



harbour



西安交通大学

XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY



催化原理-第二章 吸附作用

吴志强 化工学院

zhiqiang-wu@xjtu.edu.cn

2021/11/25

1



中国催化三十年发展-林励吾、辛勤

- 建国以来形成了以**张大煜、蔡镗生、蔡启瑞、余祖熙、闵恩泽**等老一辈科学家为代表的中科院、高校和产业部门的研究院构成催化研究队伍的三个方面军；
- 80年代科学春天的到来，我国催化领域的学者得益于改革开放政策的支持，通过国内外学术交流，接触国际催化理论的新思想，把注意力集中在催化新材料、新反应、新表征方法的开拓研究。



中国催化三十年发展-林励吾、辛勤

- 自从张大煜先生提出“表面键”概念和在多年工业催化剂研发的基础上提出了“催化剂库”的概念,阐述了工业催化剂研发中催化剂移植的作用后,陈荣、郭燮贤发表了“化学吸附复盖度和动力学关系”认为空的活性中心对反应物分子的活化也起重要作用。
- 继之,郭燮贤和日本的田丸谦一合作研究了吸附促进脱附机理,即“AAD机理”,进一步研究了吸附分子与活性中心之间的相互作用。蔡启瑞、万惠霖等对FT合成的中间物种和机理以及低碳烃氧化反应的氧物种开展了系统性的研究。



中国催化三十年发展-林励吾、辛勤

- **彭少逸等则提出超细粒子催化剂对CO加氢的产品分布的解释及隋性气体脱氧剂的研制发挥了重要作用。闵恩泽指导开展新催化材料、催化新反应和新反应工程的导向性基础研究，包括：非晶态合金、纳米分子筛等，为炼油、石油化工催化剂制造技术奠定了基础；指导化纤单体己内酰胺成套绿色制造技术的开发；由于他对我国石油炼制、石油化工等的巨大贡献，荣获“中国催化成就奖”和2007年度“国家最高科学技术奖”，成为中国催化界的泰斗。**



2007年国家最高科学技术奖



闵恩泽：主要从事石油炼制催化剂制造技术领域研究，是我国炼油催化应用科学的奠基者，石油化工技术自主创新的先行者，绿色化学的开拓者。被誉为“中国催化剂之父”。

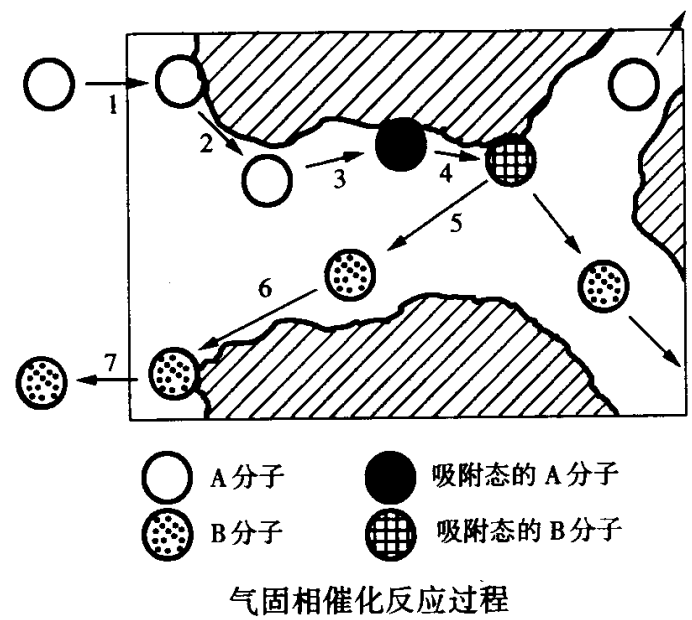
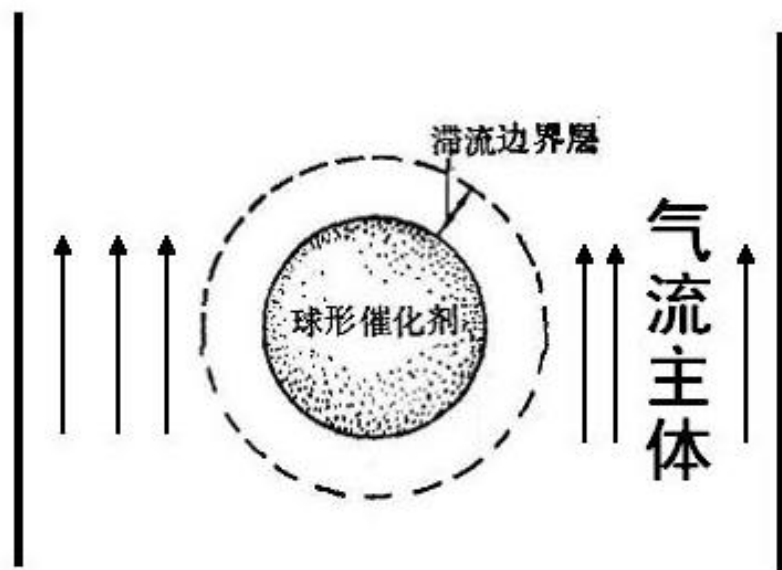
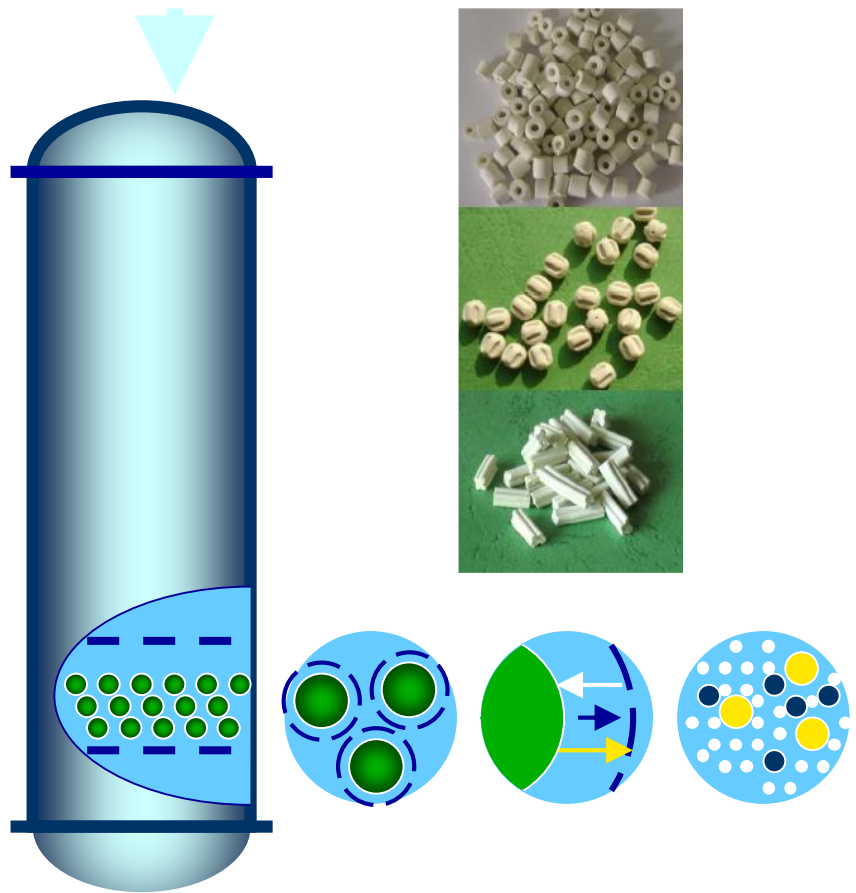


中国催化三十年发展-林励吾、辛勤

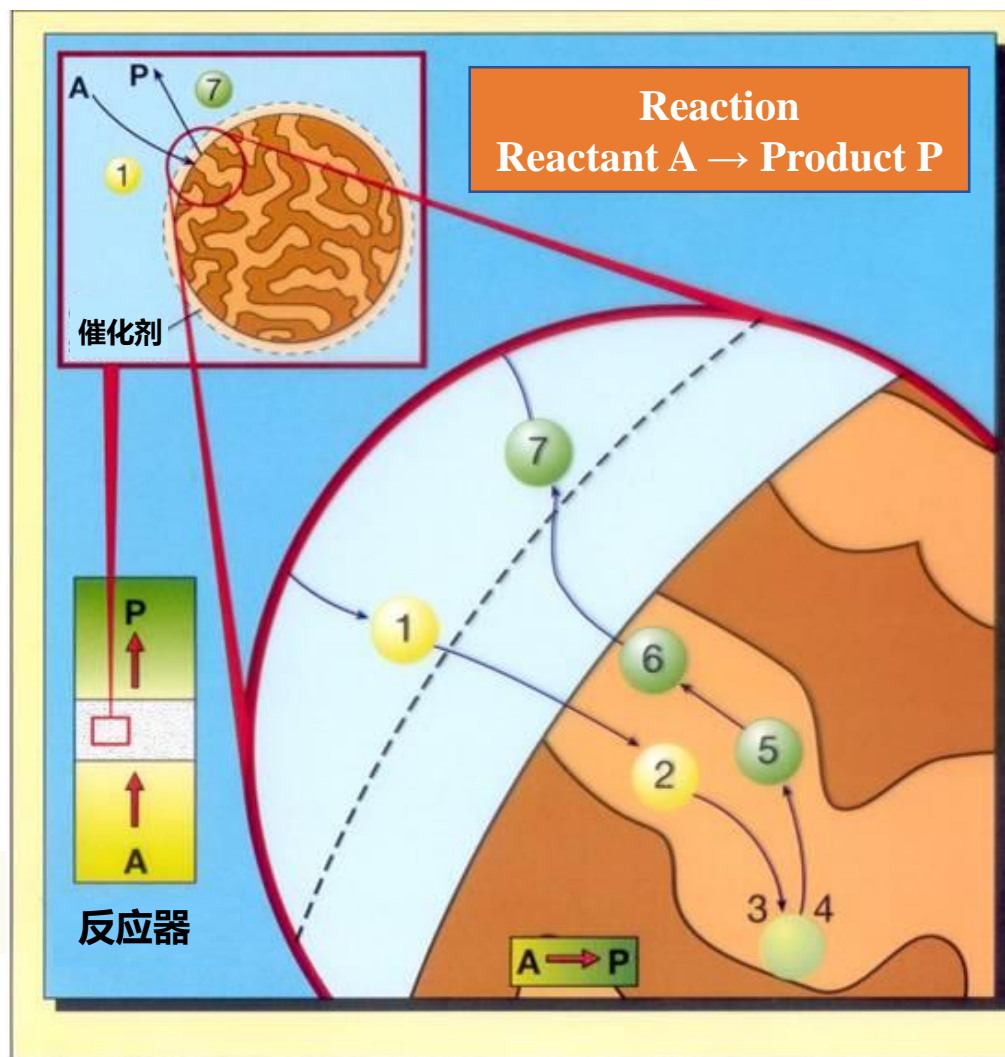
- 林励吾等对多金属重整、加氢异构裂化、长链烷烃脱氢等工业过程催化剂的活性相及其调变规律的系统研究结果在工业上取得了成功的应用，继闵恩泽之后也获得“中国催化成就奖”。



多孔介质上的多相催化反应历程

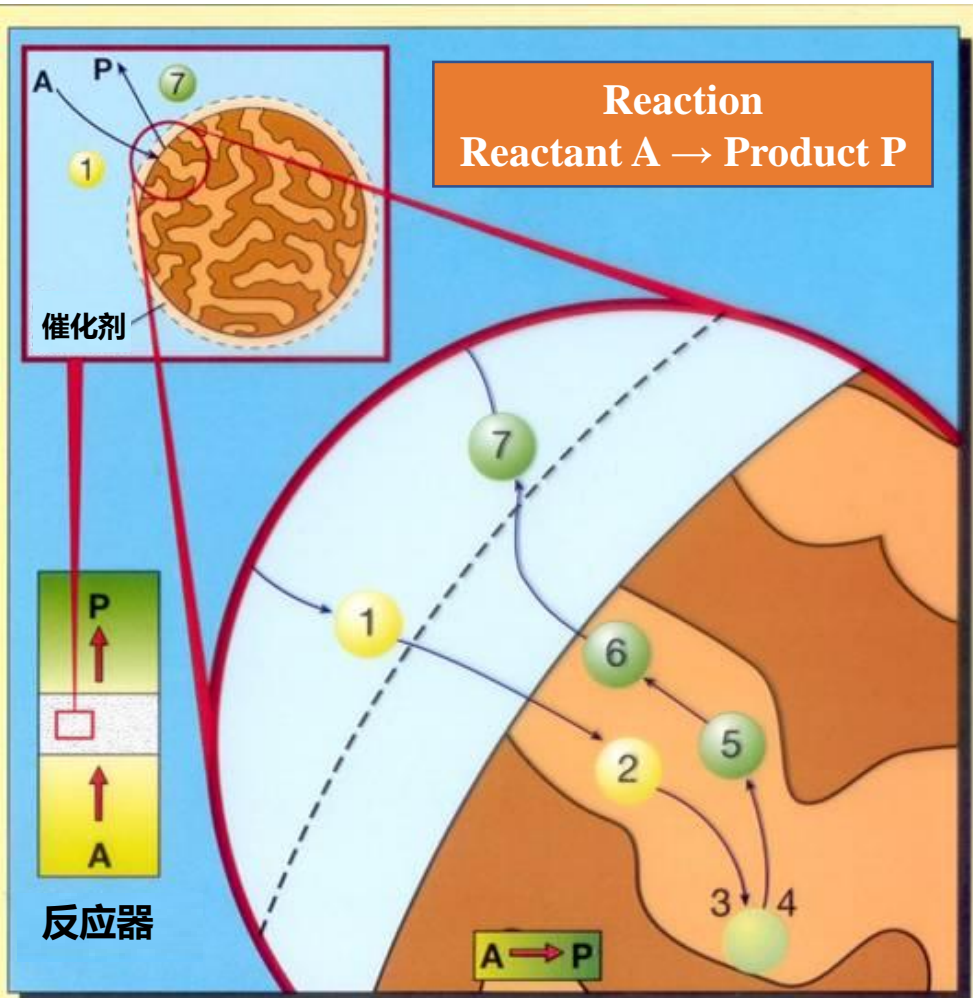


根据图示描述气固多相催化反应7个步骤。



堂

作答



- (1) 反应物从气流主体扩散到催化剂颗粒外表面-**外扩散**
- (2) 反应物从外表面向催化剂的孔道内部扩散-**内扩散**
- (3) 反应物在催化剂表面活性中心上**吸附**
- (4) 吸附在活性中心的反应物进行**化学反应**
- (5) 产物在催化剂表面活性中心上**脱附**
- (6) 产物从催化剂内表面扩散到外表面-**内扩散**
- (7) 产物从外表面扩散到气流主体-**外扩散**



气固多相催化反应步骤:

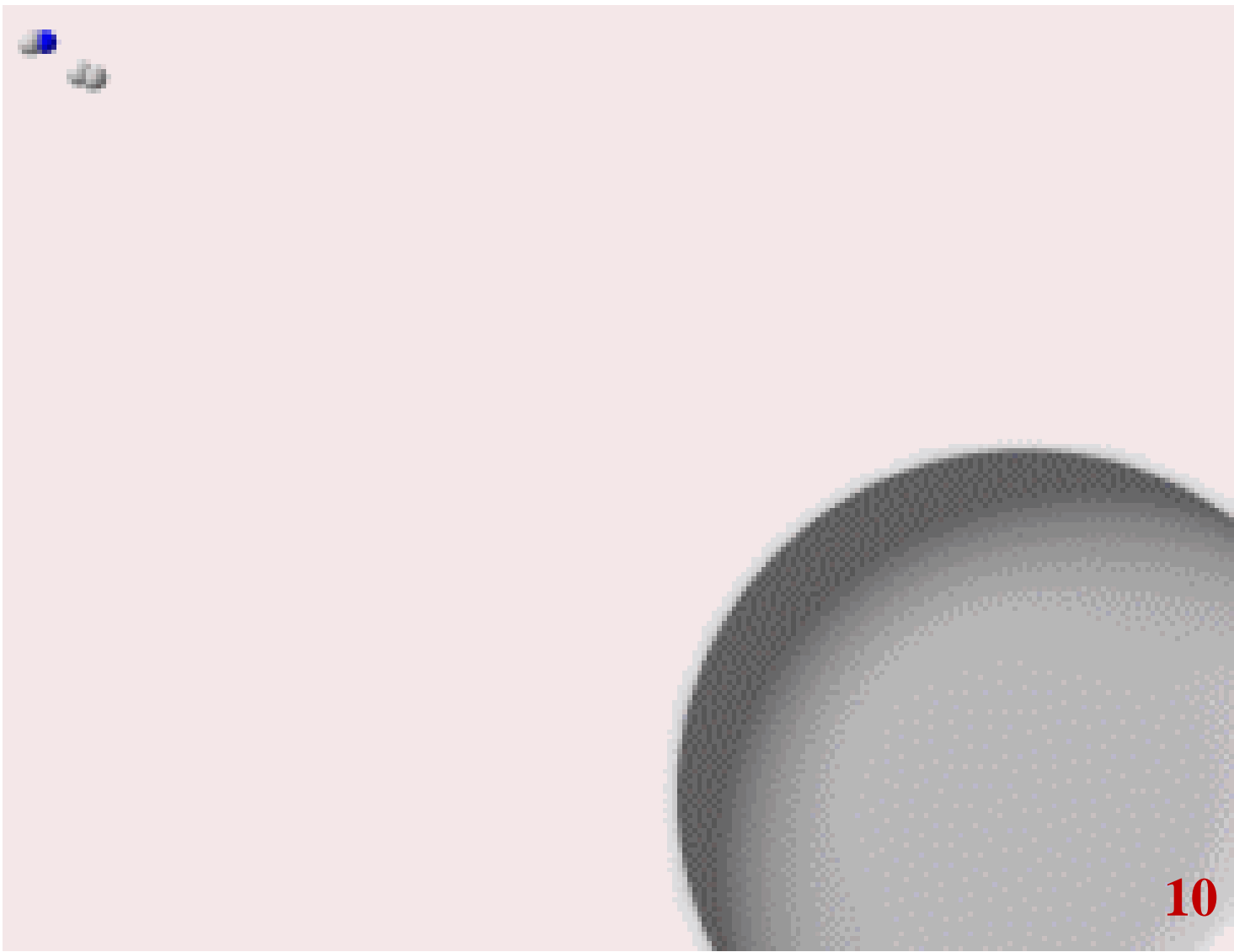
反应物从气流扩散到催化剂表面（外扩散-内扩散）；

反应物在催化剂表面上吸附形成表面物种（吸附）；

表面物种反应形成吸附态产物（表面反应）；

吸附态产物从催化剂表面脱附形成气相产物（脱附）；

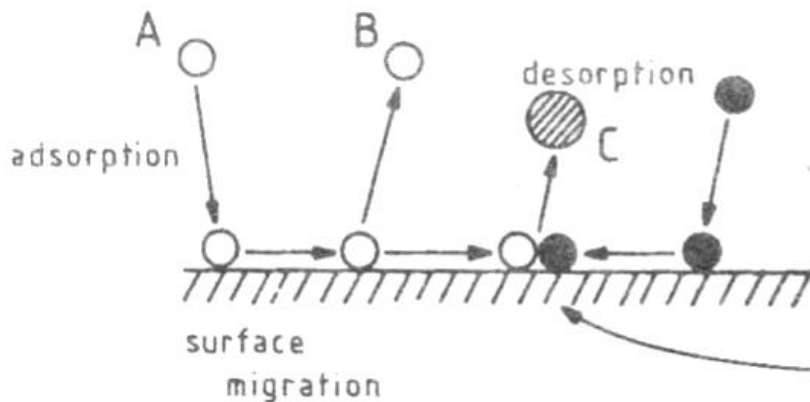
气相产物从催化剂表面扩散到气流（内扩散-外扩散）。



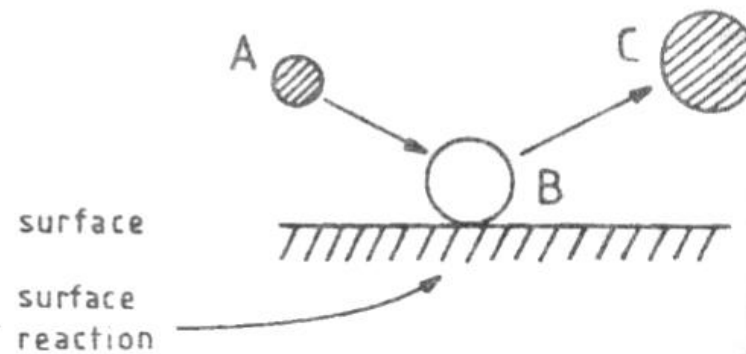


一、概述

- 在气固多相催化反应过程中，都包含**吸附步骤**
- 至少有**一种反应物参与吸附过程**
- 多相催化反应的机理与吸附的机理不可分割。



Langmuir-Hinshelwood Mechanism



Eley-Rideal Mechanism



固体表面 (surface) 原子与体相 (bulk) 原子的最大区别：表面原子配位不饱和，从而表现出高的化学反应活性。

吸附 (adsorption)： 气体在固体表面的**累积**。

吸收 (absorption)： 体相的吸附。

吸附剂 (adsorbent)： 吸附气体的固体物质。

吸附质 (adsorbate)： 被吸附的气体。

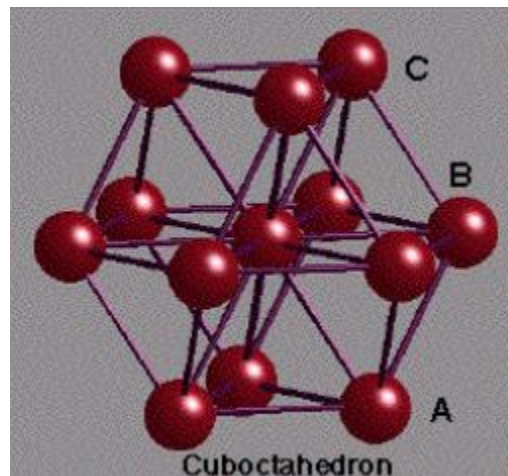
吸附态： 吸附质在表面吸附以后的状态。

吸附中心/吸附位： 吸附剂表面发生吸附的**局部位置**。

吸附过程： 固体表面上的气体浓度由于吸附而增加的过程。

脱附 (desorption)： 固体表面气体浓度的减小。

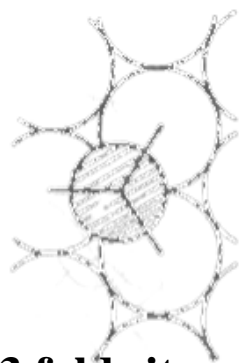
脱附过程： 气体在表面上的浓度减小的过程。



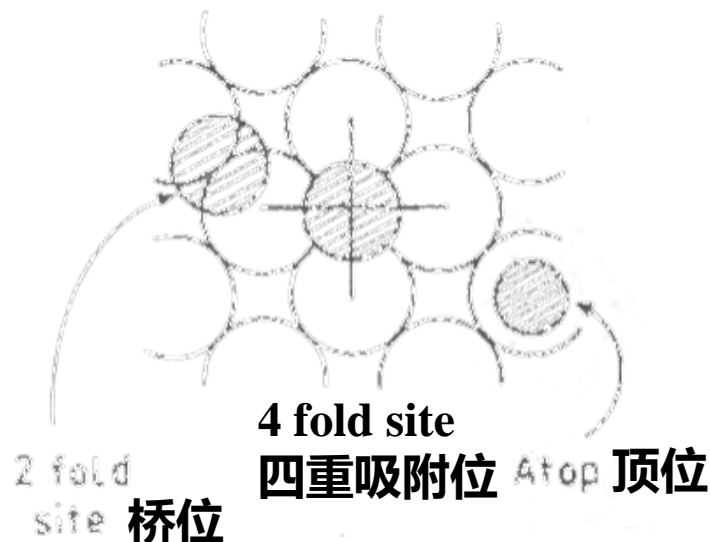
体相原子配位数: 12

表面原子配位数: 9

面心立方最密堆积 (FCC)



3 fold site
三重吸附位



2 fold site
桥位

4 fold site
四重吸附位
Atop 顶位

表面的吸附位



- **物理吸附：分子靠范德华力吸附，类似于凝聚，分子结构变化不大，不发生电子转移与化学键破坏。**
- **物理吸附可以改变反应物质在催化剂表面浓度，从而影响反应速率，但影响不大。**
- **物理吸附是非选择性的，整个催化剂表面都起作用，故可用物理吸附来测定催化剂的孔结构，如比表面、孔径、孔容、孔径分布等。**



