



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

稀土催化材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编◎黄伯云

编 著◎吴晓东 等

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

稀土催化材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编 黄伯云

丛书副主编 韩雅芳

编 著 吴晓东 等

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目,并获2016年度国家出版基金资助。丛书共16分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等16种重点发展材料。本分册为《稀土催化材料》。

本书以稀土催化材料在各种清洁能源和环境保护技术中的应用为主线,系统论述了稀土在机动车尾气催化材料、清洁燃油催化材料、石油化工催化材料、燃料电池催化材料、催化燃烧材料、制氢催化材料以及其他催化材料中的相关研发进展。

本书可供新材料研究院所、高等院校、新材料产业界、政府相关部门、新材料中介咨询机构等领域的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国战略性新兴产业. 新材料. 稀土催化材料/吴晓东等编著. —北京:
中国铁道出版社,2017.6

ISBN 978-7-113-22217-8

I. ①中… II. ①吴… III. ①新兴产业—产业发展—研究—中国②稀土金属—有色金属冶金—产业发展—研究—中国 IV. ①F269.24②F426.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 189760 号

书 名: 中国战略性新兴产业——新材料
 稀土催化材料
作 者: 吴晓东 等 编著

策 划: 李小军 读者热线: (010) 63550836

责任编辑: 李小军 许 璐

封面设计: **MX** DESIGN
STUDIO

责任校对: 张玉华

责任印制: 郭向伟

出版发行: 中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)

网 址: <http://www.tdpress.com>

印 刷: 中煤(北京)印务有限公司

版 次: 2017年6月第1版 2017年6月第1次印刷

开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 12.75 字数: 269 千

书 号: ISBN 978-7-113-22217-8

定 价: 58.00 元



版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010) 63550836

打击盗版举报电话:(010) 51873659

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书

编委会

- 主任：**黄伯云（中国工程院院士、中国材料研究学会名誉理事长）
- 副主任：**韩雅芳（教授、中国材料研究学会副理事长兼秘书长）
田京芬（中国铁道出版社社长、全国新闻出版行业领军人才）
- 编委：**李元元（中国工程院院士、中国材料研究学会理事长）
魏炳波（中国科学院院士、中国材料研究学会副理事长）
周 玉（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）
谢建新（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）
郑有焯（中国科学院院士、南京大学教授）
李 卫（中国工程院院士、中国材料研究学会常务理事）
姚 燕（教授、中国材料研究学会副理事长）
罗宏杰（教授、中国材料研究学会副理事长）
韩高荣（教授、中国材料研究学会副理事长）
唐见茂（教授、中国材料研究学会常务理事、咨询专家）
张新明（教授、俄罗斯工程院院士、俄罗斯宇航科学院院士）
潘复生（教授、中国材料研究学会常务理事）
朱美芳（教授、中国材料研究学会常务理事）
张增志（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）
武 英（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）
赵永庆（教授、中国材料研究学会理事）
李贺军（教授、中国材料研究学会理事）
杨桂生（教授、中国材料研究学会理事）
吴晓东（清华大学材料学院教授）

吴 玲(教授、国家新材料行业生产力中心主任)

尚成嘉(北京科技大学教授、中国金属学会第六届理事会理事)

徐志康(浙江大学教授)

杨 辉(浙江大学教授)

姜希猛(清华大学深圳研究院高级工程师)

赵 静(中国铁道出版社总编办主任)

责任编辑: 唐见茂

总 主 编: 黄伯云

副总主编: 韩雅芳

序

新材料是高技术和现代产业的基础和先导,对培育和发展战略性新兴产业、国家重大工程项目的建设以及可持续发展都具有重要的支撑和保证作用。在我国政府大力支持下,我国新材料在产业规模、技术进步、创新能力、应用水平等方面均取得了重大进展,自主的产业体系初步形成,具备了良好的发展基础。同时,从全球高新技术和新兴产业的发展前景看,新材料的基础地位和先导作用也越来越重要。

