

负载型 Rh, Ru 催化剂上甲烷部分氧化制合成气 反应机理的原位时间分辨红外光谱研究

翁维正^① 陈明树^① 严前古^① 吴廷华^② 晁自胜^① 廖远琰^① 万惠霖^{①*}

①厦门大学化学系、固体表面物理化学国家重点实验室、物理化学研究所, 厦门 361005. ②浙江师范大学化学系, 金华 321004. * 联系人, Email: hlwan@xmu.edu.cn

摘要 采用原位时间分辨红外光谱 (*in situ* TR-FTIR) 技术, 在 500~600°C、时间分辨率优于 0.3 s 的条件下, 对 CH₄/O₂/He (2/1/45, 摩尔比) 混合气在不同预处理后的 Rh/SiO₂, Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上的反应及其与催化剂上吸附 CO 物种的作用情况进行了跟踪、考察. 实验结果表明, 在还原态和工作态 Rh/SiO₂ 上, CO 是 POM 反应的初级产物. 由甲烷直接脱氢生成表面吸附氢和 CH_x (x = 1~3) 物种, 后者再进一步氧化生成 CO 是 Rh/SiO₂ 上 POM 反应的主要途径. 在 Ru/γ-Al₂O₃, Ru/SiO₂ 和氧化态的 Rh/SiO₂ 上, CO₂ 是 CH₄/O₂/He 混合气反应的初级产物. CH₄ 与 CO₂ 和 H₂O 的重整反应是 Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上 CO 和 H₂ 生成的主要途径. 在 Rh/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 上, 催化剂表面吸附 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO₂ 生成的重要途径之一.

关键词 甲烷部分氧化 合成气 反应机理 原位时间分辨红外光谱 钌 铑 负载型金属催化剂

甲烷部分氧化(POM)制合成气反应作为优化利用甲烷的途径之一, 近年来受到人们广泛的重视. 对于该反应的机理, 特别是负载型贵金属催化剂上的反应机理至今尚无定论^[1~9]. 不少实验结果表明, 在负载型 Ru^[1], Rh^[2~4], Pd^[5]和 Pt^[6]等催化剂上, CH₄ 直接氧化为 CO 和 H₂ 是 POM 反应的主要途径, 而另一些研究者的实验结果则表明, 在相同或类似的金属催化剂上, CH₄ 首先发生完全氧化(燃烧)反应生成 CO₂ 和 H₂O, 体系中未转化的 CH₄ 随后再分别与 CO₂ 和 H₂O 发生重整反应生成 CO 和 H₂^[7~9]. 显然, 对于直接氧化机理, CO 是反应的初级产物, 而对于燃烧-重整机理, CO₂ 应先于 CO 生成. 针对这些问题, 本文采用原位时间分辨红外光谱(*in situ* TR-FTIR)技术, 在 500~600°C, 时间分辨率优于 0.3 s 的条件下, 对 CH₄/O₂/He (2/1/45, 摩尔比, 下同) 混合气在不同预处理后的 Rh/SiO₂, Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上的反应及其与催化剂上吸附 CO 物种的作用情况进行了跟踪、考察, 以求进一步了解有关催化剂上 POM 反应的机理.