- **化学吸附**：吸附质(adsorbent)与吸附剂(adsorber)表面发生化学反应。
- **化学吸附有高度的选择性，只发生在催化活性位。**
- **催化与化学吸附直接相关，催化剂的活性与它对一种或几种反应物的化学吸附能力相关。**
- **通过化学吸附的研究可以探究催化过程的机理、活性位的本质，研究催化活性和选择性的根源。**



二、物理吸附(physisorption)与化学吸附(chemisorption)

	化学吸附	物理吸附
吸附作用	吸附质分子和吸附中心之间化学键的形成	分子间作用力, 如永久性偶极矩, 诱导性偶极矩, 四极吸引作用等
吸附热	>80 kJ/mol	0-40 kJ/mol
吸附速率	活化吸附, 吸附速率慢	非活化吸附, 吸附速率快
脱附活化能	≥化学吸附热	≈凝聚热
发生温度	高温(>气体的液化点)	接近气体的液化点
选择性	有选择性, 与吸附质, 吸附剂本质有关	无选择性
吸附层	单层	多层
可逆性	可逆或不可逆	可逆



某些气体的液化潜热和最大物理吸附热

气体	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	NH ₃	H ₂ O	Cl ₂
Q (kJ/mol)	0.92	6.69	5.61	6.02	25.1	9.12	14.64	24.01	23.26	44.22	18.41
Q _{max} (kJ/mol)	8.4	20.9	20.9	25.1	37.7	20.9	33.5	37.7	37.7	58.6	35.6

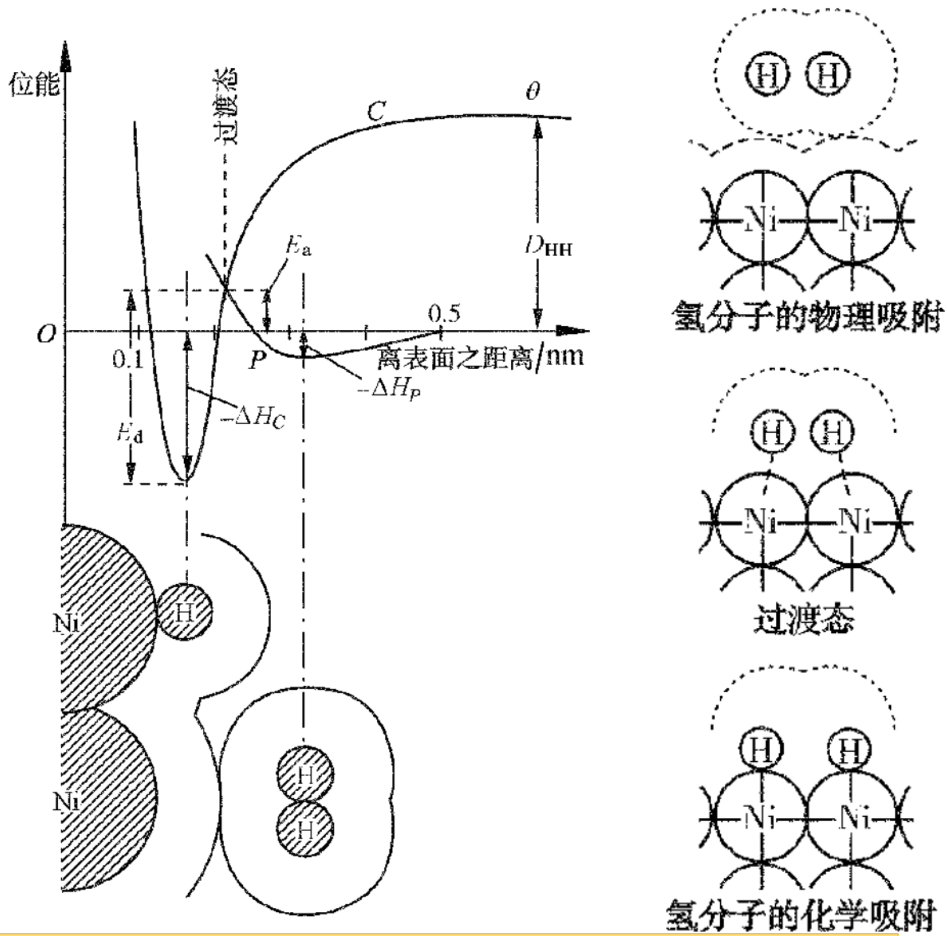
某些气体的化学吸附热 (kJ/mol)

气体	Ti	Ta	Nb	W	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Rh	Pt
H ₂		188			188	167	71	134			117	
O ₂						720					494	293
N ₂		586						293				
CO	640							192	176			
CO ₂	682	703	552	456	339	372	222	225	146	184		
NH ₃				301				188		155		
C ₂ H ₄		577		427				286		243	209	



吸附的微观过程，吸附过程中的能量关系以及物理吸附与化学吸附的转化关系，都可采用位能曲线加以说明。

吸附位能曲线：表示吸附质分子所具有的位能与其吸附表面距离之间的关系。



纵坐标表示位能，横坐标表示分子与催化剂表面间的距离，横坐标上点表示分子位能为零。

曲线P表示氢分子以范德华力吸附在Ni表面时位能变化。

ΔH_p 物理吸附热 Q_p

曲线C表示氢原子以化学键吸附在Ni表面时位能变化。

ΔH_c 化学吸附热 Q_c

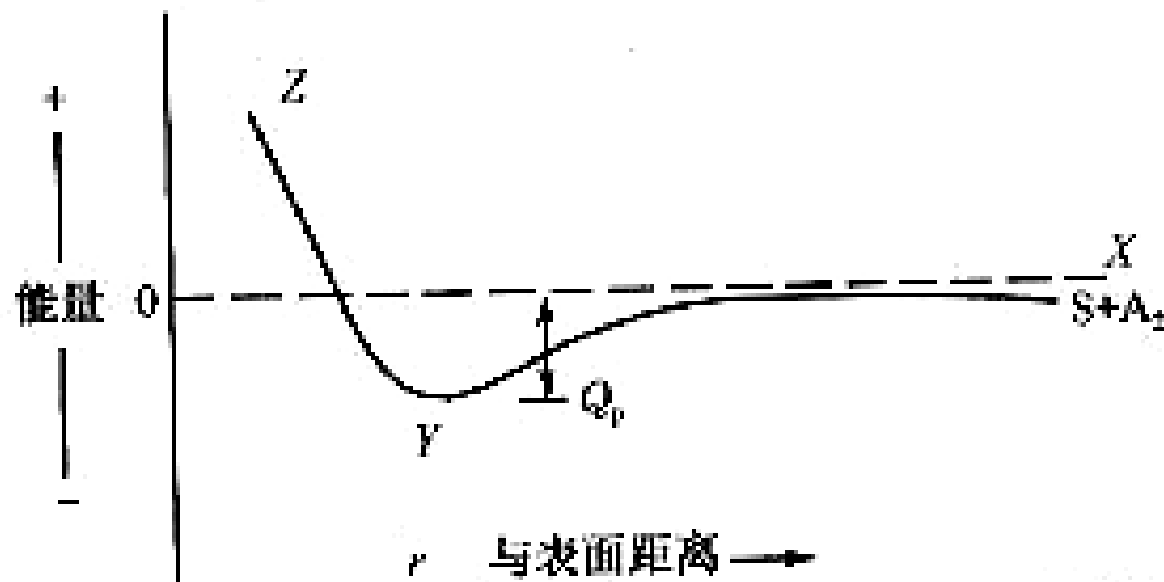
E_a :吸附活化能

E_d :脱附活化能



三、吸附位能曲线

物理吸附位能变化：通常用Lennard-Jones曲线来描述

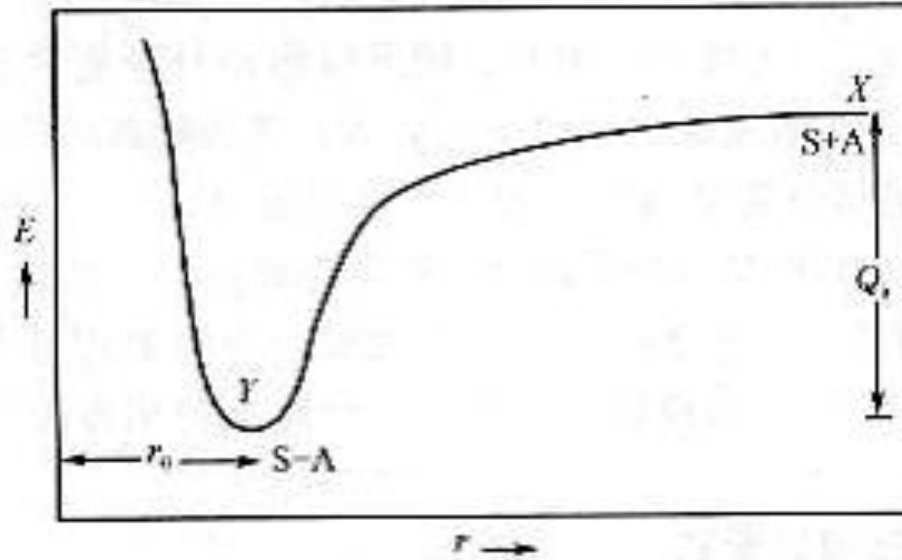


A_2 分子在固体表面S上的物理吸附位能曲线

Q_p ：物理吸附热



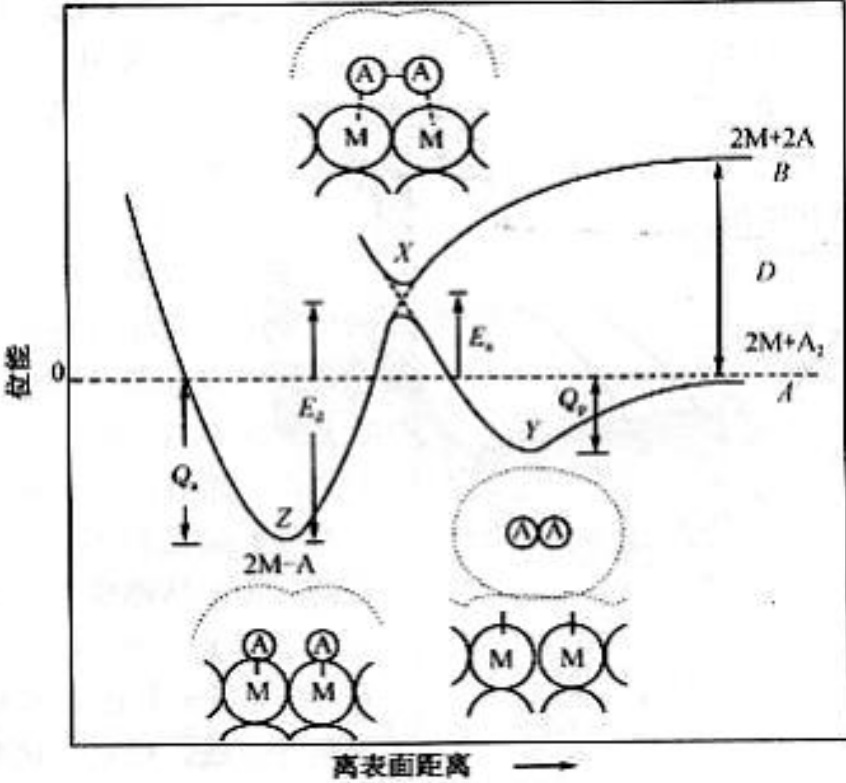
活性原子在固体表面化学吸附位能变化：通常用Morse公式近似计算



活性原子A在固体表面S上的吸附位能曲线

Q_a ：形成吸附物种S-A所释放的能量。

r_a ：平衡距离。



D: 解离能

E_a : 吸附活化能

Q_a : 化学吸附热

E_d : 脱附活化能

Q_p : 物理吸附热

Y: 物理吸附态/前驱态

X: 化学吸附过渡态

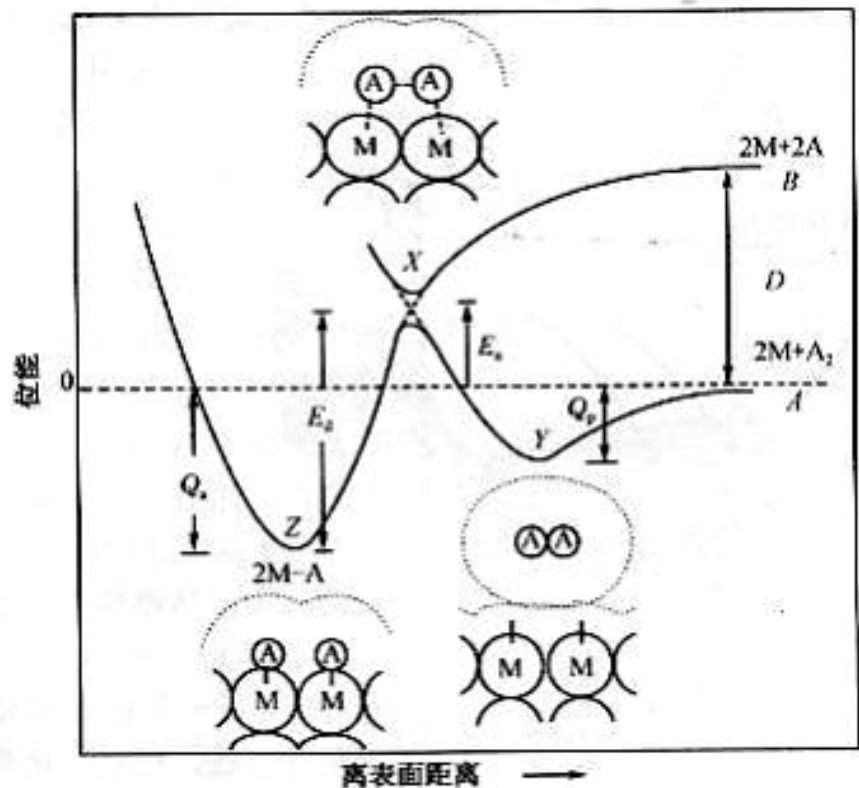
Z: 化学吸附态

分子 A_2 -表面S吸附体系的位能曲线

AYX线: 表示一个分子在表面的物理吸附过程。

BXZ线: 表示活性原子在表面的化学吸附过程。

AYXZ线: 表示一个分子在表面的解离化学吸附过程。



图中**B**表示分子吸收能量 D 后而解离为原子时的能量状态。 D 为解离能。当分子向表面靠近时，位能下降，在Y点发生了物理吸附，放出热量 Q_p ，为物理吸附热。物理吸附使分子更靠近表面，常常也称其为前驱态。进一步吸收能量，越过交叉点X，进入解离的原子化学吸附态（图中Z点），吸收的这部分能量通常称为吸附活化能 E_{ad} 。交叉点X是化学吸附的过渡态。从始态分子到解离为原子的化学吸附态放出的总能量，通常把这部分能量 Q_{ad} 称为化学吸附热。从化学吸附态，要克服一个能垒才可能发生脱附，变到分子态，这部分能量 E_{de} 称为脱附活化能。

分子 A_2 -表面S吸附体系的位能曲线

AYX线：表示一个分子在表面的物理吸附过程。BXZ线：表示活性原子在表面的化学吸附过程。

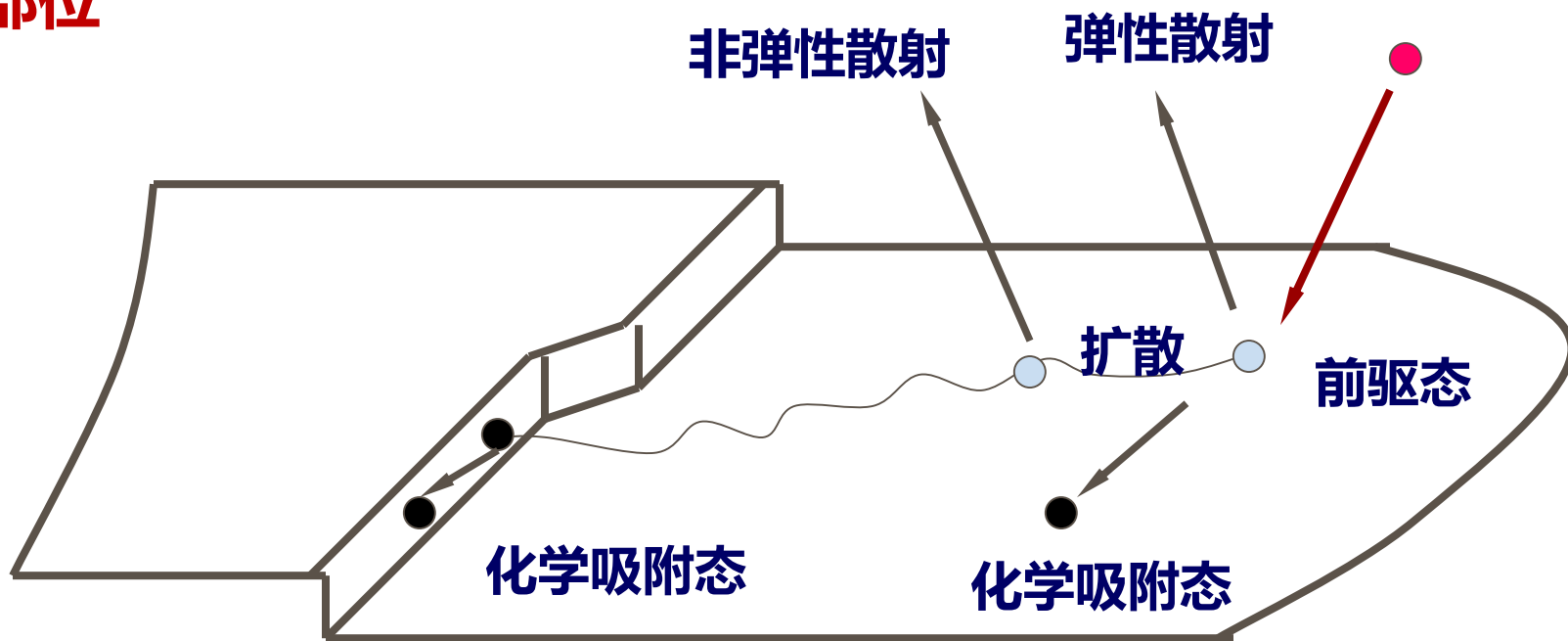
AYXZ线：表示一个分子在表面的解离化学吸附过程。



气体分子撞击晶面情况

- 被“阱”或物体吸附位捕获，前驱态。
- 扩散
- 化学吸附部位

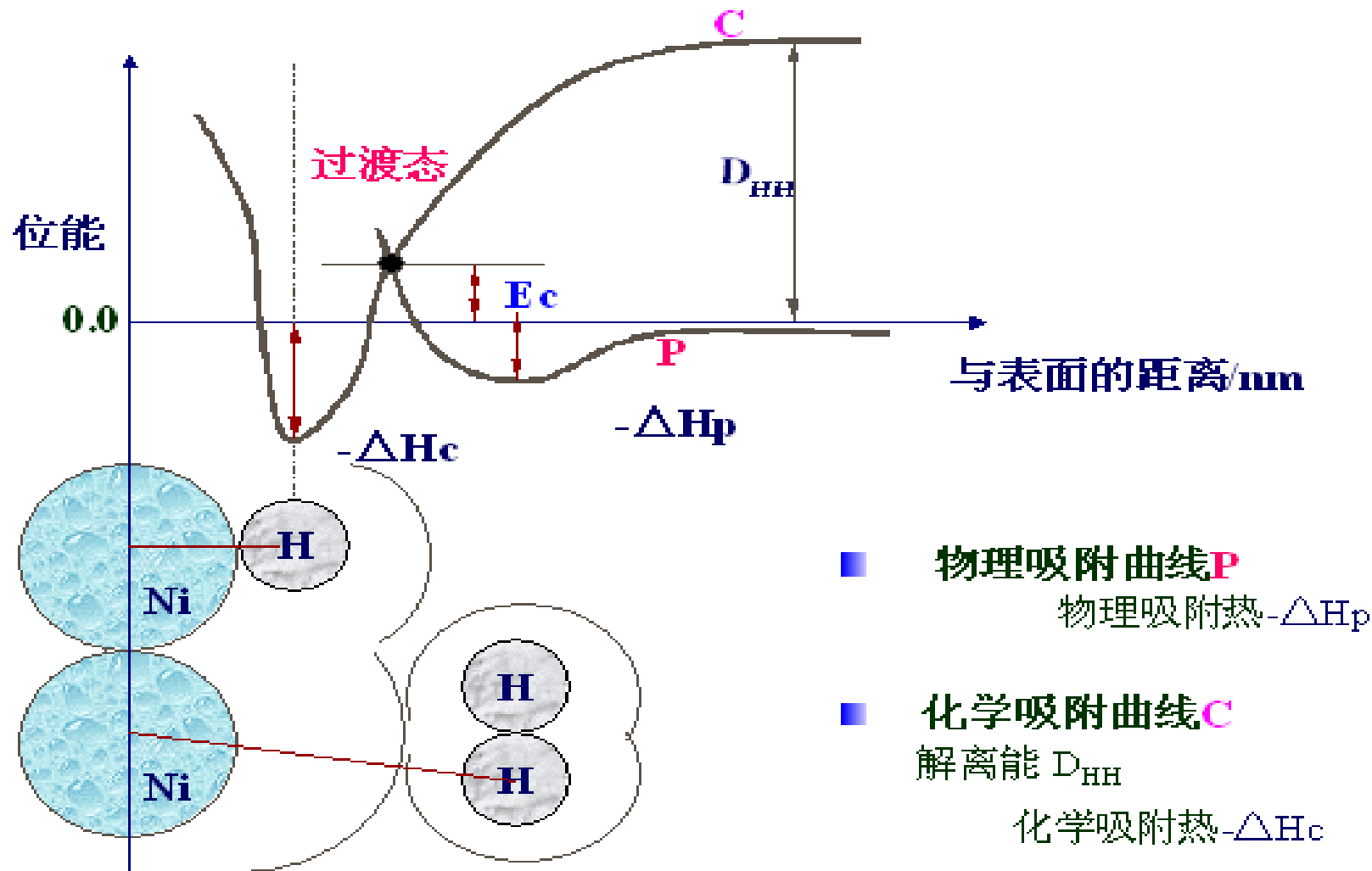
- — 气体分子
- — 物理吸附分子
- — 化学吸附分子



一个气体分子的吸附

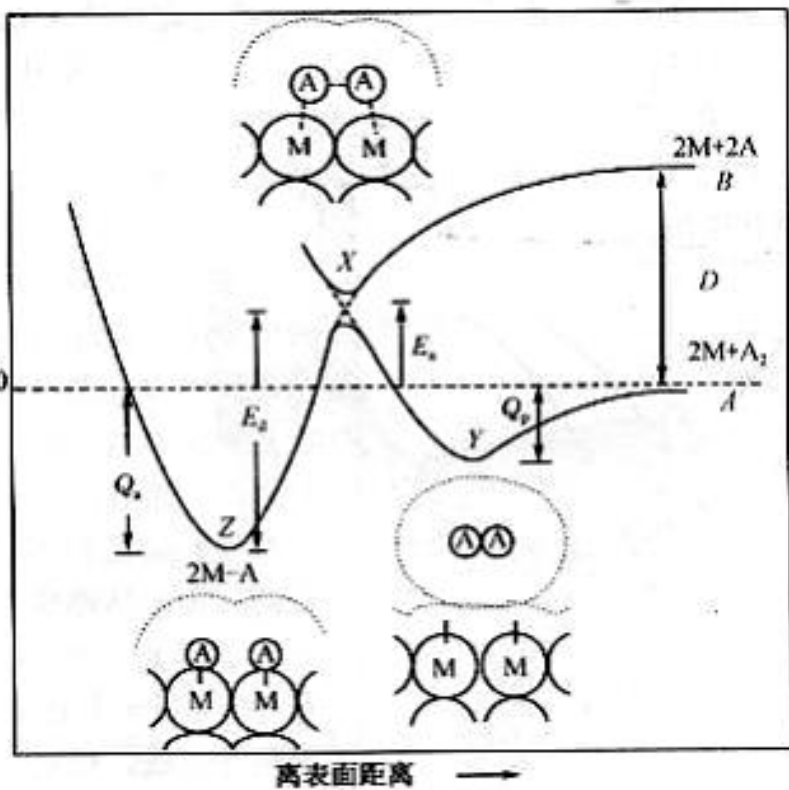


氢在催化剂镍表面吸附位能曲线



例: H_2 在 Ni 上的吸附

由图看出 $E_C \ll D_{HH}$, 催化剂Ni使 H_2 的解离能大大下降。



从吸附位能曲线还可得出以下两个结论：

- 1、由于表面的吸附作用，**分子在表面上解离需要克服 E_a 能垒**，在气相中直接解离则需要 D ，分子在表面上活化比在气相中容易，这是由于**催化剂吸附分子改变了反应途径的结果**。
- 2、在数值上，**脱附活化能等于吸附活化能与化学吸附热之和**。因为能量的守恒性是这一关系具有普遍性。

