

## 催化剂孔径分布算法 (氮脱附等温线算法)

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了从氮脱附等温线计算试样孔径分布的方法。  
本标准适用于含有孔半径为 1.5 ~ 50nm 的催化剂及其载体。

### 2 引用标准

GB/T 5816 催化剂和吸附剂表面积测定法

### 3 术语、符号

#### 3.1 术语

3.1.1 孔：在催化剂材料里可以让流体进入、吸附或通过的小裂隙、空隙或空洞。

3.1.2 孔径分布：催化剂材料的孔体积被表示为孔径的函数。

#### 3.2 符号

$P_d(i)$ ：脱附期间平衡后的压力，Pa。

$P_0(i)$ ：液氮饱和蒸气压，Pa。

$V_{de}$ ：脱附平衡后，试样吸附氮气的量， $\text{cm}^3\text{STP/g}$ 。

注： $\text{cm}^3\text{STP/g}$  表示标准状态下的  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

$r_k$ ：从 Kelvin 公式算出的孔的“内核”半径，nm。

$T$ ：氮的沸点，K。

$V_L$ ：在温度  $T$  时的液氮摩尔体积， $\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

$\gamma$ ：在温度  $T$  时液氮的表面张力， $\text{mN/m}$ 。

$t(i)$ ：吸附在孔壁上的氮膜平均厚度，nm。

$r_p(i)$ ：圆柱形孔半径， $r_p(i) = r_k(i) + t(i)$ ，nm。

$Q$ ：体积校正因子， $(\bar{r}_p / \bar{r}_k)^2$ 。

$\Delta V_T(i)$ ：由于相对压力降低引起的吸附液态氮体积的减少， $\text{mm}^3/\text{g}$ 。

$\Delta V_f(i)$ ：在膜减薄时，从孔壁脱附的液态氮体积， $\text{mm}^3/\text{g}$ 。

$\Delta V_k(i)$ ：发生毛细管冷凝时，孔的“内核”中液态氮体积， $\text{mm}^3/\text{g}$ 。

$\Delta V_p(i)$ ：在具有平均孔半径  $\bar{r}_p$  的一组孔中含有的液态氮体积， $\text{mm}^3/\text{g}$ 。

$\Sigma \Delta V_p$ ：累积孔体积， $\text{mm}^3/\text{g}$ 。

$\Delta S_p(i)$ ：体积为  $\Delta V_p$  的圆柱形孔壁的面积， $\text{m}^2/\text{g}$ 。

### 4 方法概要

孔径分布由氮吸附等温线脱附支的数据计算确定。氮的吸附包括氮在孔壁上的多分子层吸附膜

和氮在孔的“内核”中的毛细管冷凝液。平衡相对压力在此时发生毛细管冷凝的孔半径的关系由 Kelvin 公式给出。脱附期间，以前已脱空了毛细管冷凝液的孔中则发生了多分子吸附层的减薄。计算减薄体积时，要用到已暴露出来的膜的表面积和半径。在原理上，这个计算过程既能应用于氮吸附等温线的吸附支也能应用于脱附支。但实际应用时，除了那种脱附支陡然与吸附支闭合的墨水瓶形孔的等温线外，一般采用脱附支数据计算。

本标准基本遵循 B·J·H(Barrett, Joyner 和 Halenda)算法，但作了一些简化。

注：在用吸附支计算时，建议采用 Cranston Inkley 计算步骤。

## 5 意义和用途

用氮吸附等温线获得的孔体积分布曲线是表征催化剂孔结构的最好手段之一。在催化剂制备过程中，由于温度、压力和挤压成型等条件的不同而引起孔结构的改变时，本标准是研究这一改变的有力工具。在研究催化剂失活机理时，孔体积分布曲线也常常能够提供有价值的信息。

## 6 计算

6.1 计算过程中需要用实验测定的一系列相对压力  $[P_d(i)/P_0(i)]$  和相应的一系列氮气吸附量(单位  $\text{cm}^3\text{STP/g}$ )。计算过程中所需的实验数据的测定遵循 GB/T 5816 所规定的方法吸附到饱和，然后一点一点地脱附到  $P_d/P_0=0.25$  附近为止，至少测定 20 个点。