1 实验

实验所用的 1% (质量分数, 下同) Rh/SiO₂, 2% Ru/γ-Al₂O₃ 及 2% Ru/SiO₂ 催化剂分别以 RhCl₃ · 3H₂O 和 RuCl₃ · nH₂O 为原料采用浸渍法制备: 将一定量的 SiO₂ 或 γ-Al₂O₃ 载体加入已知浓度的 RhCl₃ 甲醇溶液或 RuCl₃ 水溶液, 溶剂的用量控制在使载体刚好润湿; 待溶剂挥发后, 固体样品在 110°C 烘干并于 500°C 灼烧 2 h 后即得所需催化剂. 原位时间分辨红外光谱实验采用自行研制的装有 CaF₂ 窗片的石英衬底高温原位红外透射样品池, 在 Perkin Elmer Spectrum 2000 型 FTIR 谱仪上进行. 将催化剂压成自支撑薄片 (10~20 mg) 置于原位红外样品池中, 样品首先在 500°C 下分别用 O₂ (99.995%) 或 H₂ (99.999%) 处理 60 min, 随后于 500 或 600°C 下将样品池抽空 2~5 min, 以除去气相组分, 再于 500 或 600°C 下将 4 mL 压力为 0.12 MPa 的 CH₄/O₂/He (2/1/45) 混合气切入抽空后的原位红外样品池, 以考察 CH₄/O₂/He 混合气在氧化态和还原态的催化剂上的反应. 为了考察 CH₄/O₂/He 混合气在工作态催化剂表面的反应, H₂ 还

原后的催化剂样品首先在 500 或 600℃ 下用 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理并经抽空除去吸附的 CO 和其他气相物种后, 再于 500 或 600℃ 下将 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气切入抽空后的原位红外样品池. 为了考察 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与催化剂上吸附态 CO 的相互作用, 经 H_2 预还原的催化剂先在 500℃ 下用 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理数分钟或吸附适量 ^{13}CO , 处理后的样品经短暂抽空(0.5~1 min)后, 再于 500℃ 将 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气切入抽空后的原位红外样品池. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在经不同预处理后的催化剂上反应所生成的表面和气相 CO , CO_2 等物种用原位时间分辨红外光谱(分辨率为 16 cm^{-1} , 扫描次数为 2~4 次)连续跟踪. 本文所报道的 TR-FTIR 光谱以引入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气或 ^{13}CO 吸附气前的催化剂样片为背景, 摄谱的时间间隔设在 0.28~0.60 s 之间.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 Rh/SiO_2 催化剂上的反应

500℃ 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与 O_2 预处理的 1% Rh/SiO_2 表面接触后, TR-FTIR 光谱首先检测到的是气相 CO_2 ($2\ 305, 2\ 350\text{ cm}^{-1}$) 的红外谱带(0.29 s), 该谱带的强度随混合气与催化剂作用时间的延长而增强(图 1). 在反应开始后 10 s 内, TR-FTIR 光谱未检测到与 CO 物种有关的谱带. 这一结果与 CH_4/O_2 (2/1) 混合气在氧化态 Rh/SiO_2 催化剂表面的脉冲反应结果是一致的^[2], 表明在氧化态的 Rh/SiO_2 上, CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物. 反应进行约 12 s 后, TR-FTIR 光谱才检测到与吸附态 CO ($2\ 015\text{ cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\ 115, 2\ 172\text{ cm}^{-1}$) 相对应的谱带. 表明催化剂中部分的 Rh 原子已被还原为金属态, CH_4 在 Rh^0 上活化、解离生成表面 CH_x ($x = 1\sim 3$) 物种, 进而被氧化生成 CO .

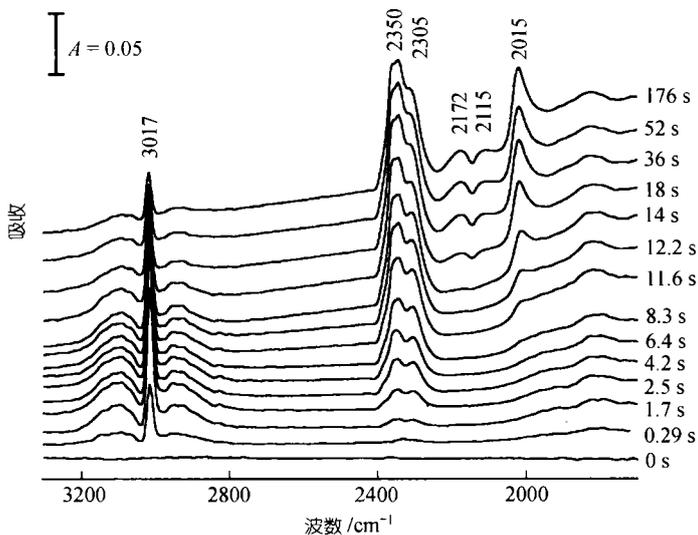


图 1 500℃ 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比) 混合气在 O_2 预处理的 1% Rh/SiO_2 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

