

## کاربرد نیمه‌هادیها در واکنش‌های کاتالیستی نامتجانس

نوشته :

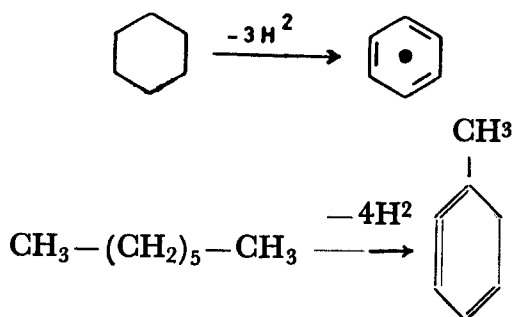
یوسف ارباب زاده

دکتر مهندس در شیمی - استادیار دانشکده فنی

۱ - اکسیدهای نیمه‌هادی متداول که در واکنش‌های شیمیائی مختلفه نقش کاتالیزور دارند بقرار زیر میباشد :

۱ - واکنش‌های ئیدرژناسیون - برای ازبین بردن اتصالات مضاعف (C=C) یامی توان اکسید نیکل را در  $200^{\circ}\text{C}$  و  $100^{\circ}\text{C}$  آتمسفر فشار (واکنش Ipatieff) ویا اکسید تنگستن را ( $\text{WO}_3$ ) در  $320^{\circ}\text{C}$  بکار برد ونیز برای تهیه الکل متیلیک میتوان اکسید کربن را در  $400^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  آتمسفر فشار در مجاورت ZnO هیدرژنه نمود . (واکنش Mittasch)

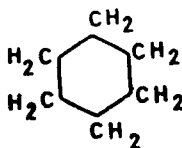
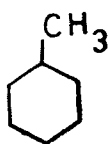
۲ - واکنش‌های دز هیدرژناسیون و دز هیدرسیکلیزاسیون - برای تبدیل سیکلوهکزان به بنزن یا میتوان انیدرید کرمیک را در  $400^{\circ}\text{C}$  (واکنش Lazier) ویا اکسید مولیبدن را در  $300^{\circ}\text{C}$  بکار برد ونیز برای تبدیل هپتان نرمال به تولوئن یامیتوان از انیدرید کرمیک ویا اکسید مولیبدن در  $480^{\circ}\text{C}$  استفاده کرد :



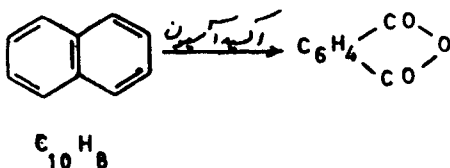
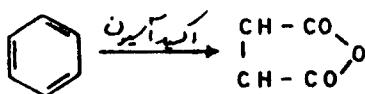
برای تهیه آلدئید از الکل مربوطه میتوان  $MnO$  ،  $MnO^2$  را در  $300^\circ C$  . (واکنش Sabatier)

۳ - واکنش های اکسیداسیون - برای اکسیداسیون بنزن و نفتالین به انیدرید مالئیک و انیدرید

فتالیک و اکسیداسیون انیدرید سولفورو به انیدرید سولفوریک از پنتواکسید وانادیوم :



( $V_2O_5$ ) در  $480^\circ C$  استفاده میکنند :



برای اکسیداسیون کامل کربورها در  $300^\circ C$  . و برای تبدیل اکسید کربن به انیدرید کربنیک از

$MnO^2$  استفاده میکنند و نیز برای اکسیداسیون الکلها به آلدئیدها و ستن ها میتوان اکسید روی را

بکار برد .

۴ - واکنش های ئیدراتاسیون - برای تهیه گاز آب از اکسید کربن می توان از اکسیدهای

$UO^2 - Cr_2O^3 - CoO - NiO - CuO - Fe_2O^3$  استفاده کرد . در جدول مذکور در فوق اجسام محرك

و پایه هائیکه عموماً بهم مربوط هستند کنار گذاشته شده اند مثلاً کاتالیزر سنتز متانول عبارت است از مخلوط

$Cr_2O^3 + ZnO$  که انیدرید کرمیک در این مورد بعنوان جسم محرك میباشد و یا کاتالیزر خیلی متداول برای

دز هیدرسکلیزاسیون عبارت است از  $Cr_2O^3 + Al_2O^3$  که آلومین بعنوان پایه بکار میرود . برای تبدیل

CO به  $CO^2$  در سرما از Hopcalite که عبارت است از  $MnO^2$  فعال شده توسط CuO و یا CoO استفاده

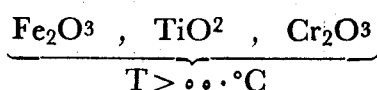
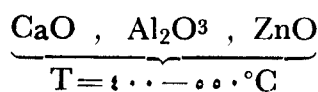
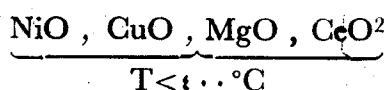
میکنند . باید توجه داشت که مقدار بیشتر از کاتالیزرهای نامبرده از فلزاتی با ظرفیت متغیر بوجود آمده که

چنین کیفیتی از نقطه نظر شیمیائی سبب بوجود آمدن اکسیدهای زیادی میشود .

ضمن انجام تحقیقات تئوریک میتوان کاتالیزرهای معین و مشخص را برای انجام واکنش های مختلفه

شیمیائی کشف نمود که بعنوان مثال تعدادی از آنها را ذیلا ذکر میکنیم :

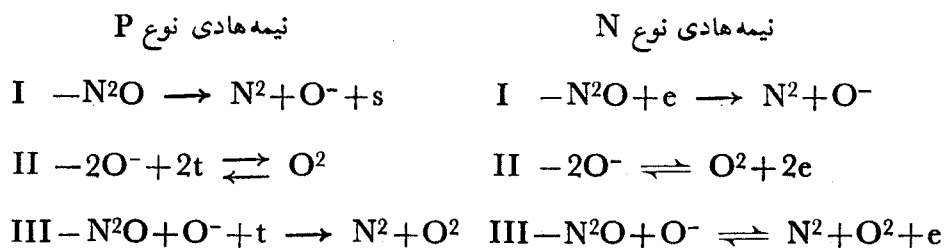
۱ - تجزیه  $N_2O$  بعناصر متشکله اش بنا بکارهای انجام شده در ۱۹۳۸ توسط Wagner و Hauffe معمولا بعنوان یک واکنش نمونه در نظر گرفته میشود و تعداد زیادی از اکسیدهای نیمه هادی و یا اکسیدهای عایق این واکنش را کاتالیز میکنند و جدول زیر براساس کاهش فعالیت کاتالیتی اکسیدهای مختلفه تنظیم گردیده :



بطور کلی نیمه هادیهای نوع P در ابتدای این طبقه بندی بعد اکسیدهای عایق و بالاخره نیمه های نوع N قرار گرفته اند . Wagner ثابت کرده است که هدایت نیمه هادی نوع P ضمن یک واکنش شیمیائی افزایش پیدا کرده (تجمع تعدادی الکترونها در سطح جسم) و بالعکس هدایت نیمه هادیهای نوع N کاهش پیدا میکند . «تولید حفره هائی در داخل جسم» .

و در اکثر حالات مذکور در فوق واکنش تقریباً درجه یک میشود . Hauffe در عمل برای درجه واکنش در این موارد اعشاری پیدا نموده و انرژیهای فعالیت در چنین واکنش های بندرت اندازه گیری شده اند .

مکانیسم تجزیه  $N_2O$  در مجاورت نیمه هادی های نوع P و N بقرار زیر میباشد :



مطابق واکنش های I و II و III انجام شده در مجاورت نیمه هادیهای نوع P میتوان گفت که :

اولا - تجزیه  $N_2O$  قبل از جذب آن توسط مراکز فعال بدست آمده در سطح نیمه هادی ها صورت

میگیرد .

ثانیاً - سرعت واکنش های مذکور در مجاورت اکسیژن گازی کاهش پیدا میکند و نیز میتوان گفت که نیمه هادیهای نوع P فعالتر از نیمه هادیهای نوع N می باشد .

