



Катализа

Каталитична функция на цериевия окис

Цериевият окис като горивна добавка

Церият е широко разпространен често срещан химичен елемент и се характеризира с две валентни състояния, +3 и +4. Състоянието +4 е единственият не-тривалентен рядък земен йон, който е стабилен във водна среда. Следователно, той е силен окислителен агент. Състоянието +3 много прилича на другите тривалентни рядки земни елементи.

Съществуват многобройни търговски приложения на церия, включително в автомобилната, металургичната, стъklarската, керамичната промишленост и други. Подходящ е за полиране на стъкло, използва се като добавка при луминесцентните материали и автомобилните катализатори. При катализата, церият се използва под формата на цериев (IV) окис, CeO_2 . Цериевият окис е много стабилен, нетоксичен, огнеупорен керамичен материал с точка на топене 2600°C и плътност 7.13 g/cm^3 , с флуоритна кубична структура с решетъчна константа 5.11 Ангстрьома¹. Окисите на рядките земни елементи са едни от термично най-стабилните от всички познати материали и като такива могат да бъдат използвани в приложения при изключително високи температури, без да се разпадат².

Ефикасността на цериевия окис като катализатор е свързана със способността му да претърпява трансформация от стехиометричното CeO_2 (+4) състояние в Ce_2O_3 (+3) валентно състояние чрез относително (поне в сравнение с други окиси) ниска енергийна реакция.

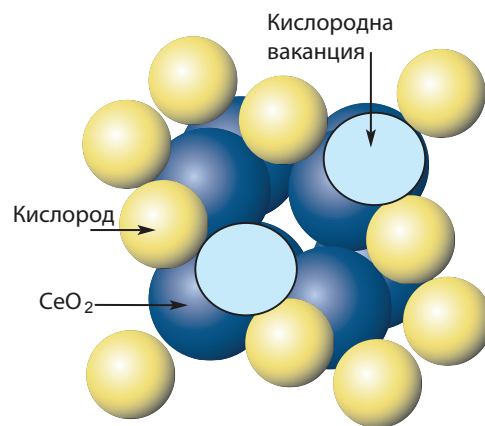
Това на свой ред е свързано с основните свойства на флуоритните окисни структури, силно да се отклоняват от стехиометрията.

Дори при загубата на значителни количества кислород от кристалната решетка, и образуването на голям брой кислородни ваканции като резултат, флуоритната структура се запазва. Такива суб-окиси могат лесно да бъдат окислени отново в CeO_2 в окислителна среда. Тъй като не се променя фазовата структура при снабдяването и повторното абсорбиране на кислород от CeO_2 решетката, CeO_2 може да бъде използван като кислородосъхраняващ материал при катализа чрез следната реакция³: $2\text{CeO}_2 \leftarrow \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2$

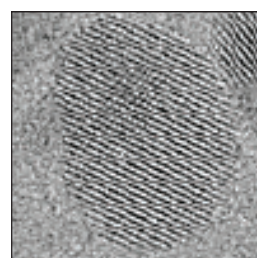
Цериевият окис е намерил широко приложение при каталитичните конвертори на изгорелите газове, където вредните емисии от изгарянето на гориво биват превръщани в безвредни газове чрез следните реакции:

- Изгаряне на въглеводороди (въглеводородно горене)
 $2(x+y)\text{CeO}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow [(2x+y)/2]\text{Ce}_2\text{O}_3 + x/2 \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$
- Изгаряне на сажди $4\text{CeO}_2 + \text{C}_{\text{сажди}} \rightarrow 2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
- Намаляване на азотните окиси (NO_x редуциране)
 $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$

Значително намалява количеството неизгоряло гориво, твърди частици и вредни газове, когато цериевият окис се използва като катализатор на изгорелите газове⁴.



Флуоритна кубична структура на CeO_2 в Envirox™



Частичка CeO_2 увеличена 6 милиона пъти



За да бъде ефективен един такъв катализатор при добавянето му в гориво, се изискват три основни свойства. Първо, да подпомага пълното окисляване на въглеродородите. Второ, да възпрепятства образуването на азотни окиси NO_x и трето, катализаторът трябва да остане термично стабилен^{5,6}.

Способността на цериевия окис да „дарява“ кислород теоретично позволява пълното изгаряне на въглеродородите и саждите. Решаващ фактор е активиращата енергия на цериевия окис, т. е. най-ниската температура, при която се осъществява това даряване (отделяне) на кислород. Въпреки че температурата на газа на пламъка на горивото в дизеловия двигател е висока (около 1700°C), една ниска „задействаща“ каталитична температура би подпомогнала по-цялостното изгаряне на горивото в милисекундите на осъществяване на изгарянето⁸. По-ниската средна температура на изгаряне (въпреки преходните по-високи максимални температури), намалява производството на азотни окиси NO_x , поради високата активираща енергия на азотното окисляване⁹.

Каталитичната функция на цериевия окис е силно зависима от размера на частиците и от площта на повърхността. Температурата която активира въглеродното горене на частици с големина в микрони е намалена от около 700°C на 300°C , тъй като повърхността на материала е увеличена с коефициент от 20^8 .

Кислородните ваканции се образуват много по-лесно на повърхността на цериевия окис отколкото върху основния материал и следователно материал с голяма площ има значително по-голяма каталитична активност отколкото основния материал¹⁰. Голямата повърхностна площ е ключов фактор, който позволява керамично базираните катализаторни системи да се конкурират с метали като платината или паладия, използвани като катализатори на горенето.

Високата термична стабилност на цериевия окис довежда до повторно окисление на нано-частиците Ce_2O_3 , като остава активен и след подобряване на началния цикъл на горене. В дизеловия двигател се образува значително количество сажди, което може да полепне по повърхностите на горивните камери като нагар заедно с мъглата от смазочно масло.

Този нагар на свой ред въздейства на работата на двигателя като предизвиква нарушено триене и температурни загуби от вътрешните повърхности¹¹. Въпреки че главата на буталото и стените на горивната камера са сравнително хладни в сравнение с пламъка на горене, температурата все пак варира в границите между 200°C и 500°C ¹². Това е температурният диапазон, който активира въглерода при въздействието на нано-частиците на цериевия окис. Следва постепенно окисляване на въглеродния нагар и премахването му от двигателя. Това води до повишаване на коефициента на полезно действие на двигателя и понижаване консумацията на гориво.

В заключение, нано-частиците на цериевия окис могат да бъдат добавени в дизеловото гориво и да подобрят работата му, допринасяйки за по-чисто изгаряне на горивото и саждите в рамките на цикъла на горене, като постепенно окисляват и отстраняват въглеродния нагар в двигателя и допринасят за по-ефикасната му работа и икономия на гориво.

Източници:

1. Lide DR (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)

For further information contact:

Energenics Europe Ltd
Begbroke Science Park, Sandy Lane, Yarnton,
Kidlington, Oxfordshire OX5 1PF, United Kingdom.

T +44 (0) 1865 233 010
F +44 (0) 1865 233 024
E info@energenics.co.uk
W www.energenics.co.uk

 **ENERGENICS**
Europe Limited ©