

程序升温分析谱图新模型

金浩¹, 刘杰¹, 朱慧红¹, 孙素华¹, 杨光¹, 王刚¹, 伊晓东², 方维平²

(1. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 以表面作用包括表面吸/脱附以及表面反应本征速率方程为基础, 提出新的程序升温分析技术 (TPAT) 的数学模型。与经典的理论模型相比, 这种新的 TPAT 理论模型更接近实际的程序升温分析实验过程。设计和进行特定催化剂的 TPD、TPR 及 TPO 实验, 得到相应的程序升温谱图, 采用新的 TPAT 理论模型模拟上述谱图, 计算出相应的表面作用活化能等重要热力学参数。结果表明, 新的理论模型具有良好的模拟性能, 平均相对误差 (ARD) 小于 1%。

关键词: 程序升温分析技术; TPD; TPR; TPO; 活化能; 模型

中图分类号: TQ 028 文献标识码: A 文章编号: 1671-0460 (2012) 02-0177-04

A New Mathematics Model of the Temperature Programmed Analysis Technology

JIN Hao¹, LIU Jie¹, ZHU Hui-hong¹, SUN Su-hua¹, YANG Guang, WANG Gang¹,
YI Xiao-dong², FANG Wei-ping²

(1. Liaoning Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Liaoning Fushun 113001, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on the surface effect including surface adsorption/desorption and intrinsic kinetics rate equation, a new mathematical model of the temperature programmed analysis technology was proposed. This model is different from the classical TPAT theory models, which indicates much more coincidence with the actual reactions than other models. TPAT (TPD, TPR and TPO) experiments were designed and carried out to receive their profiles. Based on these profiles of TPAT and the simulated experiments, the novel theory model was designed and the thermodynamics parameters (such as activation energy, etc.) were deduced and calculated by this model. The results show that this model has excellent simulation with the actual experiments, and the average relative errors are easily controlled less than 1%.

Key words: Temperature programmed analysis technology; TPD; TPR; TPO; Activation energy; Model

在多相催化过程中, 反应分子在催化剂表面的吸附、表面反应和脱附是三个最主要的步骤^[1]。因此, 为了探明其作用本质, 最好是应用在反应或者接近反应条件下的动态分析技术^[2]。而程序升温分析技术 (TPAT) 是一种重要的手段, 它具有准确、简便和快速等特点, 在多相催化研究中倍受重视, 得到广泛研究和应用^[3]。TPAT 技术包括程序升温脱附 (TPD)、程序升温还原 (TPR) 及程序升温氧化 (TPO) 等。

至今为止, 对 TPAT 谱图所提供的信息利用率不高^[4,5]。了解催化剂表面上存在几种不同的表面作用中心固然重要, 但知道表面作用的强弱 (由作用活化能衡量), 对于催化剂研究更为重要。在实际应用中, 一方面由于催化剂表面性质的非均匀性, 谱

图变的复杂, 另一方面由于缺乏有效的理论处理手段, 因而难以对谱图进行定量分析。虽然李湘等^[6-7]早就开始此类研究, 但对气相反应物分子在催化剂上作用强弱研究甚少或者不够深入, 而且模型的模拟精度有待提高。因此, 有必要探求新的、更为有效地处理 TPAT 谱图的方法。本文在表面作用本征速率方程基础上提出一种新的数学模型, 该模型可以精确拟合各类 TPAT 谱图, 并能计算出相应的表面作用活化能及相对谱峰面积等重要信息。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验所用催化剂的制备如下: 在一定配比的 Mo-Ni-P 浸渍液中添加 10% 柠檬酸, 充分溶解, 静

收稿日期: 2011-00-00

作者简介: 金浩 (1981-), 男, 辽宁锦州人, 工程师, 博士, 2010 年毕业于厦门大学物理化学专业, 研究方向: 从事渣油加氢催化剂的开发研制工作。E-mail: jinhao.fshy@sinopec.com, 电话: 024-56389744。

置 30 min 左右, 然后加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍 4 h, 去除过量的浸渍液后, 在低于 100 °C 下充分干燥 8 h, 即得到实验所用的 MoNiP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 记为 HDS-1。

1.2 催化剂表征

H_2 -TPD 测试在 Micromeritics Auto Chem 2920 型全自动反应系统上进行。 H_2 -TPR 测试和 O_2 -TPO 测试在自建的装置上进行。使用上海海欣气相色谱仪在线检测还原过程中尾气中各组分的含量及其变化。