بالاخره میتوان تصور کرد که مرحله قطعی واکنش های انجام شده در مجاورت نیمه هادیهای نوع P و N بترتیب عبارتند از: دفع اکسیژن گازی و جذب  $N_2O$  . نتیجه تجزیه  $N_2O$  مطابق واکنش I در مجاورت نیمه هادیهای نوع P مطابقت پیدا میکند با تشکیل حفره ها (یعنی افزایش هدایت) و از طرف دیگر مطابق واکنش های انجام شده در حضور نیمه هادیهای نوع P ، افزایش تعداد حفره ها در چنین نیمه - هادیهای سبب سهولت دفع اکسیژن گازی میشود .  $Hauffe$  تأثیر افزایش تعداد حفره ها در  $NiO$  را با اضافه کردن  $Li_2O$  در آن اکسید تحقیق کرده باین ترتیب که مطابق جدول زیر اضافه کردن مقدار کم  $Li_2O$  با اکسید نیکل سبب افزایش کامل فعالیت  $NiO$  خواهد شد و منحنی تغییرات انرژی فعالیت چنین اکسیدی بر حسب مقادیر  $Li_2O$  که در جسم محرک را پازی میکند دارای ماکزیمی خواهد شد:

درجه واکنش	انرژی فعالیت
$NiO + 0.1\% Li_2O$ ۳۲۱	۱۵۹۹ Kcal
» + ۰.۵% » ۱	۱۹۹۱ »
» + ۱.۰% » ۳۲۲	۲۴۹۶ »
» خالص » ۳۲۲	۳۱۹۷ »
» + ۳.۰% » ۲	۶۱۹۸ »

اضافه کردن ۰.۱%  $In_2O_3$  به  $NiO$  برعکس سبب افت فعالیت کاتالیستی اکسید نیکل می شود و فعالیت کاتالیستی چنین مخلوطی ( $NiO + 0.1\% In_2O_3$ ) حد واسط فعالیت کاتالیستی  $NiO$  خالص و  $NiO + ۳\% Li_2O$  میباشد . Winter با کاربردن ایزوتوپ  $O_2^{18}$  نکات مشروح در ذیل را ثابت نموده :  
I- اکسیژن موجود در شبکه بلوری یک اکسید با  $O_2^{18}$  گازی قابل تعویض میباشد و این مطلب ثابت میکند که نمیتوان بین اکسیژن جذب شده بطریق شیمیائی و اکسیژن شبکه بلوری تفاوتی در نظر گرفت (تعادل  $O^- \rightleftharpoons O^= + t$ ) .

II- واکنش انجام شده روی  $NiO^{18}$  سبب تولید ایزوتوپ  $O^{18}$  خواهد شد (اثبات حالت ۱) .

III- در چنین شرایطی مقدار خیلی کمی از  $O^{18}$  موجود در سطح شبکه بلوری آزاد میشود باین ترتیب

میتوان گفت که جزئی از سطح شبکه بلوری فعال میباشد (۰-۳٪ از سطح اکسید نیکل در  $270 - 330^\circ C$  فعال میباشد) .

IV - مطابق جدول زیر انرژی فعالیت مبادله ایزوتوپیک اکسیژن درست برابر است با مقدار انرژی

فعالیت تجزیه NiO

انرژی فعالیت تجزیه N <sub>2</sub> O	انرژی فعالیت مبادله ایزوتوپیک	کاتالیزور بکار رفته
۲۴ ± ۲ Kcal	۲۰ ± ۲ Kcal	NiO
۲۶ Kcal	۲۰ Kcal	NiO + ۰.۰۱٪ Li <sub>2</sub> O
۱۸ ± ۲ Kcal	۱۶ ± ۲ Kcal	NiO + ۰.۰۱٪ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

بافرض اینکه رابطه II مرحله قطعی واکنش باشد اختلاف موجود بین نتایج اخیر و نتایج حاصله

از کارهای Hauffe در این مورد را مورد توجه قرار می دهیم :

افزایش ۰.۰۱٪ Li<sub>2</sub>O به اکسید نیکل در فعالیت کاتالیستی اکسید مزبور بی اثر خواهد بود و اضافه کردن Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سبب افزایش فعالیت کاتالیستی و در صورتیکه اضافه نمودن In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سبب کاهش فعالیت کاتالیستی میشود .

بالاخره Winter با خارج کردن فاز جذب شده (N<sub>2</sub>O) از اکسید نیکل نشان داده که جذب N<sub>2</sub>O سطحی میباشد کیفیتی که منجر به تجزیه مرحله I به دو رابطه مذکور در ذیل میشود :



در مورد افزایش Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به NiO هدایت اولیه موجود در اکسید نیکل در اتمسفر اکسیژن کمی تغییر پیدا خواهد کرد پس دلیل ضعف کاتالیستی مخلوط NiO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در تجزیه N<sub>2</sub>O را میتوان بواسطه اشکال جذب اکسیژن که همراه با اشکال تشکیل نقص در مخلوط کاتالیستی توجیه و تعبیر نمود .

در هر صورت تمام عوامل مؤثر در تغییر مقدار نقص موجود در شبکه بلوری یک اکسید تأثیر مستقیم در فعالیت کاتالیستی آن اکسید دارد بهمین دلیل است که حرارت دادن قبلی Cu<sub>2</sub>O در محیط حاوی اکسیژن سبب افزایش فعالیت کاتالیستی اکسید مزبور میشود (نیمه هادی تولید شده در اثر اکسیداسیون). جذب و تجزیه N<sub>2</sub>O توسط نیمه هادیهای نوع N مانند ZnO بطئی میباشد زیرا انرژی فعالیت چنین جذب و تجزیه از انرژی یونیزاسیون یک نقص دهنده الکترون میباشد . برعکس دفع اکسیژن باید خیلی سریع صورت بگیرد زیرا جذب این گاز در قسمت نزولی منحنی ایزوبار جذب اکسیژن قرار می گیرد و از طرف دیگر جذب اکسیژن توسط ZnO سبب از بین رفتن نقص دهنده الکترون خواهد شد .

Wagner کوشش کرده که با وارد کردن ۰.۰۱٪ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در ZnO و نیز بمخلوط ZnO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

فعالیت و هدایت این اجسام را افزایش دهد و در اینصورت فعالیت و هدایت ZnO با اضافه کردن به آن  $ZnO + Al_2O_3$  سبب خواهد شد که فعالیت و هدایت آن مخلوط . ه مرتبه افزایش پیدا کند .

تأثیر مثبت افزایش  $Ga^{2}O_3$  در فعالیت کاتالیستی ZnO یا  $ZnO + Al_2O_3$  درست بنظر میرسد ولی اندازه افزایش فعالیت کاتالیستی چنین اجسامی در مجاورت  $Ga^{2}O_3$  ۰٫۰۱٪ غیرعادی بنظر میرسد ولی باید توجه داشت که منحنی نمایش تغییرات فعالیت کاتالیستی اجسام مذکور در فوق در اثر افزایش جسم محرک  $Ga^{2}O_3$  بآنها همیشه دارای ماکزیمی است و مقدار  $Ga^{2}O_3$  ۰٫۰۱٪ پیوسته نزدیک باین نقطه میباشد و بنا بقیده Hauffe اضافه نمودن  $Al_2O_3$  بچنین مخلوط یک امر الزامی است .

۲ - اکسیداسیون اکسید کربن توسط NiO نمایشگر کامل پیچیده گی اثرات کاتالیستی نیمه - هادیهاست . مطالعات سینتیکی بطور و ضوع نشان میدهد که مکانیسم های مختلفی را بر حسب حرارت واکنش باید در نظر گرفت :

$$v = k PO^2 \quad \text{در حرارت پائین (در سرما)}$$

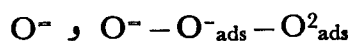
$$v = k PCO^{1/2} \times PO^2^{1/2} \quad \text{در حدود } 100 - 180^\circ C$$

$$v = k PCO \times PCO^{1/2} \quad \text{» } 200 - 250^\circ C$$

$$v = k PCO \quad \text{» } 250 - 450^\circ C$$

وقتی حرارت افزایش پیدا میکند مقدار  $v$  نسبت به اکسیژن از یک تا صفر کاهش پیدا میکند در صورتیکه مقدار  $v$  در چنین حالتی نسبت به CO از صفر تا یک افزایش پیدا میکند ضمناً انرژی فعالیت ظاهری واکنش از دو به شانزده کیلو کالری ترقی میکند .

