

比表面积和孔径分布测定与计算方法的改进

关 岳* 孙钦廉 邬行彦 卢 珊** 陈 虹***

(华东化工学院生化工程系, 上海)

本文比较了 BET 多层吸附模型, Pickett 有限层吸附模型以及 Dubinin 微孔填充模型, 并在此基础上, 假定多层吸附和微孔填充两种过程同时发生, 导出一个修正的吸附方程式, 并说明修正后的方程具有较大的适用性和准确性. 在孔径分布的测定中, 用 H_2 替代 He 作为载气, 大大降低测定成本. 应用微机实现数据运算过程微机化和结果的图谱化, 大大缩短处理时间.

比表面积和孔径分布是多孔固体物质的两个重要参数. 由于孔性质的不同, 每种吸附方程有其局限性. 中孔为主的吸附剂中, 气体吸附质以多分子层吸附为主; 微孔为主的吸附剂中, 多发生微孔填充^[1]. 本文考虑上述两种机制同时发生, 建立了一个修正的吸附方程式, 用以计算比表面积. 在孔径分布的测定, 试用 H_2 - N_2 吸附系统, 运用微机运算, 并使结果图谱化.

吸附方程的建立

在多孔物质吸附过程中, 考虑到微孔填充和多分子层吸附同时发生, 由多分子层吸附方程和微孔填充方程导出新的吸附方程.

一定的相对压力 X , 微孔部分发生微孔填充, 中孔部分则发生表面吸附. 设吸附在液氮温度下进行, N_2 为吸附质, 且所有体积都折算成标准状态下的气体体积. 总吸附量 V_a 应分成两部分: 一部分是微孔填充量 W , 另一部分则是表面吸附量 V , 即:

$$V_a = W + V \quad (1)$$

比表面积也可相应地分为微孔比表面积 S_1 和中孔比表面积 S_2 . 总的比表面积 S 为:

$$S = S_1 + S_2 \quad (2)$$

微孔填充部分符合 Dubinin 方程^[2]:

$$\ln W = \ln W_0 - D(\ln X)^2 \quad (3)$$

由于孔径很小, 单分子层饱和和吸附量 V_m 与微孔填充体积 W_0 很接近^[3,4], 即:

$$V_m \doteq W_0 \quad (4)$$

N_2 分子截面积为 16.2 \AA^2 , 标准状态下每立方厘米 N_2 所具有的分子截面积为:

$$6.022 \times 10^{23} \times 16.2 \times 10^{-20} / 22400 = 4.36 (\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3})$$

比表面积按下式计算:

$$S = 4.36 \times V_m / W_0 \quad (5)$$

因此, 微孔部分的比表面积:

$$S_1 = 4.36 \times W_0 / W_0 \quad (6)$$

表面吸附部分参照 Halsey 的方法^[5], 可以列出:

$$V/V_m = - (5/\ln X)^{1/3} \quad (7)$$

由(5), (7)式, 得到:

$$S_2 = -2.55(\ln X)^{1/3}V/W_s \quad (8)$$

由(8)式可得到:

$$V = -S_2W_s/[2.55(\ln X)^{1/3}] \quad (9)$$

代入(1)式, 可得:

$$W = V_a + S_2W_s/[2.55(\ln X)^{1/3}] \quad (10)$$

(10)式应与 Dubinin 方程(3)式一致, 故可化为下式:

$$\ln[V_a + S_2W_s/2.55(\ln X)^{1/3}] = \ln W_o - D/2.303(\ln X)^2 \quad (11)$$

(11)式对 S_2 和 W_o 有无数组解. 由于 $\ln W$ 与 $(\ln X)^2$ 成线性关系, 取相关系数 $R \rightarrow 1$ 的一组解, 得:

$$S = 4.36 W_o/W_s + S_2 \quad (12)$$

(11)式和(12)式既考虑到微孔填充, 又考虑到表面多分子层吸附, 对现有的比表面积计算公式进行了修正.

实 验

比表面积的测定 以 H_2 (纯度 >99.3%)为载气, N_2 (纯度 >99.99%)为吸附质, 在液氮温度($-196^\circ C$)下吸附. 吸附平衡时间为 15 min. 用国产 ST-03 表面和孔径分布测定仪测定吸附剂的比表面积^[6]. 在国产紫金 II 微机上, 分别用 BET 方程、Dubinin 方程、修正方程和 Pickett 方程计算比表面积.

孔径分布的测定

(1) N_2 吸附法 用 He 和 H_2 作载气, N_2 为吸附质, 在常温下分别测定吸附质的吸附等温线. 在微机上拟合吸附等温线, 用严继民公式求出孔径分布曲线^[7].