500℃ 下, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上的反应情况明显不同于其在 O_2 预处理的催化剂上的反应情况. TR-FTIR 光谱首先检测到的是吸附态 CO 的谱带 ($2\ 017\text{ cm}^{-1}$, 0.6 s), 表明在还原态的 1% Rh/SiO_2 上, CO 是 POM 反应的初级产物. 在反应开始后 1.2 和

2.4 s, TR-FTIR 光谱才分别检测到与 CO_2 ($2\ 308$, $2\ 348\ \text{cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\ 114$, $2\ 178\ \text{cm}^{-1}$) 相对应的谱带. 从反应过程中 TR-FTIR 光谱的变化趋势可以看出, 在 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气引入原位池 3 s 后, 随反应时间的延长, CH_4 的红外谱带 ($3\ 015\ \text{cm}^{-1}$) 不断减弱, CO_2 的红外谱带持续增强, 表明在本实验的条件下, CH_4 与 CO_2 的重整反应不是 CO 生成的主要途径, 否则在反应的后期, CH_4 和 CO_2 的红外谱峰将随时间的增加同时减小. 对 CH_4 与 CO_2 在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上重整反应的 TR-FTIR 光谱研究进一步表明, 500°C 下, CH_4 与 CO_2 重整生成 CO 的速率, 明显慢于 CH_4 直接氧化生成 CO 的速率. 图 2 为 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 还原并经 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理后的 1% Rh/SiO_2 上反应的 TR-FTIR 光谱的变化情况. 该图中 CO , CO_2 等表面和/或气相物种的 IR 谱带的变化情况与 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上的反应的 TR-FTIR 光谱的演变情况十分类似. 除了气相甲烷的红外谱带 ($3\ 015\ \text{cm}^{-1}$) 外, TR-FTIR 光谱首先检测到的也是位于 $2\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸附态 CO 谱带 (0.28 s), 随后才检测到位于 $2\ 308$ 和 $2\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CO_2 谱带 (0.83 s) 和位于 $2\ 114$ 和 $2\ 176\ \text{cm}^{-1}$ 处的气相 CO 谱带 (1.1 s). 说明在工作态的 Rh/SiO_2 表面, CO 也是 POM 反应的初级产物. 基于上述结果, 我们认为在还原态和工作态的 Rh/SiO_2 表面, CH_4 直接氧化为 CO 和 H_2 是 POM 反应的主要途径.

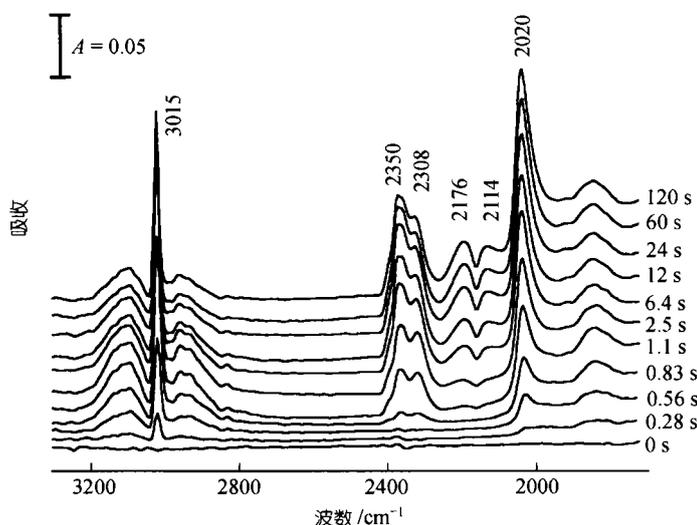


图 2 500°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比) 混合气在工作态 1% Rh/SiO_2 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