باید دانست که برای حفظ تعادل اکسیژن موجود در آتمسفری که کاتالیزور را احاطه کرده با اکسیژن موجود در سطح کاتالیزور مقداری از اکسیژن سطحی کاتالیزور خارج میشود در چنین صورتی یک دوره عدم فعالیتی در کاتالیزور مشهود خواهد شد . باید این موضوع را یادآوری نمود که ضمن واکنش داخلی انجام شده بین  $O^2$  و NiO اشکال مختلفه اکسیژن کم و بیش فعال تولید می شود :



که نشان دهنده مقدار اکسیژن موجود در شبکه بلوری یک نیمه هادی میباشد و از روی آن نمیتوان مقدار سطح مخصوص NiO را مشخص و معین نمود . زیادی  $O^-$  و مقدار نقاط خالی کاتیونی بستگی به عملیاتی دارد که قبلاً روی نیمه هادی انجام میگردد و در حرارت های پائین هیچگونه تفاوتی بین چنین اکسیژنی با اکسیژن

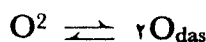
اتم‌سفر اطراف نیمه‌هادی بوجود نخواهد آمد و نیز باید دانست که هدایت‌شبهه بلوری یک نیمه‌هادی بستگی پائین یکسان باشکال ایونی اکسیژن موجود در شبکه دارد .

Parravno نشان‌داده است که انرژی‌فعالیت اکسیداسیون در حرارت پائین NiO خالص و NiO حاوی کاتیون‌های با والانس پائین تر (Li-Ag) و یا کاتیون‌های با ظرفیت بالاتر (Cr-W) در حرارت پائین یکسان می‌باشد .

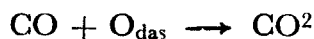
مکانیسم چنین وضعی در حرارت پائین متناسب با هدایت نیمه‌هادی نیست و یابیک‌شکل بی‌ثبات O احتمالاً O<sub>das</sub> مطابقت پیدا می‌کند . کارهای انجام شده در این مورد توسط Stone و همکارانش مؤید چنین نظریه‌ایست . اینکارها نشان می‌دهند که جذب CO یا CO<sub>2</sub> روی NiO اشباع از اکسیژن در ۲۰۰°C منجر به تشکیل جسم پیچیده بفرمول CO<sub>3</sub> می‌شود و ضمن این عمل ۱۲۷Kcal انرژی دفع می‌شود . این جسم پیچیده در حدود ۳۰۰°C تبدیل به CO<sub>2</sub> می‌شود پس CO علاوه بر اینکه در سرما نمی‌تواند در واکنش کاتالیستی انجام شده توسط NiO شرکت بکند قسمت عمده از سطح کاتالیستی را نیز مسموم می‌کند (احتمال وجود اکسیژن یونیزه) . واگر NiO اکسیژن بی‌ثبات (O<sub>das</sub>) را برای اکسیداسیون اکسید کربن بکاربرد:



در اینصورت مکانیسم واکنش بدین‌قرار خواهد شد :



و واکنش فوق نسبت به اکسیژن از درجه یک خواهد بود و اگر مرحله بطئی واکنش :



جذب اکسیژن O<sub>das</sub> توسط کاتالیزور بوده باشد در اینصورت چنین جذبی در سرما غیر ممکن می‌باشد و بنا بر عقیده Parravno و Schwab نقص‌های موجود در شبکه بلوری NiO برای اکسیداسیون CO به CO<sub>2</sub> در حرارت بالاتر از ۳۰۰°C خیلی حساس می‌باشند و در این حالت مقدار تولید انیدرید کربنیک بستگی به خاصیت نیمه‌هادی بودن این اکسید خواهد داشت . در هر صورت بنا بر دلائل مذکور در فوق نتیجه می‌گیریم که برای اکسیداسیون CO به CO<sub>2</sub> مداخله اکسیژن جذب شده بطور ایونی (O<sup>-</sup> یا O<sup>=</sup>) موجه می‌باشد و مکانیسم واکنش بقرار زیر خواهد بود :



بامحاسبه سینتیک چنین واکنشی نتیجه گرفته میشود که جذب اکسیژن توسط سطح نیمه هادی خیلی سریعتر از CO صورت میگیرد (وجود اندک اختلافی در اکسیداسیون CO به CO<sup>2</sup>).

باید دانست که با اندازه گیریهای هدایت NiO بنا به طریقه Hauffe , Wagner می توانیم بیبتعادال اکسیژن موجود در شبکه بلوری اکسید مزبور و اکسیژن موجود در اتمسفر اطراف آن اکسید بریم و چنین اندازه گیریهای نشان میدهند که در حدود ۷۰۰°C مقدار هدایت کاتالیزور مورد عمل بستگی به اتمسفر اطراف خود نخواهد داشت (تشابه هدایت در اتمسفر O<sup>2</sup> خالص و یا در اتمسفر O<sup>2</sup> + N<sup>2</sup>) بهمین ترتیب مقدار هدایت جسم در این درجه حرارت بستگی به PO<sup>2</sup> نخواهد داشت. کاملاً ثابت شده که O<sup>18</sup> مجتمع در کاتالیزور قبل از اکسیداسیون نمیتوان بشکل CO<sup>2</sup> از آن اکسید نمود. Winter از آن نتیجه می گیرد که واکنش منحصرأ در قسمتی خیلی کم از سطح اکسید انجام میگیرد:

$$(t = 112 - 211^\circ\text{C} - \text{سطح } 27.28\% - 0.93)$$

بنا بروابط مذکور در بالا مرحله قطعی واکنش تبدیل CO به CO<sup>2</sup> وارد کردن یک یا دو الکترون در شبکه بلوری اکسید مزبور و بالنتیجه اندازه الکترونهاى وارد شده در شبکه بستگی بغلظت حفره های گیرنده الکترون دارد و از اینرو نتیجه میگیریم که تمام عوامل مؤثر در ازدیاد نقص های گیرنده الکترون (حفره های گیرنده الکترون) سبب افزایش فعالیت و هدایت جامد خواهد شد.

برای بررسی دقیق هدایت NiO می توانیم به اکسید مزبور مقادیر خیلی کم از اکسیدهای با ظرفیت متغیر را وارد بکنیم. تابلوی مذکور در ذیل انرژیهای فعالیت مخلوط NiO با بعضی از اکسیدها را نشان میدهد.

Parravno	انرژیهای فعالیت
NiO + 0.01% WO <sub>2</sub>	۱۸۰ - ۲۲۰°C      ۶۵ Kcal/mol
+ 0.01% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۶۰ - ۲۲۰°C      —
+ 1% NiCl <sub>2</sub>	۱۶۰ - ۲۲۰°C      ۸۲
+ 0.01% Cc <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱۶۰ - ۲۲۰°C      ۸۹
NiO «خالص»	۱۸۰ - ۲۵۰°C      ۱۳۷
NiO + 0.01 Ag <sub>2</sub> O	۱۸۰ - ۲۵۰°C      ۱۴۹
+ 1% Ag <sub>2</sub> O	۲۲۵ - ۲۶۰°C      ۱۷۵
+ 0.01% Li <sub>2</sub> O	۱۳۰ - ۲۸۰°C      ۱۸



Schwab , Block	انرژیهای فعالیت		
NiO + ۴٫۸٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۲ Kcal/mol
+ ۳٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۲ -
+ ۲٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۲ -
+ ۱٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۲ -
+ ۰٫۵٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۳ -
+ ۰٫۲٪ Li <sub>2</sub> O	۲۵۰-۳۰۰°C	-	۱۳ -
NiO «خالص»	۳۰۰-۴۰۰°C	-	۱۶ -
NiO + ۰٫۵٪ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰۰-۴۰۰°C	-	۱۸ -
+ ۱٪ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰۰-۴۰۰°C	-	۱۹ -
+ ۲٫۵٪ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰۰-۴۰۰°C	-	۱۹ -
+ ۵٪ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰۰-۴۰۰°C	-	۱۹ -

اختلاف و تناقض موجود بین دو گروه اعداد ذکر شده سبب شگفتی زیادی میشود . در اعداد گروه اول (اعداد بدست آمده توسط Parravno) کاتیونهای با ظرفیت بالاتراز ۲ سبب فعال شدن کاتالیزور میشوند در صورتی که برعکس در اعداد گروه دوم (اعداد بدست آمده توسط Schwab , black) وجود کاتیونهای بالاتراز ۲ همراه اکسید نیکل سبب افت کاتالیزور میشوند .

