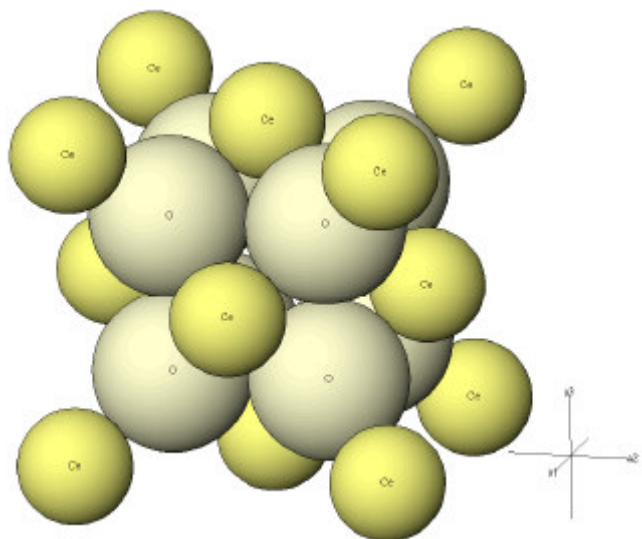


Envirox™ - Działanie katalityczne tlenku ceru

Tlenek ceru jako dodatek paliwowy

Cer jest naturalnie występującym pierwiastkiem, charakteryzuje się chemicznie poprzez posiadanie dwu stanów walencyjnych, +3 i +4. Stan +4 jest jedynym nietrójwartościowym jonem ziemi rzadkiej, utrzymującym stabilność w środowisku wodnym i z tego względu występuje jako silny czynnik utleniający. Stan +3 bardzo przypomina inne trójwartościowe metale ziem rzadkich. Istnieje cały szereg przemysłowych zastosowań dla ceru, włącznie z metalurgią, przemysłem szklarskim, ceramiką, fosforowe masy świecące oraz katalizatorami. W przypadku katalizy, cer używany jest w postaci tlenku (IV) ceru, CeO_2 . Tlenek ceru jest bardzo stabilnym, nietoksycznym, ceramicznym materiałem z temperaturą topnienia $2600^{\circ}C$ oraz gęstością $7,13 \text{ g/cm}^3$. Strukturę krystaliczną stanowi fluorytowa sieć sześcienna, ze stałą sieciową $5,11 \text{ \AA}^{(1)}$. Tlenki ziem rzadkich są ogólnie jednymi z najbardziej stabilnych termicznie znanych materiałów i jako takie mogą być używane w ekstremalnie wysokich temperaturach bez rozkładu tlenku ⁽²⁾.



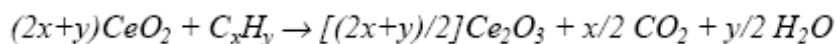
Fluorytowa struktura CeO_2

Skuteczność tlenku ceru jako katalizatora jest związana z jego zdolnością do przejścia transformacji ze stanu stoichiometrycznego CeO_2 (+4) do stanu walencji Ce_2O_3 (+3) poprzez relatywnie (w porównaniu do innych tlenków) niską energię przejścia. Powyższe jest z kolei związane z ogólną tendencją struktury tlenku fluorytu do znacznych odchyśleń od stoichiometrii. Nawet przy utracie znacznych ilości tlenu z sieci krystalicznej, oraz wytworzeniu w konsekwencji dużej ilości wakansów tlenowych, struktura fluorytowa zostaje utrzymana. Takie podtlenki mogą łatwo reoksydować do CeO_2 w środowisku utleniającym. Ponieważ żadna zmiana fazy struktury krystalicznej nie jest związana z dostawą i reabsorpcją tlenu z siatki CeO_2 , dlatego CeO_2 może być używane jako materiał do magazynowania tlenu w katalizie wg następującej reakcji ⁽³⁾

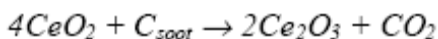


Tlenek ceru znajduje istotne zastosowanie w katalitycznych konwerterach układów wydechowych, gdzie szkodliwe emisje produktów spalania paliwa są przekształcane na gazy nieszkodliwe zgodnie z niżej wymienionymi reakcjami.

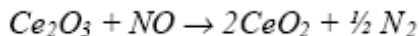
Spalanie węglowodorów:



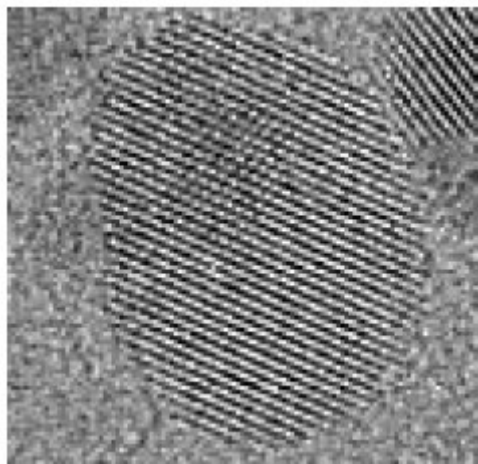
Spalanie sadzy:



Redukcja NO_x :



Niespalone paliwo, cząstki stałe oraz szkodliwe gazy zostają redukowane w przypadku zastosowania tlenku ceru jako katalizatora układu wydechowego ⁽⁴⁾.



