

## 讲 座

## 固体催化剂的研究方法

## 第十三章 程序升温分析技术(上)

杨 锡 尧

(北京大学 化学与分子工程学院,北京 100871)

## 第一部分 理论篇

多相催化过程是一个极其复杂的表面物理化学过程,这个过程的主要参与者是催化剂和反应分子,所以要阐明某种催化过程,首先就要对催化剂的性质、结构及其与反应分子相互作用的机理进行深入研究。分子在催化剂表面发生催化反应要经历很多步骤,其中最主要的是吸附和表面反应两个步骤,因此要阐明一种催化过程中催化剂的作用本质及反应分子与其作用的机理,必须对催化剂的吸附性能(吸附中心的结构、能量状态分布、吸附分子在吸附中心上的吸附态等)和催化性能(催化剂活性中心的性质、结构和反应分子在其上的反应历程等)进行深入研究。最好是在反应进行过程中研究这些性质,这样才能捕捉到真正决定催化过程的信息,当然这是很难完全做到的。原位红外光谱法(含喇曼光谱法)、动态分析技术(程序升温分析技术、瞬变应答技术等)及其它原位技术,可以在反应或接近反应条件下有效地研究催化过程。本章将介绍其中的程序升温分析技术(TPAT)。

TPAT在研究催化剂表面上分子在升温时的脱附行为和反应行为的过程中,可以获得以下重要信息。

- (1) 表面吸附中心的类型、密度和能量分布;吸附分子和吸附中心的键合能和键合态。
- (2) 催化剂活性中心的类型、密度和能量分布;反应分子的动力学行为和反应机理。
- (3) 活性组份和载体、活性组份和活性组份、活性组份和助催化剂、助催化剂和载体之间的相互作用。
- (4) 各种催化效应-协同效应、溢流效应、合金化效应、助催化效应、载体效应等。
- (5) 催化剂失活和再生。

TPAT具体有以下技术:程序升温脱附(TPD)、程序升温还原(TPR)、程序升温氧化(TPO)、程序升温硫化(TPS)、程序升温表面反应(TPSR)等。

1 TPD理论<sup>[1-6]</sup>

TPAT中以 TPD 研究得最深入,应用得最广泛,理论也比较成熟,因此本文将重点予以介绍。TPD 过程中,可能有以下现象发生:(1)分子从表面脱附,从气相再吸附到表面;(2)分子从表面扩散到次层(subsurface),从次层扩散到表面;(3)分子在内孔的扩散。

催化剂表面的吸附中心性质是直接影响吸附分子脱附行为的重要因素,而吸附分子之间的相互作用也会对 TPD

过程产生一些影响。

## 1.1 均匀表面的 TPD 理论

在讨论 TPD 理论时,常常先从理想情况着手,即先讨论均匀表面上(全部表面在能量上是均匀的)的 TPD 过程。

分子从表面脱附的动力学可用 Polanyi - Wigner 方程来描述

$$\frac{d}{dt} = k_a(1 - \theta)^n c_G - k_d \theta^n \quad (1-1)$$

$$k_d = \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1-2)$$

式中  $\theta$  为表面覆盖度; $k_a$  为吸附速率常数; $k_d$  为脱附速率常数; $c_G$  为气体浓度; $E_d$  为脱附活化能; $\nu$  为指前因子; $n$  为脱附级数; $T$  为温度,K; $R$  为气体常数; $t$  为时间。

Polanyi - Wigner 方程忽略了分子从表面到次层的扩散和分子之间的相互作用。Polanyi - Wigner 动力学方程是恒温下的方程,在等速升温脱附条件下,因为

$$T = T_0 + \nu t \quad \text{即 } dt = \frac{dT}{\nu} \quad (1-3)$$

为升温速率,K/m。Polanyi - Wigner 方程改写成

$$\frac{d}{dT} = k_a(1 - \theta)^n c_G - k_d \theta^n \quad (1-4)$$

Amenomiya<sup>[2]</sup>在方程(1-4)基础上进一步推导出实用的 TPD 方程

$$\frac{V_S V_M (1 - \theta)^{n+1}}{F_C n \theta^{n-1}} \frac{H_a}{R T_m^2} = \exp\left(-\frac{H_a}{R T_m}\right) \quad (1-5)$$

其中  $\theta = k \exp\left(-\frac{S}{R}\right)$  (其中  $S$  表示吸附熵变)。两边取对数得

$$2 \lg T_m - \lg \left[ \frac{H_a}{2.303 R T_m} + \lg \frac{V_S V_M H_a (1 - \theta)^{n+1}}{F_C R n \theta^{n-1}} \right] \quad (1-6)$$

式(1-6)中, $T_m$  为 TPD 谱图高峰处的相应温度; $H_a$  为吸附热焓( $-H_a = Q_a$  即吸附热); $V_S$  为吸附剂体积; $V_M$  为单



[作者简介] 杨锡尧(1937 - ),男,福建省同安县人,教授,博士生导师,研究方向:石油化工和环保催化剂,发表学术论文60余篇,著有《物理化学的气相色谱研究法》(第一作者),电话 010 - 62751498,电邮 yangxy@chem.pku.edu.cn。

层饱和吸附体积;  $F_C$  为载气流速。没有再吸附发生的情况下, TPD 方程为

$$\frac{E_d}{R T_m^2} = \left( n \frac{n-1}{m} \right) \exp\left(-\frac{E_d}{R T_m}\right) \quad (1-7)$$

两边取对数得

$$2 \lg T_m - \lg = \frac{E_d}{2.303 R T_m} + \lg\left(\frac{E_d}{R n \frac{n-1}{m}}\right) \quad (1-8)$$

$n=1$  时,

$$2 \lg T_m - \lg = \frac{E_d}{2.303 R T_m} + \lg \frac{E_d}{R} \quad (1-8')$$

从式(1-5)可见,  $T_m$  和  $F_C$  有关时, TPD 过程伴随着再吸附, 如果加大  $F_C$  使  $T_m$  和  $F_C$  无关, 即得式(1-7)、(1-8)。这时, TPD 变成单纯的脱附过程。因此, 通过改变  $F_C$  可以判断 TPD 过程有无再吸附发生以及消除再吸附现象的发生。