دلیل چنین کیفیتی از نقطه نظر Parravno بدین ترتیب است که اضافه کردن مقادیر خیلی کم از یک اکسید حاصله از یک کاتیون یک ظرفیتی به NiO ابتدا سبب کاهش هدایت NiO میشود و سپس هدایت NiO افزایش پیدا میکند و منحنی تغییرات هدایت NiO بر حسب افزایش اکسید حاصله از یک کاتیون یک ظرفیتی از یک مینیمی که بین ۰٫۲٪ - ۰٫۵٪ Li<sub>2</sub>O قرار گرفته است میگردد . در ابتدا یونهای Li<sup>+</sup> محلهای خالی کاتیونی موجود در NiO را اشغال میکنند بنحویکه برای هر محل خالی پر شده یک یون سه ظرفیتی Ni<sup>+++</sup> از بین میرود و در این موقع هدایت NiO کاهش پیدا میکند و وقتی که تمام محلهای خالی سه ظرفیتی پر شدند برای هر Li<sup>+</sup> اضافی موجود در شبکه بلوری اکسید نیکل یک یون سه ظرفیتی Ni<sup>+++</sup> تولید میشود و باین ترتیب هدایت NiO افزایش پیدا میکند . چنین اثری را میتوان مستقیماً با اندازه گیری های الکتریکی ثابت نمود .

از مطالب مذکور Parravno نتیجه میگیرد که خاصیت کاتالیستی مخلوط NiO + Li<sub>2</sub>O قبل از کاهش هدایت کاتالیستی ظاهر می شود در صورتیکه بالعکس Schwab عقیده دارد که خاصیت کاتالیستی

$\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$  بعد از افزایش هدایت نمود پیدا میکنند در هر صورت باید دانست که مقدار هدایت یک نیمه هادی بدو عامل بستگی دارد :

الف - تعداد مرکز دهنده یا گیرنده موجود در شبکه بلوری نیمه هادی (بعبارت دیگر مقدار نقص موجود در شبکه) و وضع سطوح انرژی چنین مراکز نسبت به مناطق شبکه ای .

ب - وجود سطح Fermi در شبکه بلوری یک نیمه هادی نیز میتواند مشخص کننده هدایت آن نیمه هادی بوده باشد البته حالت اخیر کمتر در نیمه هادها مشخص میشود .

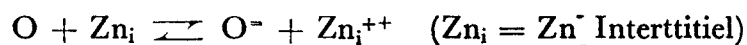
باید توجه کرد که اخیراً مؤلفین روس مانند Lyashenko و همکارانش یک افت سریع در انرژی لازم جهت خروج الکترونها ( $\phi$ ) از کاتالیزور در موقع اکسیداسیون CO روی اکسیدهای NiO و CuO و  $\text{MnO}_2$  (برای CuO در  $80^\circ\text{C}$ ) مشاهده نموده اند و بالعکس کاتالیزورهائی که دارای افت خیلی زیاد  $\phi$  میباشدند خیلی فعال میباشدند و چنین بی نظمی مسلماً در منحنی نمایش تغییرات  $\log \phi$  ، نشان دهنده یک شکستگی خواهد شد .

### مثال ۳ :

فعالیت کاتالستی اکسیدهای نیمه هادی نوع N در اکسیداسیون CO خیلی کمتر از اکسیدهای نیمه هادی نوع P می باشد . اکسید روی بالاتر از  $500^\circ\text{C}$  بنا به یک سینتیک پیچیده مطابق زیر عمل می کند :

$$v = k \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{O}}^2}{1 + aP_{\text{CO}} \times bP_{\text{O}}^2}$$

و این رابطه نشان می دهد که سرعت تبدیل CO به  $\text{CO}_2$  در اثر جذب CO روی اکسید روی کند میشود و نیز جذب O روی اکسید روی سبب کاهش هدایت اکسید مزبور می شود (تشکیل سطوح پتانسیل در شبکه بلوری اکسید روی) . در حرارت عمل کاتالیزور نیز در موقع از بین رفتن اتمهای Zn . Interstitial تحت اثر محیط اکسیدان یک تعادل واقعی جذب شیمیائی خواهیم داشت . اکسیژنی که روی اکسید روی جذب شیمیائی شده احتمالاً با شکل زیادی به حال تعادل با اکسیژن موجود در شبکه بلوری اکسید روی خواهد بود :  
 $\text{O}^-$  و  $\text{O}^-$  و نیز مطابق روابط زیر بین نقص های موجود در شبکه بلوری تعادلی خواهیم داشت :



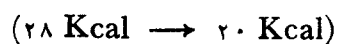
و جهت اثبات چنین تعادل موجود بین اشکال مختلفه اکسیژن می توانیم از ایزوتوپ  $\text{O}^{18}$  استفاده بکنیم

و بطوریکه در بالا متذکر شدیم بعقیده Winter درصد کمی از سطح کاتالیزور پوشیده از گازهای جذب شده می باشد و باید دانست که CO تحت دوشکل مختلف جذب شیمیائی توسط کاتالیزور Zn می شود (در فشار ثابت دارای دوماکزیمی خواهد بود) :

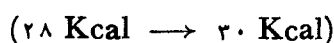
در پائین تر از  $100^{\circ}\text{C}$  جذب شیمیائی دوطرفه منجر به تبادل ایزوتوپیک با اکسیژن ZnO نمی شود در صورتیکه در بالاتر از  $280^{\circ}\text{C}$  یک تبادل سریع صورت میگیرد (انرژی فعالیت در این مورد  $14.7 \text{ Kcal}$  خواهد بود) و نیز ۳٪ از سطح کاتالیزور پوشیده از گازهای جذب شده میباشد اما جذب اکسید کربن (گیرنده الکترون) توسط کاتالیزور تسهیل پیدا می کند . برای پوشش خیلی کم از سطح کاتالیزور توسط گازهای جذب شده بطئی شدن واکنش توسط  $\text{O}_2$  و CO قابل توجیه و تفسیر نخواهد بود . جذب همزمان عناصر دهنده و گیرنده الکترون سبب سهولت درک تئوری پیشنهاد شده ، این مورد میشود که در این صورت یک تعادل بین عناصر خنثی و یونیزه شده حاصله از CO و O و عناصر موجود در شبکه بلوری بوجود خواهد آمد . با دانستن وضع سطح Fermi درصدی از سطح کاتالیزور که در واکنش های کاتالیستی فعال میباشد مشخص می شود .

باید دانست که در اکسیداسیون اکسید کربن توسط اکسیدهای مختلفه ، اکسیژن زیادی (گیرنده الکترون) و یا اکسید کربن زیادی (دهنده الکترون) برای انجام واکنش مساعد نیستند زیرا هر کدام از آنها اجسام قابل ترکیب هستند و بالنتیجه سبب کندی واکنش مزبور می شوند . اضافه کردن ناخالصی ها به شبکه بلوری یک نیمه هادی که سبب تغییر جهت سطح Fermi خواهد شد ممکن است در فعالیت کاتالیستی اثر مساعد و یا نامساعد داشته باشد .

Schwab ثابت نموده که افزایش ۳٪ از  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  به ZnO سبب افت انرژی فعالیت خواهد شد:



و بالعکس اضافه کردن ۳٪ از  $\text{Li}_2\text{O}$  سبب افزایش انرژی فعالیت کاتالیزور میشود :



از آنجائی که اضافه کردن اکسید یک فلز سه ظرفیتی (Ga) سبب افزایش و بالعکس وجود اکسید یک فلز یک ظرفیتی همراه ZnO سبب افت هدایت و بالنتیجه فعالیت کاتالیستی ZnO خواهد شد پس نتیجه می گیریم که بازم یک تشابهی بین عواملی که سبب تغییر فعالیت و هدایت اکسیدهای نیمه هادی می شوند وجود دارد البته باید توجه داشت که چنین تشابهی یک قانون همه جانبه نیست زیرا در تجزیه  $\text{N}_2\text{O}$  توسط ZnO حالت عکس حالت مذکور در فوق مشاهده شده است .

