

AutoChem 仪器的程序升温还原

程序升温还原(temperature-programmed reduction,TPR)是金属氧化物,混合金属氧化物和分散于载体上金属氧化物的表征的重要工具。TPR 方法可获得氧化物表面还原性的定量信息和还原表面的多相性信息。

TPR 使用还原性气体混合物(通常为3%到17%的氢气和氩气或者氮气混合)通过样品。热导检测器(thermal conductivity detector, TCD)检测气流的热导变化, TCD 信号转换成活性气体的浓度。浓度和时间(或温度)的积分面积可得总的气体消耗量。



图 1 是该反应的 TPR 图, 最高峰说明最大还原速率的温度。

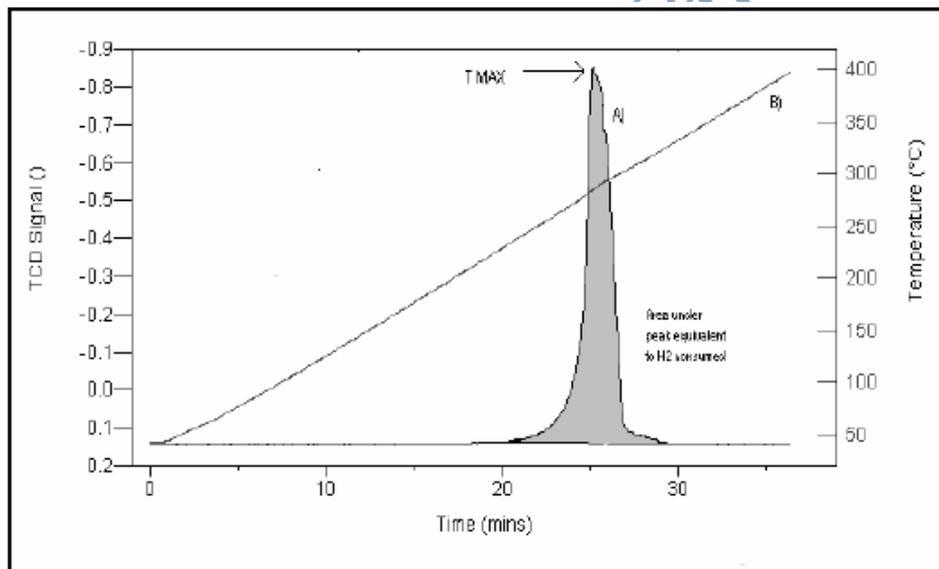


图 1. 金属氧化物的 TPR 图。A 为 TCD 输出信号与时间的关系, B 为以 10°C 的升温速率从室温升至 400°C 的温度与时间的关系

TPR 方法提供了催化剂表面重复性定性(有时定量)图,也对因促进剂或者金属/载体作用引起的化学变化的高灵敏度。由于生产中的偏差可造成不同的还原图,因而 TPR 方法也适合不同催化剂物料质量控制。