2 TPAT 新模型

在 TPAT 过程中, 总是存在某一随时间减小的物理量 y , 如在 H_2 -TPD 中, 催化剂吸附氢量随时间减小; 在 H_2 -TPR 中, 气相 H_2 浓度随时间降低。而 TPAT 谱图一般以正峰曲线出现, 可将此曲线看成 y 的变化 (减小) 速率 r' 。 y 的变化本来是一种表面作用, 可视为一种广义化学反应, 进一步假设此“反应”级数为 1。因此, 借用广义质量作用定律, 有

$$r' = -dy/dt = ky \quad (1)$$

其中 k 为广义反应速率系数, 表为

$$k = k_0' \exp(-E_G' / (R_g T)) \quad (2)$$

其中, k_0' 为指前因子, E_G' 为绝对活化能, R_g 为气体普通常数。为了计算的方便, 采用如下定义的相对温度 T_r 和相对活化能 E_r 。

$$T_r = T / 273.15 \quad (3)$$

$$E_r = E_G' / 273.15 R_g \quad (4)$$

$$\text{因此 } k = k_0' \exp(-E_r / T_r) \quad (5)$$

对于线性升温过程, 相对温度 T_r 随时间的变化关系为:

$$T_r = T_{r0} + \beta t \quad (6)$$

所以:

$$dt = dT_r / \beta \quad (7)$$

式中, T_{r0} 为过程初始相对温度, β 为升温速率。

将式 (5) 和 (7) 代入式 (1) 有

$$r' = -\beta dy / dT_r = k_0' \exp(-E_r / T_r) y \quad (8)$$

定义

$$r = r' / \beta \quad (9)$$

所以

$$\begin{aligned} r &= -dy / dT_r = (k_0' / \beta) \exp(-E_r / T_r) y \\ &= k_0 \exp(-E_r / T_r) y \end{aligned} \quad (10)$$

式中

$$k_0 = k_0' / \beta \quad (11)$$

将式 (10) 整理成

$$dy / y = -k_0 \exp(-E_r / T_r) dT_r \quad (12)$$

上式两边积分

$$\int_{y_0}^y dy / y = \int_{T_{r1}}^{T_r} -k_0 \exp(-E_r / T_r) dT_r \quad (13)$$

得到

$$\begin{aligned} \ln(y / y_0) &= -k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + k_0 T_{r1} \exp(-E_r / T_{r1}) \\ &\quad + k_0 E_r \int_{T_{r1}}^{T_r} \exp(-E_r / T_r) / T_r dT_r \end{aligned} \quad (14)$$

在第三项被积函数中, 将 $\exp(-E_r / T_r)$ 展开成泰勒级数并只取前两项

$$\exp(-E_r / T_r) = 1 - E_r / T_r \quad (15)$$

为了校正这种截断所引起的误差, 将上式中的“1”和“ E_r ”参数化, 即

$$\exp(-E_r / T_r) = a_1' - a_2' / T_r \quad (16)$$

代入式 (14) 积分

$$\begin{aligned} \ln(y / y_0) &= -k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + k_0 T_{r1} \exp(-E_r / T_{r1}) \\ &\quad + k_0 E_r a_1' \ln T_r - k_0 E_r a_1' \ln T_{r1} + k_0 a_2' E_r^2 / T_r - k_0 a_2' E_r^2 / T_{r1} \end{aligned} \quad (17)$$

令

$$a_1 = k_0 E_r a_1' \quad (18)$$

$$a_2 = k_0 a_2' E_r^2 \quad (19)$$

$$a_3 = k_0 T_{r1} \exp(-E_r / T_{r1}) - k_0 E_r a_1' \ln T_{r1} - k_0 a_2' E_r^2 / T_{r1} \quad (20)$$

式 (17) 成为

$$\ln(y / y_0) = -k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + a_1 \ln T_r + a_2 / T_r + a_3 \quad (21)$$

所以

$$y = y_0 \exp[-k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + a_1 \ln T_r + a_2 / T_r + a_3] \quad (22)$$

代入式 (10)

$$\begin{aligned} r &= k_0 y_0 \exp[-k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) \\ &\quad + a_1 \ln T_r + a_2 / T_r + a_3 - E_r / T_r] \end{aligned} \quad (23)$$

取对数

$$\begin{aligned} \ln r &= \ln(k_0 y_0) + a_3 - E_r / T_r - k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) \\ &\quad + a_1 \ln T_r + a_2 / T_r \end{aligned} \quad (24)$$

经过实际计算表明, 式 (24) 中的 $-E_r / T_r$ 和 a_2 / T_r 两项可以互相抵消, 上式可简化为

$$\ln r = \ln(k_0 y_0) + a_3 - k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + a_1 \ln T_r \quad (25)$$

