

催化剂表征技术:程序升温还原 TPR

相关领域：催化剂 程序升温 还原

TPR 技术在催化领域的应用主要是用于提供负载型金属催化剂在还原过程中金属氧化物之间或者金属氧化物与载体之间相互作用的信息。

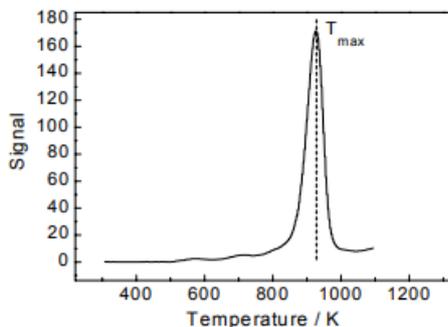


Figure 1. Typical TPR Profile for a Catalyst

TPR 测试通常是将未还原的催化剂 (通常是有负载或者无负载的金属氧化物) 与还原气体 (通常是氢在惰性载气 (如氮气) 中稀释) 反应。随着温度的升高, 氢气的浓度不断发生变化并被记录下来。最后所得到的程序升温还原谱图体现了样品与氢或其他合适的还原性气体 (CO) 反应的容易程度。

图 1 是用 5% H₂ in N₂ 混合气处理的负载型镍催化剂的 TPR 结果。曲线中的峰值代表最大反应速率, 其温度与还原过程的活化能有关。如果出现两个或两个以上分离良好的峰, 表明样品中可能存在两个或两个以上不同的未还原相。

1 测试参数

所有实验均使用具有 TPR 功能的安东帕康塔 Chem BET Pulsar 仪器进行。该仪器有一个专门设计的石英样品室池, 并使用位于在样品床层的热电偶精确测量样品温度。通过集成的智能 PID 控制得到不同的加热速率。位于样品下游的 TCD 检测器监测惰性载流中反应气体浓度的变化; 专用的采集软件提供在线收集和数据处理; 冷阱用于收集反应中产生的任何蒸汽。我们在石英样

品池中加入大约 1 克样品进行实验。并使用三种不同的加热速率将样品加热到 1100 K。

2 升温速率对 TPR 的影响

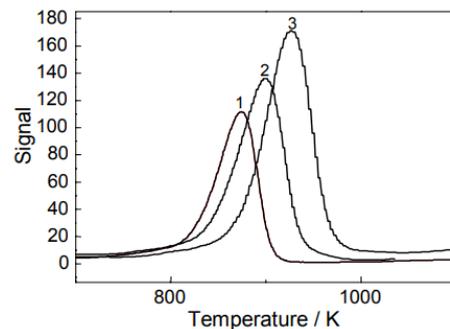


Figure 2 below shows the TPR profiles for the same catalyst for three different heating rates.

Figure 2. TPR Profiles for different heating rates

表 2 总结了峰位置对应的温度和加热速率。

表 2: 峰值对应的温度和升温速率

TPR	升温速率 β (K ⁻¹)	峰值温度 (T _{MAX})
1	10	874
2	15	902
3	20	928

有了不同温度下的 TPR 结果, 我们使用 Kissinger 方程用来计算催化剂样品的活化能。

其中, Kissinger 方程如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = K + \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T_{\max}}$$

其参数释义如下:

T_{max} = TPR 中最高峰所在的温度

β = 加热速率

K = 常数

E_a = 活化能

R = 气体常数

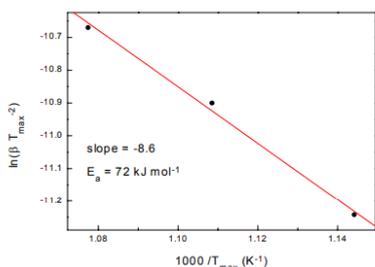


Figure 3. Activation Energy via the Kissinger Equation

图 3 为计算得到的 Kissinger 方程的曲线图。图中的斜率是 -8.6, 乘以气体常数 ($R = 8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 得到 Ni 样品的活化能为 72 kJ mol^{-1} 。

3 TPR 可提供的额外信息

升温速率的增加会使峰值对应的温度升高, 但还有其他因素会影响 TPR 结果。TPR 的出峰可能会受到晶体空隙的影响, 即由于许多还原过程并不局限于表面层, 也可以发生在晶格当中。例如, 由于还原率是相对于未反应固体的面积进行比例计算的, 烧结使得颗粒尺寸增加, 这将导致峰值温度向更高的值移动。在受成核控制的情况下(例如, 负载型氧化镍的还原)和受固溶体限制的情况下(例如沸石中过渡金属离子的还原), 我们还需要考虑其他因素。

4 参考文献

1. H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29 (1957) 1702.

Anton Paar QuantaTec

电话: +86 21 6485-5000

销售热线: 400-820-2259

客服电话: 400-820-3230

<https://www.anton-paar.cn/products>