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是为贯彻落实国务院 2010 年颁布的《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》(国发〔2010〕32 号)而组织编著出版的。在国发〔2010〕32 号文中,新材料被列为我国七种重点发展的产业之一,其总体目标定位是:“大力发展稀土功能材料、高性能膜材料、特种玻璃、功能陶瓷、半导体照明材料等新型功能材料。积极发展高品质特殊钢、新型合金材料、工程塑料等先进结构材料。提升碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯纤维等高性能纤维及其复合材料发展水平。开展纳米、超导、智能等共性基础材料研究。”本丛书由中国材料研究学会负责组织编著、中国铁道出版社出版,并成功入选“‘十二五’国家重点出版物出版规划项目”,获得 2016 年度国家出版基金资助。这是论述我国新材料发展战略的第一部系统性科技系列著作,代表了当代新材料发展的主流,对推动我国战略性新兴产业和可持续发展都具有重要的现实意义和深远的指导意义。

本丛书从发展国家战略性新兴产业的高度出发,重点选择了国发〔2013〕32 号文件鼓励的高性能结构材料、特种功能材料和高性能纤维及其复合材料,全面系统地阐述了发展这些重点新材料的产业背景及战略意义,系统地论述了这些新材料的理论基础和应用技术、我国取得的最新研究成果、应用方向及发展前景,针对性地提出了我国发展这些新材料的主要方向和任务,分析了存在的主要问题,提出了相应的对策和建议,是我国近年来在新材料领域内具有领先水平的科技著作丛书。丛书最大的特点是体现了一个“新”字:介绍和论述了我国材料领域取得的最新研

究成果、开发的最先进材料品种和最新制造技术,所著内容代表当代全球新材料发展方向和主流。丛书既具有较高的学术性和技术先进性,同时对我国新材料产业发展也具有重要的参考价值。

中国材料研究学会是全国一级学术团体,具有资源、信息和人才的综合优势,多年来在促进材料科学进步、开展国内外学术交流、承接政府职能转移、提供新材料产业发展决策咨询、开展社会化服务等方面做了大量的、卓有成效的工作,为推动我国新材料发展发挥了重要作用。参加本丛书编著的作者都是我国从事相关材料研究和开发的一流的科研单位和院校、一流的专家学者,拥有数十年的科研、教学和产业开发经验,并取得了国内领先的科研成果,创作态度严谨,从而保障了本套丛书的内容质量。

本丛书的编著和出版是近年来我国材料研究领域具有足够影响的一件大事。我们希望,本丛书的出版能对我国新材料技术和产业发展产生较大的助推作用,也热切希望广大材料科技人员、产业精英、决策机构积极投身到发展我国新材料研发的行列中来,为推动我国新材料产业又好又快的发展做出更大贡献!

中国材料研究学会名誉理事长

中国工程院院士



2016年6月

前 言

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目。

根据国务院《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》,新材料被列为我国战略性新兴产业之一。该丛书定位为:从战略性新兴产业的高度,着重论述该类新材料在国民经济和国防建设重大工程 and 项目中的地位 and 作用、技术基础、最新研究成果、应用领域及发展前景。其特点在于体现一个“新”字,即在遵守国家有关保密规定的前提下论述当代新材料的最先进的工艺和最重要的性能。它代表当代全球新材料发展主流,对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。丛书共 16 分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等 16 种重点发展材料。本分册为《稀土催化材料》。

进入 21 世纪,催化技术已经在能源清洁生产、利用和大气污染治理等方面发挥了关键作用,全球催化剂市场不断扩大。美国 Freedonia 集团的研究报告显示,2008—2012 年期间,全球催化剂市场以 6% 的需求速度增长,其中北美和亚太地区占据较大份额,分别达到 32% 和 31%。按需求量计算,2012 年全球催化剂市场达到 5.3 Mt。随着人们对环境保护意识的逐渐增强,环境保护催化剂在解决地球环境问题中起到至关重要的作用,在催化剂市场领域占有较高的份额。