上述式(1-4)、(1-5)中,  $n=1$  或 2, 如何决定是 1 还是 2? 根据脱附动力学方程的模拟计算结果<sup>[1]</sup>表明, 对于脱附动力学是二级( $n=1$ )的, TPD 谱图呈现不对称形, 而脱附动力学是二级( $n=2$ )的, TPD 谱图呈现对称形, 因此可以从图形的对称与否, 判定  $n$  的值。对于均匀表面的 TPD 过程, 还有两个问题留待后面再讨论, 这两个问题是吸附分子之间有相互作用和表面分子扩散到次层时的 TPD 过程。

### 1.1.1 脱附动力学参数的测定

#### (1) 通过改变

影响出峰温度<sup>[11]</sup>, 所以可以通过试验改变 得到相应的  $T_m$  值, 然后根据式(1-6),  $2 \lg T_m - \lg$  对  $1/T_m$  作图, 由直线斜率求出吸附热焓  $H_a$  (有再吸附发生(用改变  $F_C$  来判断))。不发生再吸附,  $n=1$  时, 根据式(1-8),  $2 \lg T_m - \lg$  对  $1/T_m$  作图, 由直线斜率求出脱附活化能  $E_d$ , 由  $E_d$  和截距求出指前因子 值。

另外, 把 Polanyi - Wigner 方程(1-1)略作如下变化。

因为  $= V/V_M$ ,  $V$  为吸附体积; 当不发生再吸附时

$$\frac{1}{V_M} \left( \frac{dV}{dt} \right) = \left( \frac{V}{V_M} \right)^n \exp\left(-\frac{E_d}{R T_m}\right) \quad (1-9)$$

改变几个 , 使得几组具有不同  $T_m$  和峰高  $h$  的 TPD 图, 峰高和脱附速率( $\frac{dV}{dt}$ )成正比,  $\lg h$  对  $\frac{1}{T_m}$  作图, 从直线斜率求出  $E_d$ <sup>[7]</sup>。

如果  $n=1$ , 式(1-9)变为

$$\frac{dV}{dt} = V \exp\left(-\frac{E_d}{R T_m}\right) \quad (1-10)$$

令  $r_d = \frac{dV}{dt}$ , 则  $r_d/V = \exp\left(-\frac{E_d}{R T_m}\right)$ ,  $r_d$  为脱附速率。

$$V \text{ 和 TPD 峰面积 } A \text{ 成正比, 则 } \frac{h}{A} = \exp\left(-\frac{E_d}{R T_m}\right) \quad (1-12)$$

$\lg\left(\frac{h}{A}\right)$  对  $\frac{1}{T_m}$  作图, 从直线斜率求  $E_d$ , 从截距求<sup>[8]</sup>。

#### (2) 图形分析法<sup>[8]</sup>

在 TPD 曲线最高峰  $h_m$  (其相应温度为  $T_m$ ) 以右斜坡曲线上取不同峰高  $h_i$ , 并同时得到相应的不同  $T_i$  和  $A_i$  (如图

1),  $\lg\left(\frac{h_i}{A_i}\right)$  对  $\frac{1}{T_i}$  作图, 则可求得  $E_d$  和 。

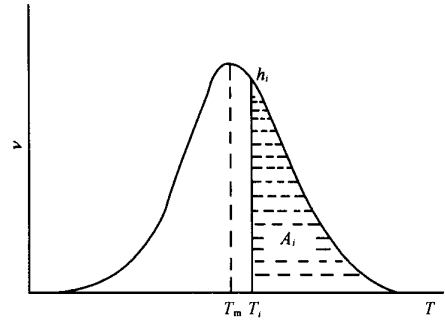


图 1 TPD 图形分析

其它有关 TPD 曲线的处理方法可参阅文献<sup>[8-10]</sup>。

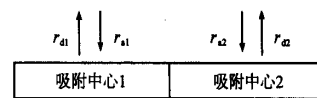
### 1.2 不均匀表面的 TPD 理论

吸附剂(或催化剂)在很多情况下其表面能量分布是不均匀的, 或者说其表面存在性质不同的吸附中心或活性中心。研究吸附剂或催化剂的表面性质是催化理论研究的重要课题。这方面, TPD 发挥很大作用。在 TPD 过程中, 如果出现两个或更多的峰(分离峰或重叠峰), 一般来说这正是表面不均匀的标志。但也有例外的情况, 比如, 存在吸附分子之间发生横向作用或吸附分子在表面和次层之间发生正逆方向扩散或吸附剂具有双孔分布也都能引起多脱附峰的出现。这些现象使研究不均匀表面的 TPD 理论变得很复杂。

单纯由于表面性质不同的 TPD 过程的理论处理相对来说比较简单, 如果不同的 TPD 峰彼此相互分离, 则可把每个峰看成是具有等同能量的各个表面中心所显示的 TPD 峰, 然后按照均匀表面的 TPD 峰进行理论处理, 求出反映这类中心的各种参数:  $E_d$  (或  $H_a$ ),  $n$  等。对于重叠峰首先要判断是由于存在多种吸附中心引起的还是其它原因引起的, 为此需要提出理论模型来解决这个问题。

#### 1.2.1 多吸附中心模型<sup>[11]</sup>

假设表面存在两种性质不同的中心, 在 TPD 过程中只有吸附、脱附发生时, 可以设想表面发生如下吸附脱附过程:



$$r_{d1} = k_{d1} \frac{n_1}{1}$$

$$r_{a1} = k_a (1 - \theta_1)^n c_G$$

$$r_{d2} = k_{d2} \frac{n_2}{2}$$

$$r_{a2} = k_a (1 - \theta_2)^n c_G$$

$r_a$  为吸附速率。各中心的脱附速率方程为

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_a (1 - \theta_1)^n c_G - k_{d1} \frac{n_1}{1} \quad (1-13)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_a (1 - \theta_2)^n c_G - k_{d2} \frac{n_2}{2} \quad (1-14)$$

