

光子 - 离子协合催化材料 活化油节能减废研究

黄丽容 陈宇航 金宗哲 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

江西理工大学优秀博士论文文库

江西省自然科学基金一般项目支持(编号: 20171BAB206030)

江西省教育厅科技重点项目支持(编号: GJJ180422)

光子-离子协同催化材料 活化油节能减废研究

黄丽容 陈宇航 金宗哲 著

北 京

冶金工业出版社

2019

内 容 提 要

本书系统地阐述了光子-离子协催化的作用机理和该材料的应用,全面反映了催化材料的研究现状和发展趋势。

全书共6章,内容包括:引言,国内外节能减废技术和光催化材料的发展概况,协催化材料的制备及其作用机理,协催化材料节能减废实验以及节能减废机理。

本书可作为载运工具运用工程专业的研究生教材以及高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

光子-离子协催化材料活化油节能减废研究/黄丽容等著.
—北京:冶金工业出版社,2019.5
ISBN 978-7-5024-8084-4

I. ①光… II. ①黄… III. ①光催化—功能材料—应用—
节能—研究 ②离子—催化—功能材料—应用—节能—研究
IV. ①TB34 ②TK018

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 064712 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 戈 兰 王琪童 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8084-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 5 月第 1 版,2019 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm;7.5 印张;142 千字;109 页

46.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

本书研究了具有活化空气、活化油的光子-离子协合催化材料（简称协合催化材料）。协合催化材料是集光催化、离子催化、辐射催化为一体的新型功能材料。

协合催化材料在废渣利用和内燃机的节能减废等方面有较好的效果，具有广阔的应用前景。协合催化粉体是由稀土元素掺杂具有光催化功能的纳米 TiO_2 与具有离子催化功能的电气石粉体复合而成的，协合催化粉体具有较强的产生自由基和负离子的能力。将协合催化粉体与具有辐射性的含钍（Th）的稀土废渣共同制备成协合催化材料。由于协合催化材料在原来光催化材料和离子催化材料的基础上添加了稀土废渣和多种变价金属离子，因此该材料在无日光的条件下，在辐射催化作用下，电子-自由基-分子之间存在一个长期循环的过程，循环的效率和产生负离子的量取决于金属离子的氧化、还原电位即变价的难易程度。协合催化材料不仅解决了光催化反应量子效率低的问题，还具有活化空气、活化油等功能。

为了进行内燃机节能和减废实验，制备了活化空气的板块协合催化材料和活化油的球粒状协合催化材料。将协合催化材料活化空气、活化油的技术应用在发动机上，通过在小型柴油机、大型内燃机车上试验表明，柴油的油耗有所降低，废气排放下降也比较明显，能够达到活化燃油节能减废的目的。

协合催化材料发生 γ 衰变，放出的 γ 射线是光子，光子传递给物质的分子或原子的同时，在物质中产生电子、离子和激发分子。它们将迅速通过化学键断裂，离子分离反应，产生自由基。将协合催化材料应用在柴油改性方面，柴油经过协合催化材料活化后，通过 ESR 波谱分析，柴油中的一些分子转化为活性粒子自由基，利于组织混合气燃烧，可以减少 NO_x 、CO 等污染性气体的产生；活性分子增多，分子之间的运动加剧，柴油的温度上升，分子间作用力减小，分子间结合

比较疏松, 体积增加, 密度减小, 因此柴油的温度比普通柴油的温度高; 密度减小; 黏度相应减小; 十六烷指数有所提高; 表面张力下降。柴油的这些性质的改善有利于其完全燃烧, 减少废气的排放, 因此说明协合催化材料能够活化柴油, 改善柴油的燃烧品质, 达到减少废气和节省燃油的目的。

本书的工作是在博士生导师金宗哲教授的悉心指导下完成的, 金宗哲教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。金宗哲教授悉心指导和不倦教诲使我终生受益。金宗哲教授渊博的知识、开阔的视野、新颖的思路、洞察分析问题的能力、对事业的追求和科学的治学态度, 给我留下了深刻的印象。金宗哲教授宽以待人的品格、勇于开拓的精神、谦和儒雅的学者风范及精益求精、一丝不苟的工作精神, 无不让我衷心钦服, 同时也给我潜移默化的影响。