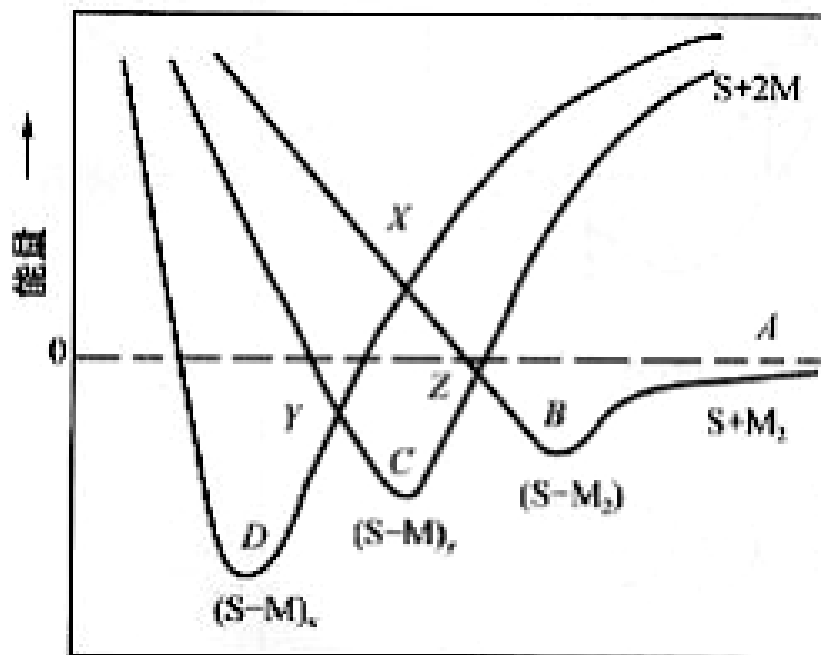
分子 A_2 -表面 S 吸附体系的位能曲线



化学吸附

活化吸附：需要活化能而发生的化学吸附

非活化吸附：不需要活化能的化学吸附，如氢在金属表面的解离。

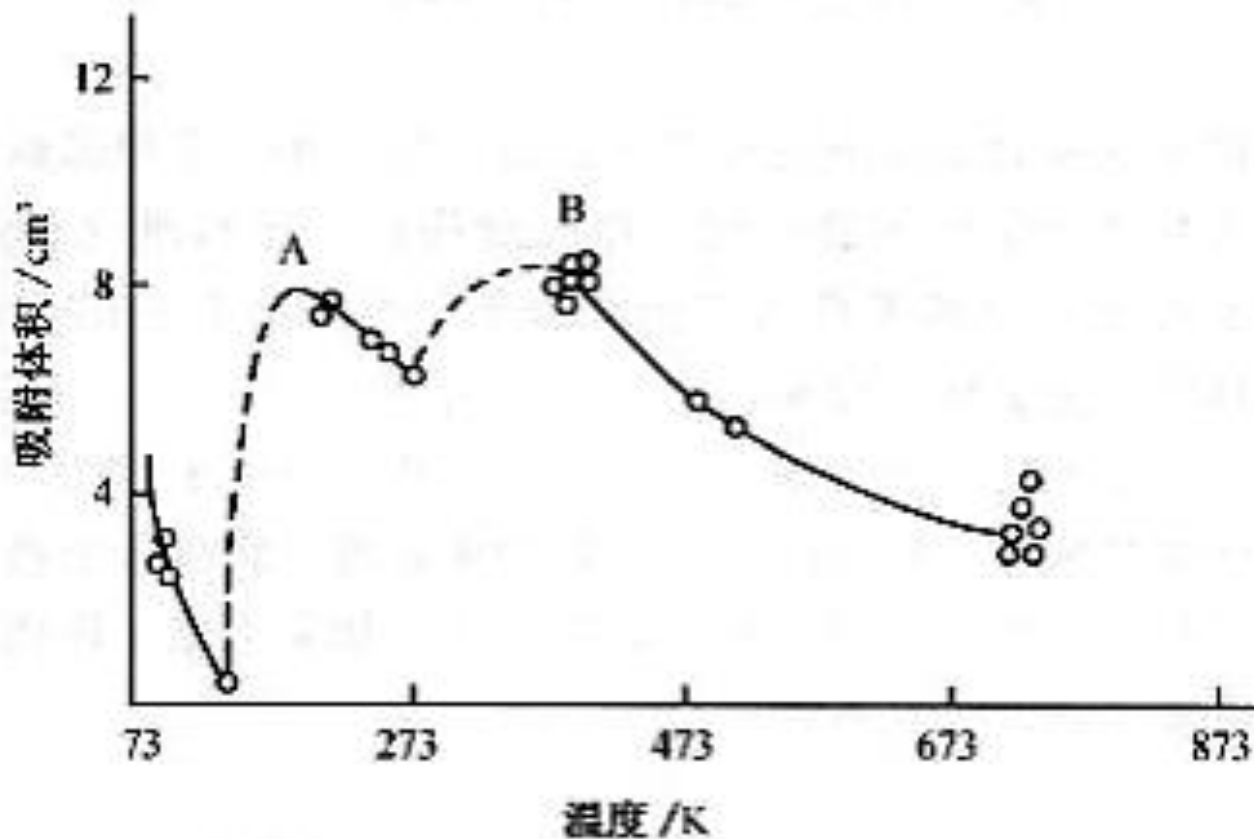


能产生两种化学吸附体系的位能曲线

- 催化剂表面上存在着不同种类的吸附中心
- 由于这些中心与吸附质形成不同的表面络合物
- 因而有各自的吸附位能曲线



P=101.3 kPa

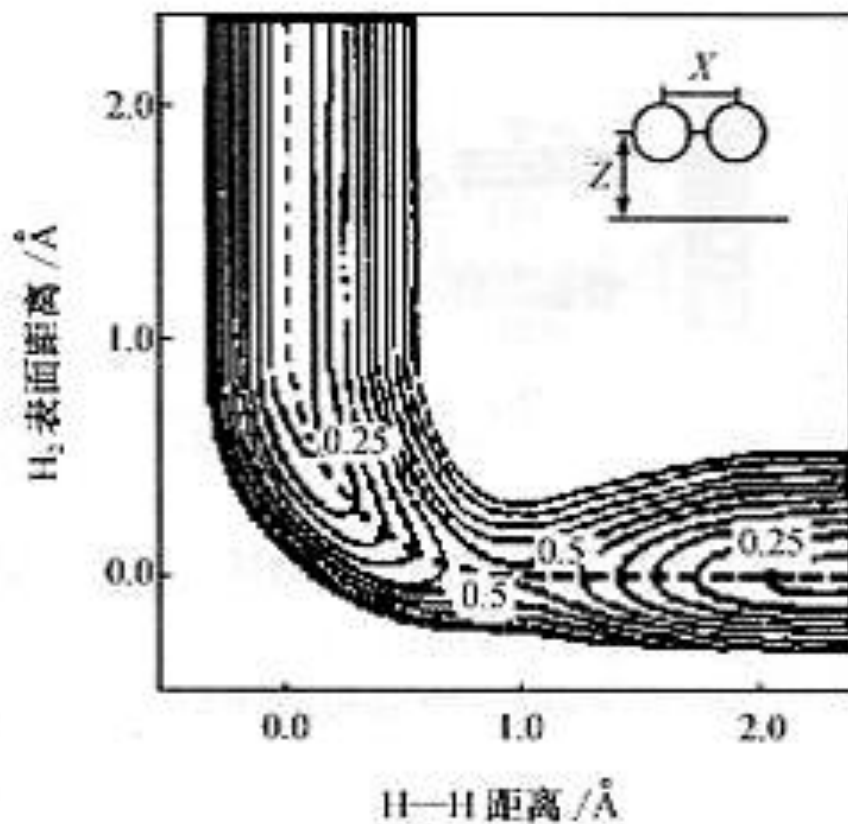


H₂在铁催化剂上的吸附等压线

等压线上A和B两个极大值对应于两种化学吸附，它们发生在两种不同的吸附中心上。



二维等高的位能图来表示分子靠近固体表面时的能量变化情况

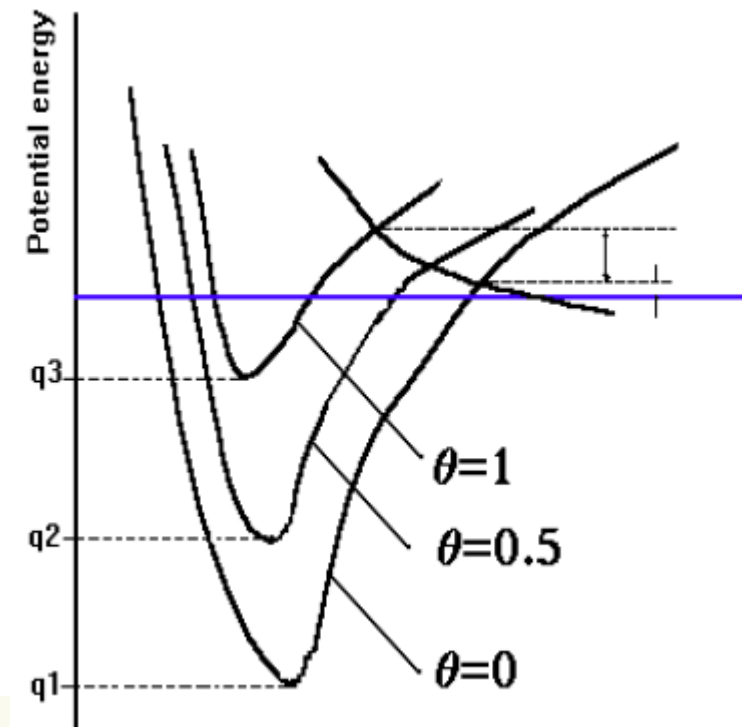


H_2 -金属表面的二维位能图

反应通道（虚线）：开始H-H距离是恒定的，随着分子接近表面，接着出现一个**活化势垒**，一直越过**马鞍点（过渡态）**，虽然z变化较小，但H-H距离增加，最后分子解离成原子。

吸附角 θ ：被覆盖的表面和总表面之比。

当吸附分子在不同覆盖度 θ 的催化剂表面发生吸附时，其位能曲线不同。随着 θ 的增加，吸附热减少，吸附活化能增加。试分析原因？



其一是催化剂表面的不均一性。在固体催化剂表面各部位能量不同，吸附首先发生在能量最高的部位，故起始吸附活化能小，吸附热大。随着吸附的进行，逐渐使用低能量的吸附中心，吸附活化能变大，吸附热减少；

其二是已经被吸附分子间存在排斥作用，当分子在一个吸附中心吸附后，会对将要占据相邻吸附中心的分子产生排斥作用，所以随着 θ 增加，吸附热下降。

□ 在多相催化研究中，常将吸附热随 θ 变化作为判断表面均匀与否的判据。如吸附热不随 θ 变化，则认为催化剂表面是均一的，表面所有吸附中心处于同一能级。



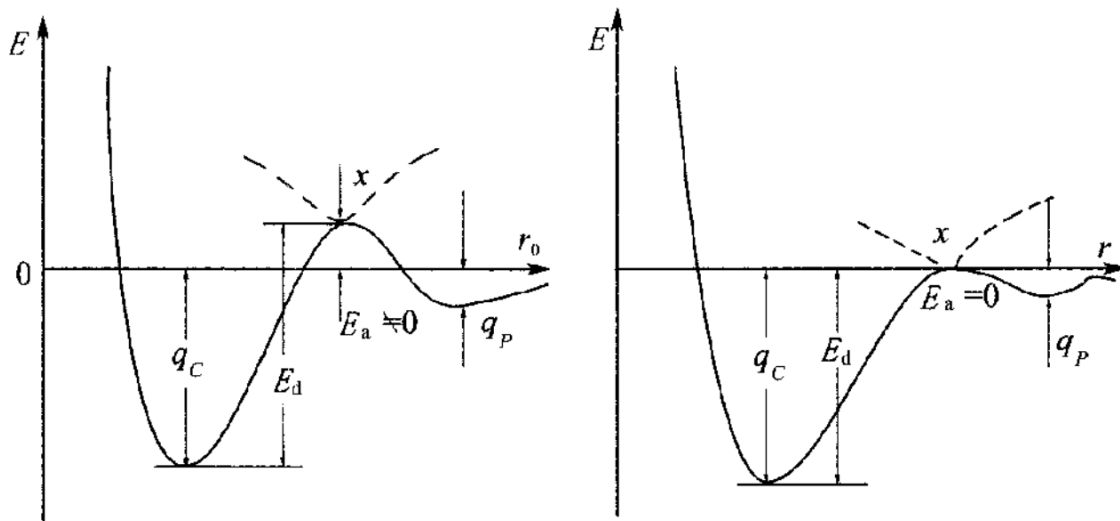
化学吸附的类型

1. 活化吸附与非活化吸附

按活化时所需活化能的大小分：活化吸附与非活化吸附。

活化吸附是指气体发生化学吸附时需要外加能量加以活化，吸附所需能量为吸附活化能。

若气体进行化学吸附时不需要外加能量，称为**非活化吸附**。



活化吸附与非活化吸附位能图



不同气体在不同金属表面的活化吸附与非活化吸附

气体	非活化吸附	活化吸附	0℃以下不发生化学吸附
H ₂	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba	—	Cu, Ag, Au, K, Zn, Cd, Al, In, Pb
CO	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba	Al	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag, K
C ₂ H ₄	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba, Cu, Au	Al	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag, K
C ₂ H ₂	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba, Cu, Au	Al	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag
O ₂	除 Au 外所有金属	—	Au
N ₂	W, Ta, Mo, Ti, Zr	Fe	与 H ₂ 同, Ni, Pd, Rh, Pt
CH ₄	—	Fe, Co, Ni, Pd	

非活化吸附特点是吸附速度快；而活化吸附的特点则是吸附速度慢。



均匀吸附与非均匀吸附

如果催化剂表面活性中心能量都一样，那么化学吸附时所有反应物分子与该表面上的活性中心形成具有相同能量的吸附键,称为**均匀吸附**。

当催化剂表面上活性中心能量不一样时，反应物分子吸附会形成具有不同键能的吸附键，这类吸附称为**非均匀吸附**。

解离吸附与缔合吸附

- 催化剂表面上许多分子在化学吸附时都会产生化学键的断裂，因为这些分子的化学键不断裂就不能与催化剂表面吸附中心进行电子的转移或共享。分子以种方式进行化学吸附，称为**解离吸附**。

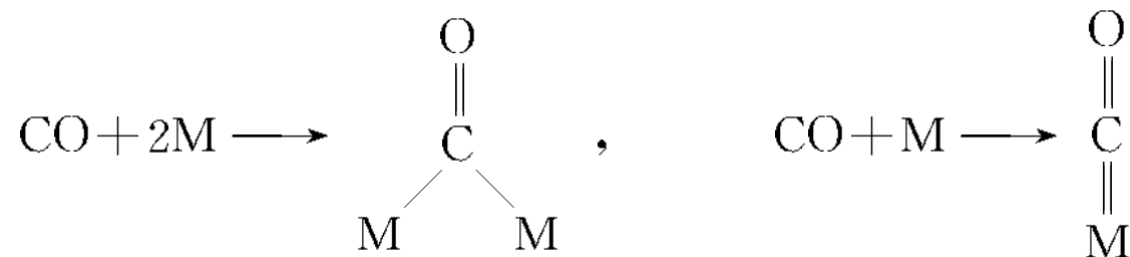
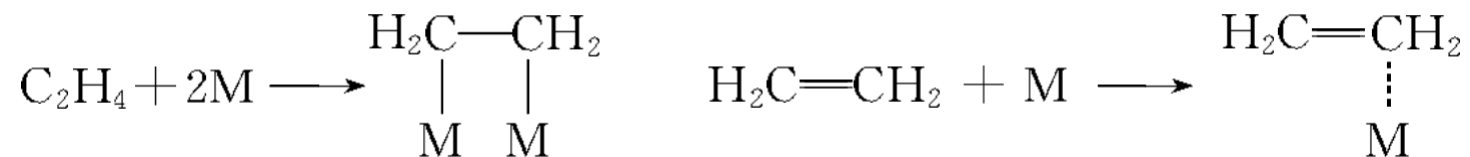
- 具有 π 电子或孤对电子的分子则可以不必先解离即可发生化学吸附。分子以这种方式进行的化学吸附称为**缔合吸附**



解离吸附:



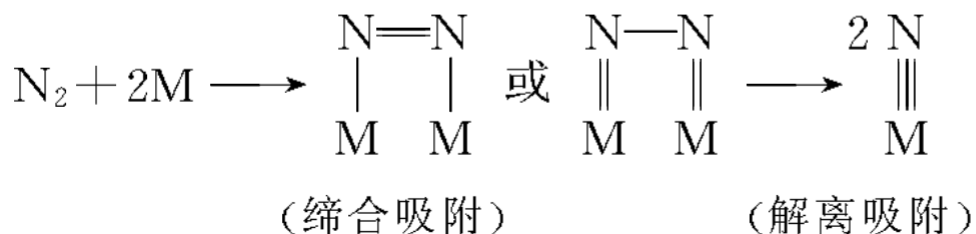
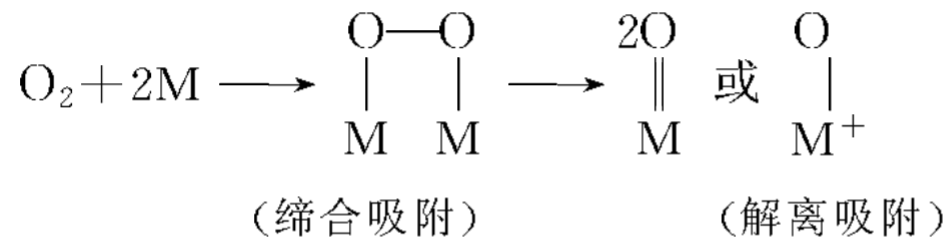
缔合吸附:





缔合与解离吸附并存:

氧、氮、乙烯等, 在金属表面, 既可以解离吸附又可以缔合吸附



吸附强度规律:

炔烃 > 双烯烃 > 烯烃 > 烷烃

$O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$



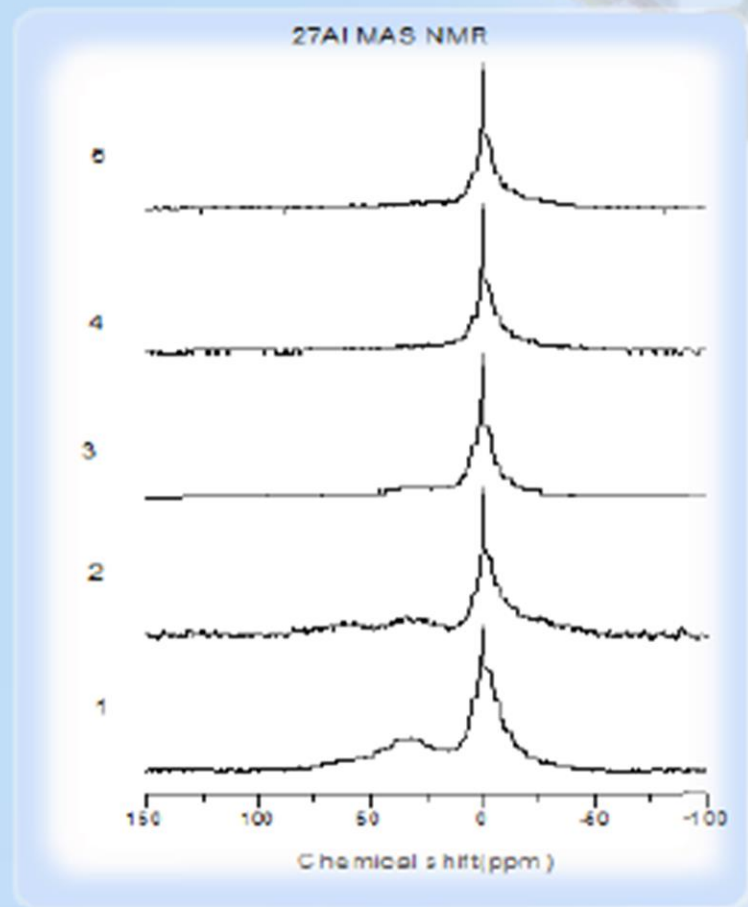
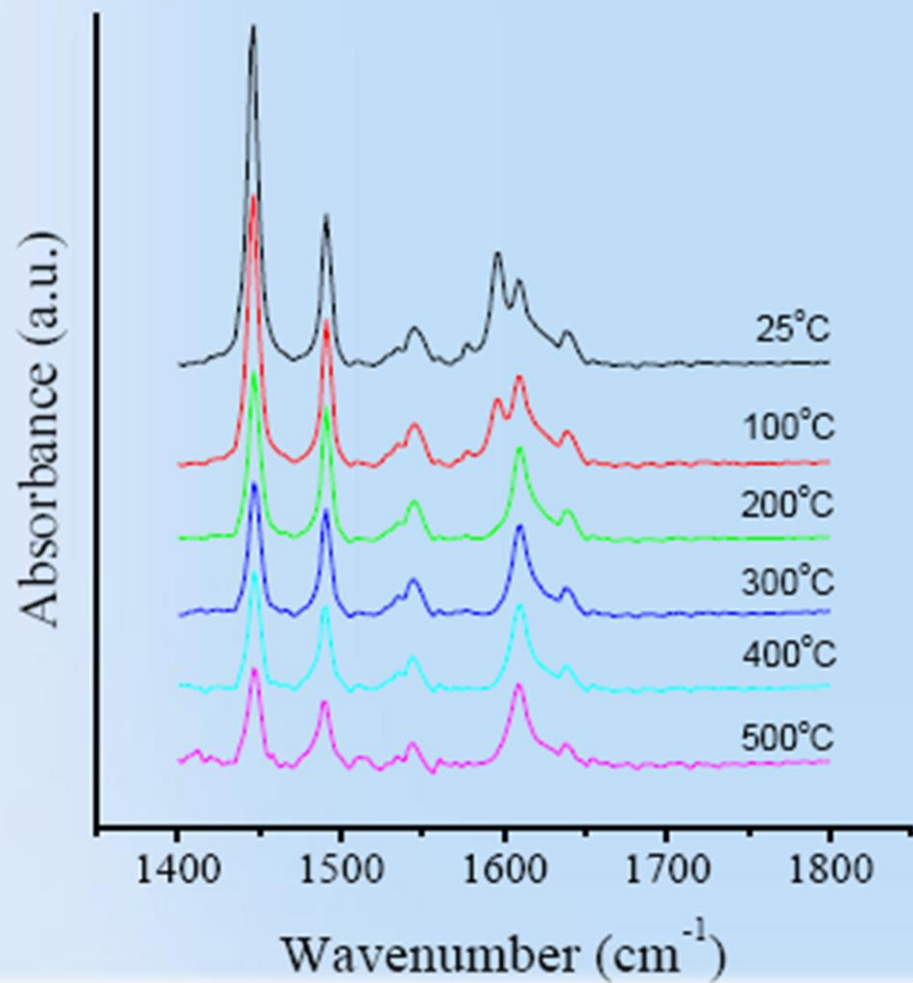
• **化学吸附态**是指分子或原子在固体催化剂表面进行化学吸附时的**化学状态、电子结构及几何构型**。化学吸附态及化学吸附物种的确定是多相催化研究的主要内容。

• 化学吸附态及化学吸附物种的确定对揭示催化剂作用机理和催化反应机理非常重要

• **研究方法**：红外光谱 (IR) 俄歇电子能谱 (AES)、低能电子衍射 (LEED)、高分辨电子能量损失谱 (HREELS)、X-射线光电能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS)、外光电位能谱 (APS)、场离子发射、质谱闪脱附技术。



吸附态的红外光谱 (IR)





吸附态包括三方面的内容

一.被吸附的分子是否解离。可将吸附分为解离吸附和缔合吸附。

二.催化剂表面吸附中心的状态是原子、离子还是它们的基团。吸附物占据一个原子或离子时的吸附称为单位吸附；吸附物占据两个或两个以上的原子或离子所组成的集团时，称为多位吸附。