从反应床上的物料平衡来看, 气相中的分子浓度为

$$c_G = -\frac{N_S}{F_C} \left( X_1 \frac{d\theta_1}{dt} + X_2 \frac{d\theta_2}{dt} \right) \quad (1-15)$$

式(1-15)中,  $N_s$  为吸附中心总数;  $X_1$ 、 $X_2$  分别表示中心 1 和 2 所占的分数, 式(1-13)、式(1-14)通过式(1-15)彼此结合在一起。从式(1-13)、(1-14)可以导出净脱附速率  $r'_d$

$$r'_d = - \left( X_1 \frac{d_1}{dt} + X_2 \frac{d_2}{dt} \right) \quad (1-16)$$

吸附时, 键合能强的中心(中心 2)先吸附分子, 脱附时相反, 键合能弱的中心上(中心 1)的分子先脱附, TPD 过程的边界条件为

$$t = 0, T = T_0$$

若  $\theta_T < X_2$ , 即  $\theta_2 = \frac{\theta_T}{X_2}$  和  $\theta_1 = 0$

若  $\theta_T > X_2$ , 即  $\theta_2 = 1$  和  $\theta_1 = \frac{\theta_T - X_2}{X_1}$

从式(1-3)、式(1-14)、式(1-15)、式(1-16)可知, 不能通过独立地模拟每种中心的 TPD 规律来描述多中心的 TPD 规律, 尤其当两种中心的能量相差不大时更是如此。如果两种中心的能量相差很大, 即 TPD 峰相互分离, 这时因为一种中心上的分子随温度的上升而脱附时, 另一种能量高的中心上的分子不发生脱附。因此可以用均匀表面的 TPD 过程的处理方法, 分别处理两种中心上吸附分子的 TPD 过程。

根据式(1-16), 适当设置一些参数<sup>[11]</sup>, 可以模拟出基于两中心的 TPD 曲线, 如图 2。

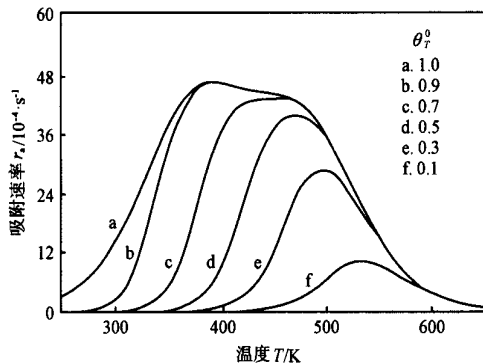


图 2 初始覆盖度对多中心 TPD 曲线的影响

图 2 是基于假定两种不同中心的数目相等, 起始覆盖度不同时模拟计算的 TPD 图谱, (载气流速为 100 cm<sup>3</sup>/min (STP), 升温速率为 1 K/s)。由图 2 可知, 当  $\theta_T = 0.5$  时, 只有一个 TPD 峰, 它相应于从吸附能量高的中心(中心 2)脱附出来的分子的脱附曲线;  $\theta_T > 0.5$  时, 在弱吸附中心上的分子也开始脱附, 这时, TPD 曲线出现两个峰。

以上从理论上阐明了多峰 TPD 的形成机制。TPD 试验时, 载气流速和升温速率是两个最重要的操作因素(还有起始覆盖度, 上面已经看到了其重要性)。下面考察这两个因素对 TPD 曲线的影响。图 3 和图 4 分别显示  $F_c$  和  $\beta$  对 TPD 图的影响。由图 3、图 4 可见, 改变  $F_c$  或  $\beta$ , 两个峰的相对大小基本不变。这是两个吸附中心的 TPD 重要特征。改变  $\beta$  引起  $T_m$  的变化, 据此可用式(1-6)、(1-8)测算  $E_d$  等参数。这对单峰而言是正确的, 对多重叠峰情况就复杂了。由于两个峰的相互干扰, 使测定结果产生很大误差, 因

此不能用改变  $\beta$  的办法测定脱附动力学参数。但是对其中的高温峰, 可以在小起始覆盖度的条件下(这时只出现单个高温峰)作试验, 因为低温峰不出现, 所以可以用上法测定动力学参数。

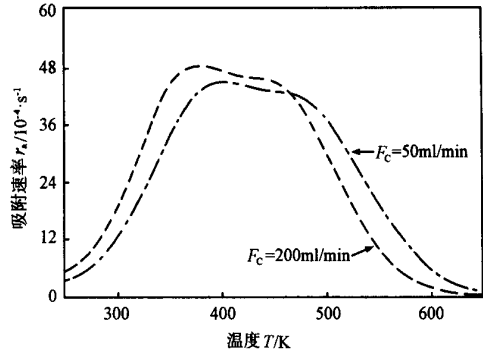


图 3 载气流速对 TPD 曲线的影响

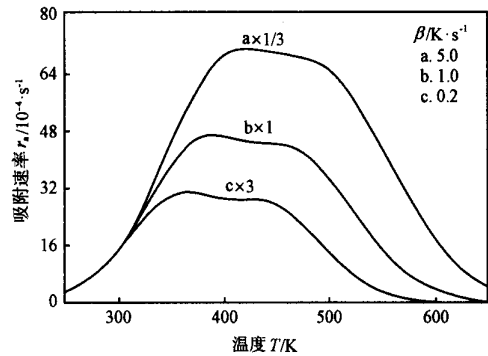


图 4 升温速率对 TPD 曲线的影响  
图中数字为缩放倍数, 下同

### 1.2.2 脱附速率等温线分析法处理不均匀表面的脱附动力学<sup>[12]</sup>

不发生再吸附时, 脱附动力学方程的一般式为

$$- \frac{d}{dT} = n \left( \right) \exp \left[ - \frac{E_d(T)}{RT} \right] \quad (1-4')$$

$$\ln N = - \frac{d}{dT}$$

$$\text{则 } \ln N = n \ln \left( \right) + \ln v \left( \right) - \frac{E_d(T)}{RT} \quad (1-17)$$