在本书撰写工作过程中, 得到北京交通大学徐宇工教授、韩建明教授、翟洪祥教授、周洋教授、张鹏教授、李德才教授、张志力副教授、王毅副教授和刘建华高级工程师等多方面的支持和帮助, 在此表示衷心的感谢。各位老师渊博的知识、活跃的学术思想以及团结互助的精神将使我终生难忘。感谢河北工业大学梁金生教授对本书提出的宝贵修改意见。

感谢北京交通大学机电学院给我提供良好的学习和科研环境, 感谢有关领导的帮助。感谢硕士研究生卫罡、麦小波、王圣威、边莉等在实验室工作及本书撰写期间, 对我书中的实验研究工作给予的热情帮助, 在此向他们表达我的感激之情。

本书主要介绍光子-离子协合材料的研究应用和协同催化机理, 也介绍了一些研究经验并提出今后的研究方向, 由于作者的水平和对相关信息的掌握不全面等原因, 难免有遗漏和不准确之处, 恳请读者指正并提出宝贵意见, 以便修正。

作 者

2019年1月

目 录

1 引言	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 课题研究内容	2
2 国内外节能减废技术和光催化材料的发展概况	4
2.1 改善内燃机燃烧以降低油耗和减少有害物排放的技术	5
2.1.1 改善柴油车尾气污染技术的进展	6
2.1.2 国外柴油性质对排放物影响的研究成果	7
2.1.3 国外柴油质量标准发展趋势	9
2.1.4 我国柴油清洁化进程	11
2.1.5 改善柴油机排放的措施	14
2.2 稀土材料在能源环境领域中的应用	15
2.2.1 稀土在汽车尾气净化中的作用	16
2.2.2 稀土催化材料在石油化工中的应用	18
2.3 催化材料的发展概况	18
2.3.1 光催化技术研究概况	18
2.3.2 离子催化研究概况	24
3 协合催化材料的制备及其作用机理	29
3.1 原料	30
3.1.1 主要原料的选择	30
3.1.2 功能添加剂的选择	31
3.2 协合催化粉体的制备	31
3.2.1 制备稀土掺杂纳米 TiO_2 溶胶	31
3.2.2 协合催化粉体的制备	32
3.3 协合催化粉体的表征	33
3.3.1 X 射线衍射分析	33
3.3.2 扫描电子显微镜分析	35
3.3.3 电子自旋共振实验	37

3.4 协合催化材料的制备和特性表征	40
3.4.1 协合催化材料的制备	40
3.4.2 协合催化材料的特性表征	42
3.5 协合催化陶瓷的制备	45
3.5.1 微孔球粒状陶瓷的制备	45
3.5.2 活化空气的协合催化材料的制备	46
3.6 协合催化材料的作用机理	48
3.6.1 TiO_2 光催化反应	48
3.6.2 稀土元素掺杂纳米 TiO_2	50
3.6.3 协合催化材料协合催化反应	50
3.7 协合催化材料应用前景	58
3.8 本章小结	59
4 协合催化材料节能减废实验	61
4.1 协合催化材料在台架实验机上的实验	62
4.1.1 实验设备及方案	62
4.1.2 实验结果及讨论	64
4.2 协合催化材料在北京型内燃机车的实验	65
4.2.1 实验设备及方案	65
4.2.2 实验结果	68
4.3 交通部汽车运输行业能源利用检测中心实验	71
4.3.1 主要仪器设备	71
4.3.2 使用要求	71
4.3.3 实验结果	71
4.4 协合催化材料节能减废实验结果分析	72
4.5 本章小结	77
5 协合催化材料节能减废机理	79
5.1 协合催化材料节能减废理论分析——“预处理”理论	79
5.1.1 活化空气	79
5.1.2 活化油	80
5.1.3 活化空气、活化油“预处理”理论	82
5.2 协合催化材料改善柴油品质的实验表征	84
5.2.1 协合催化材料对柴油自由基的影响	85
5.2.2 协合催化材料对柴油物性的影响	86