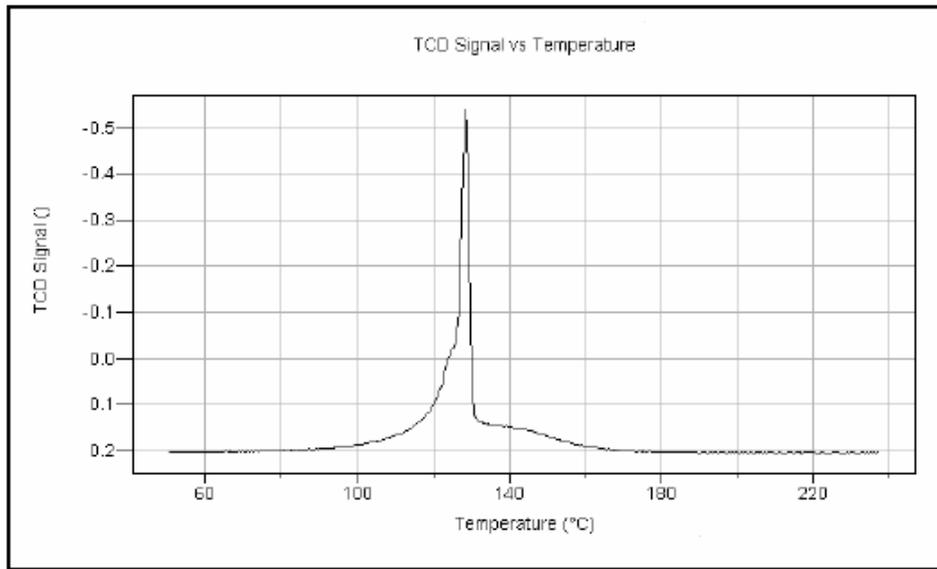


图 2. 氧化银的 TPR 图

图2是经过325筛的氧化银(AgO)的TPR图。用AutoChem记录热导信号与温度关系图，该反应为 $\text{AgO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ 。

用两个不同的 AutoChem 对特定批次的氧化银进行 36 次分析。平均 T_{\max} 和 H_2 消耗量为：

	Average	Sigma
T_{\max}	119.43 °C	7.23
H_2 consumed	95.39 cc/STP	1.47 cc/STP

该反应标准情况下，氢气理论消耗量为 96.72cc。这系列实验测得的 H_2 实际消耗量为理论值的 99.7%。

TPR 最终使样品的大部分发生还原，峰值表明金属氧化态的还原性。图 2 中在高于 T_{\max} 温度处出现了一个小宽峰，可归属为样品的部分体相氧化物的还原。样品的颗粒尺寸是一个重要的实验变量，事实上，对于块状氧化物， T_{\max} 增加意味着颗粒尺寸的增加。TPR 结果受程序升温速度，混合气中 H_2 的浓度和气体本身的流度的影响较大。例如，升温速度增加， T_{\max} 也会增加。降低流动气体中氢气的浓度或者流度也会导致 T_{\max} 的增加。因此，如果想要比较不同实验室得到的结果需要精细控制这些实验变量。

程序升温方法例如TPR,是氧化物表面非常灵敏的探针，例如载体负载催化剂。程

序升温方法是金属氧化物或者负载金属催化剂的最好最快的方法之一，逐渐成为催化剂表征的最具价值和经济的方法。尤其TPR是测定催化剂，特别是新的催化剂制备或改性的非常灵敏的表征技术。图3反应了TRP方法对结构的敏感性。这是铜和镁二元金属氧化物催化剂的TPR图。分析条件：10% H_2 和氩气，流速50sccm，线性升温速度 $10^{\circ}C/min$ 。通过简单的积分获得四个峰的面积，氢气的消耗量由TCD浓度计算。

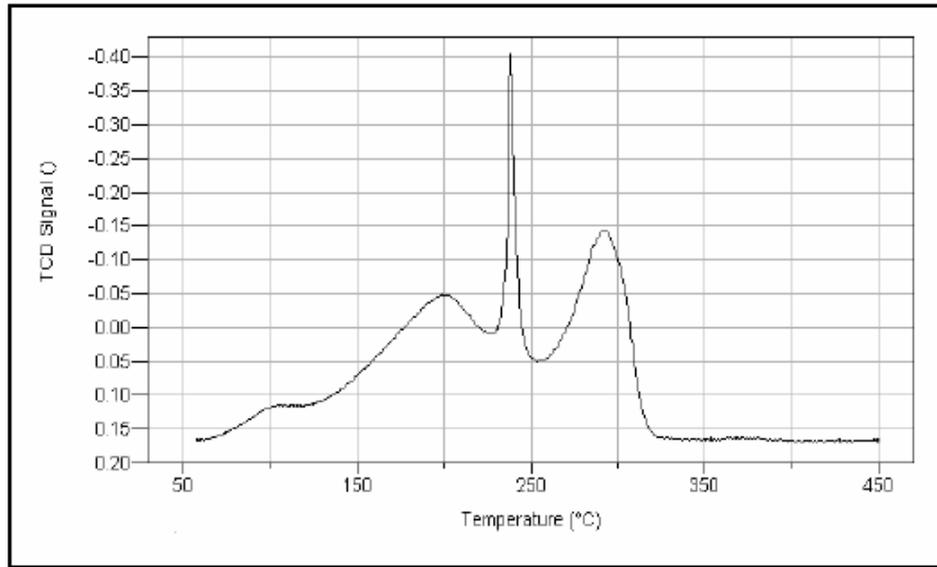


图3. 铜镁氧化物的 TPR 图