$N$  和 TPD 曲线高度  $h$  成正比, 同 TPD 曲线面积  $A$  成正比见图 5a。则  $\ln N = \ln h, \ln A$ , 式(1-17)表明, 脱附速率和覆盖度  $\theta$  有关。作不同起始覆盖度的 TPD 试验, 测得一组 TPD 图谱如图 5a, 固定某  $T$  值, 得到相应的一组峰高  $h_T$ (所取的  $T$  值应处于每个 TPD 曲线最高峰以右的位置)和峰面积  $A_T$ (图 5a)。 $\ln h_T$  对  $\ln A_T$  作图, 即可得到相应于某  $T$  时的脱附等温线(如图 5b), 等温线的斜率就是  $n$ 。在某覆盖度下可以找到不同的  $\ln h_T, \ln A_T$  对  $\frac{1}{T}$  作图(图 5c), 从直线斜率求出某  $T$  值下的  $E_d$ , 如果  $E_d$  和  $\theta$  无关, 则所得  $\ln h_T - \frac{1}{T}$  直线彼此平行。

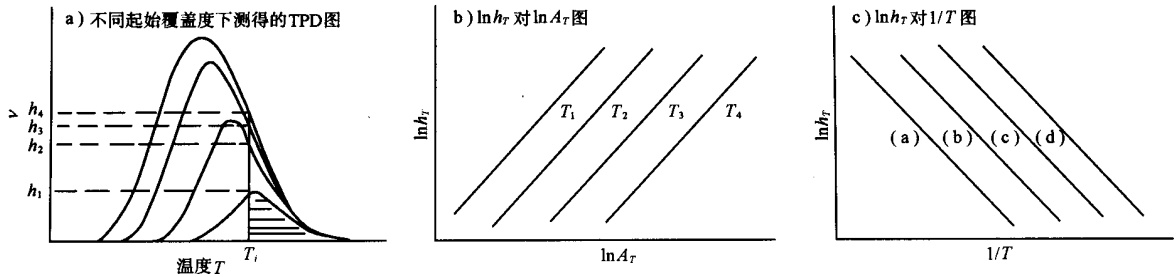


图 5 脱附速率等温线分析图

1.2.3 脱附活化能分布与 TPD 曲线的关系

吸附剂(含催化剂)表面不均匀主要表现在表面中心的能量有一定的分布,即表面中心的能量不是均一的,各部位的能量不同。不同能量的中心在表面的分布情况很复杂,比较简单情况比如表面上只有两种不同的中心,两种中心的能量强度相差悬殊,这时在 TPD 图上显示的是彼此分离的两个峰,对于能量分布复杂的表现是脱附活化能随表面覆盖度的变化呈现不同形式。Tokoro 等<sup>[13]</sup>用模拟 TPD 过程的方法得到了与不同  $E_d$  分布对应的 TPD 曲线,如图 6。曲线 1 和曲线 2 对应于均匀表面和简单的不均匀表面;曲线 3 和曲线 4 都表示表面不均匀。前者为  $> 0.8$  时,  $E_d$  随  $\theta$  呈线性变化,后者为  $< 0.2$  时,  $E_d$  随  $\theta$  呈线性变化。曲线 5 和曲线 6 表示  $E_d$  随  $\theta$  连续变化,变化情况曲线 5 和曲线 3 相似,曲线 6 和曲线 4 相似。曲线 7 前半部分(大的部分)和曲线 3 相似,后半部分(小的部分)和曲线 4 相似。曲线 8 前半部分和曲线 4 相似,后半部分和曲线 3 相似。

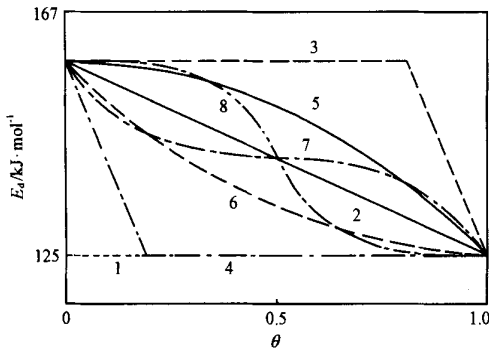


图 6 脱附活化能随  $\theta$  变化分布图

与图 6 TPD 理论图形相关的实际一级 TPD 曲线示于图 7(图 7 中的编号和图 6 的编号相对应)。图 7 中曲线 1 呈现不对称峰形,是  $n = 1$  时均匀表面的特征峰形;曲线 2 表明  $E_d$  随  $\theta$  呈线性变化;曲线 3,  $\theta = 0 \sim 0.8$  时,  $E_d$  和  $\theta$  无关,  $\theta = 0.8 \sim 1.0$  时,  $E_d$  随  $\theta$  的增加而减少;曲线 4 和曲线 3 相反,  $\theta = 0 \sim 0.2$  时,  $E_d$  随  $\theta$  的增加而减少,  $\theta = 0.8 \sim 1.0$  时,  $E_d$  和  $\theta$  无关;曲线 5、曲线 6 和曲线 3、曲线 4 相似,不同的是  $E_d$  随  $\theta$  的变化是连续的;曲线 7、曲线 8 和图 6 中的曲线 7、曲线 8 相对应,即对曲线 7 而言,在  $\theta$  大时,和图 6 中的曲线 3 相似,  $\theta$  小时,和图 7 中的曲线 4 相似;曲线 8 的前半部分和图 6 的曲线 4 对应,后半部分和图 6 的曲线 3 相对应。