5.3 实验结果讨论	92
5.4 本章小结	94
6 结论及展望	96
6.1 结论	96
6.2 展望	97
参考文献	99

1 引 言

1.1 课题研究背景

近年来,我国汽车工业飞猛发展。据中国汽车工业协会统计分析,2015年12月,汽车产销保持回升态势,产销量双双超过260万辆,再创历史新高,2005~2015年我国汽车产量走势如图1所示^[1],2017年我国汽车保有量已突破2亿辆^[2],汽车工业迅速发展带来的负面影响日趋突出。一是能源问题。据国务院发展研究中心报告,到2010年和2020年,我国机动车的燃油需求量将分别达到1.38亿吨和2.56亿吨,供求关系将十分紧张。人类目前使用的主要能源有石油、天然气和煤炭三种。根据国际能源机构的统计,地球上这三种能源能供人类开采的年限,分别只有40年、50年和240年。值得注意的是,中国剩余可开采储蓄仅为1390亿吨标准煤,按照中国2003年的开采速度16.67亿吨/年,仅能维持83年。中国石油资源不足,天然气资源也不够丰富,中国已成为世界第二大石油进口国。二是污染问题越来越受到人们的关注^[3,4]。燃油是消耗性、短时间内不可再生资源,随着全球性的资源紧缺、油价上涨,提高汽车燃油经济性、降低燃油消耗不仅可以降低汽车运输成本,而且对保护环境具有重要意义。

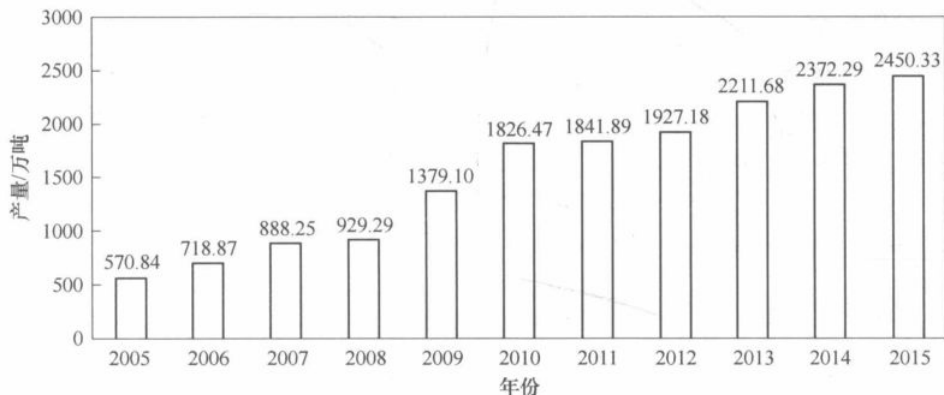


图1 2005~2015年我国汽车产量走势图

相关研究调查表明^[5],全球每年因汽车废气排放引发的呼吸道疾病患者高达上百万,作为城市的主要污染源,汽车尾气污染给人类的生命健康造成了严重的危害。但是,当前我国的汽车排放控制水平远远低于其他欧美国家,加之城市道

路规划建设不完善,进而加大了对环境的污染。严峻的环境污染问题敦促我们必须高度重视汽车尾气排放问题,积极采取措施进行干预,进而有效改善大气环境,提高环境质量,促进社会经济的和谐发展。

因此开发新能源,特别是用清洁能源替代传统能源,迅速地逐年降低它们的消耗量,同时提高对现有资源的利用,保护环境改善城市空气质量,早已成为实现社会的可持续发展的重要课题。发达国家的能源专家认为,风能、波浪能、地热能、氢能和太阳能五种新能源,在今后将肯定会优先获得开发利用。太阳能不仅清洁干净,而且供应充足,每天照射到地球上的太阳能是全球每天所需能源的一万倍以上。直接利用太阳能来解决能源的枯竭和地球环境污染等问题是其中一个最好、直接、有效的方法。为此,我国制定实施了“中国光明工程”计划。为了充分利用太阳能,一些学者模仿自然界植物的光合作用原理开发出人工合成技术,这种技术被称为“21世纪梦”的技术,它的核心就是开发高效的太阳光响应型半导体光催化剂。