我国已经是稀土催化材料的应用大国,但在拥有我国自主知识产权和技术创新的稀土催化新材料和高性能的材料、器件和产品开发方面与发达国家相比尚存在较大差距。因此,如何加速稀土催化材料的基础和应用研究,使我国的轻稀土资源得到高质高效的应用,为创造“美丽中国”做贡献,具有格外重要的意义。为了适应稀土催化新材料的快速发展和人才培养的需要,我们编著了本书。全书以稀土催化材料在各种清洁能源和环境保护技术中的应用为主线,具体包括稀土在机动车尾气催化材料、清洁燃油催化材料、石油化工催化材料、燃料电池催化材料、催化燃烧材料、制氢催化材料以及其他催化材料中的相关研发进展。其中前三类稀土催化材料已得到广泛应用,后面几类稀土催化材料很有发展前景和潜在应用价值。

本书共分七章,参加编著的有刘爽(第1章)、李敏(第2章)、万杰(第2章)、陈磊(第2章)、许腾飞(第3章)、马静(第3章)、陈文明(第4章)、于海宁(第4章)、高宇曦(第5章)、张宏伟(第5章)、赵宝槐(第6章)、肖艺(第6章)、马子然(第7章)、於俊(第7章)、刘雪松(第7章)。最后由吴晓东统稿定稿。本书在编著过程中,多方面参考和引用了国内外最新的文献资料,力求尽可能全面、科学、准确地反映稀土催化材料领域的全貌以及最新的科学技术研究前沿和开发成果。在此谨向所参考和引用文献的作者致以诚挚的谢意。

稀土催化材料科学正在蓬勃发展之中,其涉及的应用领域也非常广泛,多学科多领域交叉渗透,加之编者水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请专家和读者批评指正。

编著者

2017年4月

目 录

第 0 章 绪论	1
第 1 章 机动车尾气催化材料	3
1.1 背景	3
1.1.1 机动车尾气排放污染	3
1.1.2 机动车尾气净化技术简介	4
1.2 稀土尾气催化剂研究进展	12
1.2.1 稀土材料用于汽油车尾气净化	13
1.2.2 稀土材料用于柴油车尾气净化	17
1.2.3 稀土作为辅助材料的特殊功效	22
1.2.4 尾气催化剂用稀土材料的产业化国内外现状	25
1.3 稀土尾气催化剂制备	26
1.3.1 铈锆固溶体的制备	26
1.3.2 其他稀土汽车尾气催化剂制备	31
1.4 总结与展望	33
参考文献	34
第 2 章 清洁燃油催化材料	44
2.1 背景	44
2.1.1 清洁汽油和柴油规范	44
2.1.2 清洁汽油和柴油催化技术	50
2.2 催化裂化稀土催化剂	51
2.2.1 催化裂化催化剂的发展	52
2.2.2 稀土改性 Y 型分子筛	53
2.2.3 商用催化裂化催化剂	56
2.3 汽柴油脱硫稀土催化剂	60
2.3.1 选择性加氢脱硫催化剂	60
2.3.2 吸附法深度脱硫催化剂和助剂	63

2.4 汽油降烯烃稀土催化剂	64
参考文献	67
第3章 石油化工催化材料	70
3.1 背景	70
3.1.1 石油炼制	70
3.1.2 合成橡胶	71
3.1.3 生物柴油	72
3.1.4 塑料化工	73
3.2 催化重整稀土催化剂	73
3.2.1 稀土-贵金属重整催化剂	74
3.2.2 稀土-非贵金属重整催化剂	75
3.3 加氢精制稀土催化剂	81
3.3.1 稀土催化剂作为活性组分	82
3.3.2 稀土催化剂作为催化剂助剂	83
3.4 合成氨稀土催化剂	84
3.4.1 熔铁催化剂	84
3.4.2 钨基催化剂	86
3.4.3 其他合成氨的工艺	88
3.5 聚合/橡胶合成稀土催化剂	88
3.5.1 双烯聚合	89
3.5.2 单烯聚合	92
3.5.3 炔烃聚合	93
3.5.4 环氧乙烷聚合	93
3.5.5 塑料合成催化剂	94
参考文献	95
第4章 燃料电池催化材料	102
4.1 背景	102
4.1.1 燃料电池简介	102
4.1.2 燃料电池产业进展	107
4.1.3 稀土在燃料电池中应用	111
4.2 稀土用于固体氧化物燃料电池	112
4.2.1 作为电解质	112
4.2.2 作为阴极材料	114