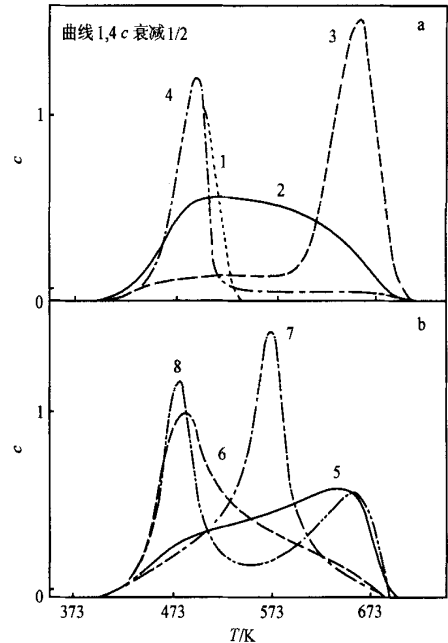


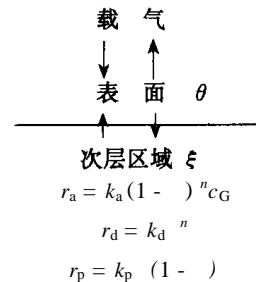
图 7 各种类型 TPD 曲线

从以上的图形分析有助于从实际 TPD 图谱认识吸附剂或催化剂的表面性质。

如何测定脱附活化能分布曲线,在应用篇中将作介绍。

1.3 发生次层扩散的 TPD 过程<sup>[11]</sup>

下面讨论均匀表面(即  $E_d$  和  $\theta$  无关)上发生次层扩散的 TPD 过程。所谓次层扩散是指升温过程中分子从表面到下一层的扩散,对负载型金属催化剂,金属组份高度分散在载体表面,次层扩散现象时有发生,吸附分子从表面金属扩散到下一层金属原子上,而不是扩散到载体的某基团上,后者即是溢流现象。次层扩散和溢流现象是不同的。分子发生次层扩散过程可用下图表示



$$r_D = k_D(1 - \theta)$$

$r_p$  为次层扩散速率,  $r_D$  为次层逆扩散速率,  $\theta$  为次层部位占有率;  $k_p$  为次层扩散速率常数;  $k_D$  为次层逆扩散速率常数。开始时分子以一定覆盖度  $\theta_0$  覆盖住表面, 升温后分子一方面从表面脱附到气相(脱附速率  $r_d$ ), 一方面从表面渗透进次层(速率为  $r_p$ ); 脱附的分子也可能再吸附到表面, 渗透进次层的分子也可能扩散回表面(扩散速率  $r_D$ )。表面上的物料衡式为

$$\frac{d\theta}{dT} = nk_a(1 - \theta)^n c_G - nk_d \theta^n - k_p(1 - \theta) + k_D(1 - \theta) \quad (1-18)$$

式(1-18)右边前两项分别表示吸附速率和脱附速率, 等于净脱附速率  $r_d'$ , 见式(1-16)。第3、4项分别表示吸附分子从表面渗透进次层的速率和从次层扩散回表面的速率。渗透速率相对于  $\theta$  和次层空位  $(1 - \theta)$  假定都是一级, 分子从次层扩散回表面的速率  $k_D$  相对于表面空位  $(1 - \theta)$  和分子占有的次层部位  $\theta$  假定也都是一个一级的。

气相中分子的浓度为

$$c_G = \frac{\frac{N_S}{F_C}(k_d \theta^n)}{1 + \frac{N_S}{F_C}[k_a(1 - \theta)^n]} \quad (1-19)$$

次层上的物料衡式为

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{M} [k_p(1 - \theta) - k_D(1 - \theta)] \quad (1-20)$$

式(1-20)中,  $M$  表示次层的部位数目与表面部位数目之比

$$(M = \frac{N_B}{N_S})$$

式(1-18)、式(1-20)的边界条件是

$$t=0, T=T_0, \theta = \theta_0, \xi = 0 \quad (1-21)$$

设定适当参数<sup>[11]</sup>, 根据式(1-18)和式(1-20), 可以得到存在次层扩散时的 TPD 曲线, 如图 8。

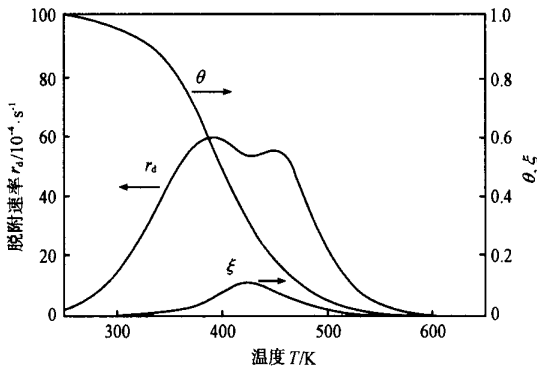


图 8 存在次层扩散的 TPD 曲线

图 8 表明, 吸附分子是通过脱附和渗透进次层而被移走的, 当表面吸附分子浓度减少,  $r_d$  增加通过最大值后减少。当表面覆盖度足够小时, 次层中的分子开始扩散回到表面, TPD 曲线变为扩散控制。随着温度继续升高, 扩散速度增加,  $r_d'$  也增加。最后, 次层吸附分子的浓度也减少,  $r_d'$  进另一个高峰而后减小, TPD 出现第二个峰, 即为扩散峰。上述模

拟图说明了由于次层扩散的存在导致第二个峰的形成。必须指出, 存在次层扩散并不一定会出现第二个峰, 只有当表面和次层间的扩散速度和净脱附速率相当时, 才能出现第二个峰。

现讨论初始覆盖度  $\theta_0$ 、载气流速、升温速度对存在次层扩散时的 TPD 曲线的影响。图 9 显示了初始覆盖度对存在次层扩散时的 TPD 曲线的影响。 $\theta_0$  小时, 只出现一个峰;  $\theta_0$  大时, 开始出现两个峰。这和存在两个吸附中心的情况一样, 因此不能通过改变覆盖度来判断出现两个峰的原因。图 10 显示了载气流速对存在次层扩散时的 TPD 曲线的影响, 随着载气流速的增大扩散峰变小, 这和存在两个吸附中心的情况不同。图 11 显示了升温速度对存在次层扩散时的 TPD