目前国内外光催化的研究多数停留在二氧化钛及相关修饰。尽管这些工作卓有成效,但是在规模化利用太阳能方面还远远不够。因此搜寻高效太阳光响应型半导体作为新型光催化剂成为当前此领域最重要的课题。

稀土是镧系金属和钇的总称,稀土元素特殊的电子结构使其具有很好的光、电、磁等特性,稀土元素能在不同领域中得到应用,被誉为新材料的宝库,同时也是改造传统材料的“维生素”。在信息、纳米科学为先导的前沿科学中及近代光、电、磁等新材料发展中起着重要的作用。

多孔陶瓷是一种经高温烧成,体内具有大量彼此相通或闭合气孔的陶瓷材料。具有低密度、高渗透率、抗腐蚀、良好的隔热性能、耐高温和使用寿命长等优点,是一种新型功能材料。其主要品种有多孔陶瓷、蜂窝陶瓷、泡沫陶瓷、波纹陶瓷以及孔梯度陶瓷和多孔功能陶瓷等。它的主要性能在于具有高的气孔率、表面与可调节的气孔形状、孔径和气孔在三维空间的分布等,以及利用其高的比表面积相匹配的优良的热、电、光、磁、化学、辐射等功能。近年来,对其制备工艺以及应用的研究较多,发展较快。

1.2 课题研究内容

我国已进入世界上自然资源损耗最严重的国家行列。每日耗水量世界第一,污水排放量世界第一,能源消费和二氧化碳排放量世界第二。经济的飞速发展中存在亟待解决的环保问题,发展循环经济与开发新能源迫在眉睫,循环经济要求企业采用清洁技术来提高资源利用率,因此,除了应用已研究出来的技术去改进发动机以外,从新的角度去改进发动机,达到提高燃烧效率和减少有害废气排放的目的,是各个企业和科研单位的研究重点。

协合催化材料由纳米 TiO_2 、稀土元素、含 ThO_2 的稀土废渣和电气石粉体为主复合而成, 该材料有效回收利用稀土废渣, 利用多孔陶瓷制备工艺在紫外、可见光、红外、微波条件下都具有光催化及离子催化效果, 产生大量的自由基和负离子, 其催化效率大大提升。由于通过多种组分的协同作用, 使其某些性能联合效果大于单独作用效果, 产生协合作用的效果, 因此叫协合催化材料。

本课题的研究内容主要包括以下几方面:

(1) 以稀土元素、纳米 TiO_2 、电气石为主要原料制备协合催化粉体。

(2) 利用 XRD、SEM、STM/STS、ESR 等分析手段对材料的组成结构、催化性能等进行分析和表征。

(3) 制备适用于内燃机车供油和供气系统的, 能够活化燃油和空气的多孔陶瓷材料。

(4) 探讨协合催化材料协合催化机理及模型。

(5) 探讨协合催化材料节油减废机理。

(6) 利用协合催化材料来活化柴油, 研究柴油的自由基变化, 柴油的一些理化性质的变化。

(7) 研究了协合催化材料在小型柴油机、内燃机车以及汽车上的节能减废的应用效果。

2 国内外节能减废技术和光催化材料的发展概况

全球经济复苏增大了对石油的需求，油价因此节节上扬，国际原油价格截至去年已经上涨了 10%，上升到 13 年来的高峰。这股强劲的风潮也波及到了中国车市，油价上涨到历年来最高。油耗问题成为当今消费者首要考虑的因素之一。当今世界燃油经济性最佳的发动机当属直喷式柴油机^[6-15]，这是由柴油和柴油发动机的技术特点决定的，在日常使用的各种燃料中，柴油的能量密度最高，比液化天然气高出近一倍，比汽油高出 10% 以上。与汽油相比，柴油不易挥发，着火点较高，不易因偶然情况被点燃或发生爆炸。实验证明，小型柴油发动机比汽油机的燃油经济性高出三分之一。另外柴油轿车的保养费用也普遍低于汽油轿车。