2.2 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的反应

500 或 600°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 O_2 或 H_2 预处理的 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上反应均先生成 CO_2 ($2\ 306$, $2\ 354\ \text{cm}^{-1}$), 且只有当反应体系中已有大量 CO_2 生成时, TR-FTIR 光谱才检测到吸附态 CO ($1\ 961\sim 1\ 970\ \text{cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\ 115$, $2\ 177\ \text{cm}^{-1}$) 的红外谱带, 表明在氧化态和还原态的 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, CO_2 是 POM 反应的初级产物. 随反应时间的延长, 伴随着气相 CO 谱带的增长, CH_4 和 CO_2 的谱带同时逐渐减弱, 说明 CH_4 与反应体系中生成的 CO_2 和/或 H_2O 发生了重整反应.

图 3 为 600°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 还原并经 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 预处理后的 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上反应

的 TR-FTIR 光谱的变化情况. 由图可见, 反应混合气与催化剂接触约 1.7 s 后即可观察到 CO₂ 的红外谱带, 在前 5.0 s 内, 该谱带的强度随反应时间的延长迅速增强, 吸附态 CO (1 961 cm⁻¹) 和气相 CO (2 115, 2 177 cm⁻¹) 的红外谱带分别出现于反应开始后 5.0 和 7.1 s. 此后, 随反应时间的延长, CH₄ 和 CO₂ 的谱带逐渐减弱, 而气相 CO 的谱带逐渐增强. 这些现象表明, 在工作态的 Ru/γ-Al₂O₃ 表面, CO₂ 也是 POM 反应的初级产物, 在该催化剂上, CH₄ 首先发生完全氧化反应生成 CO₂ 和 H₂O, 体系中未转化的 CH₄ 随后再分别与 CO₂ 和 H₂O 发生重整反应生成 CO 和 H₂.

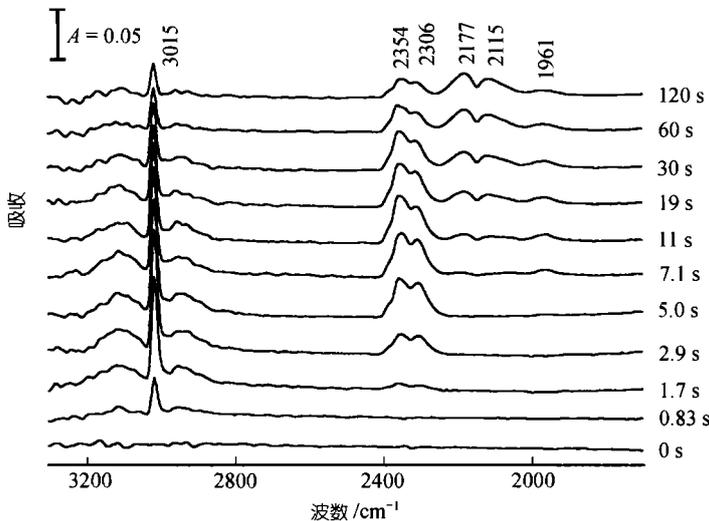


图 3 600℃下 CH₄/O₂/He (2/1/45, 摩尔比)混合气在工作态 2% Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

2.3 CH₄/O₂/He 混合气在 H₂ 还原的 Ru/SiO₂ 催化剂上的反应

600℃下, CH₄/O₂/He 混合气在 2% Ru/SiO₂ 上的反应(图 4)比其在 2% Ru/γ-Al₂O₃ 上的反应(图 3)慢得多, 表明载体对金属催化剂的活性有着显著影响. CH₄/O₂/He 混合气与催化剂接触后的前 20 min 内反应体系中仅检测到 CO₂ 的红外谱带, 随后还检测到气相 CO 谱带, 但未检测到吸附态 CO 的红外谱带. 这些实验结果表明, 燃烧-重整机理也是 Ru/SiO₂ 催化剂上 POM 反应的主要途径.