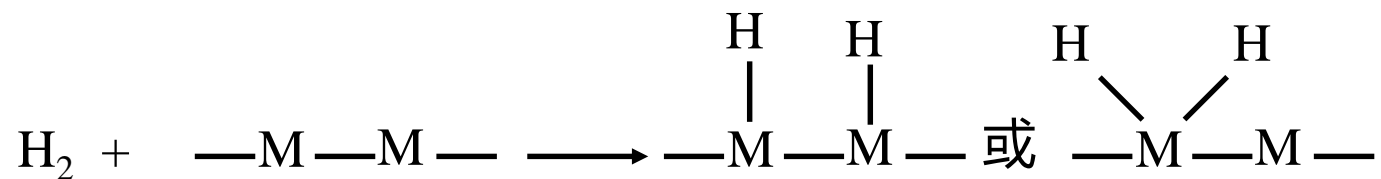
三.吸附键类型是共价键、离子键、配位键还是混合键型，以及吸附物种所带电荷类型与多少。



吸附物种/吸附态决定催化反应的最终产物，即催化剂的选择性。

5.1 氢的吸附：通常是解离吸附 (dissociative adsorption)

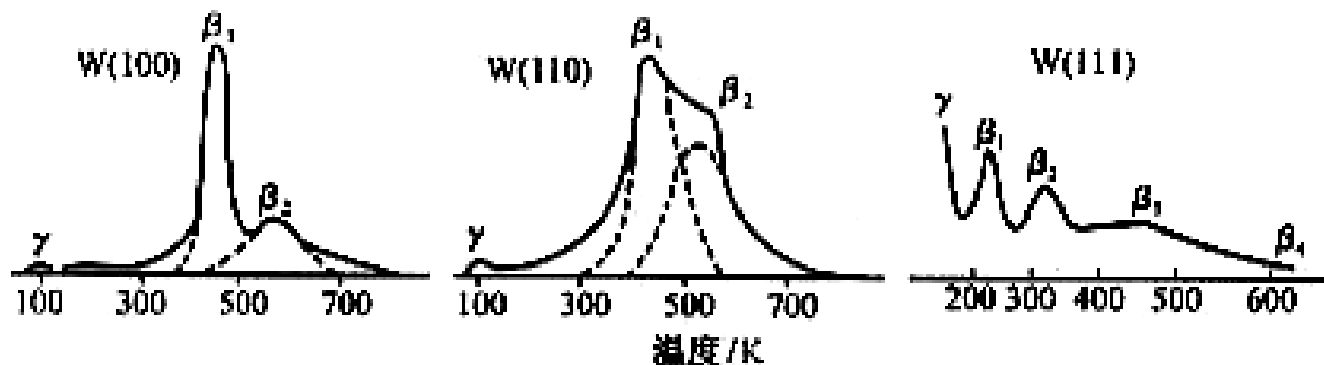
1、氢分子在金属上吸附时，H-H键均匀断裂，即均裂，形成两个氢原子的吸附物种。



金属及其结构的多样性导致吸附态的多样性。

金属	生成能 (kJ/mol)	金属	生成能 (kJ/mol)
Ir, Rh, Ru	≈270	Fe	287
Pt, Pd	≈275	Ni	280
Co	266		

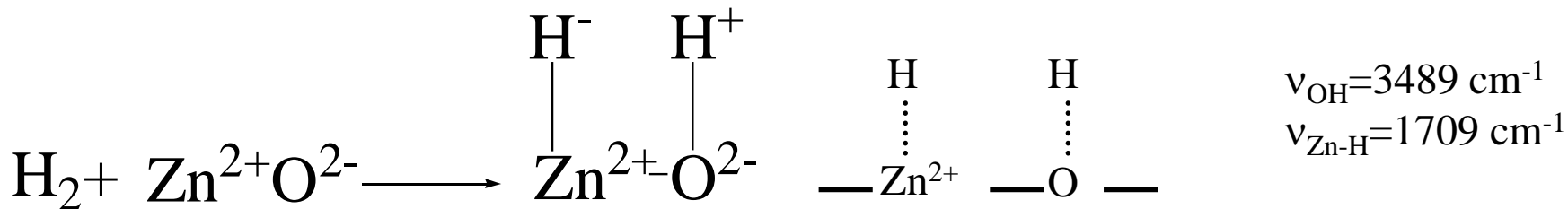
各种金属催化剂表面上的金属-氢键生成能彼此接近，与金属的类型和结构无关。



氢在W不同晶面上的程序升温脱附谱

*解离的氢原子能够溶入金属体相生成体相氢原子甚至氢化物。

2、氢分子在金属氧化物上发生化学吸附时，常常发生H-H键不均匀断裂，例如，氢在氧化锌上的化学吸附，通常形成**两种表面吸附物种**，这种断裂简称为异裂。

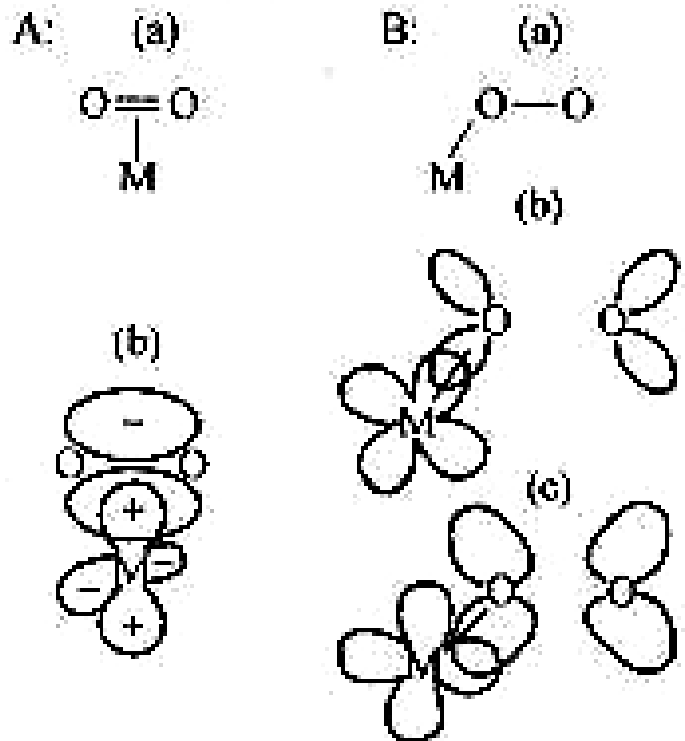




5.2 氧的吸附：分子形式吸附的缔合吸附 (associative adsorption), 解离吸附, 表面氧化物

1、金属表面

吸附过程相对比较复杂，一般会**发生氧化作用**直至体相。而对于一些只在**表面形成氧化层**（如W）对于金属银的吸附可以认为是在表面**形成自由基**（ $O_2\cdot$ 、 $O\cdot$ ）也有认为形成了（ O_2^- 、 O^- ）

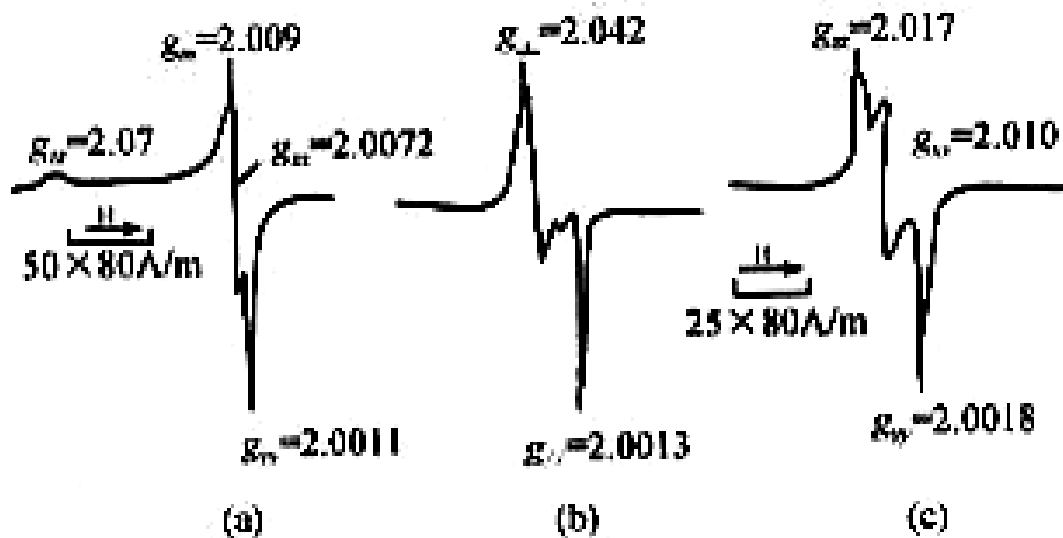
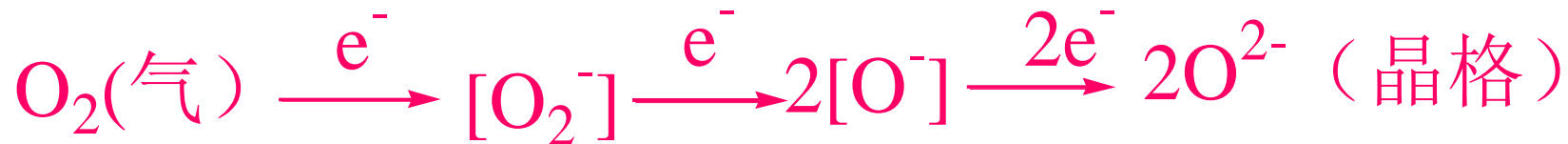


- 1) 金属原子垂直于氧的O-O轴，氧的占据 π 轨道与金属原子的一个空d轨道键合（图A）。
- 2) 金属原子靠近一个氧原子（图B）。氧原子的孤对电子轨道与金属空d轨道成键，同时金属完全占据的d轨道又可以将电子填充到 O_2 的空反键 π^* 轨道中去。这样稳定了M-O键和削弱了O-O键。

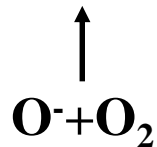


2、金属氧化物表面

呈现多种吸附态，即电中性的分子氧、带负电荷的离子氧 (O_2^- , O^- , O_2^{2-})



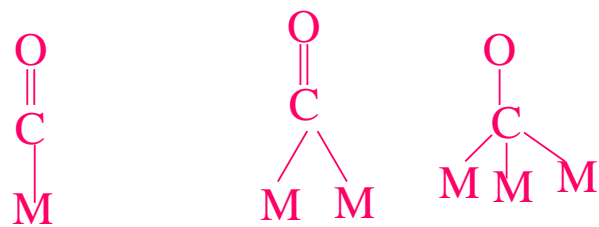
MgO上 O_2^- (a) , O^- (b) , O_3^- (c) 物种的ESR信号



催化反应已发现的主要氧物种: $O_{2, ads}$, O_2^- , O^{2-} , O^-

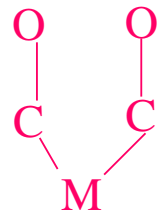


5.3 CO的吸附：主要有线式和桥式的缔合吸附，高温下解离吸附



直线型

桥型



孪生型

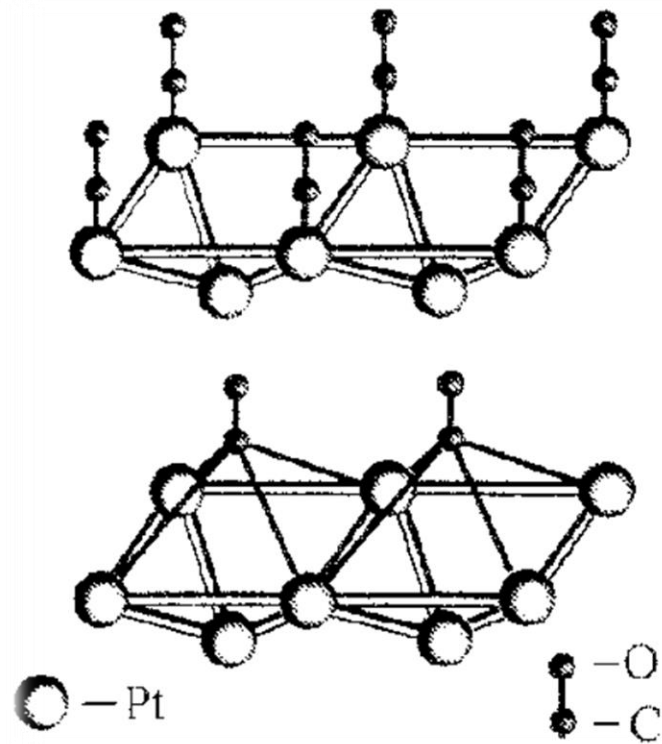
(CO)_n

M

多重型

线式吸附, $\nu_{\text{CO}}=2000\text{cm}^{-1}$

桥式吸附, $\nu_{\text{CO}}=1900\text{cm}^{-1}$



CO在Pt[100]面上化学吸附时的几何构型（直线型，上；桥型，下）。



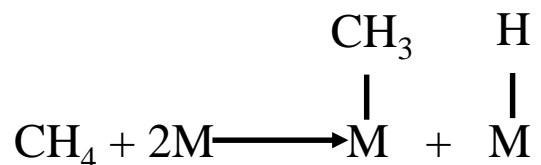
(2).在金属氧化物表面CO的吸附态

- 一氧化碳在金属氧化物上的吸附是不可逆的
- 一氧化碳与金属离子是以 σ 结合的
- IR: 2200cm^{-1}

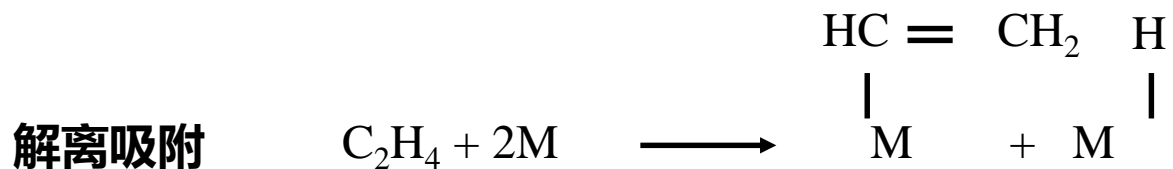


5.4 烃的吸附：主要有线式和桥式缔合吸附，高温下解离吸附

1、**烷烃**在过渡金属及其氧化物上的化学吸附总是发生**解离吸附**，在较高温度下，甚至逐渐脱氢发生完全的解离吸附。



2、**烯烃**在过渡金属及其氧化物上的化学吸附可以发生解离吸附，也可以发生缔合吸附。



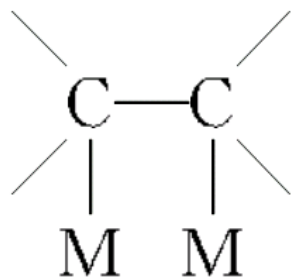


1、金属表面

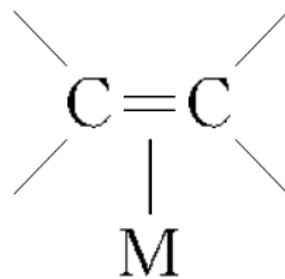
既能发生缔合吸附也能发生解离吸附。

这主要取决于温度、氢的分压和金属表面是否预吸附氢等吸附条件。

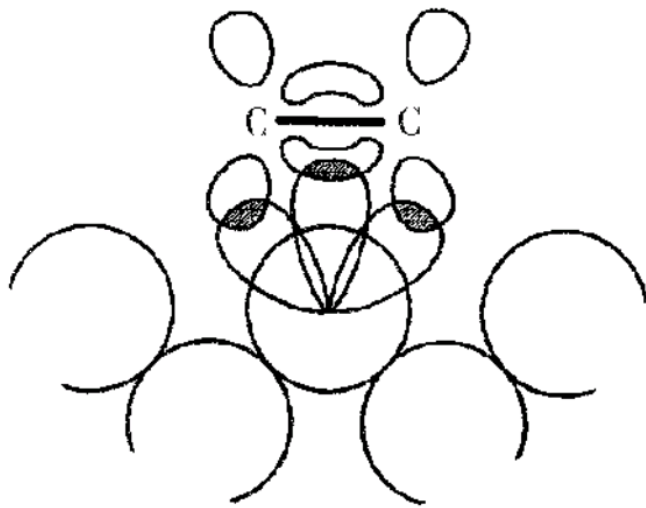
如乙烯在预吸附氢的金属表面上发生 σ 型（如在Ni[111]面）和 π 型（如在Pt[100]面两缔合吸附）。



σ 型二位吸附



π 型一位吸附



烯烃与面心立方金属[100]晶面原子成键类型

II型吸附态与烯烃和过渡金属生成的 σ - π 络合物相似。当乙烯在没有吸附氢的过渡金属表面吸附时，可发生解离吸附，乙烯分子会失去部分或全部氢，吸附态不稳定。

当氢气压力增加时，脱氢的吸附态会重新加氢，生成烷基吸附态，气相中出现乙烷。

乙烯本身的氢也可以参见这种加氢和脱氢过程，有时在气相中也会出现乙烷。

大部分烯烃都有乙烯这种氢转移特性。一般来说，共轭双烯在金属表面的化学吸附要强于单烯。

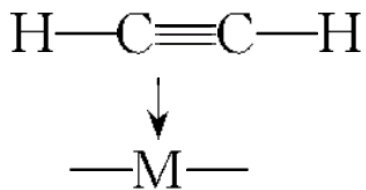


2、金属氧化物表面

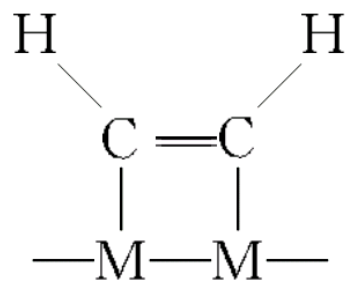
- A、**烯烃作为电子给体吸附在正离子上。**
- B、**比在金属上的化学吸附要弱（主要是金属离子的 π 电子反馈能力比金属 π 弱）。**
- C、**烯烃的各种吸附态在一定条件下可以相互转化。能发生双键异构化、顺反异构化、氢同位素交换等反应。**



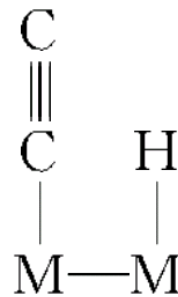
1、金属表面



π 型一位吸附



σ 型二位吸附

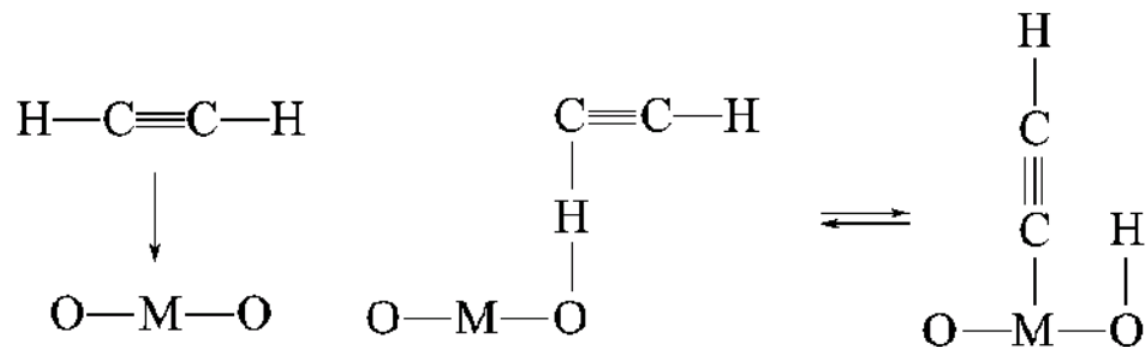


解离吸附

炔烃在金属表面上的吸附要比烯烃强



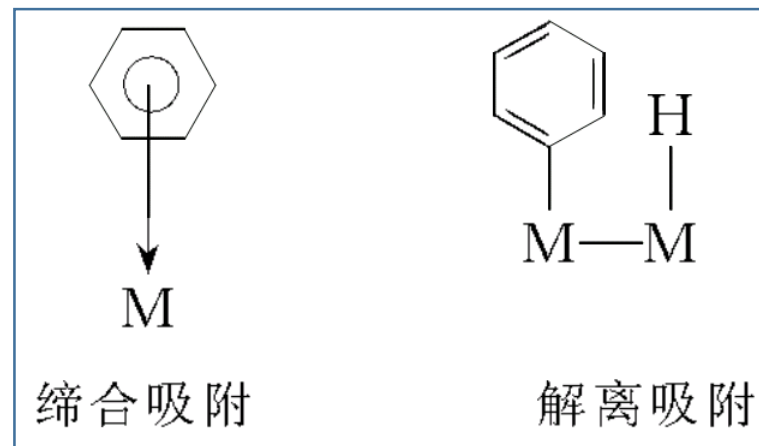
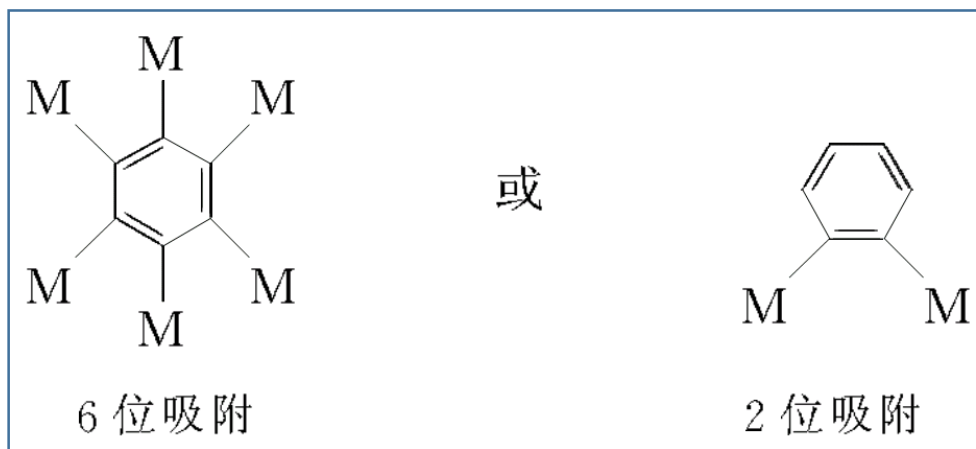
2、金属氧化物表面



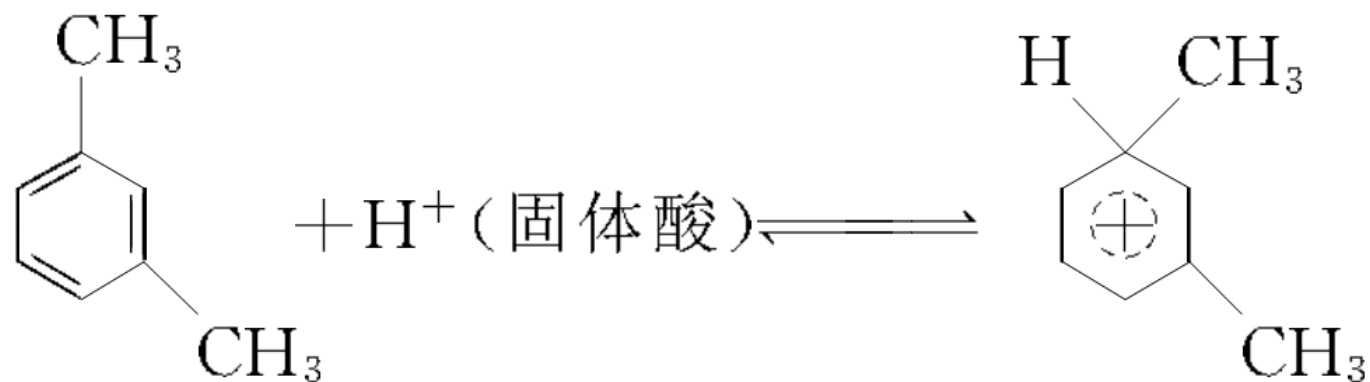
炔烃在金属氧化物上的化学吸附研究得很少。



在金属表面上的吸附



酸性金属氧化物表面



2021/11/25 化学吸附态为烷基芳烃碳正离子，可以进行异构化、歧化、烷基转移等反应

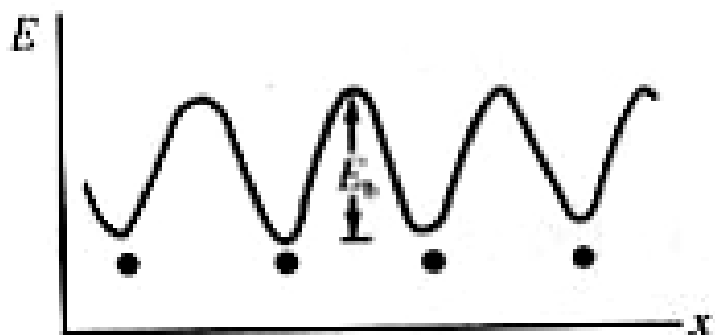


化学吸附态决定产物

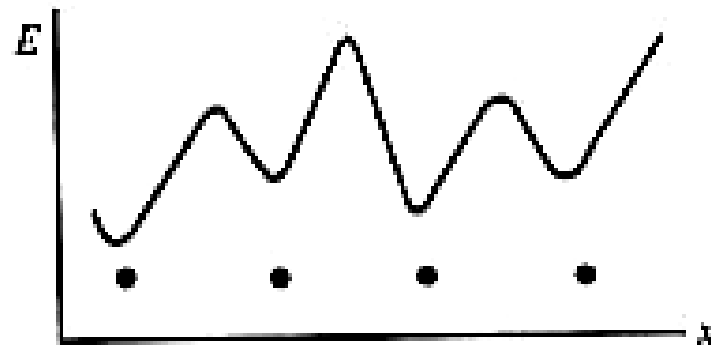
- 反应物在催化剂表面上的**不同吸附态**，对形成不同的最终产物起着非常重要的作用。
- 例如，在乙烯氧化制环氧乙烷反应中认为 O_2 -导致生成目的产物环氧乙烷，而 O -则引起深度氧化生成 CO_2 和 H_2O 。
- 再如，在催化剂表面上**桥式吸附的CO**通过加氢可以得到甲醇、乙醇等醇类，而**线式吸附的CO**通过加氢，则得到烃类。