4.2.3 作为阳极催化剂	116
4.3 稀土用于质子交换膜燃料电池阳极催化剂材料	118
4.4 稀土用于熔融碳酸盐燃料电池电极材料	120
4.5 总结与展望	121
参考文献	122
第5章 催化燃烧材料	127
5.1 背景	127
5.1.1 环保和能源对催化燃烧的需求	127
5.1.2 催化燃烧的特点与应用	128
5.1.3 稀土在催化燃烧中的应用	129
5.2 VOC 催化燃烧	129
5.3 甲烷催化燃烧	131
5.4 燃煤催化燃烧	133
5.5 燃油催化燃烧	135
5.5.1 甲烷部分氧化	136
5.5.2 甲烷二氧化碳重整	137
参考文献	137
第6章 制氢催化材料	141
6.1 稀土用于分解水制氢催化剂	142
6.1.1 分解水制氢催化剂概述	142
6.1.2 分解水制氢催化剂掺杂改性	143
6.2 稀土用于烷烃分解制氢催化剂	145
6.2.1 烷烃分解制氢催化剂概述	145
6.2.2 烷烃分解制氢的主要方法	146
6.2.3 烷烃分解制氢的主要催化剂	147
6.3 稀土用于乙醇重整制氢催化剂	149
6.3.1 乙醇重整制氢催化剂概述	149
6.3.2 乙醇重整制氢的主要催化途径	150
6.3.3 乙醇重整制氢的主要催化剂体系	151
6.3.4 稀土氧化物在乙醇重整制氢催化剂中的应用	154
6.4 稀土用于水煤气变换反应催化剂	157
6.4.1 水煤气变换反应制氢应用概述	157
6.4.2 水煤气变换反应催化剂概述	158

6.4.3 稀土氧化物在水煤气变换反应催化剂中的应用	159
参考文献	161
第7章 其他催化材料	165
7.1 污水净化	165
7.1.1 污水状况及危害	165
7.1.2 稀土催化降解	166
7.1.3 稀土吸滤材料	168
7.1.4 稀土絮凝剂	172
7.1.5 稀土混凝剂(印染、制革)	174
7.2 光催化空气净化	175
7.2.1 光催化空气净化概述	175
7.2.2 稀土改性光催化材料的研究进展	176
7.3 工业废气(烟气脱硫、脱硝)	177
7.3.1 废气状况及危害	177
7.3.2 稀土氧化物吸收剂	180
7.4 城市生活垃圾热解	182
7.4.1 城市垃圾热解技术	182
7.4.2 热解气化催化剂	184
7.5 灭菌杀毒	184
7.5.1 抗菌材料概述	184
7.5.2 稀土应用于抗菌材料的研究	185
7.6 总结与展望	186
参考文献	187

第 0 章 绪 论

21 世纪,催化技术在能源清洁生产、利用和大气污染治理等方面发挥了关键作用。随着中国及中东地区新一轮石化装置建设的进行,以及欧美和日本等发达国家及地区实施新燃料标准的推进,全球催化剂市场不断扩大。目前,全球催化剂公司正享受着丰厚赢利所带来的喜悦。美国 Freedonia 集团的研究报告显示,自 2008 年以来,全球催化剂市场以 6% 的需求速度增长,其中北美和亚太地区占据较大份额,分别达到 32% 和 31%,见表 0-1。如果按需求量计算,2012 年全球催化剂市场达到 5.3 Mt。

另一方面,随着人们环境保护意识的逐渐增强,环境保护催化剂在解决地球环境问题中起到了至关重要的作用,在催化剂市场领域占有较高的份额。美国知名市场调查公司 BCC Research 的研究报告显示,2006 年用于减少移动源空气污染排放的催化剂,特别是用于汽车尾气催化转换器方面的催化剂,占据全球环境催化剂市场份额的近 50%,而用