观察氮吸附等温线上  $P_d/P_0=0.95$  以上的区域，如果试样不含半径大于 50nm 的孔。则在  $P_d/P_0$  接近 1 的一段区域内，等温线几乎保持水平。在这种情况下，要确定孔分布的上限，选择计算开始的相对压力点是较简单的。可是如果试样中有半径大于 50nm 的孔，这时  $P_d/P_0$  接近 1 的地方，等温线迅速上升。使得总孔体积难以确定，孔径分布的上限只能相对确定。在大多数情况下，可以选择开始相对压力为 0.98，相应于孔半径的上限为 50nm。如果有必要，可以用内插法确定与开始相对压力点相应的氮气吸附量  $V_{de}$ 。

本标准采用开口圆柱孔模型，这些孔之间互不连通，因而在吸附或脱附过程中彼此独立作用。

6.2 计算过程需要经过许多运算步骤，所以最好是借助于一张表格来完成，见表 1。由高到低地按顺序将实验测得的相对压力值  $P_d(i)/P_0(i)$  列于表中第 1 列。第 1 列第 1 行的相对压力值是被选定的开始相对压力值。而相对压力低于 0.25 的值则不必列出。把实验测定的氮气吸附量  $V_{de}(\text{cm}^3\text{STP/g})$  乘上转换因子 1.5468(由  $V_L=34.67\text{cm}^3/\text{mol}$  导出)换算成液态氮体积  $V_{de}(\text{mm}^3/\text{g})$  列于第 9 列。

表 1 孔径分布计算表

试样名称 \_\_\_\_\_ 预处理条件 \_\_\_\_\_ 脱气条件 \_\_\_\_\_ 日期 \_\_\_\_\_

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$P_d/P_0$	$r_k$	$\bar{r}_k$	$t$	$\Delta t$	$r_p$	$\bar{r}_p$	$Q$	$V_{de}$	$\Delta V_T$	$\Delta V_f$	$\Delta V_k$	$\Delta V_p$	$\Delta S_p$	$\Sigma \Delta S_p$	$\Sigma \Delta V_p$
	nm	nm	nm	nm	nm	nm		$\text{mm}^3/\text{g}$	$\text{mm}^3/\text{g}$	$\text{mm}^3/\text{g}$	$\text{mm}^3/\text{g}$	$\text{mm}^3/\text{g}$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{mm}^3/\text{g}$
		—		—		—	—			—	—	—	—	—	
										0					



$\Delta V_T$  只单独包括脱出的毛细管冷凝液。因为假设在最高相对压力时，所有的孔都被毛细管冷凝液充满。在第一次相对压力降低时，没有吸附膜减薄发生。

6.8 为了获得具有平均孔半径  $\bar{r}_p$  的每一组孔的孔体积值  $\Delta V_p$ ，必须作出前一行的计算。第 11 列的  $\Delta V_f$  是脱附期间孔壁上多分子吸附层减薄的氮量。对于第 2 行而言， $\Delta V_f = 0$ ， $\Delta V_T$  就等于毛细管冷凝液充满的“内核”体积  $\Delta V_k$ 。 $\Delta V_k \times Q = \Delta V_p$ 。这时求得的  $\Delta V_p$  列于第 13 列第 2 行。

6.9 孔体积为  $\Delta V_p$  的孔壁表面积  $\Delta S_p$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 按式(5)计算：

$$\Delta S_p = \frac{2 \times \Delta V_p}{r_p} \dots\dots\dots (5)$$

从第 13 列的  $\Delta V_p$  值和第 7 列相应的  $\bar{r}_p$  值，算出的  $\Delta S_p$  值列于第 14 列。用  $\Delta S_p$  值加上第 14 列中所有以前行的  $\Delta S_p$  值计算出累积表面积值  $\Sigma \Delta S_p$ ，这个值表示到此时已暴露出的孔的总表面积值，列于第 15 列。把第 13 列中的  $\Delta V_p$  值加上所有以前的  $\Delta V_p$  值，计算出  $\Sigma \Delta V_p$  值，列于第 16 列。

6.10 本方法可以从已暴露的孔总面积  $\Sigma \Delta S_p$  和膜厚度的减少  $\Delta t$  来计算多分子层吸附膜减薄的液态氮体积  $\Delta V_f$ 。所用的  $\Sigma \Delta S_p$  是取自前一行的值，见式(6)：

$$\Delta V_f = 0.85 \times \Delta t \times \Sigma \Delta S_p \dots\dots\dots (6)$$