2.4 CH₄/O₂/He 混合气与 Rh/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 上 CO 吸附物种的作用

从 500℃下 CH₄/O₂/He 混合气与催化剂上 CO 吸附物种反应的 TR-FTIR 光谱的变化情况可以看出, 在吸附了 CO 的 Rh/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂上分别引入 CH₄/O₂/He 混合气后, 两反应体系中均很快生成 CO₂, 可是在 Rh/SiO₂ 上, 吸附态 CO 的红外谱带未见减弱, 而在 Ru/γ-Al₂O₃ 上, 随着 CO₂ 谱带的增强, 吸附态 CO 的谱带迅速减弱. 采用预吸附的 ¹³CO 为示踪分子的 TR-FTIR 实验结果表明, 500℃下在预吸附了 ¹³CO 的 Rh/SiO₂ 上引入 CH₄/O₂/He 混合气后, 催化剂表面的 ¹³CO 吸附物种迅速被氧化为 ¹³CO₂; 然而, 因 CO 是 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 反应的初级产物, 氧化了的表面 ¹³CO 吸附物种很快被 CH₄/O₂/He 混合气反应所生成的 ¹²CO 吸附物种所补充. 这些实验结果也从另一个方面证实了直接氧化机理和燃烧-重整机理分别是

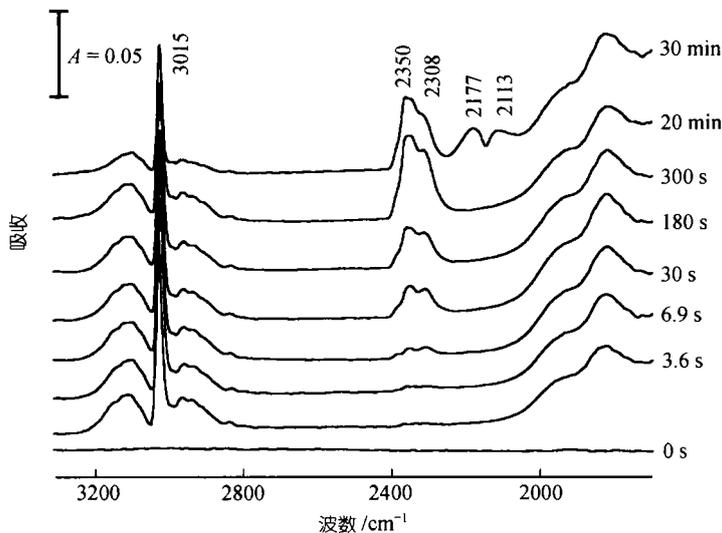


图4 600℃下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比)混合气在 H_2 预处理的 2% Ru/SiO_2 催化剂上反应的 FTIR 光谱

Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 CO 生成的主要途径. 上述实验结果还表明, 在这两种催化剂体系上, 表面 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO_2 生成的重要途径之一.

3 结论

通过对 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45) 混合气在氧化态、还原态和工作态 Rh/SiO_2 , $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ru/SiO_2 等催化剂上反应及其与催化剂上吸附的 CO 作用的原位时间分辨红外光谱研究, 可得出以下结论:

(1) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 Rh/SiO_2 上反应的初级产物与催化剂的预处理条件有关. 在还原态和工作态的 Rh/SiO_2 上, CO 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物. 因此由甲烷直接脱氢生成表面吸附氢和 CH_x ($x=1\sim 3$) 物种, 后者再进一步氧化生成 CO 是 Rh/SiO_2 上 POM 反应的主要途径. 在氧化态的 Rh/SiO_2 上 CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物.

(2) 在 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ru/SiO_2 上, CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物, 因此燃烧-重整机理是相应催化剂上 POM 反应的主要途径.