表 0-1 2008—2012 年全球催化剂市场地区分布

地 区	所占比例/%
北美	32
亚太	31
西欧	21
东欧及拉美	9
非洲和中东	7

于固定源(如发电厂排放控制、工业及农业活动排放等)空气污染减排方面的催化剂约占市场份额的 31%。近年来全球催化剂细分市场统计见表 0-2。统计显示,2005—2011 年环保催化剂市场份额增长较快,2005 年的市场份额达到 44.04 亿美元,在 2008 年和 2011 年分别增加到 53.93 亿美元和 58.71 亿美元,平均年增长率高达 5.6%。

表 0-2 全球催化剂细分市场市场份额

细分市场	2005 年		2008 年		2011 年		平均年增长率 /%
	×10 ⁶ \$	百分比/%	×10 ⁶ \$	百分比/%	×10 ⁶ \$	百分比/%	
炼油	2 693	19.4	2 929	18.4	3 242	18.5	3.4
环保	4 404	31.7	5 393	33.9	5 871	33.5	5.6
高分子材料	2 959	21.3	3 472	21.8	3 938	22.5	5.5
精细化工/中间体	1 350	9.7	1 430	9.0	1 515	8.6	2.0
石油化工	2 475	17.8	2 701	17.0	2 951	16.8	3.2
总计	13 881		15 925		17 517		4.4

我国能源构成存在结构性矛盾。以 2013 年为例,我国非化石能源(水电、风电、太阳能、生物质能等)仅占一次能源消费总量的 9.6%。我国是一个“贫油国”,2013 年石油对外依存度达 57%。同时我国能源利用率低,煤炭在一次能源生产和消费中一家独大的格局仍未被撼动。

化石燃料的广泛使用造成了严重的大气污染。据环保部公布的资料显示,尽管在 74 个环保重点城市中,空气质量达标的城市数量从 2013 年的 3 个增加到 2015 年的 11 个,全国环境空气质量总体向好,重点区域主要污染物浓度同比下降,但部分地区特别是北方地区冬季大气污染形势依然严峻,主要体现在以下几个方面:

(1)三大重点区域仍是空气污染相对较重区域。京津冀区域 13 个地级以上城市中,有 11 个城市排在全国污染最重的前 20 位,其中有 8 个城市排在前 10 位,区域内 PM_{2.5} 年均浓度平均超标 1.6 倍以上。

(2)复合型污染特征突出。传统的煤烟型污染、汽车尾气污染与二次污染相互叠加,部分城市不仅 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 超标,O₃ 污染也日益凸显。

(3)重污染天气尚未得到有效遏制。2014 年全国共发生两次(2 月和 10 月)持续时间长、污染程度重的大范围重污染天气过程,重污染天气频发势头没有得到根本改善。

随着国家对清洁能源和环境保护的日益重视,对以催化材料为核心的催化技术提出了更新更高的要求,同时也推动了催化材料不断进步。其中研究热点主要集中在以下几个方面:如炼油工业中的低烯烃,低硫含量的清洁燃油生产,固体氧化物燃料电池材料及制备技术,机动车特别是柴油车尾气的排放控制,工业和大气挥发性有毒有害有机化合物的净化,等等。在这些领域中稀土催化转化/净化技术发挥着越来越重要的作用,所涉及的催化材料主要有分子筛催化剂、氧化物催化剂和负载型(贵)金属催化剂三大类。

我国是稀土资源大国,稀土储量约占世界探明储量的 23%,居世界各国首位。但随着我国稀土永磁、冶金、荧光粉等产业的迅速发展,中、重稀土的用量不断增加,导致铈和镧等高丰度轻稀土元素大量积压,造成了我国稀土资源利用不平衡。近年来,全球和中国在催化剂领域的稀土消费量见表 0-3,从中可以看出稀土消费量逐年增长。稀土元素受镧系收缩的影响和 4f 电子的作用,在化学反应过程中表现出独特的催化性能,特别是高丰度的轻稀土元素(镧、铈、镨、钕等)存在丰富的 4f 空轨道,在与其他组分(如金属、金属氧化物或介孔材料等)复合使用时,会产生明显的协同作用,因而往往表现出远超预期的反应活性。因此,扩大轻稀土元素在催化材料领域的应用,一方面可以降低催化剂成本,提高催化效率,另一方面可以实现我国稀土资源的高质、高效利用,具有重要的现实意义。