在平衡位置上垂直于表面方向的振动，以及在各吸附中心之间的移动



均匀表面的位能变化



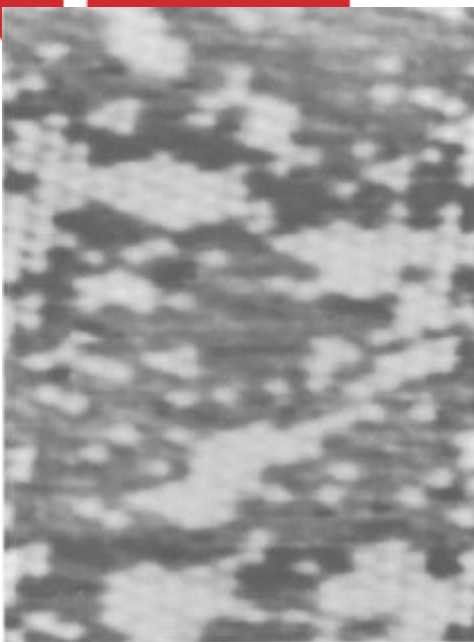
非均匀表面的位能变化

定位吸附： $E_b \gg RT$ ，吸附粒子只能在势阱底附近作振动。

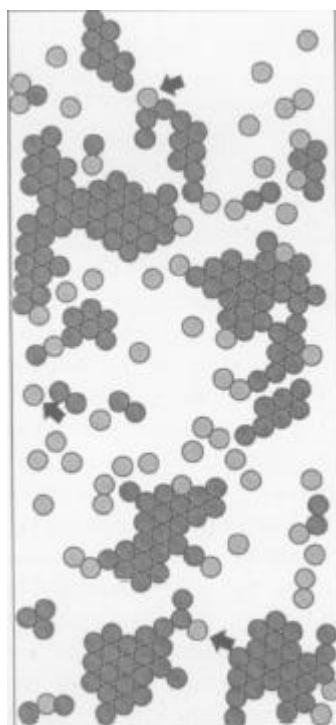
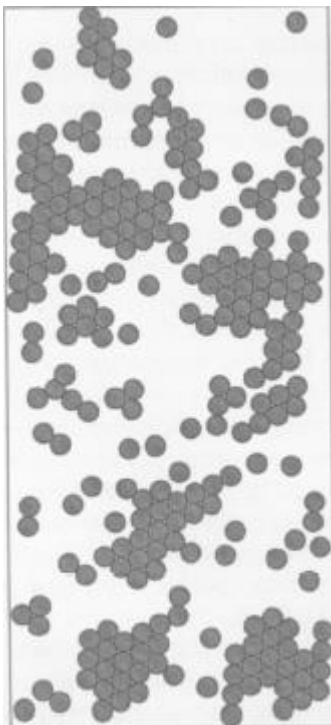
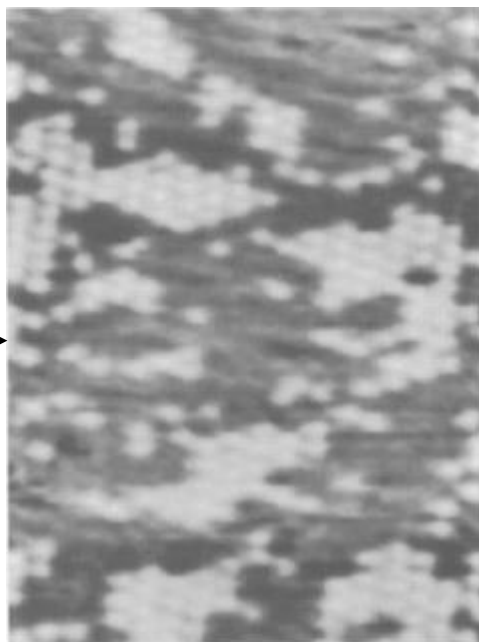
非定位吸附： $E_b \approx RT$ ，吸附粒子可直接在各吸附中心之间转移。此时的吸附层可成为动态吸附层--更符合实际多相催化反应的状况。



ih



$\Delta t = 0.17\text{s}$



上：STM 图像（恒高模式）：0.09 ML O/Ru(0001)。T=300 K。

下：相应STM图像中氧原子的位置。右下角示意图中亮颜色点对应于位置发生改变的氧原子。

**From Winterlin et al.,
Surface Science 394 (1997)
159.**

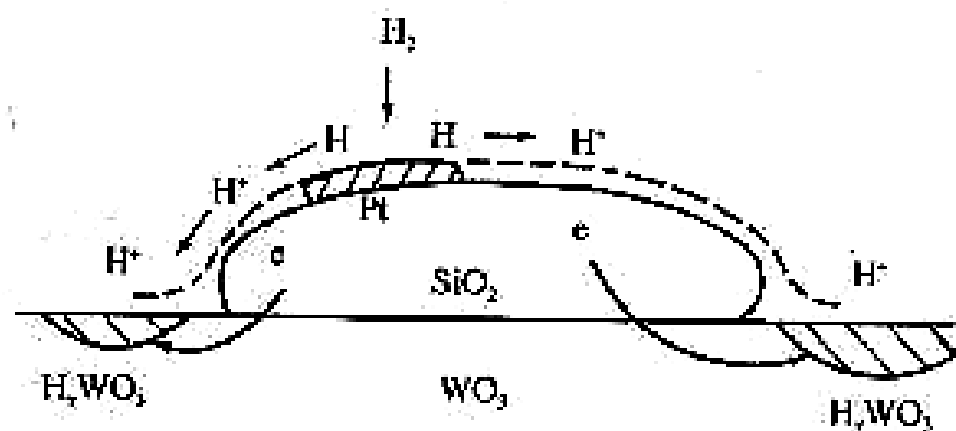


七、溢流效应 (spillover effect)

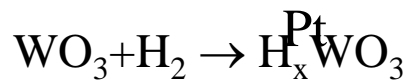
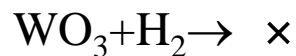
溢流：在一个相（给体相）表面上吸附或产生的活性物种向另一个在同样条件下不能吸附或产生该活性物种的相（受体相）表面上迁移的过程。

溢流可以发生在金属-氧化物、金属-金属、氧化物-氧化物和氧化物-金属各体系中。

目前发现的可能产生溢流的物种有H₂、CO、O₂和NCO。



氢的溢流

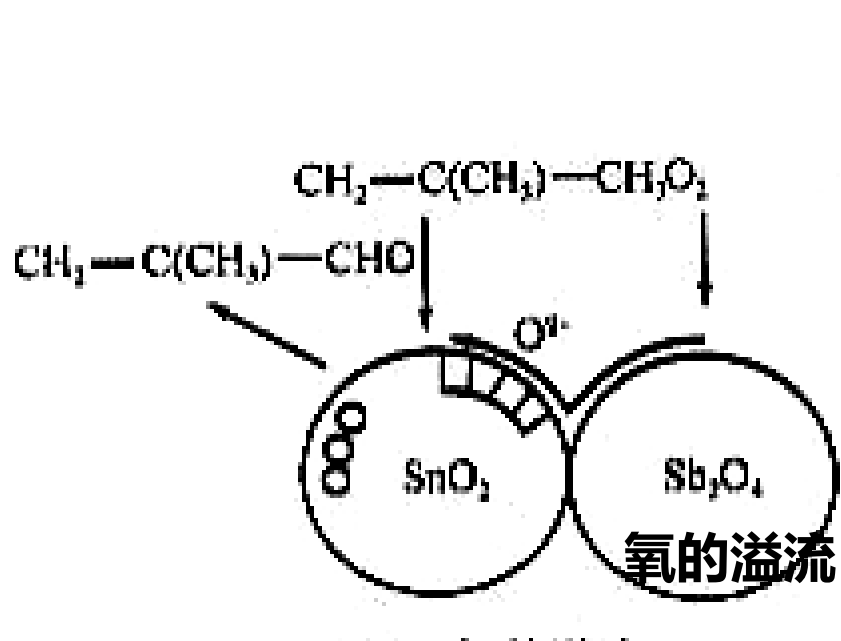


黄色

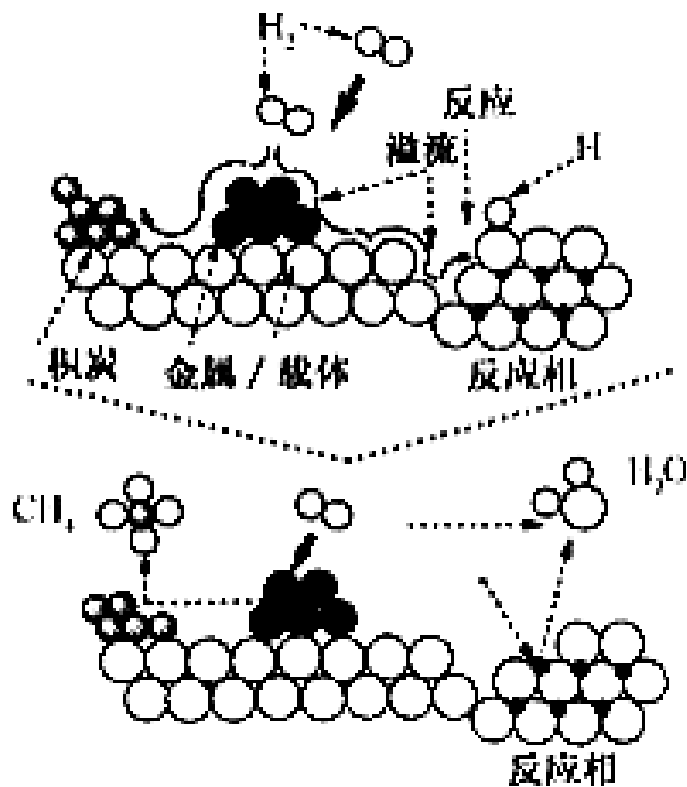
蓝色



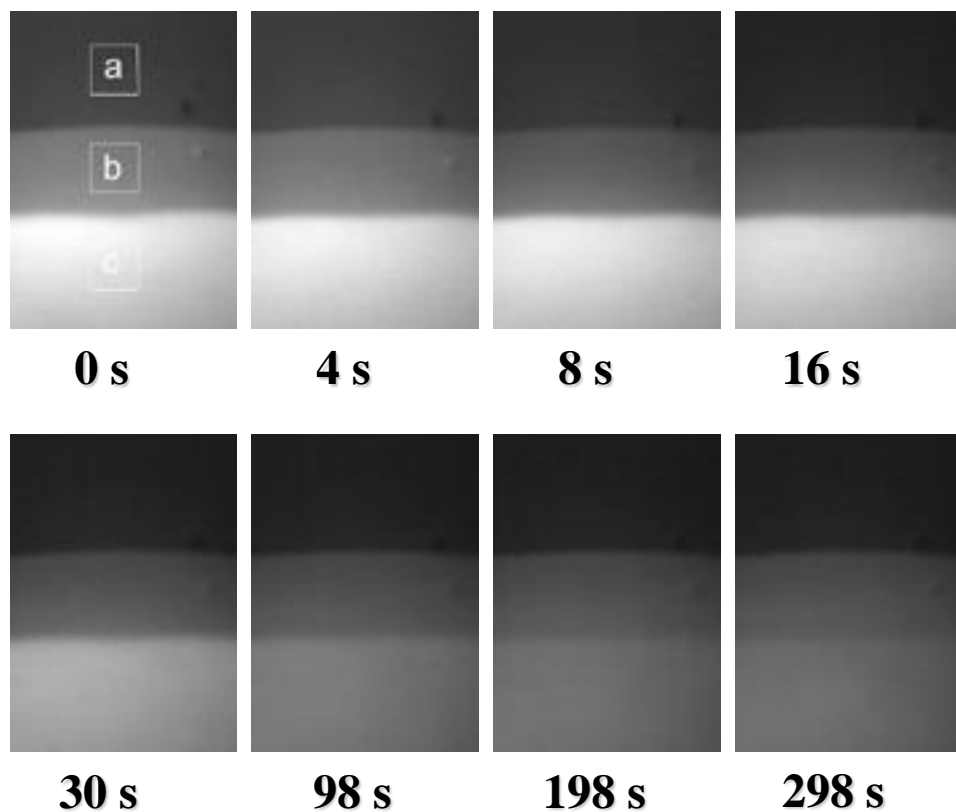
溢流在多相催化反应中起着十分重要的作用，并可能直接影响到催化剂的活性、选择性和稳定性。但溢流的机理在很多体系中还不十分清楚，因为很多溢流的研究需要在多相催化反应过程中原位进行，缺乏合适的研究技术。



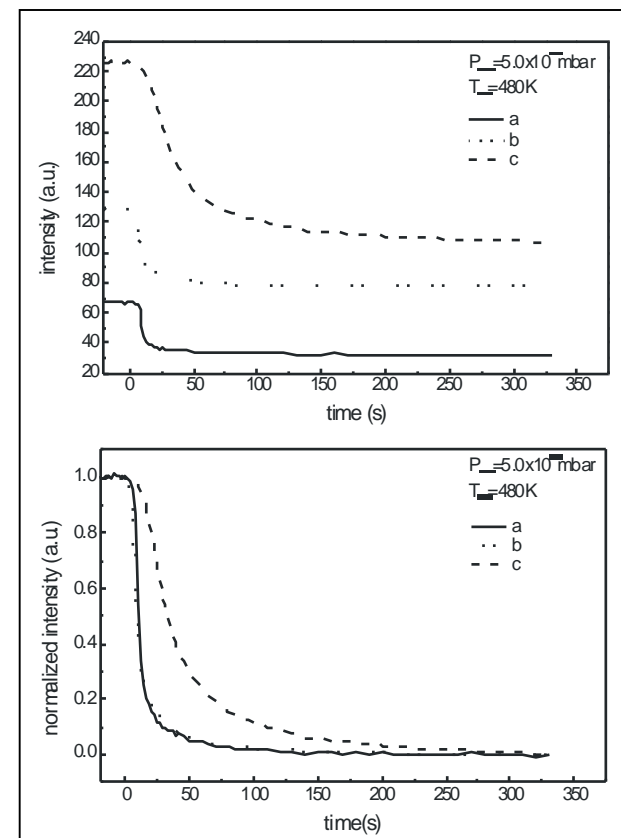
机械混合的SnO₂-Sb₂O₄混合氧化物催化异丁烯氧化的协同效应



氢溢流对催化剂稳定性的影响 (1) 除表面积碳;
(2) 暴露氧化物载体表面的金属中心

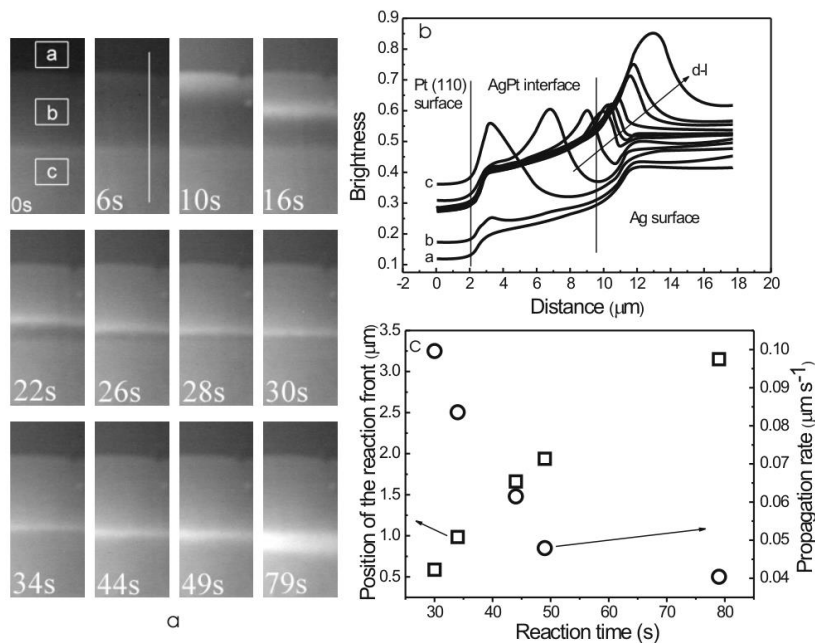


PEEM images ($21 \times 29 \mu\text{m}$) captured during CO adsorption

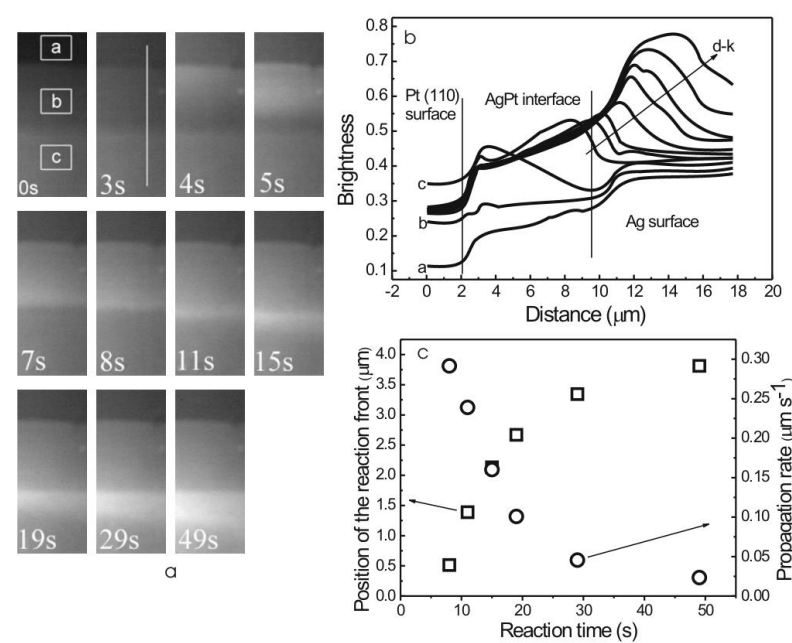


Brightness and normalized brightness profiles of different areas during CO adsorption.

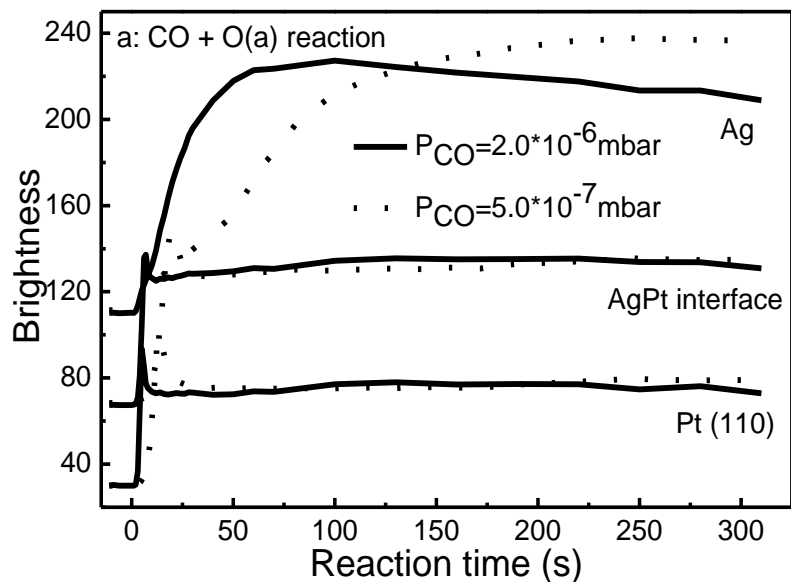
CO吸附速率: Pt (110) > AgPt Interface >> Ag



$P_{CO}=5.0 \times 10^{-7}$ mbar



$P_{CO}=2.0 \times 10^{-6}$ mbar



CO吸附和反应速率: Pt > AgPt interface > Ag;
 观察到化学波 (CO表面扩散与表面反应的偶合) 的形成;
 Ag表面化学波起源于Ag-Pt界面, 且扩散速率随反应时间而下降

CO在预饱和吸附氧的Ag/Pt (110) 表面的吸附和反应



八、吸附热

吸附过程总是伴随有热效应，吸附热的大小反应了吸附质与吸附剂作用的强弱。

8.1 几种吸附热的定义

积分吸附热：吸附量发生较大变化时，在恒温吸附的整个过程中吸附一个摩尔所产生的热效应，反映了许多**不同吸附中心性能累积的平均结果**。

微分吸附热：吸附量发生极小变化时产生的吸附热效应，是瞬间的结果，反映了**局部吸附中心的特征**。



等量吸附热：又称等容吸附热，常以 Q_{iso} 表示，定义为

$$Q_{iso} = - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_a} \right)_{TPS} = - (\overline{H}_a - \overline{H}_g)$$

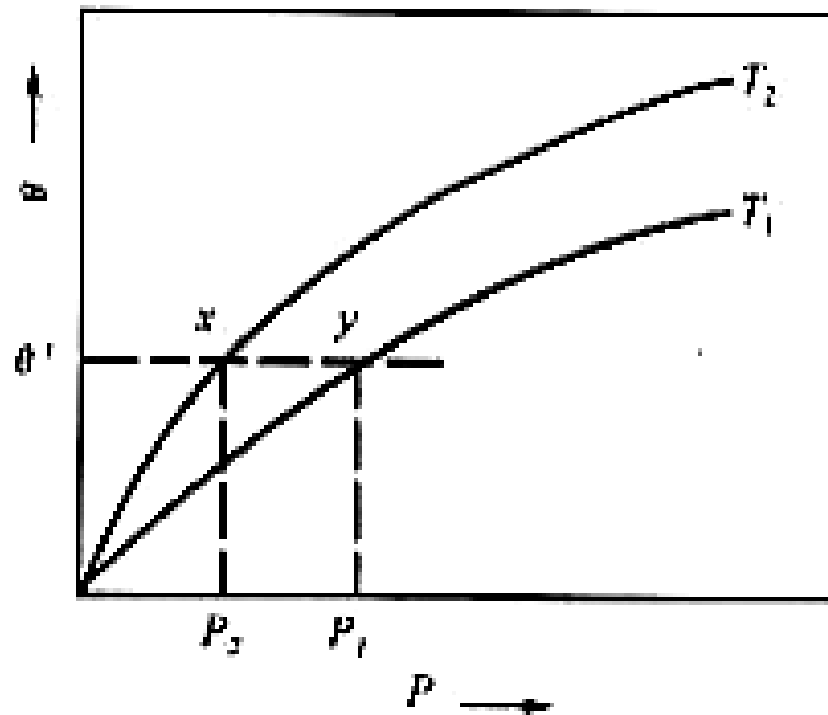
其中，微商项表示在**恒温、恒压、恒表面积过程**中焓增加量对吸附相摩尔量的变化率， H_a 是吸附相的偏摩尔焓， H_g 是气体的吸附焓。

根据Clausius-Clapeyron方程可以得到

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \overline{H}_g - \overline{H}_a$$

所以在一定温度下， Q_{iso} 随 T 变化不大，积分上式得

$$Q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta \quad \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q_{iso}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