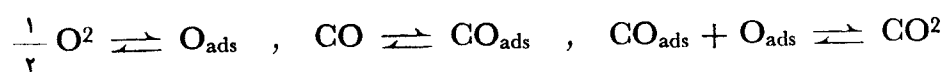
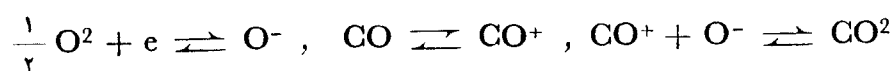
Schwab برای اکسیداسیون CO به CO<sup>2</sup> مکانیسم زیر را پیشنهاد نموده :



و رابطه سینتیکی چنین مکانیسمی بدینقرار خواهد شد :

$$v = \frac{k_3 k_2}{k_1} \frac{P_{CO} P_{O_2}^2}{1 + \frac{k_3}{k_2} P_{CO} + \frac{k_1}{k_2} P_{O_2}^2}$$

افزایش غلظت الکترون (e) سبب افزایش سرعت چنین واکنشی می شود و این واکنش بین CO گازی و O جذب شده (O<sub>ads</sub>) انجام می شود و مکانیسم پیشنهادی Schwab برای اکسیداسیون اکسید کربن با مکانیسم ذیل مطابقت پیدا می کند :



و اگر سطح Fermi نزدیک به سطح دهنده الکترون حاصله از CO بوده باشد (CO غیر یونیزه) در این صورت کاهش در روابط مذکور در فوق حاصل می شود و نیز باید بدانیم که اضافه کردن مقدار خیلی زیاد Ga<sup>2</sup>O<sub>3</sub> به اکسید ZnO سبب افزایش انرژی فعالیت اکسید مزبور نمی شود (تشابه خیلی کم با NiO + Li<sup>2</sup>O در تجزیه N<sub>2</sub>O).

#### مثال ۴ :

در مثالهای مذکور در بالا تغییرات خواص کاتالیستی یک نیمه هادی با اضافه کردن به کاتالیزور جسم خارجی که ضمن چنین عملی نقص معلومی وارد شبکه بلوری اکسید می شود مورد مطالعه قرار گرفته در صورتیکه اساس آزمایشها در یک سری دیگر کاملاً تغییر پیدا می کند باین ترتیب که بعضی محققین خواص الکتریکی یک نیمه هادی را با اضافه کردن به آن یک جسم دیگر مورد مطالعه قرار می دهند .

#### آزمایش روی ZnO :

واکنش کاتالیستی انجام شده در این مورد اغلب تجزیه یک الکل می باشد (مثلاً هیدرژن گیری از متانول ، اتانول یا ایزوپروپانول) در این حالت خاصیت نیمه هادی نوع N ، ZnO وقتی کاتالیزور مزبور در مجاورت گاز مورد واکنش قرار میگیرد افزایش پیدا می کند . در حقیقت در این محیط احیاء کننده برای

افزایش خاصیت نیمه‌هادی نوع N ، ZnO حتماً باید نقص‌های اضافی در شبکه بلوری اکسید مزبور بوجود آید .

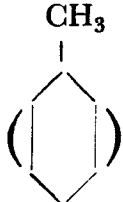
پس بنا بر عقیده Bielski جای تعجبی نخواهد بود که رابطه‌روشنی بین هدایت با فعالیت کاتالیستی کاتالیزور قبل از اضافه کردن آن یک جسم خارجی وجود نداشته باشد . برعکس باید بدانیم که راندمان تبدیل الکل با افزایش  $\delta \log$  بطور خطی تغییر پیدا میکند . همچنین منحنی تغییرات درصد تبدیل اتانول در حضور  $ZnO + Fe_2O_3$  و  $\delta \log$  نسبت به T در  $400^\circ C$  دارای ماکزیمی خواهد بود .


این نتیجه در یک سری از آزمایش‌های انجام شده توسط Myasnikov در ۱۹۵۷ ثابت شده است . باین ترتیب که بخارات ایزوپروپانول با جریان گاز ازت از روی کاتالیزور عبور داده می‌شود . در  $360^\circ C$  افزودن مقدار کمی گاز اکسیژن به ازت سبب تغییر کلی هدایت ZnO و بالا رفتن راندمان تبدیل الکل مزبور خواهد شد یعنی چنین تغییراتی بموازات هم صورت می‌گیرد .

Bielski تجریبات خود را در مورد هیدرژن‌گیری از الکل‌های مختلفه را در مجاورت کاتالیزورهای مختلفه از قبیل اکسیدهای نیمه‌هادی نوع N مانند ZnO یا نیمه‌هادی نوع P مانند  $Cr_2O_3 - MgO$  گسترش داده . در مورد کاتالیزورهای اخیر هدایت کاتالیزور با اضافه کردن به گاز حامل (ازت) مقداری اکسیژن کاهش پیدا میکند .

### آزمایش روی $Cr_2O_3$ :

این کاتالیزور در ۱۹۵۳ از نقطه نظر الکتریکی توسط Griffith و همکارانش برای دزهدوسیکلوازان -

سیون هپتان بمنظور بدست آوردن تولوئن  و Vlotz در ۱۹۵۳ برای هیدرژن‌گیری از سیکلوهگزان

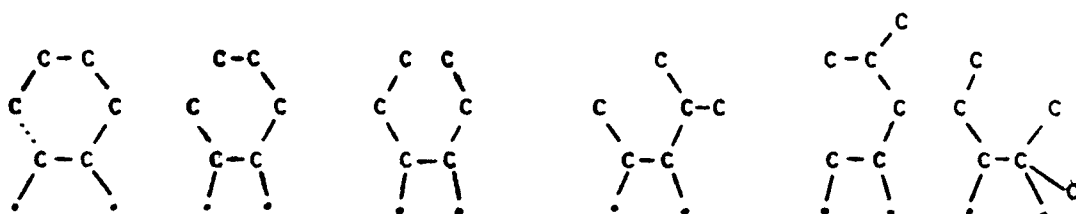
 مورد مطالعه قرار گرفته .

Griffith و همکارانش ثابت نموده‌اند که  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  (بعنوان پایه) نیمه‌هادی آسفوتر یعنی هدایت چنین مخلوطی توسط اکسیداسیون و احیاء یک‌مرتبه افزایش پیدا میکند . و اگر روی مخلوط  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  عمل احیاء صورت بگیرد نیمه‌هادی نوع N بدست می‌آید و هدایت چنین نیمه‌هادی در  $500^\circ C$  (حرارت لازم برای دزهدرسیکلواسیون) قابل توجه می‌باشد .

Voltz ثابت نموده که هیچگونه رابطه بین هدایت اندازه گیری شده و فعالیت کاتالیستی کاتالیزورهای هیدرژن گیرنده وجود ندارد .

باید دانست که یکی از عوامل مهم و مؤثر در جذب اجسام مورد واکنش توسط نیمه هادی هائی مانند فلزات عبارت است از وضع فرمول فضائی آن اجسام مثلاً Twigg چگونگی جذب اولفین ها توسط کاتالیزورهای از قبیل  $Cr_2O_3$  در  $470^\circ C$  و یک اتمسفر فشار جهت دز هیدرسیکلیزاسیون آنها شبیه جذب غیرمتقارن روی دواتم مجاور دانسته .

طرز جذب هگزان نرمال - متیل ۲ هپتان و هپتان نرمال روی یک کاتالیزور دز هیدرسیکلیزاسیون به قرار زیر می باشد :



همانطوریکه مطالعه سینتیکی نشان می دهد جذب پارافین ها در همان شرایط مذکور در بالا باید از یک مرحله واسطه یعنی تبدیل پارافین ها به اولفین ها بگذرد و تشکیل حلقه بین یک اتم کربن جذب شده در صورتیکه اتصال مضاعف در جای کاملاً مناسبی قرار گرفته باشد با سهولت بیشتری انجام خواهد گرفت . جدول زیر راندمان تشکیل اجسام حلقوی را در اثر گذراندن هگزان ۱ و هگزان ۲ و هپتان ۱ و هپتان ۲ از روی کاتالیزور  $Cr_2O_3$  بر اساس وضع قرار گرفتن  $C=C$  نشان میدهد :

راندمان تشکیل جسم حلقوی	طرز قرار گرفتن $C=C$
۳۱٪ در $460^\circ C$	هگزان ۱ وضع مناسب
» » ۱۸٪	» ۲ نامناسب
» » ۶۹٪	هپتان ۱ مناسب
» » ۶۵٪	» ۲ نامناسب

نتایج بالا نشان می دهند که امکان ایزومریزاسیون اولفین ها در صورتی است که اتصال مضاعف در آنها در وضع مناسبی قرار گرفته شده باشد و در اینصورت نیز ایزومریزاسیون به آهستگی صورت میگیرد .