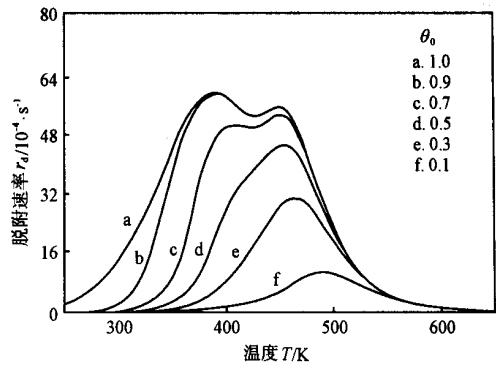


图 9 对存在次层扩散的 TPD 曲线的影响

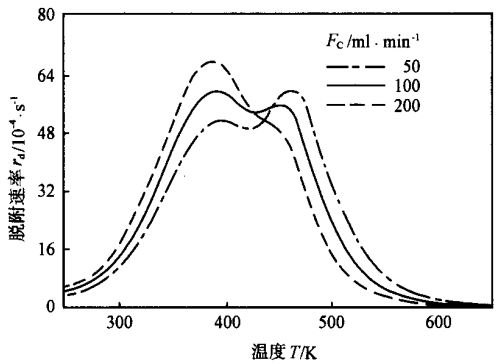


图 10  $F_C$  对存在次层扩散 TPD 的影响

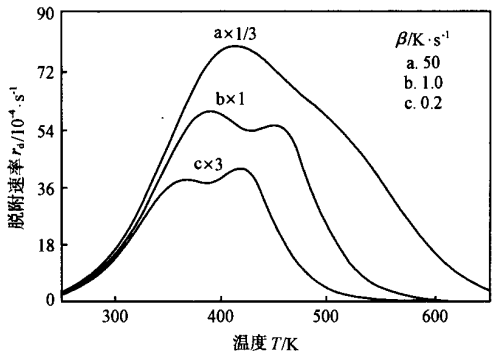


图 11 对存在次层扩散的 TPD 曲线的影响

曲线的影响, 随着升温速度的增大扩散峰变小, 而存在两个

吸附中心时两个峰都不变化。

## 2 TPR 的理论<sup>[14]</sup>

TPR 是一种在等速升温条件下的还原过程, 和 TPD 类似, 在升温过程中如果试样发生还原, 气相中的氢气浓度将随温度的变化而变化, 把这种变化过程记录下来就得到氢气浓度随温度变化的 TPR 图。

一种纯的金属氧化物具有特定的还原温度, 所以可以用还原温度作为氧化物的定性指标。当两种氧化物混合在一起并在 TPR 过程中彼此不发生化学作用, 则每一种氧化物仍保持自身的特征还原温度不变, 这种特征还原温度和 TPD 一样也用  $T_m$  表示。反之, 如果两种氧化物还原前发生了固相反应, 则每种氧化物的特征还原温度将发生变化。

各种金属催化剂多半作成负载型金属催化剂, 制备时把金属的盐类做成溶液后浸到载体上, 干燥后加热使盐类分解成相应的氧化物, 在这个过程中氧化物可能和载体发生化学作用, 所以其 TPR 峰将不同于纯氧化物。金属催化剂也可能是双组份或多组份金属组成, 各金属氧化物之间可能发生作用, 所以双金属或多金属催化剂的 TPR 图也不同于单个金属氧化物的 TPR 图。总之, 可以通过 TPR 法研究金属催化剂中金属组份和载体之间或金属组份之间的相互作用。TPR 法灵敏度高, 能检测出只消耗  $10^{-8}$  mol  $H_2$  的还原反应。

### 2.1 TPR 动力学方程

设还原反应按下式进行



G 表示氢气; S 表示固体氧化物; P 表示产物。氢气的浓度变化为

$$c_G = c_{G1} - c_{G2} \quad (1-22)$$

$c_{G1}$ 、 $c_{G2}$  分别表示氢气的进口和出口浓度。此反应的反应速率为

$$r = \frac{dc_G}{dt} = -\frac{dS}{dt} = k_r c_G^p S^q \quad (1-23)$$

其中  $S$  为还原后未还原固体的量。根据 Arrhenius 方程

$$k_r = \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (1-24)$$

其中  $E_r$  表示还原反应活化能。设气体以“活塞式”流动(即无径向和纵向扩散), 在反应器单元  $dz$  处,  $H_2$  的消耗体积  $V$  为

$$V = f \frac{dx}{dz} \quad (1-25)$$

其中  $f$  为  $H_2$  进料速率;  $dx$  为  $dz$  处的转化率。在低转化率时, 整个反应器中气相组成不变, 则反应速率

$$r = fx \quad (1-26)$$

其中  $f = F_C c_G$ ,  $F_C$  为混合气流速, 而

$$x = \frac{c_G}{c_0} \quad (1-28)$$

所以  $r = F_C c_G$  (1-29)

因为升温速率呈线性

$$T = T_0 + t \quad (1-30)$$

则  $dt = \frac{dT}{P}$  (1-31)

由式(1-23)、式(1-24)、式(1-31), 并设  $p = q = 1$  得

$$r = -\frac{dc_G}{dT} = -\frac{dS}{dT} = c_G S \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (1-32)$$

式(1-32)对  $T$  微商:

$$\frac{dr}{dT} = \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \left[ c_G S \frac{E_r}{RT^2} + S \frac{dc_G}{dT} + c_G \frac{dS}{dT} \right] \quad (1-33)$$

还原速率达到最大值时

$$\frac{dr}{dT} = 0 \quad (1-34)$$

同时  $\frac{dc_G}{dT} = 0$  (1-35)

式(1-33)、式(1-34)和式(1-35)相互关联得

$$S_m \frac{E_r}{RT_m^2} + \frac{dS}{dT} = 0 \quad (1-36)$$

式(1-32)和式(1-36)关联得

$$\frac{E_r}{RT^2} = \frac{c_{Gm} \exp\left(-\frac{E_r}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (1-37)$$

式(1-37)就是 TPR 的速率方程。两边取对数后得

$$2 \ln T_m - \ln c_{Gm} + \ln c_G = \frac{E_r}{RT_m} + \ln\left(\frac{E_r}{R}\right) \quad (1-37')$$

$c_{Gm}$  表示还原速率达到最大值时的  $H_2$  浓度。  $2 \ln T_m - \ln c_{Gm}$  对  $1/T_m$  作图, 从所得直线斜率可求得还原反应活化能  $E_r$ 。如果把  $c_{Gm}$  近似看成是  $H_2$  的平均浓度, 则从直线截距和  $E_r$  可求得指前因子。