(2) 汞孔度计法 在 Sp-200 汞孔度计上, 依据汞是被测吸附剂的不润湿性液体的原理, 用汞的平衡压力来推算孔径. 取润湿角 $\theta = 141.7^\circ$, 表面张力 $\sigma = 484/mN \cdot cm^{-1}$. 实验数据经微机处理, 立即输出结果.

树脂预处理对测定结果的影响

(1) 活化 颗粒度为 20—60 目湿树脂用异丙醇抽提, 烘干, 通 N_2 $120^\circ C$ 活化 30 min, 测定比表面积.

(2) 颗粒度 颗粒度为 20—60 目和 80—120 目的吸附剂, 通 N_2 活化, 于上述条件测定树脂比表面积.

计 算 方 法

所有的计算均采用微机处理. 实验结果以人机对话方式输入, 运算的中间数据存入软盘上的数据库中. 比表面积计算, 经一次输入, 几秒钟打印出结果, 包括选用的吸附方程, 比表面积值和线性拟合方差; N_2 吸附孔径分布计算中, 一般 5 min 之内即能显示并打印出结果. 比表面积计算机处理框图见图 1.

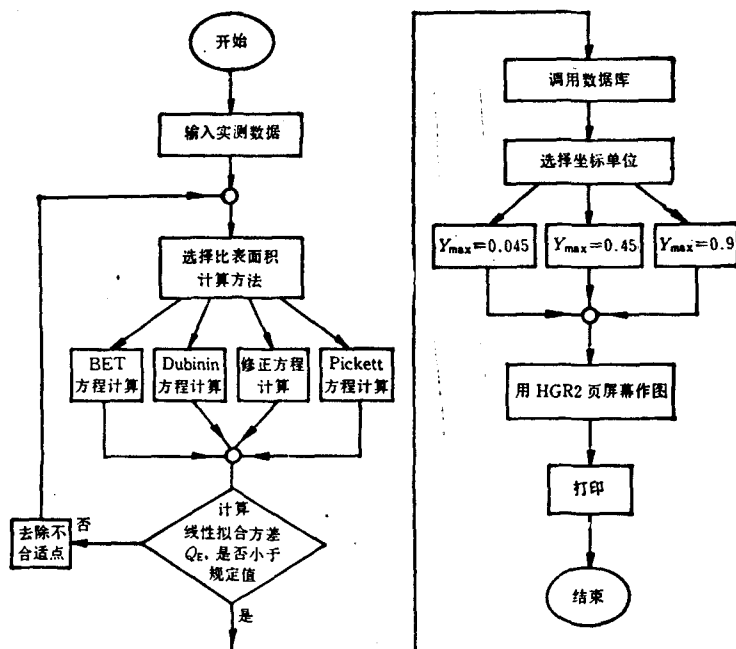


图1 比表面积计算程序框图

结 果

比表面积 表1为几种吸附剂在77 K下对 N_2 吸附量测定值,分别用 BET 方程、Dubinin 方程、修正方程和 Pickett 方程,利用吸附量 V_a 和相对压力 X 之间存在的线性关系,根据最小二乘法计算的几种树脂的比表面积见表2。结果表明比表面积值:

$$S_{BET} < S_{Pickett} < S_{修正} < S_{Dubinin}.$$

孔径分布

(1) 孔径分布的测定 用 H_2 代替 He 作载气吸附等温线相当接近(图2)。两种载气测出的孔径分布曲线几乎重合,与汞孔度计测定结果一致(图3)。

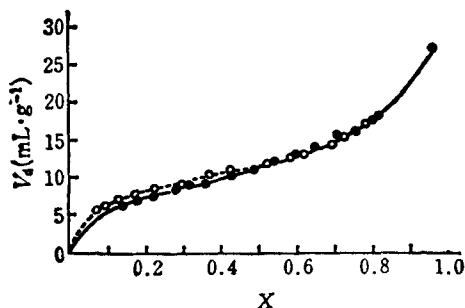


图2 H_2 和 He 作载气 L9 树脂对 N_2 的吸附等温线
● He ○ H_2

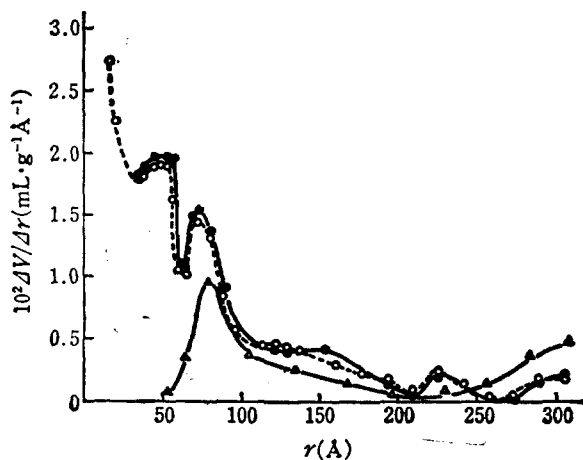


图3 L9 树脂的孔径分布
● He ○ H_2 △ 汞孔度计法

表 1 用连续流动法测得的几种吸附剂的吸附量值

树 脂	序 号	相对压力 X	吸附量 (mL)
L9	1	0.1687	14.31
	2	0.2007	14.59
	3	0.2814	16.35
L10	1	0.1675	2.300
	2	0.2112	2.538
	3	0.2839	2.799
L19	1	0.1857	14.16
	2	0.2170	14.40
	3	0.2445	14.91
	4	0.2735	15.80
XAD-4	1	0.1113	13.96
	2	0.1545	14.81
	3	0.2237	16.35
XAD-2	1	0.1673	7.878
	2	0.2160	8.972
	3	0.2717	10.85
L7	1	0.1687	14.31
	2	0.2007	14.59
	3	0.2814	16.35

表 2 不同吸附方程计算的比表面积

树 脂*	比 表 面 积 $S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$				
	BET 方程	Pickett 方程	Dubinin 方程	修正方程	文献值 ^[8]
L9	596	601	750	684	—
L10	123	123	189	180	—
L19	505	510	770	703	—
XAD-4	650	701	830	785	750
XAD-2	293	302	427	351	330
L7	295	314	450	359	—
L6	77	**	130	125	—

* L 系列树脂由本实验室合成, XAD-2, XAD-4 为 Rohm & Haas 公司产品。

** 结果不合理。

(2) 孔径分布的计算 样条函数关联得到的等温线波动较大, 孔径分布曲线呈不规则状, 分压高的部分拟合较好.

指数函数关联, 指数函数式为: $V_d = \sum_{i=1}^n a_i e^{b_i x}$. 选取适当的 n 值, 用最小二乘法计算 a_i 和 b_i 值, 共有 $2n$ 个. 在微机上用改进的 Gauss-Newton 法 (即 Marquardt 法) 确定这些参数. 结果表明随 n 值的增加, 数据处理时间明显延长. 当 $n=1$ 时, 处理时间 $t=1.5$ min; $n=2$, $t=4.5$ min; $n=3$, $t=10$ min; $n=4$, $t=25$ min. $n=1$ 拟合精度较差; $n \geq 2$, 拟合精度增加缓慢. 既缩短时间又保证精确度, 选 $n=2$ 较合适. 指数函数拟合较为光滑, 分压低的部分拟合较好.

根据上述两种方法的优点, 分压低时用指数函数关联, 分压高时用样条函数关联, 图 2 和图 3 即是两法结合使用, 结果较理想.

树脂预处理后比表面积

(1) 活化 20—60 目 L2 树脂通 N_2 活化后比表面积为 $262 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 未活化时测得的比表面积为 $218 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 活化后比表面积提高 17%, 故测定前需活化.

(2) 颗粒度 20—60 目的 L2 树脂比表面积为 $262 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 80—120 目的 L2 树脂为 $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 颗粒度减小, 比表面积未发生明显变化, 表明颗粒度对测定结果影响很小.

讨 论

吸附方程的比较 BET 方程和 Pickett 方程只考虑固体表面发生的多层物理吸附, 因此, 得出的只能是发生表面吸附的比表面积值^[9]. 对微孔比例较高的吸附剂, BET 方程中常数 C_m 多为负值, 没有物理意义^[10]. Pickett 方程虽然引入了统计平均吸附层数, 其适用范围比 BET 方程大, 但对微孔较丰富的物质, 还不能反映实际吸附值. Dubinin 方程只考虑微孔填充, 认为吸附剂中只存在微孔, 由于比表面积随孔径减小而增大, 这样得到的比表面积大于 BET 方程和 Pickett 方程的计算值. 修正的吸附方程同时考虑到中孔和微孔, 认为多层吸附和微孔填充两种过程同时发生, 对于微孔比例占多数的吸附剂, 计算结果较 BET 方程和 Pickett 方程值大, 又比 Dubinin 方程计算值小, 即 $S_{\text{BET}} < S_{\text{Pickett}} < S_{\text{修正}} < S_{\text{Dubinin}}$, 计算结果较合理.