Rideal و Nerington چنین طرز جذب پارافین ها را برای دز هیدرسیکلیزاسیون آنها بطرز ذیل

بیان نموده اند :

الف - پارافین ها در تمام وضع ممکن در اثر هیدرژن گیری به اولفین ها تبدیل می شوند .

ب - اولفین های حاصله در تحت شرایط فوق به تنهایی سیکلیزه و آرومانیزه می شوند . مثلا برای اتصال مضاعف موجود در هگزان نرمال میتوان ه وضع مختلف را در نظر گرفت که دو وضع از پنج وضع آن بطور سریع حلقوی می شود . و برای متیل ۲ هپتان هیچ یک از ه وضع موجود اتصال مضاعف نمی تواند مساعد برای حلقوی شدن بوده باشد . در مورد نرمال هپتان چهار وضع ارزش وضع اتصال مضاعف موجود میتواند مساعد برای حلقوی شدن باشد .

با در نظر گرفتن تجربیات فوق میتوان قبول کرد که چگونگی جذب مناسب اجسام توسط کاتالیزور برای انجام واکنش های مختلفی نسبتی است از فرمول فضائی آن اجسام مثلا : اعداد زیر نسبت های مختلف موجود در اجسام مختلف را نشان می دهد :

۲۰ ه برای هگزان نرمال

۵۰ ر . » متیل ۲ پنتان

۶۴ ر » هپتان نرمال

و واکنش های مزبور از نقطه نظر سینتیکی از درجه یک می باشد . در این صورت در زمان ثابت در اثر مجاورت هیدروکربورهای مختلفه با کاتالیزور درصد تبدیل هیدروکربور (τ) به ترکیبات آروماتیک مربوطه از رابطه :

$$k_r = \log \left[ \frac{1}{1 - (\tau)} \right]$$

بدست می آید و جدول ذیل مقادیر Γ و τ حساب شده و τ مشاهده شده در عمل را نشان میدهد :

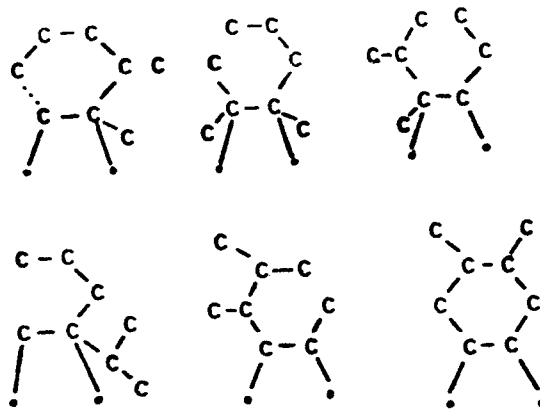
τ مشاهده شده در عمل	Γ حساب شد	Γ	
٪۲۰	٪۲۳	۰٫۴	هگزان نرمال
٪۵	٪۰٫۰	۰٫۰	متیل ۲ پنتان
٪۳۶	٪۳۵	۰٫۶۶	هپتان نرمال
٪۴۶	٪۴۲	۰٫۸۴	اکتان نرمال
٪۵۸	٪۴۸	۱٫۰۰	نونال نرمال

باید توجه داشت که برای هر کدام از وضع جذب غیرمتقارن، یک ترکیب آروماتیک کاملاً معین میتوان در نظر گرفت پس باین ترتیب میتوان نسبت ایزومرهای مختلف موجود در مخلوط را محاسبه نمود مثلا در مورد دی متیل ۲ - ۳ هگزان هفت وضع جذب می توان در نظر گرفت که سه تا از آنها مناسب و مساعد

می باشد و نیز از آنجائی که اسکان سیکلریزاسیون مضاعف در سه وضع اخیر نیز وجود دارد پس باید یکی از این سه وضع را نیز دوبار محاسبه نمود پس خواهیم داشت :

$$\tau = \frac{4}{V} = 0.007$$

و شکل زیر طرز جذب ستیل ۲-۳ هگزان را نشان می دهد :



تمام اوضاع مساعد اتصال (C=C) منجر به تشکیل ارتوکسین می شود پس به ترتیب زیر خواهیم داشت :

τ حساب شده	τ مشاهده شده	
۱۰۰	۹۰	ارتوکسین
۱۰۰	۱۰	پاراکسین

باید دانست که تطابق بین τ حساب شده و مشاهده شده در عمل همیشه رضایت بخش نیست و بهمین ترتیب برای نرمال اکتان خواهیم داشت :

τ حساب شده	τ مشاهده شده	
۶۶	۲۳	اتیلن بنزن
۳۳	۳۳	ارتوکسین
۰	۲۷	متاکسین
۰	۷	پاراکسین

می توان این اختلاف و تفاوت موجود در τ حساب شده و مشاهده شده را نه فقط در اثر ایزومریزاسیون



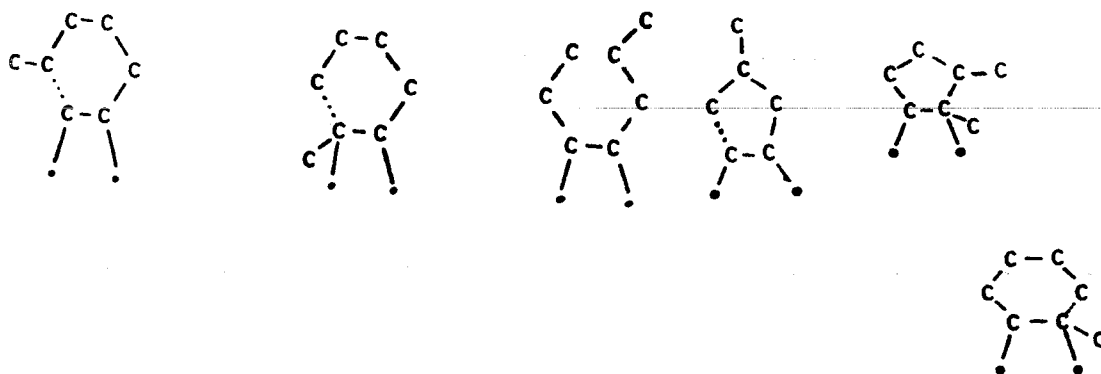
فتن های مربوطه بلکه با ایزومریزاسیون ترکیبات آروماتیک توجیه و تفسیر نمود. مثلاً تشکیل متا و پارا کسپلین از نرمال اکتان مربوط به تشکیل ترکیبات واسطه با ساختمان دو حلقه ۲-۲-۱ و دو حلقه ۲-۲-۲ اکتانی که نتیجه چین و شکنی تشکیل اتیل بنزن می باشد توجیه نمود.

باید دانست که این قواعد وقتی که شرایط واکنش مشکل بوده باشد ( $t = 500^{\circ}\text{C}$ ) و کاتالیزور بکار رفته ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) هرگز قابل ارزش نخواهد بود:

بعضی از هیدروکربورهای آلیفاتیک مشتق از نرمال پنتان در اثر هیدرژن گیری به ترکیبات حلقوی مربوطه تبدیل می شوند و سایر مشتقات نرمال بوتان در اثر هیدرژن گیری فقط به اولفین مربوطه مبدل می شوند و یابدون تغییر باقی می ماند.

برای ترکیبات گروه اول تشکیل سیکلوپنتان که توأم با بزرگ شدن حلقه خواهد بود در اثر حلقوی شدن هیدروکربورهای آلیفاتیک مشتق از نرمال پنتان میباشد. مثلاً بعنوان مثال دی متیل ۲-۳-پنتان بایک مکانیسم مشابه به مکانیسم قبلی در اثر جذب در دو نقطه روی کاتالیزور منجر به تشکیل دی متیل سیکلوپنتان می شود و ترکیبات اخیر بعداً به متیل سیکلو هگزان مبدل شده و بالاخره ترکیب آخری بدست آمده تولوئن خواهد بود (در تمام این مراحل اجسام واسطه بدست آمده کاتالیزور را ترک نمی کنند).