表 0-3 2007—2015 年全球及中国稀土催化材料市场消费情况

范围	2007 年		2010 年		2016 年(预测)	
	消费量/t	比例/%	消费量/t	比例/%	消费量/t	比例/%
全球(合计)	26 840	20.7	27 220	20.0	32 550	15.5
中国(石油化工)	7 548	10.4	7 500	8.6	8 000	8.0
中国(其他领域)	2 710	3.7	3 800	4.4	6 000	6.0
中国(合计)	10 258	14.1	11 300	13.0	16 000	16.0

在稀土催化材料方面,目前大多数知识产权不属于中国,科学制高点大部分都被发达国家占领。我国稀土催化材料产业的进一步发展只有依靠以企业为主体的产、学、研结合的技术创新体系,才能走出一条可持续、集约式的发展道路。

第 1 章 机动车尾气催化材料

随着国民经济的发展,近年来我国汽车产业一直保持高增长的态势。2009 年我国汽车产、销量双双突破 1 300 万辆,首次位居世界第一位,并在接下来的五年继续保持世界第一位的位置。2014 年,我国汽车产、销量分别为 2 372.29 万辆和 2 349.19 万辆。汽车产业的发展在给国民带来生活便利的同时,也产生了严重的环境问题,机动车尾气中氮氧化物、颗粒物、一氧化碳、碳氢化合物等均会对人体和环境造成严重的危害。因此,机动车污染防治的重要性和紧迫性日益凸显。

在机动车尾气治理的众多技术中,催化净化技术已经成为最重要的手段之一。2005—2010 年,我国机动车保有量增长了 60.9%,而污染物排放量只增加了 6.4%,这说明我国机动车污染防治工作已取得了初步成效。但由于我国庞大的汽车保有量,污染物的总体排放量仍然非常巨大。我国已分别于 2013 年和 2015 年全面实施汽油车和柴油车国 IV 排放标准,而北京则已实施相当于欧 V 的京 V 排放标准。更加严格的排放标准对机动车尾气催化剂提出了更高、更新的要求。

稀土元素独特的 4f 电子层结构使其在化学反应过程中表现出良好的助催化功效,在机动车尾气净化中得到了广泛应用。其中铈元素更是由于具有可变价态和晶格氧的可移动性,其优越的储放氧性能使 CeO_2 材料在三效催化剂中率先得到广泛应用。

1.1 背 景

1.1.1 机动车尾气排放污染

截止到 2015 年底,我国已连续七年成为世界汽车产销第一大国,与之对应的是我国汽车保有量的飞速增长^[1]。如图 1-1 所示,自 2002 年以来,我国民用汽车保有量每年以两位数以上百分率的速度增长。在 2010 年之后市场基本进入平稳增长阶段,截至 2016 年底,全国民用汽车保有量约为 1.94 亿辆,千人汽车保有量为 144 辆/千人,与主要发达国家超过 600 辆/千人和世界平均 183 辆/千人的汽车保有量水平相比,中国汽车市场仍存在较大增长空间。预计到 2020 年,我国汽车保有量将突破 2.43 亿辆。

随着我国汽车保有量的快速增长,汽车尾气的排放也给环境带来了严重污染。据环保部 2016 年 6 月 2 日发布的《2016 年中国机动车环境管理年报》报道,2015 年全国机动车排放污染物 4 532.2 万 t,其中氮氧化物(NO_x)584.9 万 t,颗粒物(PM)56.0 万 t,碳氢化合物(HC)430.2 万 t,一氧化碳(CO)3 461.1 万 t。汽车是污染物总量的主要贡献者,其排放的 NO_x 和 PM 超过 90%,

