



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 38691—2020

## 石油炼制催化剂比表面积测试方法

Testing method for specific surface area of petroleum refining catalysts

2020-03-31 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：中石化南京化工研究院有限公司、中国石化催化剂有限公司、北京三聚环保新材料股份有限公司、昊华化工科技集团股份有限公司、山东省产品质量检验研究院、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司。

本标准主要起草人：高宏、李叶、李忠于、倪雪梅、邹惠玲、杜勇、张倩、冉登萍、任旭帆、邱爱玲。

库七七 www.k99w.com 提供下载

# 石油炼制催化剂比表面积测试方法

## 1 范围

本标准规定了石油炼制催化剂比表面积测试方法。

本标准适用于静态氮吸附容量法测定微-介孔结构催化裂化催化剂、介孔结构馏分油加氢精制催化剂和催化重整催化剂的比表面积。其他具有相似结构的催化剂也适用。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6679—2003 固体化工产品采样通则

GB/T 21650.2—2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法分析介孔和大孔

NB/SH/T 0959—2017 催化裂化催化剂比表面积的测定 静态氮吸附容量法

## 3 术语和定义

GB/T 21650.2—2008 和 NB/SH/T 0959—2017 界定的术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了 GB/T 21650.2—2008 和 NB/SH/T 0959—2017 中的相关术语和定义。

### 3.1

**吸附质 adsorbate**

被吸附的气体。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.1]

### 3.2

**吸附 adsorption**

吸附气体在固体材料外表面和可到达的内表面上的富集。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.4]

### 3.3

**吸附物质 adsorptive**

可被吸附的气体或蒸气。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.5]

### 3.4

**平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure**

$p$

吸附物质与吸附质的平衡压力。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.7]

3.5

**等温线 isotherm**

恒定温度下,气体吸附量与气体平衡压力之间的关系曲线。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.10]

3.6

**大孔 macropore**

孔宽大于 50 nm 的孔。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.11]

3.7

**介孔 mesopore**

孔宽介于 2 nm 和 50 nm 之间的孔。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.12]

3.8

**微孔 micropore**

吸附分子可以到达的孔宽小于 2 nm 的孔。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.13]

3.9

**单层吸附容量 monolayer capacity**

$V_m$

单层吸附量的等效标准状态气体体积。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.15]

3.10

**相对压力 relative pressure**

平衡压力  $p$  与饱和蒸气压  $p_0$  的比值。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.18]

3.11

**吸附体积 volume adsorbed**

标准状态下与吸附量等效的气体体积。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.22]

3.12

**饱和蒸气压 saturation vapour pressure**

吸附温度下,吸附气体大量液化的蒸气压。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.20]

3.13

**催化剂比表面积 specific surface area of a catalyst**

催化剂孔的总比表面积,用平方米每克( $\text{m}^2/\text{g}$ )表示。

[NB/SH/T 0959—2017,定义 3.9]

3.14

**催化剂非微孔比表面积 non-micropore specific surface area of a catalyst**

由 t-plot 的斜率确定,用平方米每克( $\text{m}^2/\text{g}$ )表示。包括外表面积以及介孔/大孔孔壁表面积之和。

[NB/SH/T 0959—2017,定义 3.10]

## 3.15

**催化剂微孔比表面积 micropore specific surface area of a catalyst**

孔宽小于 2 nm 的孔的比表面积。以催化剂总比表面积与催化剂非微孔比表面积之差计,用平方米每克( $\text{m}^2/\text{g}$ )表示。

[NB/SH/T 0959—2017, 定义 3.11]

**4 微-介孔结构催化裂化催化剂比表面积的测定**

符合 NB/SH/T 0959—2017 的规定。

催化裂化催化剂的吸附等温线为Ⅳ型+Ⅰ型,同时含有微孔和介孔的固体材料,其比表面积的测定包括总比表面积、非微孔比表面积和微孔比表面积。

**5 介孔结构馏分油加氢精制催化剂、催化重整催化剂比表面积的测定****5.1 原理**

采用静态氮吸附容量法测量催化剂样品在不同低压下所吸附的氮气体积,至少要测得符合多点 BET 线性关系的 5 个试验点,根据 BET 二参数方程计算,可获得催化剂总比表面积。

**5.2 仪器设备**

5.2.1 全自动物理吸附仪:真空度小于 1.3 Pa。

5.2.2 分析天平:精确至 0.000 1 g。

**5.3 试剂和材料**

5.3.1 氮气:纯度不低于 99.99%。

5.3.2 氦气:纯度不低于 99.9%。

5.3.3 液氮:纯度不低于 99%,蒸气压不高于当天大气压 2.7 kPa(20 mmHg)。

**5.4 样品**

按 GB/T 6678—2003 中 7.6 规定确定样品数和样品量,按 GB/T 6679—2003 中 4.3.1.1 规定采样,按 GB/T 6679—2003 中第 5 章规定混合和缩分。备用。