شکل زیر طرز جذب دی متیل ۲-۳ پنتان و حلقوی شدن آن بمنظور تشکیل تولوئن را نشان می دهد



و قتیکه بتوان ترکیبات حلقوی مختلفی بدست آورد با چنین مکانیسمی نسبت هر کدام از آنها را بایک دقت معقول می توان پیش بینی نمود مثلاً در مورد تری متیل ۴-۳-۲ پنتان اعداد زیر پیدا شده است:

ت حساب شده	ت مشاهده شده	
۵۰	۶۰	ارتو کسپلین
۵۰	۴۰	پارا کسپلین

باید دانست که جذب غیر متقارن اجسام مورد واکنش روی کاتالیزور مستلزم وجود زوج الکترونها

(مراکزفعال) بفواصل  $278^{\circ}\text{A} - 270$  در سطح کاتالیزور می باشد مانند مراکزفعال موجود در سطح ایون کرم. بالآخره باید متذکر شویم که تغییرات هدایت اکسید کرم در یک واکنش کاتالستی بقرار ذیل می باشد :

اکسید کرم با هدایت نوع N بدون شک مبدل به اکسید کرم با هدایت نوع P سطحی و اما قابل اهمیت تر از هدایت نوع اول خواهد شد .

### فهرست منابع

- 1 - La Catalyse au laboratoire et à l'industrie (Recueil des conférences) :
- 2 - Catalyse hétérogène . J. E. GERMAIN

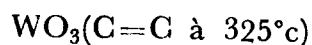
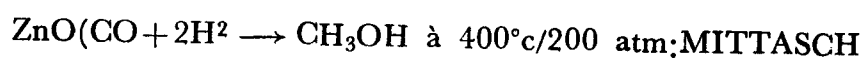
## Activité Catalytique des semiconducteurs

Par :

Arbab - Zadeh

Les Catalyseurs semiconducteurs pratiquement utilisés sont :

- Pour l'hydrogénation: NiO(C=C à 250°C/100 atm ( IPATIEFF)



- Pour la déshydrogénation et la déshydrocyclisation :

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cyclohexane benzène , 250°C : LAZIER)

n - heptane toluène , 480°C

MnO , MnO<sub>2</sub>(Alcool aldéhyde , 350°C : SABATIER)

MoO<sub>2</sub>(Cyclohexane benzène , 430°C)

n - heptane toluène , 480°C

- Pour l'oxydation : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oxydation du benzène et naphthalène

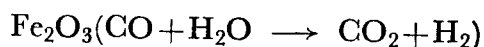
en anhydrides maléique et phtalique à

450°C ; oxydation de SO<sub>2</sub> en 2O<sub>3</sub>)

MnO<sub>2</sub> (oxydation complète des carbures vers

300°C ; oxydation de CO en CO<sub>2</sub>)

ZnO (oxydation des alcools en aldéhydes et cétones)



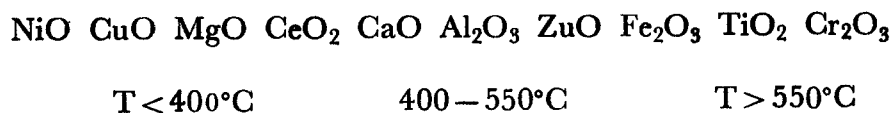
également: CuO , NiO , CoO , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , UO<sub>2</sub>.

Dans cette liste , on a laissé de côté les promoteurs et les supports généralement associés en pratique.

Le catalyseur de synthèse du méthanol est ZnO avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme promoteur;le catalyseur de déshydrocyclisation le plus courant est Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (support) ; l'hopcalite , qui oxyde à froid CO en CO<sub>2</sub> est MnO<sub>2</sub> activé par CuO et CoO.

On note que la grande majorité de ces catalyscurs sont des oxydes de métaux à valence variable , ce qui se traduit chimiquement par l'existence de plusieurs oxydes. En voici quelques exemples: 1° La décomposition de N<sub>2</sub>O en ses éléments a souvent été prise comme réaction test , depuis les travaux de WAGNER et HAUFFE (1938).

Un grand nombre d'oxydes semiconducteurs ou isolants catalysent cette réaction , et on aboutit à la classification qualitative suivante par activité décroissante :



En gros , les semiconducteurs p se placent en tête,suivis par les isolants et les semicondncteurs N.

Il n'y a donc une très grandn spécificité électronique pour cette réaation.

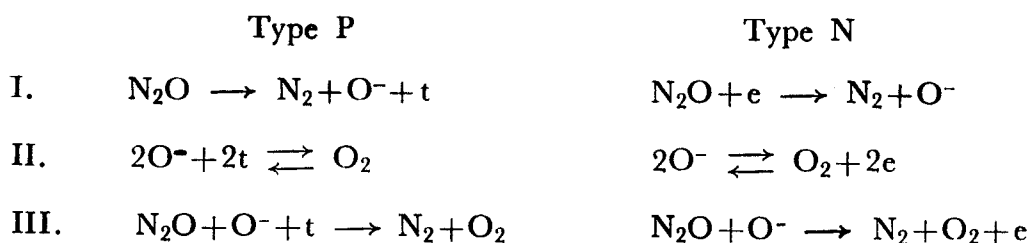
WAGNER a verifié que la conductivité des p augmente et celle des N diminue au cours de la réaction , ce qui suggère le blocage à la surface d'un certain nombre d'électrons ou , ce qui revient au même , la formation d'un certain nombres de trous.

La réaction est d'ordre voisin de un dans la plus part des cas , mais inhibée par l'oxygène.

En fait , HAUFEE trouve des ordres fractionnaires.

Les énergies d'activation ont été rarement mesurées.

On peut interpréter ces faits par le mécanisme suivant :



Il se peut que la décomposition soit précédée d'une adsorption la Labile de  $N_2O$ .

Du fait que la réaction est inhibée par  $O_2$  et que les conducteurs P sont plus actifs que les N, on peut penser que l'étape déterminante est la désorption de l'oxygène, pour le type P, et l'adsorption de  $N_2O$  pour le type N.

L'adsorption - décomposition de  $N_2O$  (réaction I) sur le type P est rapide, et correspond à la formation de trous (accroissement de la conductivité).

L'adsorption-décomposition de  $N_2O$  lente sur les oxydes type N comme ZnO car l'énergie d'activation inclut l'énergie d'ionisation d'un défaut donneur fournissant l'électron nécessaire.

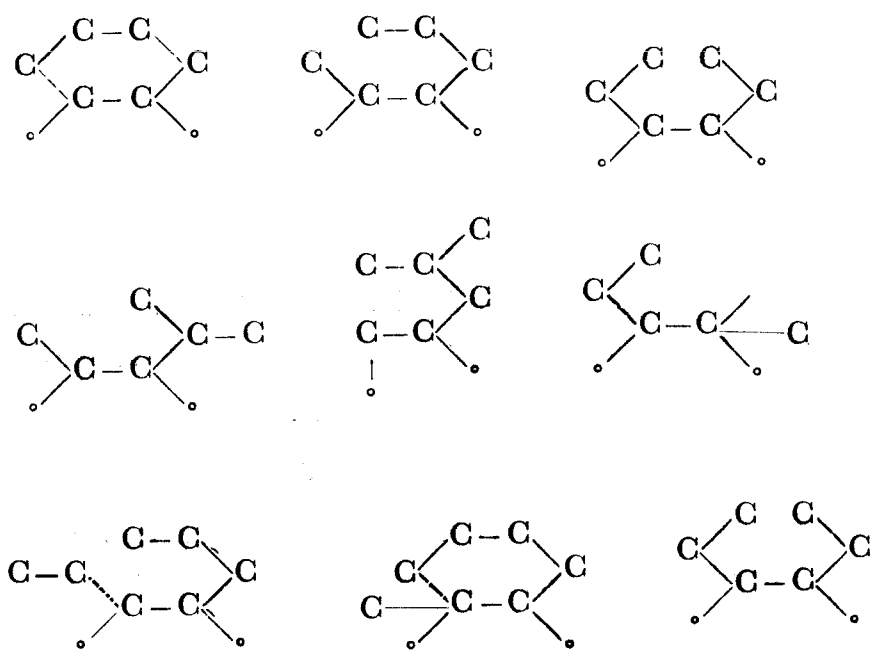
### Facteur géométrique .

Comme pour les métaux, l'adsorption sur les semiconducteurs de molécules complexes conduit à des conditions géométriques vérifiables. La déshydrocyclisation des oléfines sur les catalyseurs à l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) vers  $470^\circ C/atm$  a été interprétée par TWIGG comme due à une adsorption dicentrique sur deux carbons voisins.