令

$$a_0 = \ln(k_0 y_0) + a_3 \quad (26)$$

式 (25) 成为

$$\ln r = a_0 - k_0 T_r \exp(-E_r / T_r) + a_1 \ln T_r \quad (27)$$

利用此式可拟合各种 TPAT 谱图, 每 1 个峰拟合 1 次。

3 新模型应用

3.1 H₂-TPD 曲线模拟与讨论

程序升温脱附 (TPD) 技术已广泛用于定性评价催化剂。这是一种等速升温条件下的程序升温过程。升温过程中, 吸附质在催化剂表面脱附, 导致气相组分浓度随时间而变, 把这种变化过程记录下来就得到 TPD 谱图。通常可通过对 TPD 谱图的比较, 定性分析催化剂对反应物分子的吸附性能。脱附活化能是脱附过程的一个重要热力学参数, 它反映了反应物分子从催化剂表面解吸的难易程度。对于一般的负载型金属催化剂或多组分金属催化剂, 还能反映其金属与载体或者各金属组分之间的分散度及其相互作用的强弱^[8,9]。不同位置的峰, 代表催化剂表面具有不同的吸附位, 或者说反应物分子具有不同的吸附类型, 也就具有不同的脱附活化能。而脱附峰相对面积的大小, 可以衡量催化剂表面吸附分子的数量, 后者往往与催化剂活性相关联。

图 1 是催化剂 HDS-1 的 H₂-TPD 谱图 (曲线

yexp)。由图中可看出有两个脱附峰出现, 说明 H₂ 以两种状态吸附于载体表面, 催化剂具有两种不同的吸附中心^[8]。第 1 个较小的低温峰出现在 200 左右, 氢气吸附较弱、易脱附, 且峰面积小, 表明氢脱附量较少; 第 2 个高温峰出现在 490 左右, 说明此部分氢在催化剂表面上发生强吸附, 或者说此类氢的脱附活化能较大, 因此吸附较强、难脱附, 且峰面积大代表氢脱附量较多。

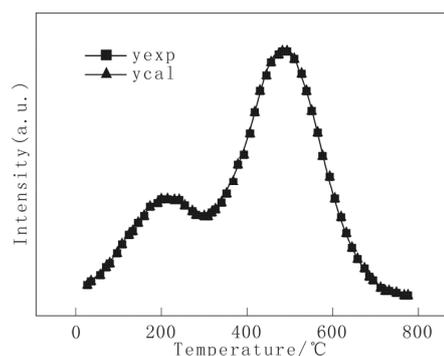


图 1 催化剂 HDS-1 的 H₂-TPD 谱图
Fig.1 H₂-TPD profiles of catalyst HDS-1

根据式 (27) 得到该催化剂的拟合脱附谱图 (曲线 ycal), 同列于图 1, 计算参量列于表 1。

表 1 H₂-TPD 曲线的计算参量
Table 1 Calculation Parameters of H₂-TPD profiles

		a_0	k_0	a_1	E_r	$E_G' / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ARD, %
Fig.1	Peak1	1.893 4	37.385 1	7.945 9	6.6	14.988	0.18
	Peak2	-9.562 6	56.763 4	18.404 4	10.6	24.072	0.44

由图 1 和表 1 可见, 模型的拟合精度好, 总平均相对误差为 0.62%; 同时得到两个脱附峰对应的活化能, 分别为 14.988 kJ/mol 和 24.072 kJ/mol。高温脱附峰对应的活化能较低温峰的高许多, 说明高温峰对应的脱附氢与催化剂作用更强, 因而更不易脱附。两个脱附峰对应的相对谱峰面积可运用数值计算方法求得, 分别为 99.78 和 273.78, 说明高温脱附峰对应的吸附氢量更大。这些数据较单纯的谱图更能形象具体的描述催化剂的活化能和氢脱附量等重要信息。

3.2 TPR/O 曲线模拟与讨论

TPR/O 实验与 TPD 相似, 它用来表征氧化物或还原物催化剂的可还原程度或氧化程度, 还可以通过 TPR/O 法研究得到金属催化剂各组分之间的相互作用强弱及组分种类等信息^[10-12]。

该动力学模型应用到 TPR/O, 同样可以得到

较好的模拟结果。图 2 为催化剂 HDS-1 的 H₂-TPR 谱图 (曲线 yexp)。

根据式 (27) 得到该催化剂的拟合 H₂-TPR 谱图 (曲线 ycal), 同列于图 2, 计算参量列于表 2。

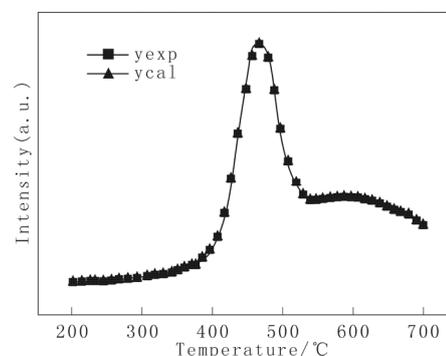


图 2 催化剂 HDS-1 的 H₂-TPR 谱图
Fig.2 H₂-TPR profiles of catalyst HDS-1

表2 H₂-TPR 曲线的计算参量
Table 2 Calculation Parameters of H₂-TPR profiles

		a_0	k_0	a_1	E_r	$E_G' / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	ARD, %
Fig.2	Peak1	-146.797 8	575.096 9	195.627 9	9.7	22.028	0.55
	Peak2	-7.732 8	32.042 7	12.576 1	11.4	25.889	0.07