### 2.2 影响 TPR 动力学方程的因素<sup>[15]</sup>

#### 2.2.1 一步还原过程

固体样品在温度为  $T$  时的还原速率可表示为

$$\frac{d}{dt} = k_r(T) f(\alpha) \phi(c) \quad (1-38)$$

其中  $\alpha$  是固体的还原程度 ( $S/S_0$ ),  $S_0$  是固体的初始量;  $c$  是沿着催化床层  $H_2$  的平均浓度;  $k_r$  为速率常数,  $f(\alpha)$  为还原速度和还原度的函数关系;  $\phi(c)$  是还原速率和  $H_2$  浓度的函数关系。还原过程的物料衡式为

$$F_C c_0 = F_C c + S_0 \left(\frac{d}{dt}\right) \quad (1-39)$$

$c_0$  是反应器进口处  $H_2$  的浓度, 如果反应对  $H_2$  和固体来说是一级的, 即  $\phi(c) = c$ ,  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ , 将式(1-38)、式(1-39)合并得

$$\frac{d}{dt} = \frac{c_0 k_r(T) (1 - \alpha)}{1 + (S_0/F) k_r(T) (1 - \alpha)} \quad (1-40)$$

因为  $T = T_0 + t$  (1-41)

为升温速率。

$$k_r(T) = \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right)$$

$$\text{即 } \frac{d}{dT} = \frac{\exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) (1 - \alpha)}{\left(\frac{S_0}{F c_0}\right) + P \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) (1 - \alpha)} \quad (1-42)$$

其中  $P = \frac{S_0}{F_C c_0}$  (1-43)

可见 TPR 曲线受  $\alpha$  和  $P$  的影响。根据式(1-42)按(1)

固定  $P$ , 改变  $\beta/c_0$ ; (2) 固定  $\beta/c_0$ , 改变  $P$ , 模拟 TPR 曲线如图 12 所示。

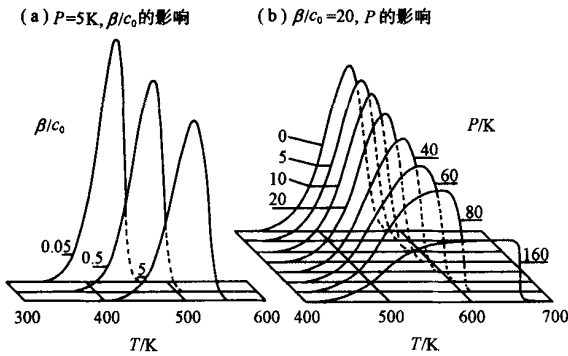


图 12 一步还原过程的模拟 TPR 曲线  
( $E = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\tau = 6 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ )

由图 12 可知增加  $\beta/c_0$ ,  $T_m$  向高温位移, 而 TPR 曲线样式不变; 改变  $P$ , 使 TPR 曲线发生明显的变化, 当  $P > 60$  以后 TPR 图明显变形, 高峰处出现平台。从式 (1-39)、式 (1-41), 当  $\frac{d_1}{dt} = \frac{1}{P}$ ,  $\text{H}_2$  全部消耗完 (即  $c = 0$ ), TPR 高温峰出现平台与此有关, 理论计算可知, 还原过程中氢气被消耗小于  $2/3$  才能保证 TPR 图正常不变形。

2.2.2 二步还原过程

呈现二步还原的固体的还原动力学方程为:

$$\frac{d_1}{dt} = k_{r1}(1 - \theta_1)c \quad (1-44)$$

$$\frac{d_2}{dt} = k_{r2}(1 - \theta_2)c \quad (1-44)$$

$\text{H}_2$  的物料衡式

$$F_C c_0 = F_C c + S_0 \left( \frac{d_1}{dt} + \frac{d_2}{dt} \right) \quad (1-45)$$

将式 (1-44)、式 (1-44)、式 (1-45) 变换后得

$$\frac{d_1}{dt} = \frac{k_{r1}(1 - \theta_1)}{\frac{1}{c_0} + P[k_{r1}(1 - \theta_1) + k_{r2}(1 - \theta_2)]} \quad (1-46)$$

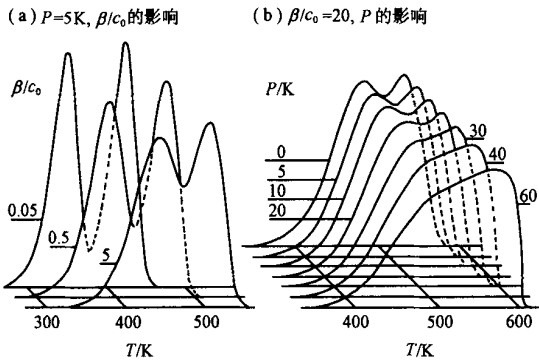


图 13 二步还原过程的模拟 TPR 曲线  
( $E_1 = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\tau_1 = 6 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ ,  
 $E_2 = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\tau_2 = 6 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ )

$$\frac{d_2}{dt} = \frac{k_{r2}(1 - \theta_2)}{\frac{1}{c_0} + P[k_{r1}(1 - \theta_1) + k_{r2}(1 - \theta_2)]} \quad (1-46)$$

如同一步 TPR 过程, 二步 TPR 过程也受  $\beta/c_0$  和  $P$  的影响, 其模拟 TPR 图如图 13 所示。

由图 13 可知, 随着  $\beta/c_0$  的增加, 还原峰的分峰情况变差; 对  $P$  的影响,  $P$  小时还原峰分离得好, 而  $P$  大时两个分峰变为重叠峰。这说明当  $\beta/c_0$  和  $c_0$  不变而固体量增加时两个还原峰变成一个重叠峰了。

[ 符 号 说 明 ]