用修正方程剖析树脂孔特征 根据方程(11)和(12)计算树脂的比表面积(表 3). 修正的吸附方程能同时求出树脂内的微孔部分和中孔部分的比表面积, 有助于了解树脂内部结构. 比表面积与孔径大小有关, 孔容一定, 孔径小则比表面积大, 这与表中反映的微孔部分占大部分比表面积的结果一致.

合成树脂中, 孔径大小往往有一定分布范围, 用 BET 方程、Pickett 方程和 Dubinin 方程只能求出比表面积, 不能给出孔径特征的信息. 若要测定孔径分布, 则需大量实验和计算. 但是根据修正的吸附方程不仅可以求比表面积, 还可求出树脂中微孔和中孔部分比表面积的比值, 以对不同树脂的孔特征作定性比较. 微孔表面比中孔表面比值越大, 微孔比例高, 比值越小, 表明中孔比例高.

孔径分布测定方法的改进 用气体吸附法测定孔径分布, 以 H_2 代替 He ^[11] 作载气, N_2 作吸附质, 结果较满意. H_2 、 He 和 N_2 的沸点分别为 -252.8 、 -268.9 、 -196°C . H_2 的沸点比 He 高 16.1°C , 在液氮温度吸附时, 吸附温度比 H_2 沸点仍高出很多. 从实验结果看, 两种载气测得的吸附等温线接近, 孔径分布曲线几乎重合, 因此, 用 H_2 作载气是可行的, 可减少测定费

表 3 几种吸附剂比表面积比较

树 脂	比 表 面 积 $S(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$			
	微孔表面 S_1	中孔表面 S_2	总 表 面	$S_1:S_2$
L8	135	14.0	149	9.6
L9	590	93.2	684	6.3
L10	172	8.6	180	20
L19	655	47.7	703	13.7
XAD-4	681	104	785	6.6
XAD-2	301	50	351	6.0

用。我们认为在孔径分布测定中可以用 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 系统代替 $\text{N}_2\text{-He}$ 系统。

微机功能开发 使用微机可缩短运算时间,但许多微机不配置专门的绘图仪。有人用 BASIC 语言的 TAB 语句作图,缺乏直观感^[12,13]。我们用扩展 BASIC 语言的高分辨和低分辨作图法,通过打印机绘制了完整的孔径分布图。此外,使用文件库,克服了微机容量小的缺点。

本文定稿过程中,多次与本院化学系吕瑞东副教授讨论,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Gregg, S. J.; Sing, K. S., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd. ed., Academic Press, London, New York, 1982, p. 25.
- [2] Dubinin, M.M.; Astakhov, V. A., *Adv. Chem.*, 1971, 102, 69.
- [3] Marsh, H.; Siemieniwska, T., *Fuel*, 1965, 44, 355.
- [4] Marsh, H., *Carbon*, 1982, 20, 419.
- [5] Wheeler, A., *Catalysis*, 1955, 2, 116.
- [6] 严继民、张启元、周永基、高 泉, *分析仪器*, 1977, 4, 第 1 页。
- [7] 严继民、张启元、高敬琮, "吸附与凝聚", 第二版, 科学出版社, 北京, 1986, 第 161 页。
- [8] Rohm and Haas, Inc., *Amberlite Polymeric Adsorbents*, Summary Bulletin, June 1978.
- [9] Pickett, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1959.
- [10] Turkdogan, E. T.; Olsson, R. G.; Vinter, J. V., *Carbon*, 1970, 8, 545.
- [11] Nelson, F. M.; Eggertson, F. T., *Anal. Chem.*, 1985, 30, 1387.
- [12] 沈中和, *化学学报*, 1981, 39, 563.
- [13] 李再琮, 洪英儿, *化学学报*, 1983, 41, 755.

Improvements of Determination and Calculation of Specific Surface Area and Pore Distribution

Guan, Yue* Sun, Qin-Lian Wu, Xing-Yan Lu, Shan Chen, Hong
(*Department of Biochemical Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai*)

Abstract

A comparison among BET adsorption equation, Pickett adsorption equation and Dubinin micropore filling equation has been made. Based on the assumption that multilayer adsorption and micropore filling occur simultaneously, a modified adsorption equation has been derived. Comparison with experimental data have shown that the modified equation is more accurate and is applicable in a wider range of pore radii. The cost of determination of pore distribution can be greatly lowered by using hydrogen instead of helium as the carrier gas and the processing time remarkably reduced with the help of a computer.