把  $\Delta V_f$  值列在第 11 列。用  $\Delta V_T$  值减去  $\Delta V_f$  值得到  $\Delta V_k$  值，列于第 12 列。用  $\Delta V_k$  乘以第 8 列中相应的  $Q$  值得到  $\Delta V_p$  值，列于第 13 列。再按照 6.9 条的步骤计算出  $\Delta S_p$ 、 $\Sigma \Delta S_p$  和  $\Sigma \Delta V_p$ 。

注：此处对求  $\Delta V_f$  值作了简化，附录 A 给出求  $\Delta V_f$  的详细说明及系数 0.85 的来源。

6.11 对每一行数据按照 6.10 条的步骤重复进行计算，直到相对压力落到 0.25 与 0.30 之间。

注：人们公认 Kelvin 公式在低相对压力时不再有效，而对于不同的吸附体系，这个低限是不同的。所以很难精确地确定孔径分布计算的低限。人们公认，Kelvin 公式对于半径小于 1.0~1.5nm 的孔是无效的。我们选定相对压力在 0.25 和 0.30 之间作为孔体积计算的终止点，这相当于半径为 1.16~1.30nm 之间的孔径。但也有其他可以代替的确定计算终止点的办法：

- 可以用滞后环在低相对压力区的闭合点。这个相对压力点一般代表试样中孔结构内不可逆毛细管冷凝的开始点。
- 用表 1 第 16 列的  $\Sigma \Delta V_p$  值和第 9 列第一行的  $V_{de}$  值相比较，当  $\Sigma \Delta V_p$  的值等于或大于开始第一个  $V_{de}$  值时，计算终止。因为在这一点上，所测量的开始相对压力的孔体积已被耗尽。如果试样含有微孔，不采用此种终止方法。
- $V-t$  作图法可以确定毛细管冷凝的开始点。由吸附的氮量对  $t$  值作图，可以构成  $V-t$  图。 $V-t$  曲线向上弯曲的点代表毛细管冷凝开始点。与这个点相应的相对压力可以作为计算终止点。这个方法的优点是可以检测到等温线所不能检测到的可逆毛细管冷凝现象的存在。因为这种可逆毛细管冷凝不伴随滞后环，所以对于较精细的工作，推荐使用此终止方法。

6.12 第 15 列中最后的  $\Sigma \Delta S_p$  值为总的累积表面积值。第 16 列最后的  $\Sigma \Delta V_p$  值为总累积孔体积值。

注：总累积表面积值和低相对压力区检测的 BET 比表面积的比较是对孔径分布计算内在一性的经验性的检验。如果所假设的孔模型与试样中实际孔系统较为接近，这两个值应非常一致。实际表明这两个值通常相差不超过  $\pm 5\%$ ，但相差  $\pm 20\%$  也是常见的。如果 BET 表面积显著大于累积表面积，两者之差可能由于微孔的存在而引起。当两者之差大于 20% 时，在解释时应小心。

## 7 报告

报告应包括如下内容：

7.1 试样名称、预处理条件及脱气条件并注明使用脱附等温线和假设的圆柱孔模型。

7.2 给出一个由第 16 列的累积孔体积数据和第 6 列中相应的孔半径  $r_p$  值组成的表格或图形。累积孔体积图的纵轴为  $\Sigma \Delta V_p$  值 ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )，用算术坐标。横轴为相应的孔半径或孔直径 (nm)，用对数坐标或算术坐标。累积孔体积分布图一般为平滑曲线。有一个或几个拐点，在拐点处孔体积的变化也较大，如图 1。

7.3 报告也应给出一个微分图，微分曲线的构成可以从累积曲线的斜率推出，也可以从表 1 第 13 列和第 6 列的数据计算的  $\Delta V_p/\Delta r_p$  值作为纵轴与第 7 列的  $\bar{r}_p$  值作为横轴而构成，如图 2。