由吸附等温线求等量吸附热

起始吸附热，当吸附量趋于零时的吸附热，**表征的是新鲜的催化剂表面与吸附质的相互作用，这是吸附粒子间的相互作用最小。**



8.2 吸热吸附和放热吸附

物理吸附总是放热的，其数值接近于气体凝聚时的放热量。

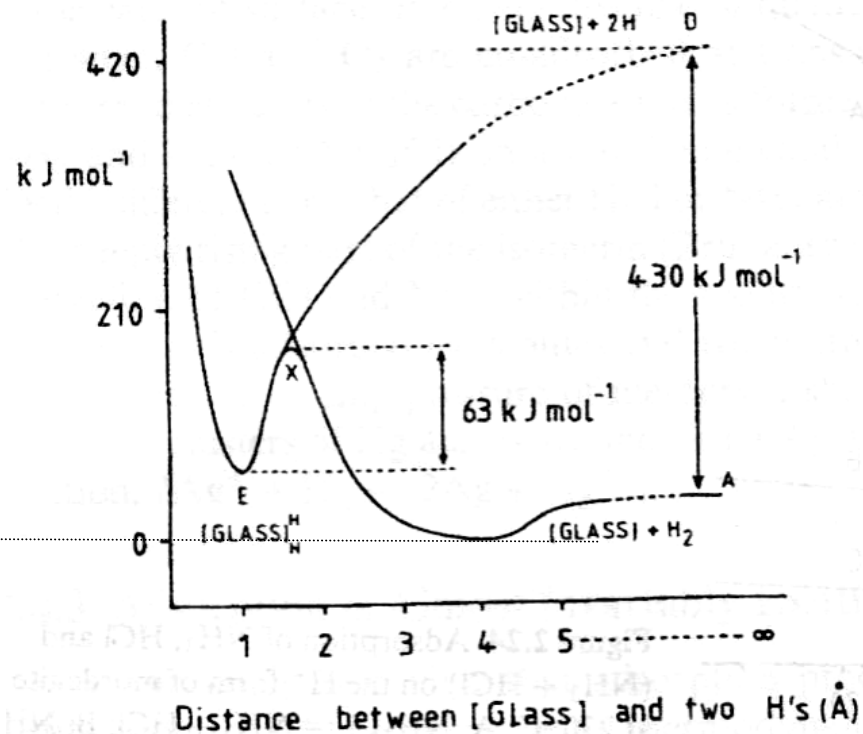
化学吸附一般都是放热的。

吸附为自发过程，

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

若 $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$

若 $\Delta S > 0$, ΔH 不定



氢在玻璃上的吸热化学吸附，吸附热(吸热)为-63kJ/mol。



8.3 吸附热与覆盖度的关系

覆盖度 θ ：催化剂上发生吸附的面积与催化剂总面积之比。在单分子吸附层时，可以用某时刻的吸附量与饱和吸附量之比来表示。

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

V ：以标准状况下的气体体积表示的某一时刻的吸附量；

V_m ：饱和吸附量

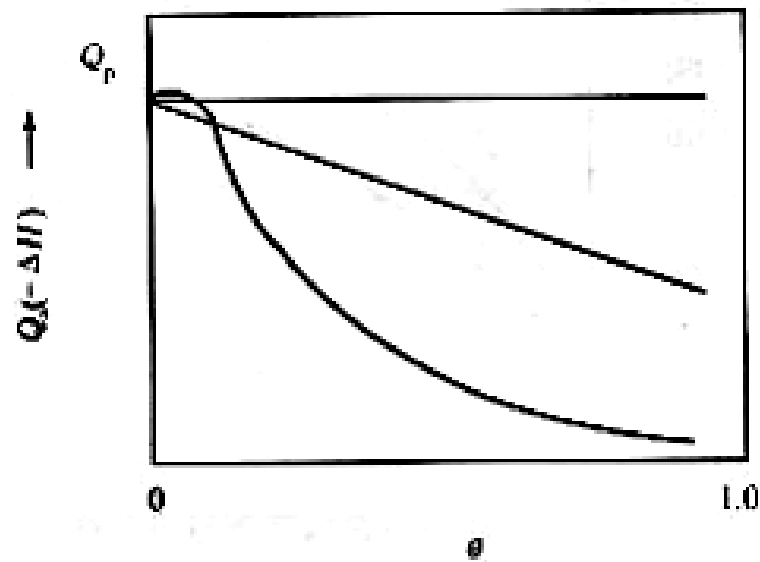
吸附热与覆盖度的关系：

(1)与覆盖度无关---理想吸附；

(2)随覆盖度变化---实际吸附，常见形式：

$$Q = Q^0 - \gamma\theta$$

$$Q = Q^0 - \gamma \ln \theta$$



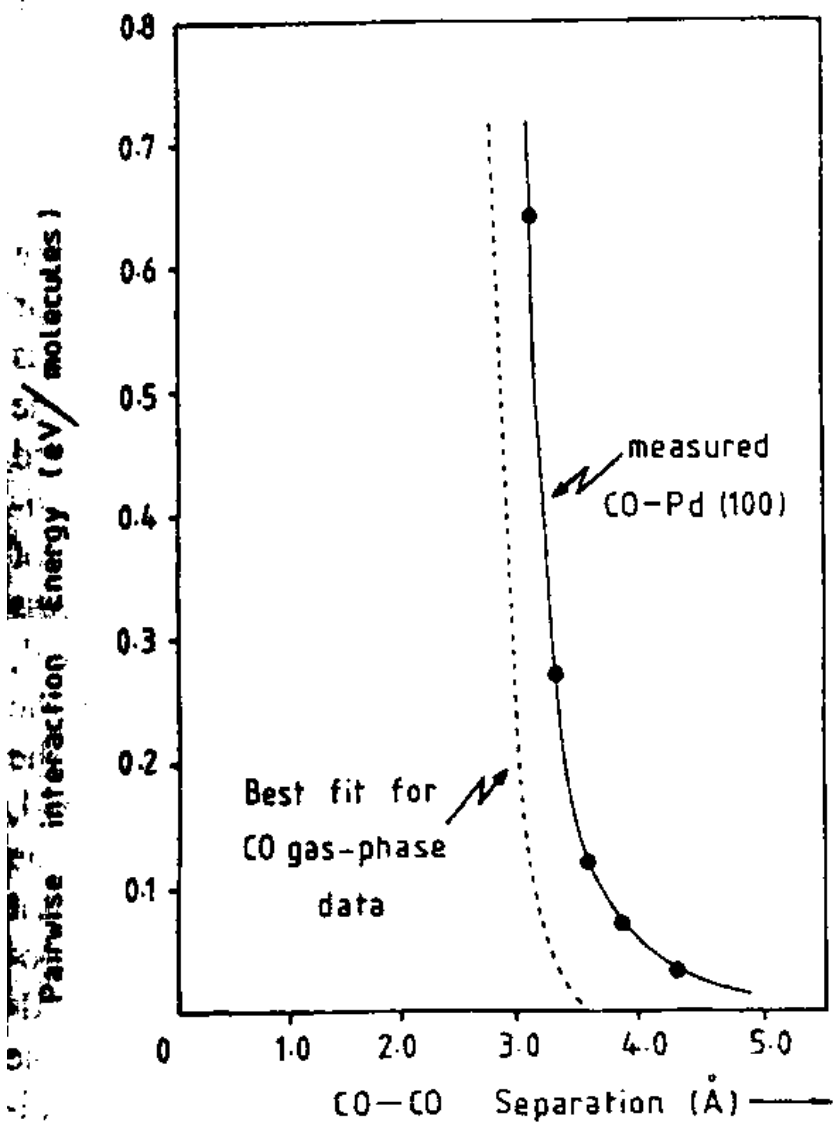
吸附热随覆盖度的变化



吸附热随覆盖度增加而下降的原因：

- (1)主要原因是催化剂表面的不均匀性，各吸附中心的活性不同，因而在不同中心上吸附放出的热量不同。吸附总是优先发生在活性高的吸附中心上；
- (2)随覆盖度的增加，化学吸附的吸附质之间有相互的排斥作用，也会导致吸附热的下降。

但是，在某些情况下（如低温下气体在液体表面的凝聚）吸附质之间也会存在较强的相互吸引作用，从而使得吸附热随覆盖度增加而上升。



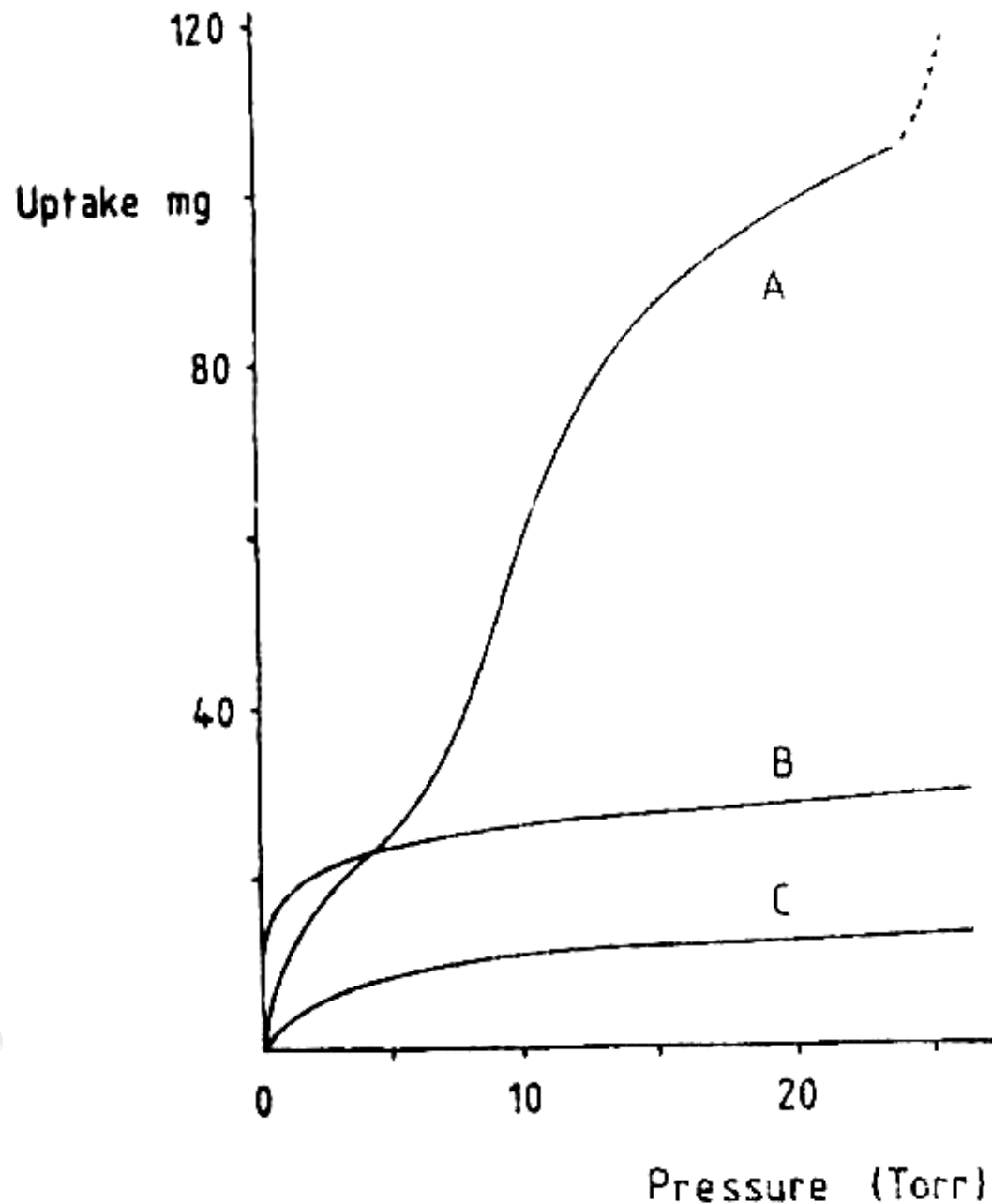
Pairwise repulsion interaction potential U_{ij} for CO/Pd(100):

$$U_{ij} = -A / r_{ij}^6 + B / r_{ij}^{12}$$

实验测得的Pd(100)表面吸附CO分子之间的相互排斥作用曲线及其与气相CO分子的比较。



inc

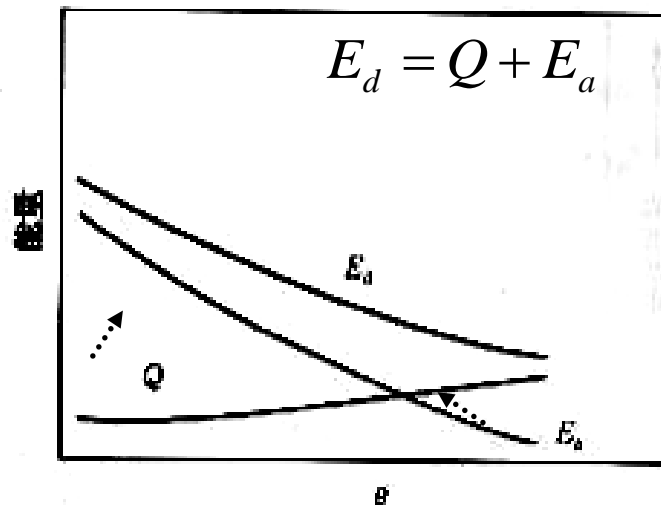


曲线A被解释为NH₃和HCl在分子筛内的强相互作用

230°C下NH₄Cl(A)、NH₃(B)、HCl(C)在丝光沸石酸性位上吸附的吸附曲线。

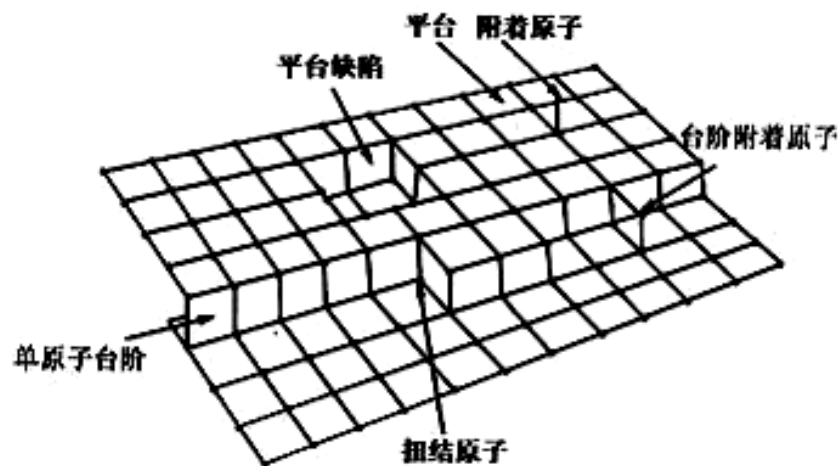


一般情况下，随覆盖度增加，吸附热逐渐下降，吸附活化能增加，脱附活化能减小。

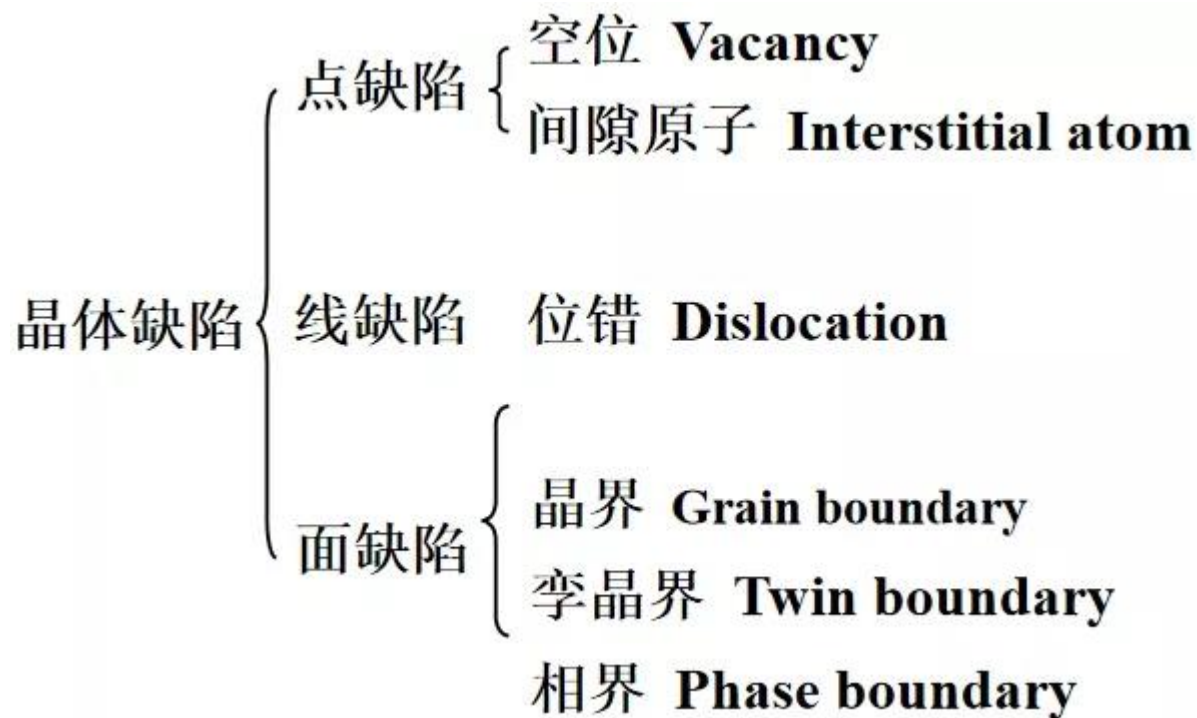
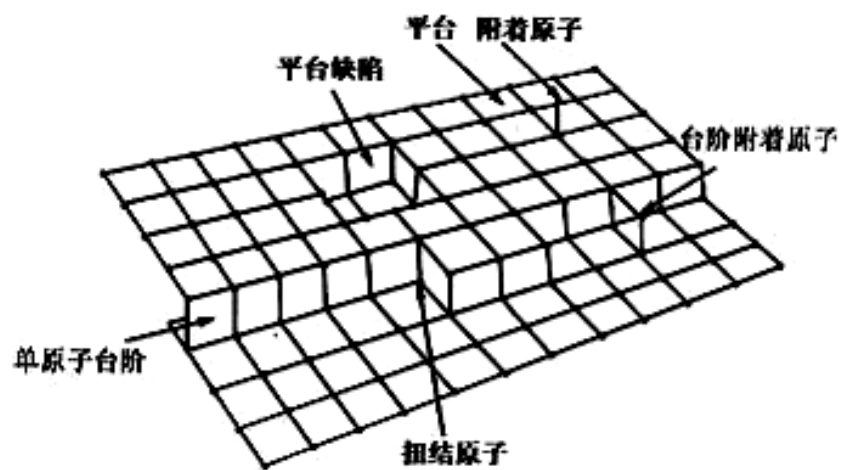


吸附能量随覆盖度的变化

表面不均匀性多指活性中心类型的差别和能量的差别等。如金属表面存在着许多配位环境不同的金属原子，一般而言，配位不饱和程度越高，金属中心活性越高。



固体表面模型

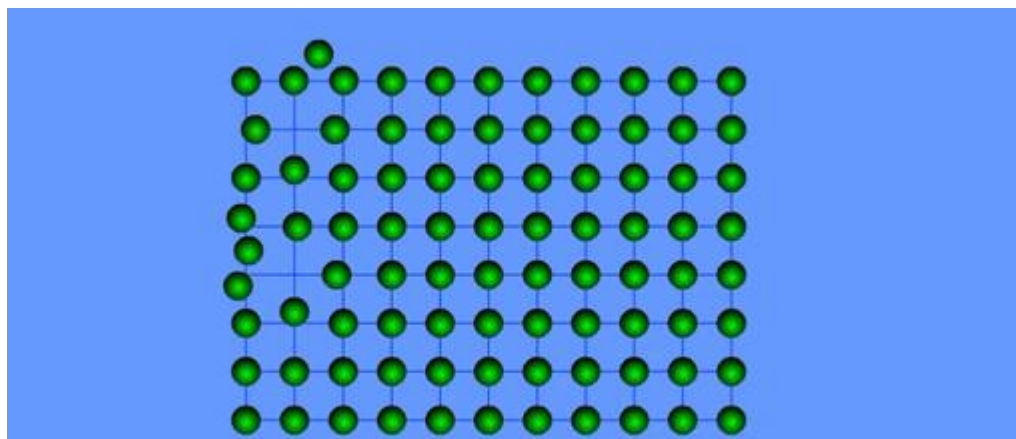




①脱位原子一般进入其他空位或者逐渐迁移至晶界或表面，这样的空位通常称为**肖脱基空位或肖脱基缺陷**。

②晶体中的原子有可能挤入结点的间隙，则形成另一种类型的点缺陷---间隙原子，同时原来的结点位置也空缺了，产生另一个空位，通常把这一对点缺陷（空位和间隙原子）称为**弗兰克尔缺陷**。

