娟, 等. CO 低温氧化负载金催化剂研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(8): 1110 - 1115.
- [8] Huang J, Dai W L, Fan K N, et al.  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  as high efficient catalyst for the selective oxidative cyclization of 1,4-butanediol to  $\gamma$ -butyrolactone [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(1): 69 - 76.
- [9] Nijhuis T A, Gardner T Q, Weckhuysen B M. Modeling of kinetics and deactivation in the direct epoxidation of propene over gold-titania catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(1): 153 - 163.
- [10] Zhang P L, Yin S, Sato T. Synthesis of high-activity  $\text{TiO}_2$  photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(1/2): 118 - 122.
- [11] Wang H, Wu Y, Xu B Q. Preparation and characterization of nanosized anatase  $\text{TiO}_2$  cuboids for photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 59(3/4): 139 - 146.
- [12] Anandan S, Kathiravan K, Murugesan V, et al. Anionic ( $\text{IO}_3^-$ ) non-metal doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for the photocatalytic degradation of hazardous pollutant in water [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(6): 1014 - 1019.
- [13] Bouazza N, Lillo-Ródenas M A, Linares-Solano A. Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ -based materials for the oxidation of propene and benzene at low concentration in presence of humidity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3/4): 691 - 698.
- [14] Zhou X X, Wang J B, Zhou S, et al. Processing  $\text{TiO}_2$  in gaseous sulfur and research on its photocatalysis under visible light [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5): 568 - 571.
- [15] Murrini L, Leyva G, Litter M I. Photocatalytic removal of  $\text{Pb}(\text{II})$  over  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Pt-TiO}_2$  powders [J]. *Catalysis Today*, 2007, 129(1/2): 127 - 135.
- [16] Aarathi T, Madras G. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano- $\text{TiO}_2$  [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5): 630 - 634.
- [17] Pang X Y, You T T. Preparation of biodiesel through transesterification of animal oil and alcohol under the catalysis of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  [J]. *Journal of Chemistry*, 2009, 6(1): 189 - 195.
- [18] Sohn J R, Shin D C. Environmentally friendly solid acid catalyst prepared by modifying  $\text{TiO}_2$  with cerium sulfate for the removal of volatile organic chemicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3/4): 386 - 394.
- [19] Wang P, Zhan S H, Yu H B. Production of levulinic acid from cellulose catalyzed by environmental-friendly catalyst [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 96(1): 183 - 187.
- [20] Ni J B, Wu M, Yang Z H, et al. Effective  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  for preparation and hydrolysis of 1,3-propanediol acetals [J]. *React Kinet Mech Cat*, 2010, 100(2): 337 - 346.
- [21] Das D, Mishra H K, Pradhan N C, et al. Studies on structural properties, surface acidity and benzene isopropylation activity of sulphated  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxide catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 80(1/2/3): 327 - 336.
- [22] Choo S T, Lee Y G, Nam I S, et al. Characteristics of  $\text{V}_2\text{O}_5$  supported on sulfated  $\text{TiO}_2$  for selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200(1/2): 177 - 188.
- [23] 闫志勇, 高翔, 岑可法, 等.  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂制备及  $\text{NH}_3$  选择性还原  $\text{NO}_x$  的试验研究 [J]. *动力工程*, 2007, 27(2): 282 - 286.
- [24] Xu W Q, Yu Y B, He H, et al. Selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  over a  $\text{Ce}/\text{TiO}_2$  catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1453 - 1457.
- [25] Matralis H, Theret S, Ruwet M, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ : Catalyst structure and activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 5(4): 271 - 281.

阐明;第二个时期,20 世纪 90 年代末,生物合成的基因调控研究,并成功实现了化学合成冠菌素;第三个时期,21 世纪至今,新菌种的选育,与发酵液中纯品冠菌素的分离纯化。通过 30 多年的研究和探索,分别建立了化学合成和生物发酵 2 条冠菌素获得的途径。

但是,无论是纯化学合成途径,还是生物发酵手段,都还处于实验室研究阶段,仅能够满足生理生化性质的研究所需,而无法应用于工农业生产中,并且长期无法突破冠菌素的工业化瓶颈,使得对于冠菌素的生产研究陷入低谷,日本北海道大学的市原狄民<sup>[18]</sup>曾经认为生物发酵法获得大量冠菌素是不可能的,跨入 21 世纪后,随着冠菌素分子背景的清晰,以及对其功能的不断深入研究,它蕴含的巨大经济价值,冠菌素的发酵研究再次兴起。