Cząstka CeO₂ w powiększeniu 6 mln razy

W celu zapewnienia skuteczności katalizatora będącego dodatkiem do paliwa, muszą zostać spełnione trzy główne warunki. Po pierwsze, powinno nastąpić całkowite utlenianie węglowodorów, po drugie nie powinno następować wytwarzanie NO_x, a ostatecznie katalizator powinien pozostawać termicznie stabilny^(5, 6). Jak już powiedziano, zdolność tlenu ceru do gromadzenia tlenu pozwala w zasadzie na całkowite spalanie węglowodorów i sadzy. W praktyce, energia aktywacyjna tlenu ceru, tj. najniższa temperatura przy której występuje donacja tlenowa, stanowi czynnik zasadniczy. Mimo iż temperatura gazów silnika wysokoprężnego jest wysoka (około 1700°C)⁽⁷⁾, niska temperatura „załączania“ katalizatora będzie oczywiście promować czystsze spalanie paliwa w milisekundach, w których następuje spalanie⁽⁸⁾. Niższa całkowita temperatura spalania, pomijając chwilowe przejściowe temperatury maksymalne, powoduje również ograniczenie produkcji NO_x z uwagi na wysoką energię aktywacji utleniania azotowego⁽⁹⁾.

Jak wykazano, aktywność katalityczna tlenu ceru zależy w dużym stopniu od rozmiaru cząstki oraz wielkości powierzchni. Temperatura aktywacji spalania węgla zostaje obniżona z około 700°C dla cząstek wielkości mikronowej do 300°C przy wzroście wielkości powierzchni materiału 20,8 raza. Defekty wakansów tlenowych na poziomie atomowym tworzą się łatwiej na powierzchni tlenu ceru niż w materiale bazowym, stąd materiały o dużej wielkości powierzchni posiadają znacząco wyższą aktywność katalityczną niż materiały bazowe⁽¹⁰⁾. Duża powierzchnia właściwa materiału jest czynnikiem zasadniczym, pozwalającym układom katalitycznym ceramicznym konkurować z metalami takimi jak platyna lub pallad jako katalizatory spalania.

Wysoka stabilność cieplna tlenu ceru powoduje reoksydację nano-cząstek Ce₂O₃ i utrzymanie ich aktywności po wzbogaceniu wstępnego cyklu spalania. W silniku wysokoprężnym tworzy się znaczna ilość sadzy, która może przywierać do wewnętrznych powierzchni komór spalania jako osad wraz z mgłą olejową układu smarowania. Osady te z kolei pogarszają pracę silnika z uwagi na opory tarcia oraz utratę ciepła powierzchni wewnętrznych⁽¹¹⁾. Mimo iż głowica tłoka oraz ścianki komory pozostają względnie chłodne w odniesieniu do płomienia spalania, to temperatura mimo wszystko oscyluje w granicach pomiędzy 200°C a 500°C⁽¹²⁾. Jest to dokładnie przedział w którym znajduje się temperatura aktywacji węgla dla nano-cząstek tlenu ceru i dlatego osady węglowe ulegają stopniowemu utlenianiu i usuwaniu z silnika pozwalając na bardziej wydajną pracę oraz obniżenie zużycia paliwa.

Konkludując, nano-cząstki tlenu ceru mogą być dodawane do paliwa co poprawia wydajność czystsze paliwa oraz spalanie sadzy w trakcie cyklu spalania, jak również poprzez stopniowe utlenianie nagarów osadzonych wewnątrz silnika zapewniając bardziej wydajną pracę i polepszoną ekonomię zużycia paliwa.

Literatura

- 1 Lide D.R. (Editor), 'Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition', CRC Press, (2003)
- 2 Eyring L, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, **3**, 337 (1979)
- 3 Kašpar J, Graziani M and Fornasiero P, Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, **29**, 159 (2000)
- 4 Trovarelli A, Catalysis Reviews: Science and Engineering, **38**, 439 (1996)
- 5 Prasad R, Kennedy LA and Ruckenstein E, Combustion Science and Technology, **22**, 271 (1980)
- 6 Jones RL, Surface and Coatings Technology, **86-87**, 127 (1996)
- 7 Kryukov AP, Levashov VY and Sazhin SS, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004 (In press)
- 8 Logothetidis S, Patsalas P and Charitidis C, Materials Science and Engineering C, **23**, 803 (2003)
- 9 Glassman I, 'Combustion', Academic Press Inc (1987)
- 10 Sayle T, Parker SC and Catlow CRA, Journal of the Chemical Society: Chemical Communications, 977 (1992)
- 11 Yamada Y, Emi M, Ishii H, Suzuki Y, Kimuras S and Enomoto Y, JSAE Review, **23**, 415 (2002)
- 12 Liu Y and Reitz RD, International Journal of Heat and Mass Transfer, **41**, 859 (1998)