HC 和 CO 超过 80%。自 2011 年以来,国内部分地区空气呈现出煤烟和机动车尾气复合污染的特点,很多城市地区雾霾现象频繁发生。数据显示,2013 年为新中国成立以来雾霾最严重的一年,北京地区雾霾天数达到 189 天,全国平均雾霾天数达 29.9 天。到 2016 年,北京空气质量不达标天数仍有 168 天,尽管 PM_{2.5} 持续下降,年平均浓度为 73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,仍然超过国家标准 109%。除了对气候影响之外,由于机动车大多行驶在人口密集区域,尾气排放会直接影响人类健康。因此,汽车尾气污染已成为我国大气环境污染最突出、最紧迫的问题之一。

汽车尾气中含有大量的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)和可吸入颗粒物等,这些物质对人类和整个生态环境危害极大。一氧化碳(CO)与人体血液中的血红蛋白有很强的亲和力,使血液丧失对氧的输送能力而产生缺氧中毒。而汽车尾气中排出的多种 NO_x 中,一氧化氮(NO)与人体血液中血红蛋白的亲和力比 CO 还强,两者结合后会对眼睛、鼻子、咽喉、支气管和肺部等带来损害,严重时可致人于死地。碳氢化合物(HC)为燃油未经完全燃烧后排出的气体,具有一定的毒性和易燃易爆的特性,其中的苯类物质又具有致癌作用。此外,HC 与 NO_x 在阳光下极易发生光化学反应,形成以臭氧(O₃)和以醛类为主的光化学烟雾。碳微粒和其他杂质粉尘等可吸入颗粒物是柴油机的主要排放物,其粒径较小,且能长期悬浮于空气中,是造成雾霾现象的罪魁祸首。这些颗粒易通过呼吸系统而沉积于肺泡内,极具致癌作用。为了解决这些有害物质排放造成的污染问题,一系列机动车尾气净化技术应运而生。

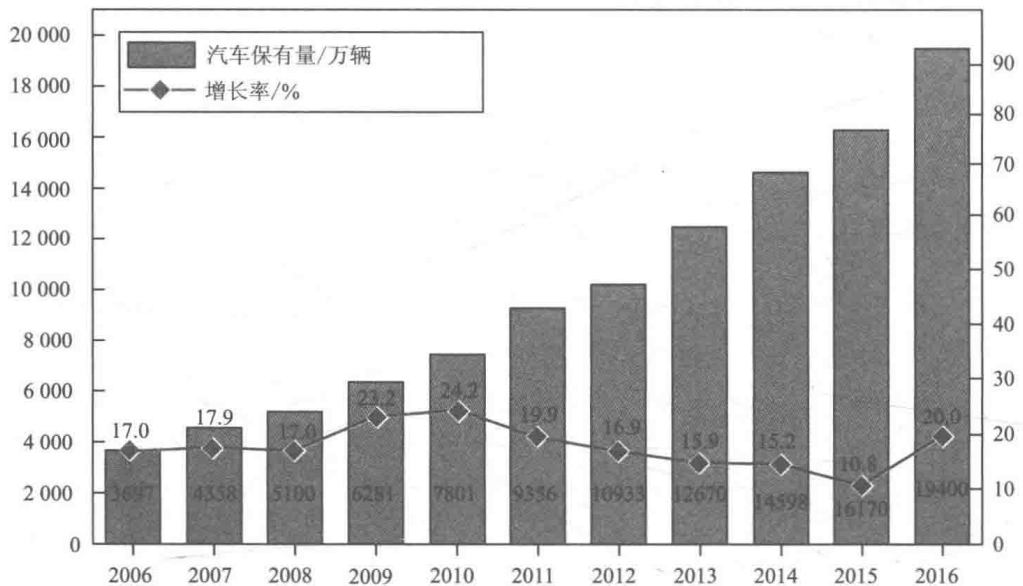


图 1-1 2002—2012 年我国民用车辆拥有量及其增长率

1.1.2 机动车尾气净化技术简介

1.1.2.1 尾气净化方法

从技术的角度看,减少机动车排放应该从提高燃油品质、机内净化和机外净化三方面同时着手。三种技术应该配套使用、分层次地协调发展^[2,3]。

首先,在油品方面,目前国外多采用低硫或无硫燃油,并适当控制燃油的辛烷(汽油)或十