**5.5 试验步骤**

**警示**——本标准所涉及的试验用液氮可致皮肤冻伤,使用与转移时须穿戴防冻护具。液氮在常压下汽化会产生过量的氮气,可使空气中氧分压下降,引起缺氧窒息,使用时应配有排风设备等预防措施。

**5.5.1 脱气**

5.5.1.1 将干净的空样品管接到脱气装置的脱气口,经抽真空后,回充氦气或氮气至常压。从脱气口取下样品管,加胶塞密封称量,精确至 0.000 1 g,其质量记为  $m_1$ 。

5.5.1.2 称取 0.10 g~0.25 g 的催化剂试样,精确至 0.000 1 g,装入已充氦气或氮气的样品管中。

5.5.1.3 依次开启脱气装置真空泵、脱气装置主机、物理吸附仪真空油泵、物理吸附仪主机的电源,并打开物理吸附仪操作软件。

5.5.1.4 将样品管接到脱气装置的脱气口,套好加热套。设定加热温度 300 ℃,对于催化裂化催化剂样品,升温速率设定不超过 10 ℃/min。打开脱气开关,开始对试样加热抽真空。当加热温度达到 300 ℃、系

统真空度达到 1.3 Pa 时,再连续脱气至少 4 h。

5.5.1.5 取下加热套,待样品管温度降至室温后,打开样品管口处的氮气阀或氦气阀,回充氮气或氦气达到常压。将样品管从脱气口移开,胶塞密封,称量,质量记为  $m_2$ 。由  $m_2$  与  $m_1$  之差得到试样质量  $m$ 。

## 5.5.2 吸附

5.5.2.1 向杜瓦瓶中注入适量的液氮,将称量好的经过脱气、内含样品的样品管连接到物理吸附仪上,使其位于盛有液氮的杜瓦瓶的上方,关好防护罩。

5.5.2.2 在电脑控制界面输入试样质量  $m$ ,相对压力  $p/p_0$  在 0.01~0.99 范围内实测不少于 20 个吸附试验点,其中 0.05~0.20 范围内实测不少于 5 个吸附试验点。相对压力平衡时间至少 60 s。

5.5.2.3 按照仪器说明书进行操作,完成全部试验过程。

## 5.6 试验数据处理

### 5.6.1 BET 二参数方程

BET 二参数方程,按式(1)计算:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p/p_0 \quad \text{.....(1)}$$

式中:

$V_a$  ——吸附体积,单位为立方厘米每克( $\text{cm}^3/\text{g}$ );

$V_m$  ——单层吸附容量,单位为立方厘米每克( $\text{cm}^3/\text{g}$ );

$p_0$  ——饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);

$p$  ——平衡压力,单位为千帕(kPa);

$p/p_0$  ——相对压力;

$C$  ——表示吸附剂与吸附质之间的相互作用力的经验常数。

### 5.6.2 单层吸附容量和 $C$ 值

令  $x = p/p_0$ 、 $y = (p/p_0)/[V_a(1-p/p_0)]$ 、 $a = (C-1)/V_m C$ 、 $b = 1/V_m C$ ,则  $y = ax + b$ 。

对于介孔结构馏分油加氢精制催化剂和催化重整催化剂,此方程在相对压力  $p/p_0$  为 0.05~0.20 范围内通常是线性,取此范围内的 5 点做 BET 直线图。由 BET 直线图或最小二乘法求出斜率  $a$ 、截距  $b$ 。

单层吸附容量  $V_m$ ,数值以立方厘米每克( $\text{cm}^3/\text{g}$ )表示,按式(2)计算:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad \text{.....(2)}$$

常数  $C$ ,按式(3)计算:

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad \text{.....(3)}$$

在所选的 BET 方程线性范围内,得到的 BET 曲线线性相关系数应达到或优于 0.999 9,同时  $C$  值应为正值。

### 5.6.3 催化剂比表面积

催化剂比表面积  $S_{\text{BET}}$ ,数值以平方米每克( $\text{m}^2/\text{g}$ )表示,按式(4)计算:

$$S_{\text{BET}} = \frac{a_m N V_m}{V_0} = 4.353 V_m \quad \text{.....(4)}$$

式中：

$a_m$  ——77 K 温度下，氮分子的横截面积，单位为平方纳米( $\text{nm}^2$ )( $a_m=0.162$ )；

$N$  ——阿伏加德罗常数( $N=6.022\times 10^{23}$ )；

$V_m$  ——单层吸附容量，单位为立方厘米每克( $\text{cm}^3/\text{g}$ )；

$V_0$  ——标准状态下，氮气摩尔体积，单位为升每摩尔( $\text{L}/\text{mol}$ )( $V_0=22.41$ )。

结果保留整数位。

## 5.7 精密度

5.7.1 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值应不大于  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以大于  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  的情况不超过 5% 为前提。

5.7.2 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值应不大于  $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以大于  $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$  的情况不超过 5% 为前提。

## 5.8 质量保证与控制

应采用质控样品，每三个月校核一次本方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。