Celle des paraffines dans les mêmes conditions par l'intermédiaire d'une oléfine, comme le montre l'étude cinétique,

La fermeture du cycle se ferait entre un carbone adsorbé et un carbone non adsorbé (fig.1) de sorte que la réaction a lieu plus facilement lorsque la double liaison est convenablement placée :

C=C en		Rdt en aromatique
hexène - 1	position convenable	31% à $465^\circ c$
• - 2	- défavorable	18% •
heptène - 1	- convenable	69% •
• - 2	- •	65% •



Fi G. 1-Modèle d'adsorption du n - hexane , méthyl - 2 - Pentane et n-heptane sur un catalyseur de déshydroeyclisation.

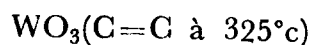
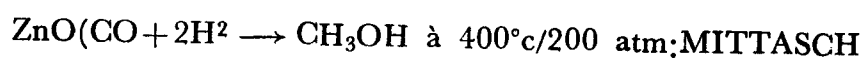
## Activité Catalytique des semiconducteurs

Par :

Arbab - Zadeh

Les Catalyseurs semiconducteurs pratiquement utilisés sont :

- Pour l'hydrogénation: NiO(C=C à 250°C/100 atm ( IPATIEFF)



- Pour la déshydrogénation et la déshydrocyclisation :

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cyclohexane benzène , 250°C : LAZIER)

n - heptane toluène , 480°C

MnO , MnO<sub>2</sub>(Alcool aldéhyde , 350°C : SABATIER)

MoO<sub>2</sub>(Cyclohexane benzène , 430°C)

n - heptane toluène , 480°C

- Pour l'oxydation : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oxydation du benzène et naphthalène

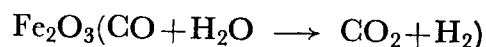
en anhydrides maléique et phtalique à

450°C ; oxydation de SO<sub>2</sub> en 2O<sub>3</sub>)

MnO<sub>2</sub> (oxydation complète des carbures vers

300°C ; oxydation de CO en CO<sub>2</sub>)

ZnO (oxydation des alcools en aldéhydes et cétones)



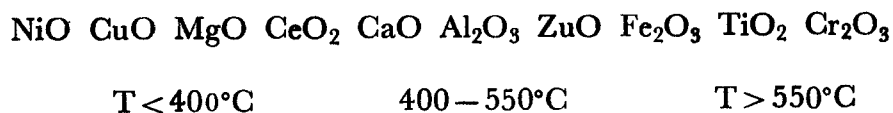
également: CuO , NiO , CoO , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , UO<sub>2</sub>.

Dans cette liste , on a laissé de côté les promoteurs et les supports généralement associés en pratique.

Le catalyseur de synthèse du méthanol est ZnO avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme promoteur; le catalyseur de déshydrocyclisation le plus courant est Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (support) ; l'hopcalite , qui oxyde à froid CO en CO<sub>2</sub> est MnO<sub>2</sub> activé par CuO et CoO.

On note que la grande majorité de ces catalyseurs sont des oxydes de métaux à valence variable , ce qui se traduit chimiquement par l'existence de plusieurs oxydes. En voici quelques exemples: 1° La décomposition de N<sub>2</sub>O en ses éléments a souvent été prise comme réaction test , depuis les travaux de WAGNER et HAUFFE (1938).

Un grand nombre d'oxydes semiconducteurs ou isolants catalysent cette réaction , et on aboutit à la classification qualitative suivante par activité décroissante :



En gros , les semiconducteurs p se placent en tête, suivis par les isolants et les semiconducteurs N.

Il n'y a donc une très grande spécificité électronique pour cette réaction.

WAGNER a vérifié que la conductivité des p augmente et celle des N diminue au cours de la réaction , ce qui suggère le blocage à la surface d'un certain nombre d'électrons ou , ce qui revient au même , la formation d'un certain nombre de trous.

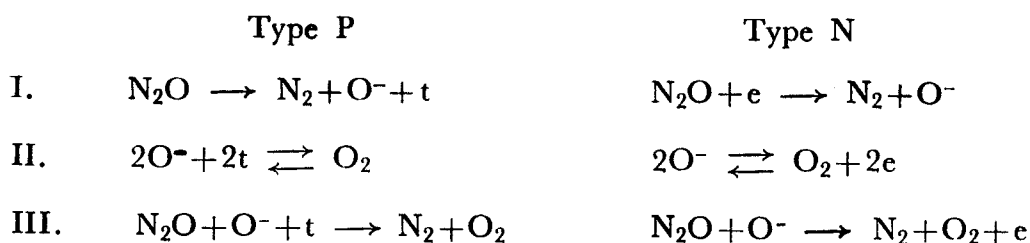
La réaction est d'ordre voisin de un dans la plus part des cas , mais inhibée par l'oxygène.

En fait , HAUFFE trouve des ordres fractionnaires.

Les énergies d'activation ont été rarement mesurées.

On peut interpréter ces faits par le mécanisme suivant :





Il se peut que la décomposition soit précédée d'une adsorption la Labile de  $N_2O$ .

Du fait que la réaction est inhibée par  $O_2$  et que les conducteurs P sont plus actifs que les N, on peut penser que l'étape déterminante est la désorption de l'oxygène, pour le type P, et l'adsorption de  $N_2O$  pour le type N.

L'adsorption - décomposition de  $N_2O$  (réaction I) sur le type P est rapide, et correspond à la formation de trous (accroissement de la conductivité).

L'adsorption-décomposition de  $N_2O$  lente sur les oxydes type N comme  $ZnO$  car l'énergie d'activation inclut l'énergie d'ionisation d'un défaut donneur fournissant l'électron nécessaire.

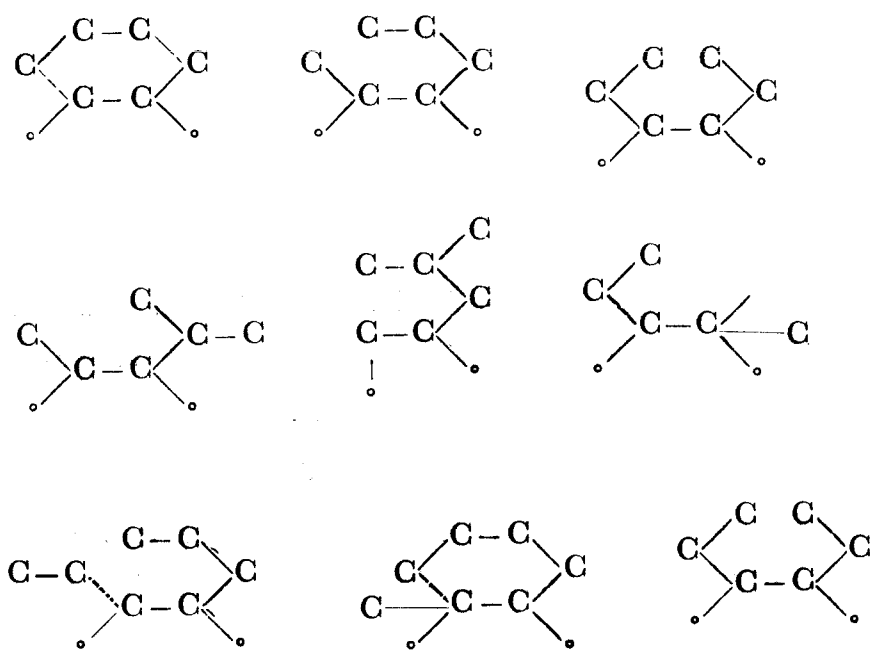
### Facteur géométrique .

Comme pour les métaux, l'adsorption sur les semiconducteurs de molécules complexes conduit à des conditions géométriques vérifiables. La déshydrocyclisation des oléfines sur les catalyseurs à l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) vers  $470^\circ C/atm$  a été interprétée par TWIGG comme due à une adsorption dicentrique sur deux carbons voisins.

Celle des paraffines dans les mêmes conditions par l'intermédiaire d'une oléfine, comme le montre l'étude cinétique,

La fermeture du cycle se ferait entre un carbone adsorbé et un carbone non adsorbé (fig.1) de sorte que la réaction a lieu plus facilement lorsque la double liaison est convenablement placée :

C=C en		Rdt en aromatique
hexène - 1	position convenable	31% à $465^\circ c$
• - 2	- défavorable	18% •
heptène - 1	- convenable	69% •
• - 2	- •	65% •



Fi G. 1-Modèle d'adsorption du n - hexane , méthyl - 2 - Pentane et n-heptane sur un catalyseur de déshydroeyclisation.