## 2 冠菌素的生物合成研究

早期的冠菌素发酵研究证明了发酵途径的可行性<sup>[19]</sup>,以及冠菌素的生长相关性<sup>[20]</sup>,相关文献报道了其生物合成受到温度的调节和影响<sup>[21-22]</sup>,但既缺少细致的育种工作,又缺少对冠菌素的产生条件的细致优化与研究。近年来这 2 方面受到了研究者的重视,并取得了一定进展。

### 2.1 冠菌素的检测手段

在冠菌素生物合成的研究中,需要定量研究冠菌素的合成规律,常用的检测手段包括薄层层析法、高效液相色谱法、气相色谱法<sup>[18]</sup>和毛细管电泳法<sup>[23]</sup>。高效液相色谱法的使用较多,检测冠菌素可以使用 C18 和 C8 的分析柱<sup>[24]</sup>,254 nm 或 208 nm 波长检测,流动相一般为含 0.05% 三氟乙酸的乙腈水溶液,流速为 1 ~ 5 mL/min,或者流动相:0.5 mL/L 磷酸的  $\varphi = 60\%$  甲醇水溶液,也有选择 0.5 g/L 磷酸的  $\varphi = 60\%$  甲醇水溶液;流速:1 mL/min;检测波长:254 nm;进样量:15 ~ 20  $\mu\text{L}$ ;柱温:30 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

丰娟等<sup>[25]</sup>建立了发酵液中冠菌素检测的薄层色谱法。以乙醇-乙酸-丙酮-氯仿(体积比为 0.3:0.1:3.0:15)的混合溶剂为最佳溶剂系统,硅胶 C 薄层板为层析板,香兰素-浓硫酸溶液为显色剂,3,5-二羟基甲苯(DHT)溶液为参照物,以冠菌素特有的桔黄色斑点及其与参照物的相对比移值  $R_m$ (约为 0.55)进行定性分析,运用冠菌素点样量( $Y$ )冠菌素与参照物斑点的面积比值( $X$ )之间的标准曲线  $Y = 3.28X - 0.30$ , $Y$  线性范围 0.25 ~ 2.00  $\mu\text{g}$ ,粗定量测定发酵液中冠菌素的含量。此方法操作简单、方便,在产冠菌素菌株的筛选和发酵样品的分析中得到很好的应用。

冠菌素作为细菌的次级代谢产物,含量往往很低,因此需要较为精确地分析检测体系,高效液相色谱利用常见的 C8 和 C18 色谱柱即可得到理想的检测效果,因此成为现在应用最广泛的检测手段,薄层色谱法可以在某些定量分析中得到应用,也具有一定价值。

### 2.2 冠菌素产生菌的选育

冠菌素产生菌株的经典菌株为 *Pseudomonas syringae* pv. *glycinea* PG4180,早期的研究说明了经典菌株不能满足工业生产的需求。因此新菌株的选育成为后期发酵研究的基础,但大部分产冠菌素菌株为植物病原菌,获得相对困难,因此对于经典菌株的诱变选育成为研究热点,近年来也不断有新的冠菌素产生菌株的报道。

#### 2.2.1 菌株的诱变育种

目前诱变剂主要有紫外线(UV)、硫酸二乙酯、*N*-甲基-*N'*-硝基-*N*-亚硝基胍(NTG)和亚硝基甲基胍(NMU)等。紫外诱变是传统且常用的育种手段,被广泛应用于诱变获得具有耐高温积累冠菌素菌种的研究中,亚硝基胍则具有极强的诱变效果,经常与紫外诱变结合使用。

张国栋<sup>[18]</sup>利用紫外诱变获得新菌株 104 号菌株,产量提高 43.1%,又进一步利用 *N*-甲基-*N*-

(上接第 24 页)

- [26] Kobayashi M, Miyoshi K.  $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by  $\text{NH}_3$ : Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3/4): 253 - 261.
- [27] Xiong Jun, Chen J X, Zhang J Y. Liquid-phase hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(3): 345 - 350.
- [28] Corma A, Serna P, García H, *et al.* Gold catalysts open a new gener-

al chemoselective route to synthesize oximes by hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated nitrocompounds with  $\text{H}_2$  [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129(20): 6358 - 6359.

- [29] 王继元, 顾越峰, 陈韶辉, 等. 载体焙烧温度对 Pd/ $\text{TiO}_2$  催化剂上对羧基苯甲醛加氢性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(3): 327 - 331.
- [30] Escobar J, Toledo J A, Torres-García E, *et al.* Highly active sulfided CoMo catalyst on nano-structured  $\text{TiO}_2$  [J]. *Catalysis Today*, 2005, 106(1/2/3/4): 222 - 226. ■