③置换原子缺陷等类型



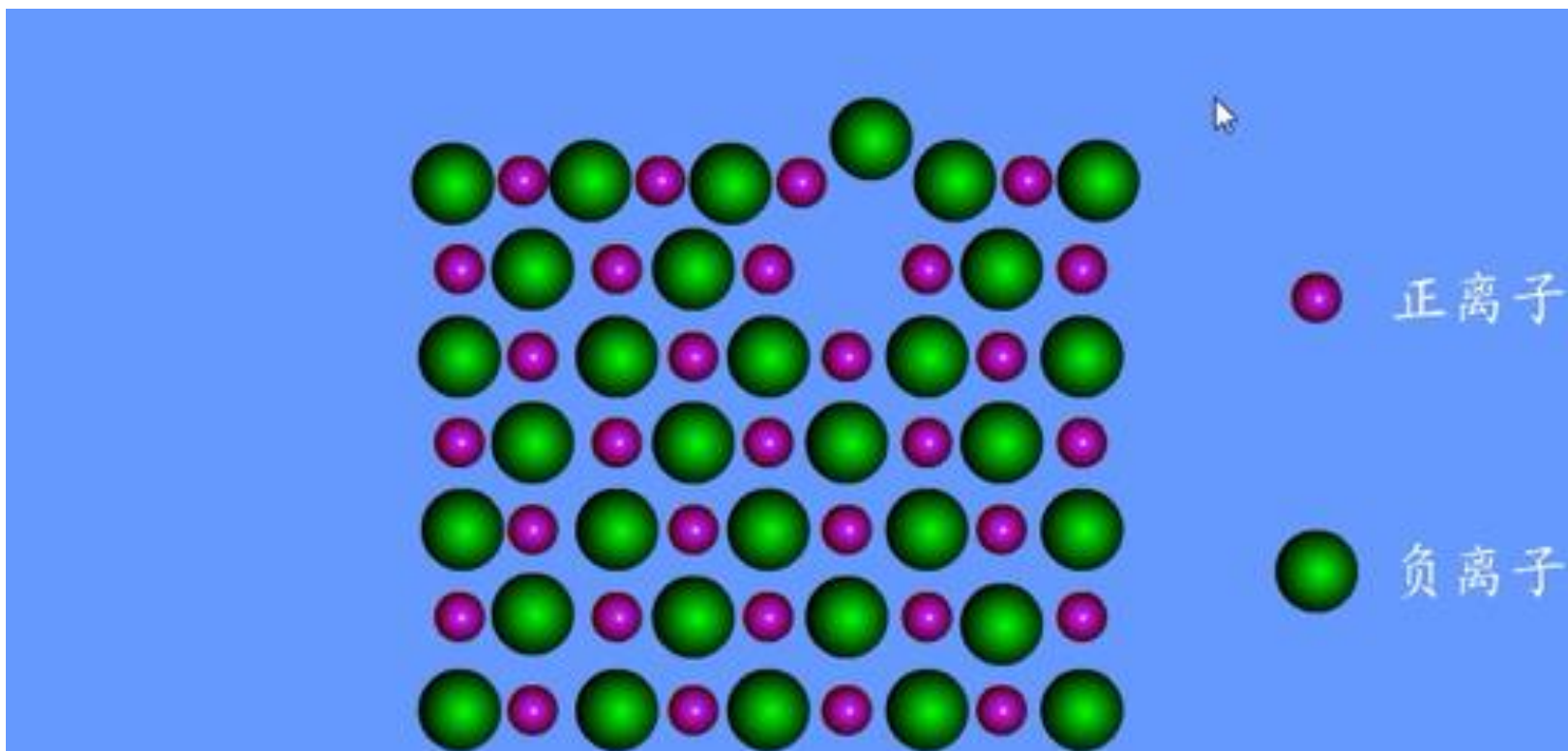


离子晶体的点缺陷

④离子晶体中点缺陷要求保持局部电中性，常见的两种点缺陷：

肖脱基缺陷：等量的正离子空位和负离子空位。

弗兰克尔缺陷：等量的间隙原子、空位。

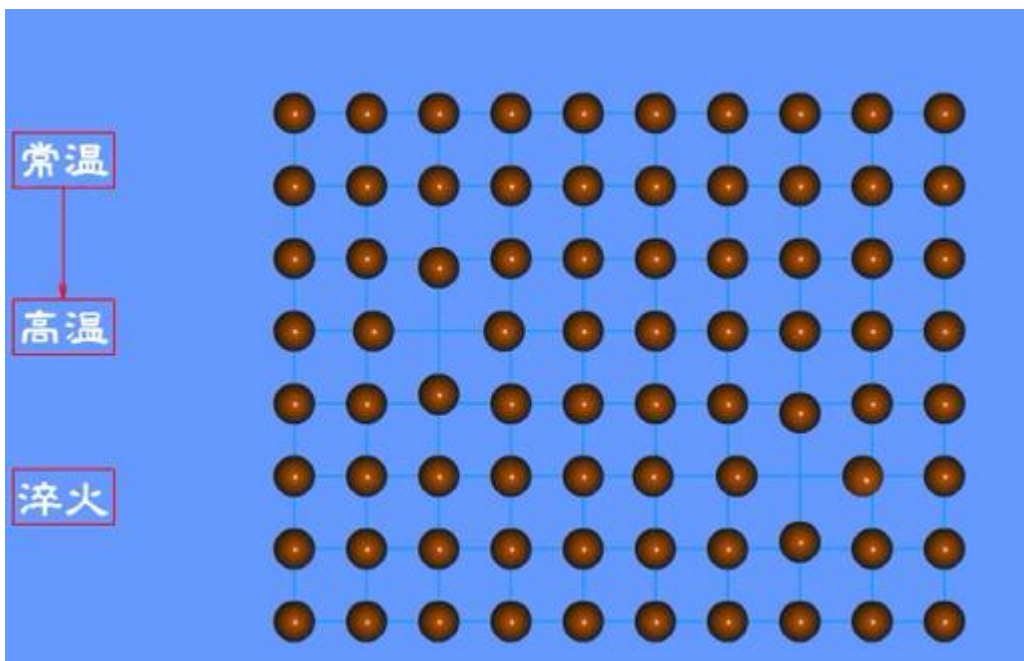




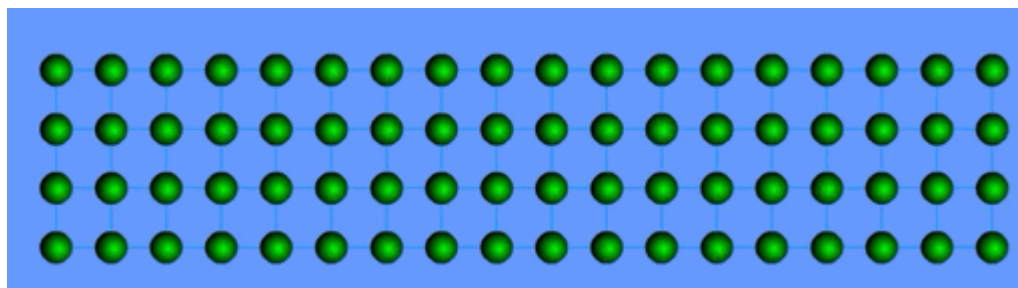
⑤点缺陷源于原子的热振动，故其平衡浓度随着温度升高指数增加。

点缺陷数量明显超过平衡值时叫过饱和点缺陷，产生原因为淬火、辐照、冷塑性变形。

温度导致点缺陷变化

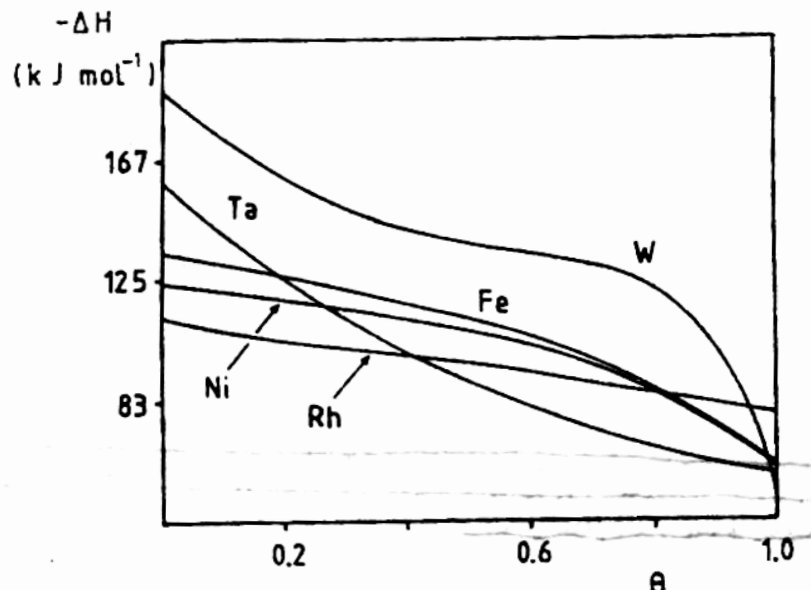


位错攀移引起点缺陷的变化

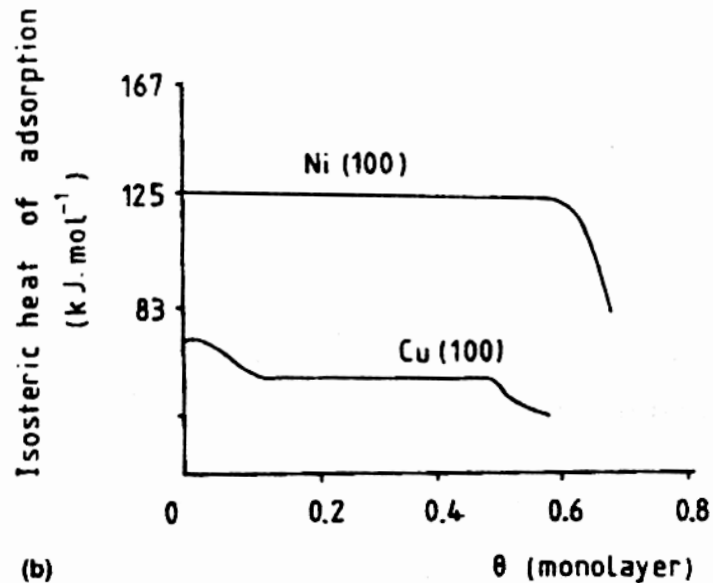




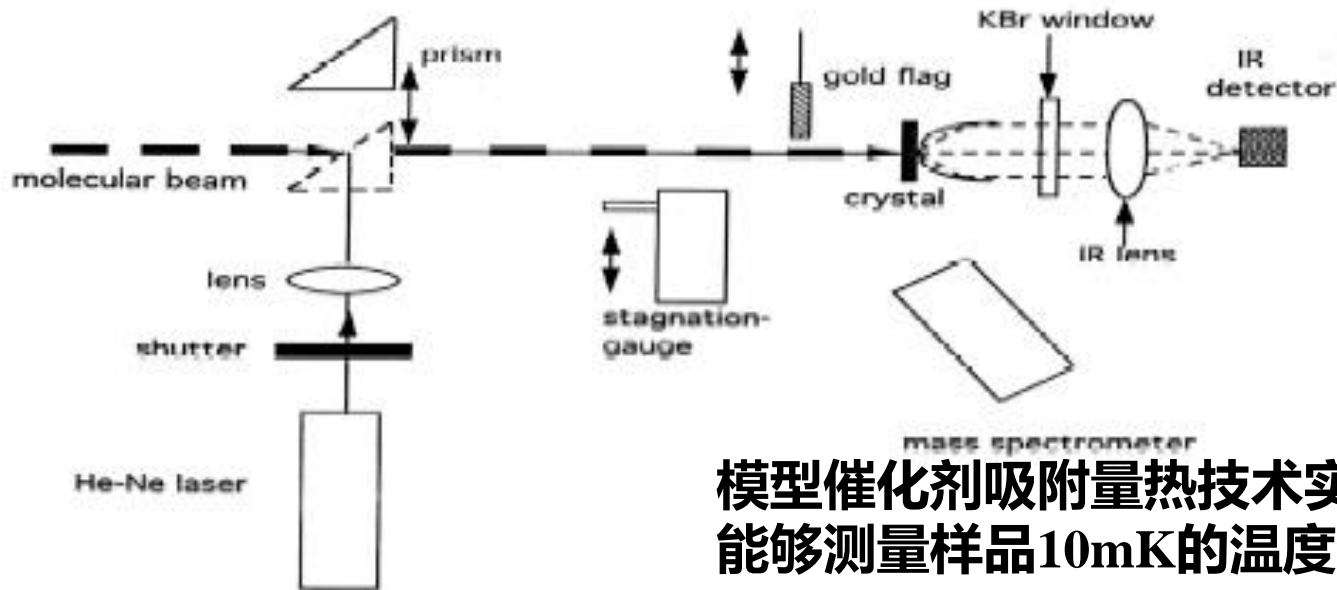
ina



H_2 在一些金属薄膜上吸附的吸附热与覆盖度的关系



CO在Ni(100)和Cu(100)表面吸附的等量吸附热与覆盖度的关系



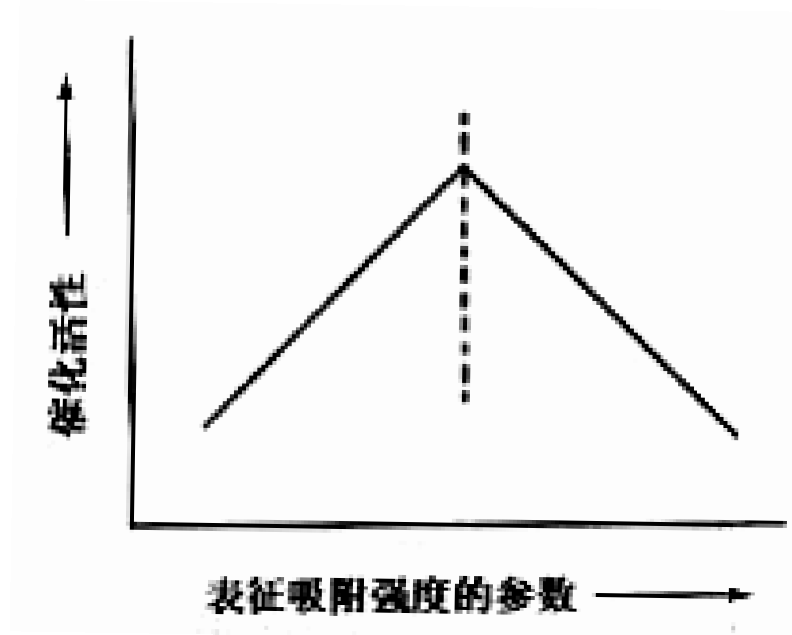
模型催化剂吸附量热技术实验示意图，能够测量样品10mK的温度变化。

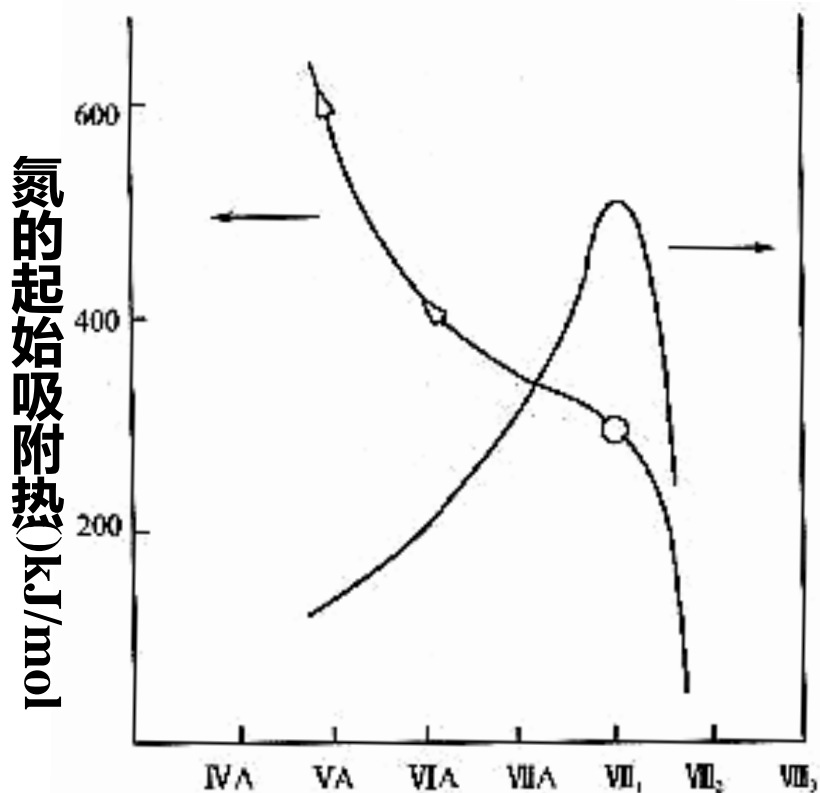


8.4 吸附热在催化反应中的重要性

从有利于催化反应的角度来考虑，要求催化剂对反应物的吸附**不应太弱**，**太弱使反应分子在表面的吸附量太低**，同时也不利于它的活化；但吸附也不能太强，**太强是表面吸附物种稳定**，不利于分解和脱附，**催化活性也会很差**。

巴兰金(Balandin)”火山曲线”规律：
分子和催化剂之间具有**中等强度的吸附对催化最有利**，即吸附强度由弱变强，催化活性经过一个最大值。

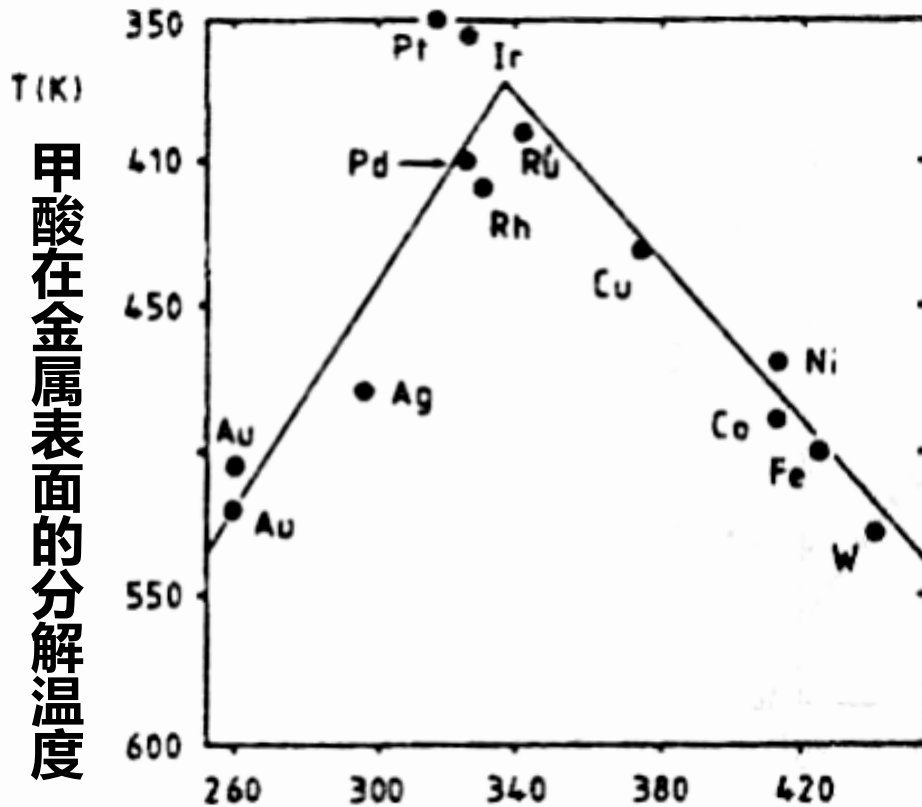




周期表中族数

合成氨反应速率及起始吸附热与周期表中各金属之间的关系。具有中等吸附强度的VIII金属显示出最好的活性。**工业上为铁催化剂。**

合成氨反应速率

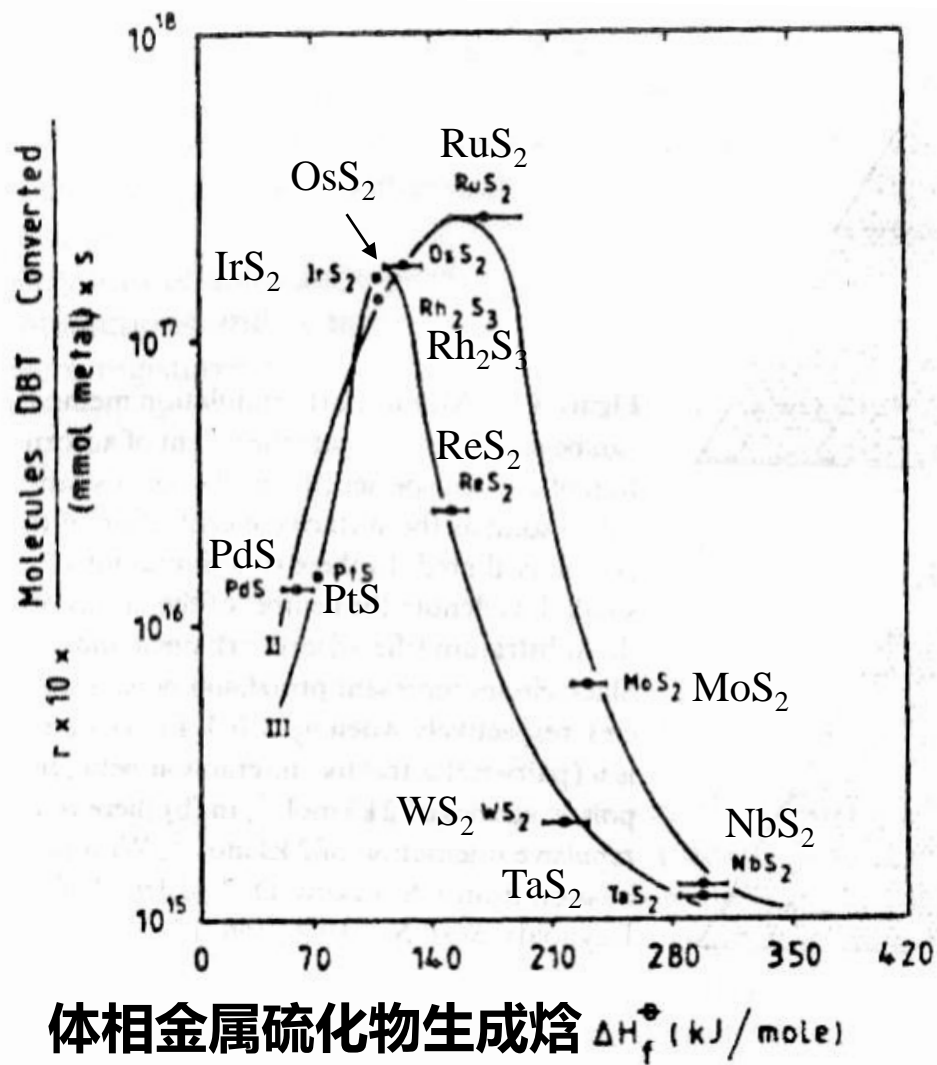


金属甲酸盐的生成焓 kJ mol⁻¹

甲酸在金属表面的分解温度与金属甲酸盐生成焓之间的关系。“火山形曲线”表明金属甲酸盐是甲酸在金属表面分解的中间物种。



硫芬加氢脱硫速率



过渡金属硫化物催化硫芬(dibenzothiophene)加氢脱硫的活性与体相金属硫化物生成焓之间的火山形曲线. 这表明最有效的催化剂是能够生成和再生硫缺位,以形成配位不饱和的金属中心的金属硫化物。



九、吸附速率和脱附速率

吸附速率正比于：

(1) 气体分子对表面的碰撞数：单位面积上分子的碰撞数为 $p/\sqrt{2\pi mkT}$ 。另外碰撞的分子中只有具有活化能 E_a 以上能量的分子才有可能被化学吸附，这种分子在总碰撞分子数目中的比例为 $\exp(-\frac{E_a}{RT})$ ；

(2) 分子碰撞在表面空吸附位上的概率：为表面覆盖度的函数 $f(\theta)$ ；

(3) 凝聚系数 σ ：为一比例系数，物理意义是具有 E_a 以上能量且碰在空位能被吸附的分子的分数的。

吸附速率方程

$$r_a = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta) \exp(-\frac{E_a}{RT})$$



脱附速率:

(1) **与表面覆盖度有关**, 为表面覆盖度的函数 $f'(\theta)$: 一般与覆盖度成正比;

(2) 与吸附分子中具有能量在脱附活化能 E_d 以上的分子分数 $\exp(-\frac{E_d}{RT})$ 成正比;

(3) 系数 k' 。

脱附速率方程

$$r_d = k' \exp(-\frac{E_d}{RT}) f'(\theta)$$

净吸附速率

$$r = r_a - r_d = \sigma_A p_A f(\theta_A) \exp(-\frac{E_a}{RT}) - k' f'(\theta_A) \exp(-\frac{E_d}{RT})$$



(1) Langmuir理想吸附等温方程--均匀表面吸附等温方程/理想吸附层模型

理想吸附层模型是Langmuir提出来的，满足下列假设

- 催化剂表面是均匀的—所有的吸附位点相同；
- 吸附分子间没有相互作用，催化剂表面每个活性位的吸附活化能和脱附活化能均不随表面覆盖度而变化；

E_a, E_d, k', σ_A 不随表面覆盖率而变：

$$k_a = \sigma_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k_d = k' \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

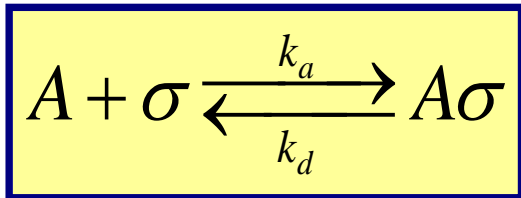
净吸附速率

$$r = k_a p_A f(\theta_A) - k_d f'(\theta_A)$$



(1) Langmuir理想吸附等温方程

机理1: 单分子吸附



吸附是单分子层吸附, 且相互间没有作用吸附是单分子层吸附, 所以吸附几率:

$$f(\theta_A) = (1 - \theta_A)$$

吸附态分子相互没有作用, 因而脱附几率:

$$f'(\theta_A) = \theta_A$$

按照理想吸附层模型, 净吸附速率为:

$$r = k_a p_A (1 - \theta_A) - k_d \theta_A$$

当吸附和脱附达到动态平衡时有:

$$r = r_a - r_d = 0$$

上式称为**Langmuir吸附 (模型) 速率方程**, k_a 和 k_d 为吸附速率常数和脱附速率常数。



(1) Langmuir理想吸附等温方程

当吸附达到平衡时, $k_a p_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A$

组分A的分压即为吸附平衡分压,

$$(k_d + k_a p_A) \theta_A = k_a p_A$$

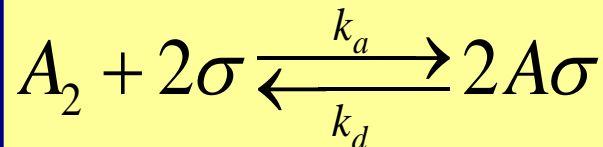
$$\theta_A = \frac{k_a p_A}{k_d + k_a p_A} = \frac{\frac{k_a}{k_d} p_A}{1 + \frac{k_a}{k_d} p_A} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Langmuir理想
吸附层等温方
程



(1) Langmuir理想吸附等温方程

机理2: 解离吸附



吸附速率:

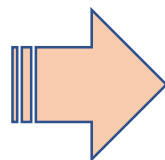
$$r_a = k_a p_A (1 - \theta_A)^2$$

脱附速率:

$$r_d = k_d \theta_A^2$$

当吸附和脱附达到动态平衡时有:

$$k_a p_A (1 - \theta_A)^2 = k_d \theta_A^2$$

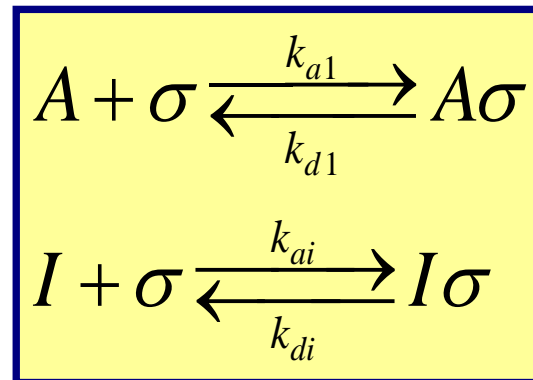


$$\theta_A = \frac{(K_A p_A)^{1/2}}{1 + (K_A p_A)^{1/2}}$$



(1) Langmuir理想吸附等温方程

机理3: 多分子吸附



如果气相中的多种组分同时被固体表面吸附，其表面覆盖度分别为 $\theta_A, \dots, \theta_i$ ，则I组分的吸/脱附速率分别为：

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1} K_i p_i}$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sum_{i=1} K_i p_i}$$



(1) Langmuir理想吸附等温方程—总结

- **（催化剂表面是均匀的；吸附分子间没有相互作用，催化剂表面每个活性位的吸附活化能和脱附活化能相同，均不随表面覆盖度而变化）**
- **吸附速率和表面未覆盖度（平方）成正比关系；**
- **脱附速率和表面覆盖度（平方）成正比关系；**
- **吸附速率=脱附速率，推出表面覆盖度（吸附容量）和气相分压的函数关系**