(3) 在 Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 催化剂表面吸附 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO_2 生成的重要途径之一.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999022408)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Boucouvalas Y, Zhang Z, Verykios X E. Partial oxidation of methane to synthesis gas via direct reaction scheme over Ru/TiO_2 catalyst. *Catal Lett*, 1996, 40: 189~195
- 2 Au C T, Wang H Y. Mechanistic studies of methane partial oxidation to syngas over SiO_2 -supported rhodium catalyst. *J Catal*, 1997, 167: 337~345
- 3 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. The reaction mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas: a

- transient kinetic study over rhodium and a comparison with platinum. *J Catal*, 1997, 167: 43~56
- 4 Hofstad K H, Hoebink J H B J, Holmen A, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts. *Catal Today*, 1998, 40: 157~170
 - 5 Heitnes K, Lindberg S, Rokstad O A, et al. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal Today*, 1995, 24: 211~216
 - 6 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum. *Catal Lett*, 1995, 33: 291~304
 - 7 Guerrero-Ruiz A, Ferreira-Aparicio P, Bachiller-Baeza M B, et al. Isotopic tracing experiments in syngas production from methane on Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂. *Catal Today*, 1998, 46: 99~105
 - 8 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism. *Catal Lett*, 1994, 29: 249~260
 - 9 van Looij F, Stobbe E R, Geus J W. Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Pd. *Catal Lett*, 1998, 50: 59~67

(1999-12-16 收稿, 2000-05-26 收修改稿)

利用 tet-off 诱导表达系统研究 Akt 的功能

翟琦巍 季红斌 严明达 郑仲承* 孙兰英 刘新垣

(中国科学院上海生物化学研究所, 上海 200031. * 联系人, Email: sib203@sunm.shcnc.ac.cn)

摘要 用 BA/F3 β 细胞建立了含 tet-off 诱导表达系统的细胞株 BBT, 并用对 tet-off 应答的荧光素酶报告基因检测证实该系统中基因诱导表达的效果极其显著. 随后在 BBT 细胞中转入了对 tet-off 应答的 Akt 表达质粒, 并筛选了稳定株. Northern 杂交结果显示, Akt 可以极显著地被 tet-off 诱导表达. 选择了诱导效果最好的单克隆 BBA 进行了 Akt 的功能研究. 用 MTT 法检测发现 Akt 可以极显著地抑制锌离子对细胞的损害, 流式细胞仪分析证实 Akt 可以显著抑制锌离子诱导的细胞凋亡.

关键词 诱导表达系统 Akt 细胞凋亡

转基因细胞以及转基因生物技术的建立是分子生物学技术的重大突破, 但人们常常希望转入细胞中的基因的表达能随人们的意愿而被抑制或诱导^[1]. 早先有过一些真核诱导表达系统, 如热、激素、低氧、细胞因子和金属离子诱导表达系统. 但这些表达系统一方面用的是细胞内源性的调节元件, 它们被诱导时会影响其他基因的表达; 另一方面, 这些诱导因素本身对细胞有毒性或影响细胞状态^[2]. 于是, 为了消除使用内源性调控元件的不利影响, 人们把在原核表达中有广泛应用的基于 lacR/O 的 IPTG 诱导表达系统引入到真核细胞中. 但令人失望的是, 与原核体系中相反, 该系统在真核细胞中的诱导相当缓慢而且效率不高^[3-5]. 而新发展的 tet-off 诱导表达系统则克服了以上这些缺点^[1-3, 6]. 首先, 该系统的调控元件是来自原核生物的, 因此对真核细胞的基因表达不会有影响. 其次, 转录抑制剂四环素(tetracycline, tet)直接和转录因子作用, 从而避免了一些中介的信号对细胞的影响. 再次, 由于四环素和调节因子的亲和性高, 极低剂量的四环素即可发挥作用并对细胞无毒害作用. 另外, tet-off 诱导表达系统具有高效性, 诱导 12 h 表达水平可以比本底高 50 倍以上.

在 tet-off 诱导表达系统中, tTA 是一个四环素控制的转录因子, 它是包含着大肠杆菌四环