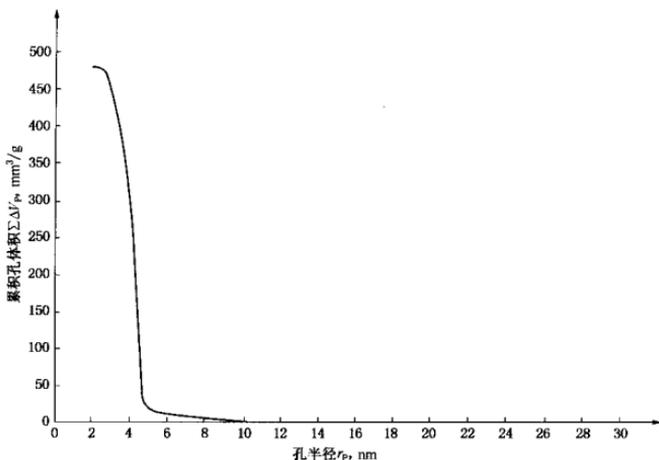


图 1 催化剂试样的累积孔体积分布图的举例

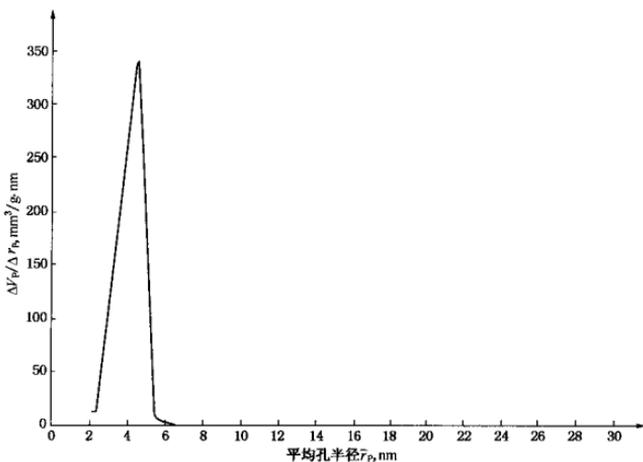


图 2 催化剂试样的微分孔体积分布图的举例

## 8 精密度

这个计算方法适合于测定含有中孔试样的孔体积分布。计算的值与采用等温线哪一支有关，与假设的孔模型也有关系，还与所用的膜厚度值及对膜厚度的校正如何处理有关，所以不可能对本计算方法规定精密度。

**附录 A**  
**计算物理吸附层减薄的体积**  
(参考件)

A1 Barrett, Joyner 和 Halenda 提出求多分子层吸附膜减薄的氮体积  $\Delta V_f(i)$ ,  $\text{mm}^3/\text{g}$ , 按式(A1)计算:

$$\Delta V_f(i) = \Delta t(i) \sum_{j=1}^{i-1} C(j) \Delta S_p(j) \quad \dots\dots\dots (A1)$$

$$C(j) = \frac{[\bar{r}_p(j) - \bar{t}(j)]}{r_p(j)} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式中:  $i, j$ ——分别为脱附步骤顺序号;

$t$ ——吸附层厚度, nm;

$\Delta S_p(j)$ ——在第  $j$  步脱空的那组孔的表面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;

$\bar{r}_p(j)$ ——在第  $j$  步脱空的那组孔的平均孔半径, nm;

$\bar{t}(j)$ ——在第  $j$  步脱附时的平均吸附层厚度, nm。

A2  $C$  值随孔组不同而变化, 而且因为  $t$  值是相对压力的函数, 所以对于一个特定的孔组,  $C$  值也随相对压力而逐步变化。 $C$  值的改变使得计算  $\Delta V_f$  非常耗时。经验表明: 对特定的吸附剂用一个常数  $C$  值可以得到非常近似的孔径分布值。因为  $C$  值对任何一个孔径而言, 均在 0.72 ~ 0.97 之间变化。本标准采用了一个中间值 0.85 来推出  $\Delta V_f$  的值[见式(6)]。 $C$  值也可以采用其他值代替 0.85。当  $C$  值为常数时, 式(A1)变成式(A3):

$$\Delta V_f(i) = C \times \Delta t(i) \sum_{j=1}^{i-1} \Delta S_p(j) \quad \dots\dots\dots (A3)$$

在较精确的工作中, 推荐使用变化的  $C$  值。不同孔组  $C$  值不一样, 同一孔组在不同相对压力时,  $C$  值也不相同。

**附加说明:**

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准主要起草人王世珍、李国英。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D4641 - 88《从氮脱附等温线计算催化剂的孔径分布的标准方法》。