由图2和表2可见,模拟结果与实验结果吻合十分好,根据式(27)修正后的动力学方程,总平均相对误差为0.11%。由图中可看出有两个还原峰:第一个低温还原峰出现在470左右,对应的活化能为22.028 kJ/mol,相对谱峰面积为29.1;第二个高温还原峰出现在590左右,对应的活化能为25.889 kJ/mol,相对谱峰面积为63.3。

图3为催化剂HDS-1的O₂-TPO谱图(曲线 y_{exp}),根据式(27)得到该催化剂的拟合O₂-TPO谱图(曲线 y_{cal}),同列于图3,计算参量列于表

表3 O₂-TPO 曲线的计算参量
Table 3 Calculation Parameters of O₂-TPO profiles

		a_0	k_0	a_1	E_r	$E_G' / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	ARD, %
Fig.3	Peak1	0.227 6	104.446 7	18.600 0	6.6	14.99	0.27
	Peak2	-2.331 9	61.242 5	15.013 5	8.7	19.76	0.97

由图3和表3可见,模拟结果与实验结果也十分吻合,根据式(27)修正后的动力学方程,总平均相对误差为0.75%。由图中可看出有两个氧化峰:第一个低温氧化峰出现在220左右,对应的活化能为14.99 kJ/mol,相对谱峰面积为299.6;第二个高温氧化峰出现在350左右,对应的活化能为19.76 kJ/mol,相对谱峰面积为785.9。

4 结论

在表面作用包括表面吸/脱附以及表面化学反应本征速率方程基础上,提出一种新的TPAT数学模型。此模型可以精确地拟合TPAT实验谱峰,并且计算出相应的表面作用活化能等重要热力学参数。此模型的提出可促进TPAT技术的深入研究。

参考文献:

- [1] Guo Y, Sakurai M, Kameyama H. Temperature programmed desorption/surface-reaction study of an anodic alumina supported Ag catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with propene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79(4): 382-393.
- [2] Dias C R, Zăvoianu R, Portela M F. Study of the acid-base properties of SiO₂-supported NiMoO₄ catalysts by temperature-programmed desorption: effect of the support[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002, 77(2): 317-324.
- [3] Castano P, Pawelec B, Fierro J L G, et al. Enhancement of pyrolysis

3。

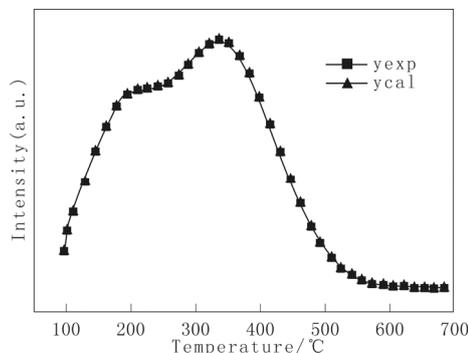


图3 催化剂HDS-1的O₂-TPO谱图
Fig.3 O₂-TPO profiles of catalyst HDS-1

gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2262-2274.

- [4] 杨上闰. 二级脱附反应 TPD 谱图剖析[J]. 催化学报, 1985, 6(2): 179-182.
- [5] 王建国, 李永旺, 陈诵英, 彭少逸. 沸石分子筛上程序升温脱附谱的 Monte Carlo 模拟研究. 不同晶粒的沸石分子筛[J]. 催化学报, 1996, 17(1): 72-75.
- [6] 李湘, 李忠, 罗灵爱. 程序升温脱附活化能估算新模型[J]. 化工学报, 2006, 57(2): 258-262.
- [7] Bhatia S, Beltramini J, Do D D. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems[J]. Catalysis Today, 1990, 7(3): 309-438.
- [8] Znak L, Zielinski J. Effects of support on hydrogen adsorption/desorption on nickel[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 334(1-2): 268-276.
- [9] Zheng J, Guo M, Song C S. Characterization of Pd catalysts supported on USY zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios for the hydrogenation of naphthalene in the presence of benzothiophene[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(4): 467-474.
- [10] Infantes-Molina A, Mérida-Robles J, Rodríguez-Castellón E, et al. Effect of molybdenum and tungsten on Co/MSU as hydrogenation catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2006, 240(2): 258-267.
- [11] Boskovic G, Putanov P, Foettinger K, et al. Activation of Mo-based catalyst for paraffins isomerization[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 317(2): 175-182.
- [12] Sundaramurthy V, Dalai A K, Adjaye J. The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/Al₂O₃ nitride catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 335(2): 204-210.