真实吸附模型：吸附剂的表面是不均匀的，吸附粒子间有相互作用

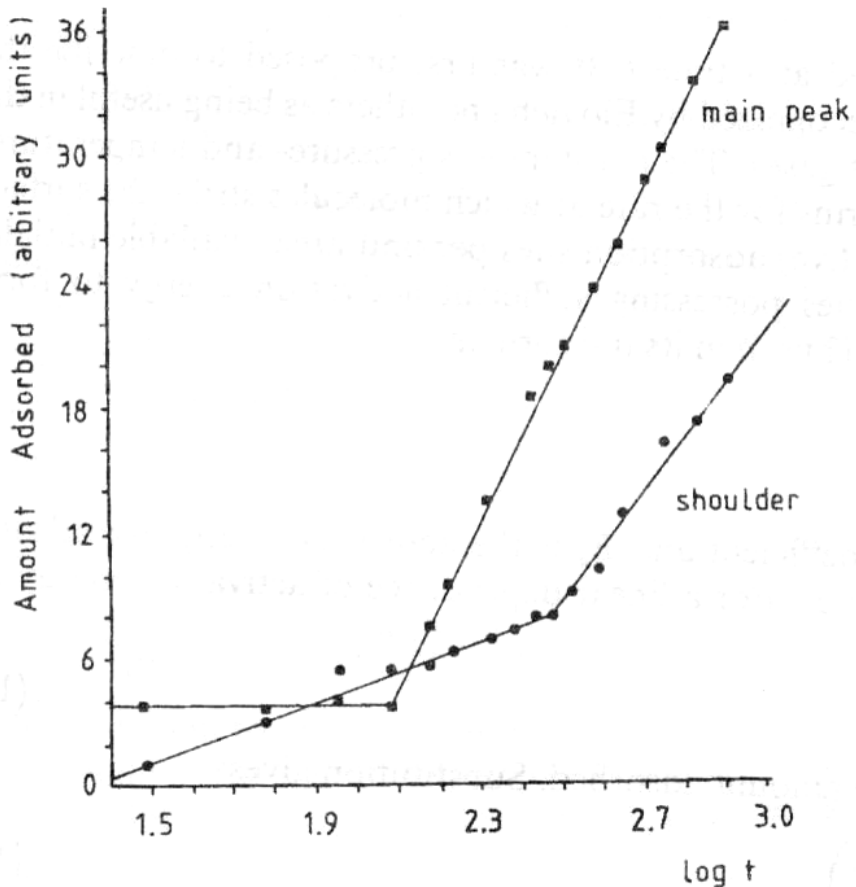
所以吸附活化能，脱附活化能都与覆盖度有关。

1、Elovich方程：描述慢化学吸附，假定吸附能量随覆盖度呈线性变化： $E_a = E_a^0 + \alpha\theta$ 和 $E_d = E_d^0 - \beta\theta$ 。

$$r_a = k_a p \exp\left(-\frac{\alpha\theta}{RT}\right)$$

$$r_d = k_d \exp\left(\frac{\beta\theta}{RT}\right)$$

积分吸附速率方程 $\theta = \frac{RT}{\alpha} \ln\left(\frac{t + t_0}{t_0}\right)$, 其中 $t_0 = \frac{RT}{\alpha k_a p}$



O₂在石墨表面吸附的Elovich图：吸附量/覆盖度与log t成正比。

2、管孝男(Kwan)方程：**吸附能量随覆盖度呈对数变化**： $E_a = E_a^0 + \alpha \ln \theta$ 和 $E_d = E_d^0 - \beta \ln \theta$ ：

$$r_a = k_a p \theta^{-\frac{\alpha}{RT}}$$

$$r_d = k_d \theta^\beta$$



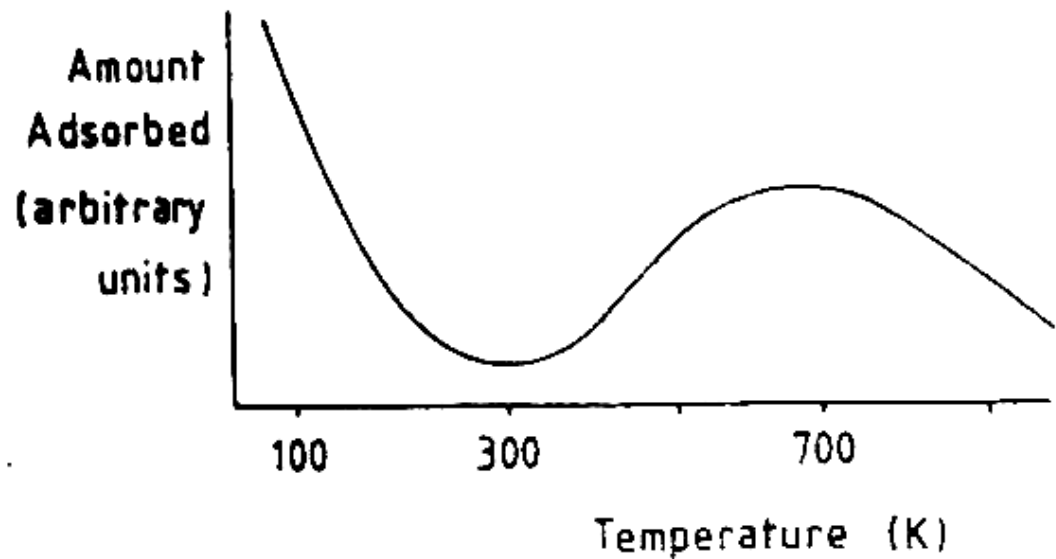
十、吸附平衡

吸附平衡指吸附速率等于脱附速率，催化剂表面吸附的气体量维持不变。

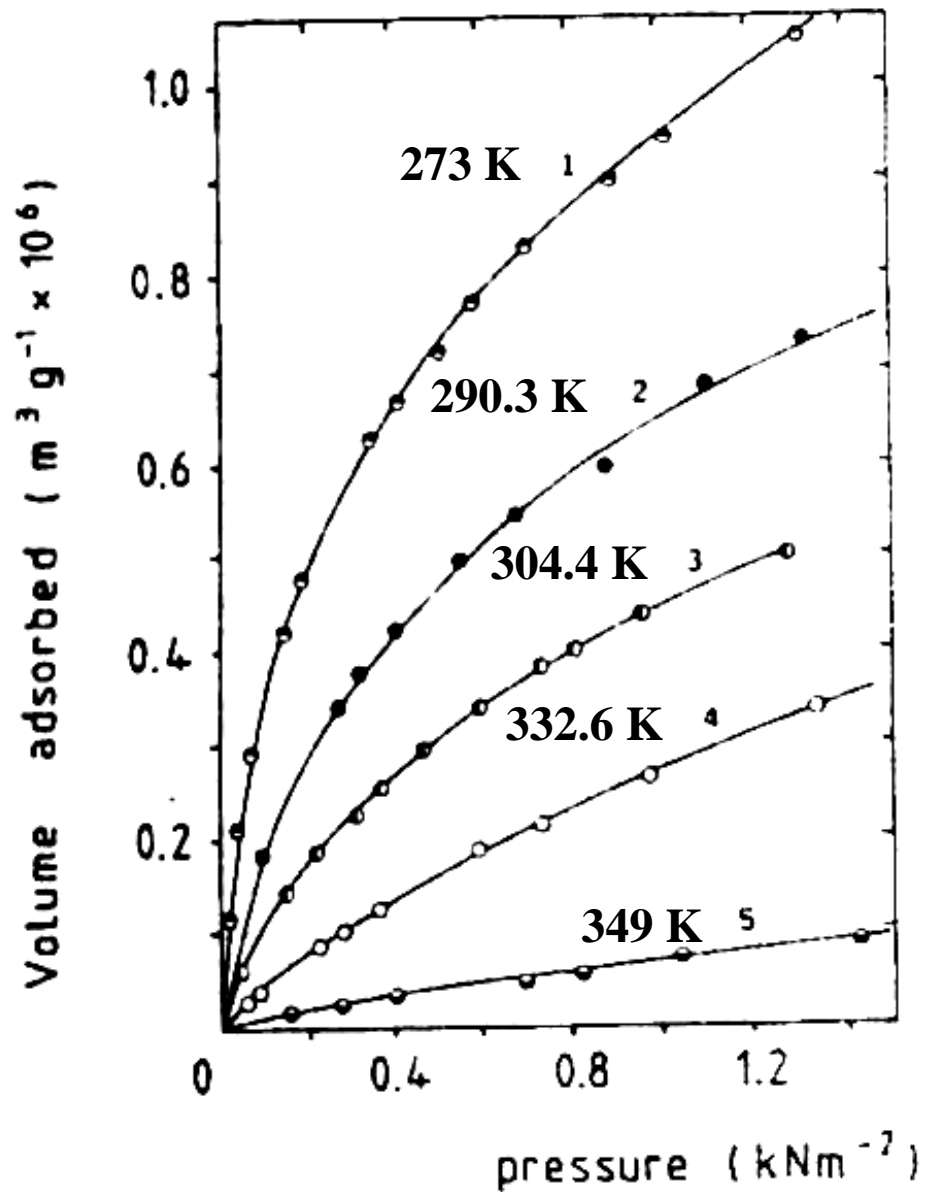
影响吸附平衡的因素：**压强、温度、吸附剂的本质和表面积、吸附质的本质。**一般而言，**物理吸附可以很快达到平衡，而化学吸附则很慢。**

吸附平衡有三种表示方式：

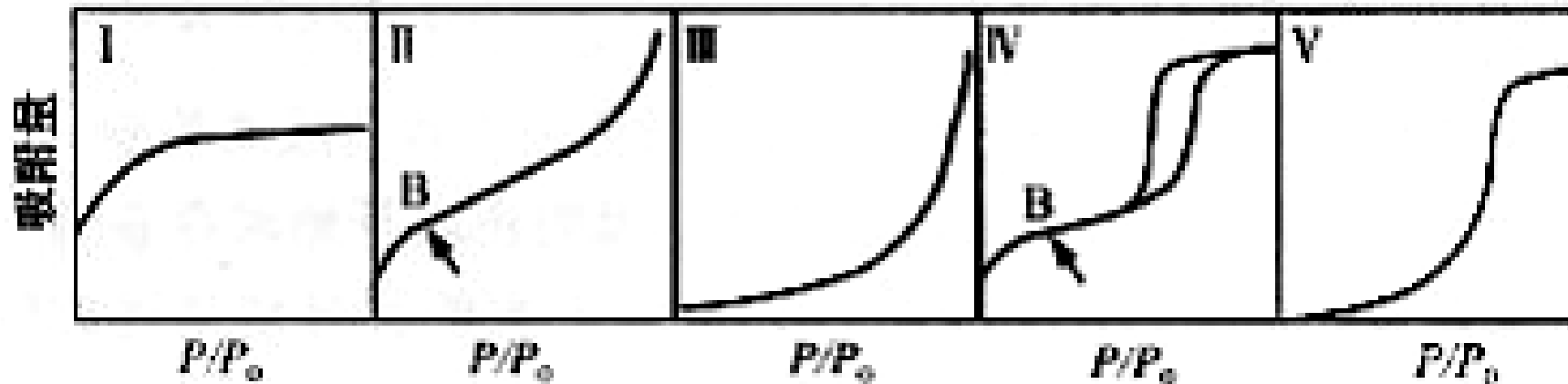
- (1)**等温吸附平衡**：恒温下气体在吸附剂表面的吸附量与其气相压力之间的关系；
- (2)**等压吸附平衡**：恒压下气体在吸附剂表面的吸附量与其吸附温度之间的关系；
- (3)**等量吸附平衡**：恒容下气体吸附温度与其气相压力之间的关系。



吸附等压线的示意图



CO在Ca²⁺交换的Y-分子筛的吸附等温线。



5种类型吸附等温线

I型等温线又叫Langmuir等温线，通常见于含有甚小孔的一些物质。Langmuir等温线同时也描述可逆的化学吸附过程。

II型等温线有时称S型等温线，常见于吸附剂孔径大于20nm。拐点B相当于单分子层吸附的完成。

III型等温线非常少见，表明吸附作用力相当弱。常见于吸附质对固体不浸润时的吸附；

IV型等温线常见于吸附剂具有中等孔(2-50nm)。拐点B相当于单分子层吸附的完成，滞后现象表明有毛细管凝聚现象的发生。

V型等温线比较少见，也存在毛细管凝聚和滞后现象。



吸附平衡: $r_d = r_a$

1、理想吸附模型的等温方程

$$k_a p f(\theta) = k_d f'(\theta)$$

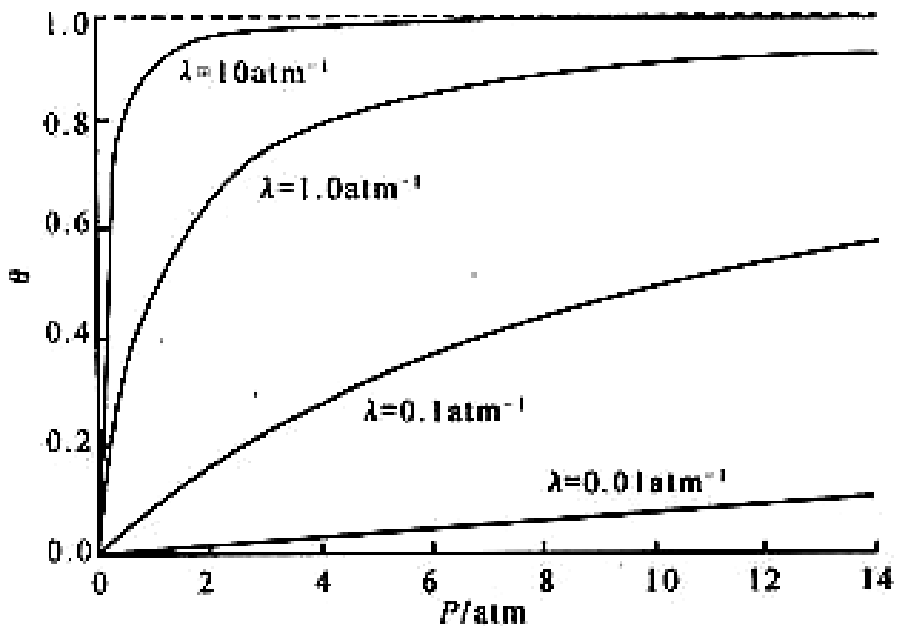
单一气体缔合吸附

$$k_a p \cdot (1 - \theta) = k_d \theta$$

Langmuir等温方程

$$\theta = \frac{\lambda p}{1 + \lambda p}$$

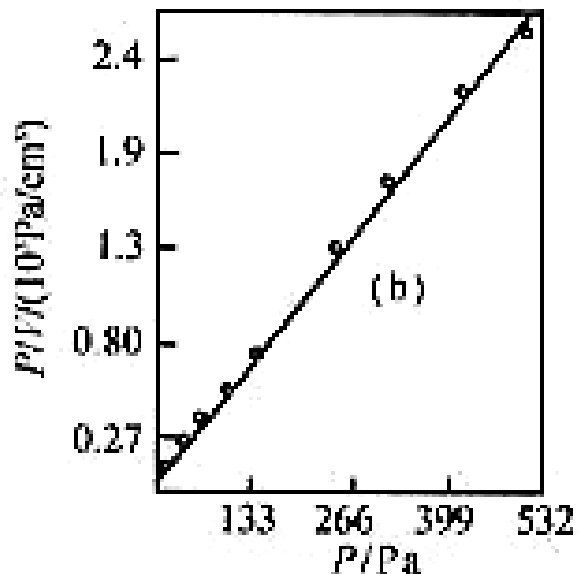
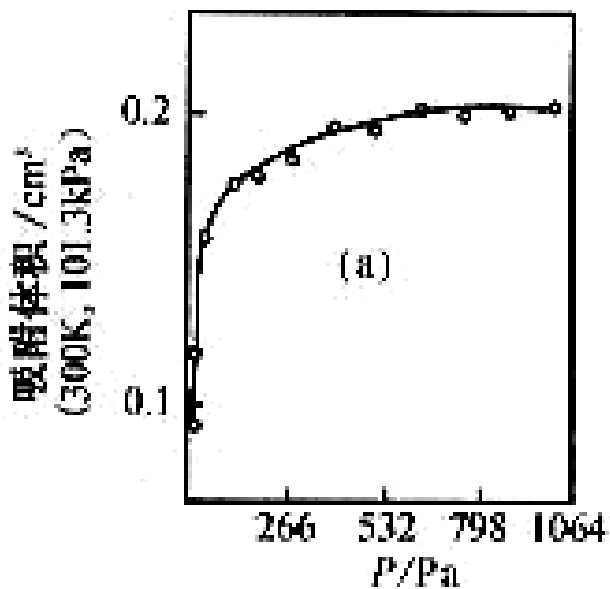
$\lambda = k_a / k_d$ 称为吸附系数, 相当于吸附平衡常数。



覆盖度与吸附质压强的关系

- (1) 气体压力较高时, $\lambda p \gg 1$,
 $\theta \approx 1$
- (2) 气体压力较低时, $\lambda p \ll 1$,
 $\theta \approx \lambda p$
- (3) 当气体压强居中时,

$$\theta = \frac{\lambda p}{1 + \lambda p}$$



氮在碳蒸发膜上的等温吸附线 (90K), 符合Langmuir吸附等温线。



单一气体的解离吸附

$$\theta = \frac{(\lambda p)^{1/2}}{1 + (\lambda p)^{1/2}}$$

$$\theta_A = \lambda_A p_A / (1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B)$$

$$\theta_B = \lambda_B p_B / (1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B)$$

两种气体的竞争缔合吸附

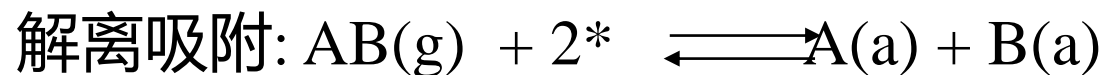
$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{k_A p_A}{k_B p_B} \exp\left(\frac{Q_B - Q_A}{RT}\right)$$

50°C 乙炔和乙烯在Ni催化剂上的竞争吸附

$$\frac{\theta_{C_2H_2}}{\theta_{C_2H_4}} \approx 10^6$$



从Langmuir吸附等温线考虑双原子分子解离吸附和非解离吸附的竞争



非解离吸附物种覆盖度

$$\theta_M = \frac{\lambda_M p}{1 + 2\lambda_D^{1/2} p^{1/2} + \lambda_M p}$$

解离吸附物种覆盖度

$$\theta_D = \frac{\lambda_D^{1/2} p^{1/2}}{1 + 2\lambda_D^{1/2} p^{1/2} + \lambda_M p}$$



2、实际吸附模型的等温方程

Temkin等温方程: 假设吸附热随覆盖度增加而线性降低.

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p$$

f 是与温度有关的常数; a_0 是与吸附热有关的常数.

Freundlich等温方程: 表面具有不同的吸附位, 不同吸附位的吸附热不同,, 并且吸附热随覆盖度增加而指数降低。

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = b_i p, \quad \theta = \frac{\sum_i \theta_i N_i}{\sum_i N_i}, \quad \ln \theta = \frac{RT}{A} \ln p + B$$

$$\theta = k p^{\frac{1}{n}} \quad (n > 1)$$



(2) 焦姆金 (Temkin) 不均匀表面吸附等温方程

在吸附过程中，随表面覆盖度的增加，**吸附活化能线性增加，脱附活化能线性下降**，即：

$$E_a = E_a^0 + \beta\theta_A$$

$$E_d = E_d^0 - \gamma\theta_A$$

$$r = r_a - r_d = k_a^0 p_A f(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_a^0}{RT} - \frac{\beta\theta_A}{RT}\right) - k_d^0 f'(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_d^0}{RT} + \frac{\gamma\theta_A}{RT}\right)$$

当表面覆盖度中等时， $f(\theta_A)$ 的变化对 r_a 的影响要比 $\exp(-\beta\theta_A/RT)$ 小得多，同理， $f'(\theta_A)$ 的变化对 r_d 的影响要比 $\exp(\gamma\theta_A/RT)$ 小得多，因此，可以近似认为， $f(\theta_A)$ 和 $f'(\theta_A)$ 是常数。



(2) 焦姆金 (Temkin) 不均匀表面吸附等温方程

$$\text{令: } \begin{cases} k_a = k_a^0 f(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_a^0}{RT}\right) & g = \frac{\beta}{RT} \\ k_d = k_d^0 f'(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_d^0}{RT}\right) & h = \frac{\gamma}{RT} \end{cases}$$

吸附和脱附达动态平衡时有:

$$\frac{k_a}{k_d} = K_A, f = g + h$$

$$k_a p_A \exp(-g\theta_A) = k_d \exp(h\theta_A) \implies \theta_A = \frac{1}{f} \ln(K_A p_A)$$

Temkin吸附等温方程, 合成氨及硫酸工业应用较多



(3) Freundlich不均匀表面吸附等温方程

在吸附过程中，随表面覆盖度的增加，**吸附活化能随着覆盖度的对数值而线性增加，脱附活化能随着覆盖度的对数值而线性减小：**

$$E_a = E_a^0 + \alpha' \ln(\theta_A)$$

$$E_d = E_d^0 - \beta' \ln(\theta_A)$$

$$r = r_a - r_d = k_a^0 p_A f(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_a^0}{RT}\right) \theta_A^{-\frac{\alpha'}{RT}} - k_d^0 f'(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_d^0}{RT}\right) \theta_A^{\frac{\beta'}{RT}}$$

当表面覆盖度较低时， $f(\theta_A)$ 的变化对 r_a 的影响要比 $\theta_A^{(-\alpha'/RT)}$ 小得多，同理， $f'(\theta_A)$ 的变化对 r_d 的影响要比 $\theta_A^{(\beta'/RT)}$ 小得多，因此，可以近似认为， $f(\theta_A)$ 和 $f'(\theta_A)$ 是常数。



(3) Freundlich不均匀表面吸附等温方程

在吸附过程中，随表面覆盖度的增加，**吸附活化能随着覆盖度的对数值而线性增加，脱附活化能随着覆盖度的对数值而线性减小：**

$$\text{令: } \begin{cases} k_a = k_a^0 f(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_a^0}{RT}\right) & \alpha = \frac{\alpha'}{RT} & \text{吸附速率: } & r_a = k_a p_A \theta_A^{-\alpha} \\ k_d = k_d^0 f'(\theta_A) \exp\left(\frac{-E_d^0}{RT}\right) & \beta = \frac{\beta'}{RT} & \text{脱附速率: } & r_d = k_d \theta_A^\beta \end{cases}$$

吸附和脱附达动态平衡时有：

$$k_a p_A \theta_A^{-\alpha} = k_d \theta_A^\beta \quad \Rightarrow \quad \theta_A = \left(\frac{k_a}{k_d} p_A\right)^{\frac{1}{\alpha+\beta}} = b p_A^{1/n}$$

适用于低覆盖率的情况，形式简单，应用较广。



(4) BET多分子层吸附等温方程

固体分子可以依靠范德瓦耳斯力作用力吸附气体分子。

Brunauer、Emmett和Teller认为分子间也存在Van der Waals力，因此分子在被吸附的分子上也存在被吸附的可能：即吸附可以形成多分子层。

两个假设

- 固体分子与气体分子之间的吸附热 Q_0 （第一层吸附）是常数；
- 气体分子相互之间（其余各层）的吸附热均相同，均为其液化热 Q_1 ；

以Langmuir模型为基础，把它推广到多分子层吸附的情况

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

可以利用此式测催化剂比表面积。



名称	表示式	适用范围
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{\lambda p}{1 + \lambda p}$	化学吸附与物理吸附
Freundlich	$\theta = kp^{\frac{1}{n}} \quad (n > 1)$	化学吸附与物理吸附
Temkin	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p$	化学吸附
BET	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$	多层物理吸附



多相催化反应与气相非催化反应的速率比较

分解反应物	HI		N ₂ O		NH ₃		CH ₄
非催化活化能 E _a / kJ·mol ⁻¹	183		245		>335		~335
催化剂	Au	Pt	Au	Pt	W	Os 钨	Pt
催化活化能 E _a / kJ·mol ⁻¹	105	58	121	136	163	197	230~251
k _s /k (常温A不变时)	10 ¹³	10 ²¹	10 ²¹	10 ¹⁹	>10 ³⁰	>10 ²⁴	>10 ¹⁴

实际过程中， E_a 降低时， A 下降是不可忽略的。

指前因子可以代表碰撞频率，催化剂活性位减少可能是导致指前因子减小的原因。