$A$	TPD 曲线面积, $\text{cm}^2$
$c$	浓度, $\text{mol/L}$
$c_G$	气体浓度, $\text{mol/L}$
$E$	活化能, $\text{kJ/mol}$
$E_r$	还原反应活化能, $\text{kJ/mol}$
$F_C$	载气流速, $\text{ml/min}$
$f$	氢气进料速率, $\text{L/min}$
$H_a$	吸附热焓变, $-H_a = Q_a$ , $\text{kJ/mol}$
$h$	TPD 曲线高度, $\text{cm}$
$h_m$	TPD 曲线最高峰处的高度, $\text{cm}$
$k$	速率常数, $\text{s}^{-1}$
$k_D$	次层逆扩散速率常数, $\text{s}^{-1}$
$k_P$	次层扩散速率常数, $\text{s}^{-1}$
$M$	固体表面次层部位数和表面吸附中心数之比, $M = N_B / N_S$
$N$	$N = -\frac{d}{dT}$
$N_B$	固体表面次层部位数
$N_S$	固体表面吸附中心数
$n$	脱附级数
$P$	$P = S_0 / (F_C c_0)$
$Q_a$	吸附热, $\text{kJ/mol}$
$r$	速率, $\text{mol/s}$
$r'_d$	净脱附速率, $\text{mol/s}$
$r_D$	次层逆扩散速率, $\text{mol/s}$
$r_P$	次层扩散速率, $\text{mol/s}$
$R$	气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$
$S$	还原后未还原的固体量, $\text{mol}$
$S_0$	固体初始量, $\text{mol}$
$S$	吸附焓变, $\text{kJ/K}$
$T$	温度, $\text{K}$
$T_0$	初始温度, $\text{K}$
$T_m$	TPD 曲线最高峰处的相应温度, $\text{K}$
$t$	时间, $\text{s}$
$V$	吸附体积, $\text{L}$

$V_M$	单层饱和吸附体积, L
$V_S$	吸附剂体积, L
$V$	耗氢量, L
$X_1$	吸附中心 1 在吸附中心总数中占的分数
$X_2$	吸附中心 2 在吸附中心总数中占的分数
$x$	转化率, %
	还原度
	升温速率, K/min
	表面覆盖率
	指前因子, $s^{-1}$
	次层部位占有率
下角标	
a	吸附
d	脱附
0	初始

## [参 考 文 献]

- [1] Amennomiya Y, Cvetanovic R J. *Advances in Catalysts* [M]. New York: Academic Press, Vol 17, 1967. 103 - 149.
- [2] 王吉祥, 谢筱帆. [J]. *催化学报*, 1980, 1(3): 229 - 240.

- [3] 刘君佐. [J]. *石油化工*, 1981, 10(7): 476 - 481.
- [4] Falconer J L, Schwarz J A. [J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1983, 25(2): 141 - 227.
- [5] 杨锡尧, 候镜德. *物理化学的气相色谱研究法* [M]. 北京: 北京大学出版社, 1989. 215.
- [6] Bhatia S, Beltramini J, Do D D. [J]. *Catal Today*, 1990, 7(3): 309 - 438.
- [7] Falconer J L, Madix R J. [J]. *Surf Sci*, 1975, 48(2): 393 - 405.
- [8] 杨上闰. [J]. *催化学报*, 1983, 4(1): 57 - 65.
- [9] 杨上闰. [J]. *催化学报*, 1985, 6(2): 179 - 182.
- [10] 段雪, 王棋. [J]. *催化学报*, 1986, 7(2): 169 - 176; [J]. *高等学校化学学报*, 1986, 7(11): 1011 - 1015.
- [11] Leary K J, Michaels J N, Stacy A M. [J]. *AIChE J*, 1988, 34(2): 263 - 271.
- [12] Falconer J L, Madix R T. [J]. *J Catal*, 1977, 48: 262 - 268.
- [13] Tokoro Y, Ucijima T, Yoneda Y. [J]. *J Catal*, 1979, 56: 110 - 118.
- [14] Hurst N W, Gentry S J, Jones A. [J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 1982, 24(2): 233 - 309.
- [15] Malet P, Caballere A. [J]. *Chem Soc Faraday Trans 1*, 1988, 84(7): 2369 - 2375.

(编辑 李树国)

## 国外动态 ·

## Polyplastics 开发超高温 LCP

Japan Chem Week, 2001, 42(2134): 1

Polyplastics 及其母公司 Ticona 开发出一种耐超高温的液晶聚合物(LCP), 把它加入到其 Vectra LCP 系列中形成称为 Vectra T 的新系列。

与现有的超高温 LCP 相比, 该新系列显著地提高了在注塑机械的料筒中树脂固有的稳定性, 这种性能提供较高的注塑机加工生产率。

## 新型纳米复合材料提高塑料性能

Mod Plast, 2001, 78(8): 45

据报道, 由 Hybrid 塑料公司(Fountain Valley, CA) 制得的纳米结构化学品具有纳米粘土的优点, 例如, 它们改进了机械性能和阻隔性能, 而且避免了加工性能差的缺点。

纳米结构化学品利用的是多面的低聚硅倍半环氧乙烷即 POSS 技术。原料是离散的杂化物, 即化学改性的二氧化硅粒子。该公司称, 这种 POSS 是 50 年内首次全新的化学原料技术。

今年, 将推出基于烯烃和硅的纳米增强树脂, 据报道, 该树脂的最高使用温度比基础树脂高 50 左右, 具有相似的

室温机械性能, 在高温时将显示出较高的机械性能, 光学透明性、气体渗透性及阻燃性也将提高。与纳米粘土相比, 纳米结构化学品的主要区别是它溶解到原料和溶剂中, 确保分子的分散、粘度的降低以及较高的填充量。

## BASF 公司开发下一代低泡沫表面活性剂

化学工业时报(日), 2001, (2437): 9

BASF 公司开发出下一代低泡沫表面活性剂 プルラフック LF303 及 LF305 产品。

这两种洗涤剂在洗涤过程中都可以控制泡沫的最佳产生量, 同时还具有配方调制简单、生物降解性及水中毒性低等优点, 是一种环境友好型产品。

LF303 在很大的温度范围内控制泡沫的产生量, 是一种替代当今市场上低泡沫表面活性剂的理想产品。

LF305 是单一产品, 具有低泡沫表面活性剂必备的基本特征, 可在很大的温度范围内控制泡沫的产生量, 具有良好的湿润性及环境适应性。

这两种表面活性剂除了适用于食品洗涤剂外, 还适用于家庭、食品及饮食业使用喷雾型洗涤方法等领域。