我国的《汽车产业发展政策》也强调要加强对柴油轿车的研发。柴油机有比汽油机优越的动力性和燃油经济性。目前生产的大、中型货车主要是柴油机，小型货车中柴油机的比例也在不断增加。从环保角度看，柴油机的工作原理属于富氧燃烧，排放的一氧化碳（CO）比汽油机少；柴油作为燃料被高压喷入燃烧室后雾化均匀，燃烧充分，碳氢化合物（HC）的排放又较汽油机少得多；至于氮氧化物（NO_x）的排放，则因车辆负荷的不同而不同。一般来说，柴油机在负荷较小时排放量比汽油机高，而在大负荷时，又远低于汽油机；另外，在加剧温室效应方面，柴油机的作用比汽油机低 45%。压燃式的柴油机比点燃式的汽油机具有更高的能量转化率能源消耗为汽油机的 45%~60%。加之柴油价格低，且保持稳定，发动机寿命也普遍比汽油机产品长。因此，世界各国都在致力于柴油机的研究。欧美国家已有成功的柴油机推广实例：目前，欧美国家的 100% 重型车、90% 轻型车采用柴油机，欧洲柴油轿车已占轿车年产量的 32%，法国、西班牙等国高达 50% 以上。以英国为例，根据目前的燃油价格，和使用排量相同的汽油轿车相比，柴油轿车每年可以给每位英国消费者节省近 600 英镑的燃油费用。

柴油机与汽油机相比有许多优点，但是柴油机排出的微粒物非常小（一般小于 1 μm ，平均为 0.1~0.2 μm ），且其排放高度正处于人们的呼吸带高，因此在大气的悬浮物中，其危害最大。根据微粒化学成分分析表明，微粒中的主要成分是碳微粒，但其经常夹附着 SO₂ 以及致癌物质多环芳香烃，苯并芘等有害物质，它对人类有着特殊的危害性和毒性。因此，国内外对排放标准中微粒排放量限制日益严格。

从对国产车用柴油机的测试结果来看,烟度值普遍偏高。因此,对国产车用柴油机而言,除制造部门应着手改进结构,提高制造工艺和整机性能外,对以前已投入使用的柴油车应采取相应措施控制其碳烟排放。

2.1 改善内燃机燃烧以降低油耗和减少有害物排放的技术

“环保”和“节能”是世界永恒的主题。在汽车保有量日益增加,能源危机来临的今天,降低汽车油耗和减少排放成为内燃机制造领域的一大热点。

为了能适应市场的需要,除要求提高发动机的技术以外,燃油品质也是很重要的一环。内燃机的节能环保是重中之重,而造成车用柴油浪费和环境污染的有^[16]:(1)燃烧不完全和冒黑烟。柴油中含有太多的重质芳烃、胶质和沥青质等,致使汽化燃烧速度太慢,未来得及完全燃烧而排出。密度大的柴油燃烧不完全冒黑烟。(2)燃烧不良、冒白烟。尾气中排出含有未燃的雾状类白烟并有燃油气味,浪费柴油。(3)积炭过多。如燃烧室,特别是喷油器附近积炭过多,造成燃油雾化不良,以致燃烧不完全。因此从柴油的品质着手,用一些新的技术来改善柴油的某些性质使其能够充分燃烧达到节能和环保的目的。近半个世纪以来研究发明了很多技术来对燃油进行改性。有掺水乳化柴油的研究^[17],在乳化油方面最早是1913年剑桥大学的Hopkinson教授,其目的是解决内燃机的内部冷却和消除汽油机爆燃。1927年英国首次利用超声波制成了汽油掺水乳状液。我国在20世纪50年代末和60年代初曾展开过大规模的燃油掺水超声乳化应用尝试,在80年代达到高潮,以后把该技术列入“八五”期间重点研制及推广项目。但是到目前为止,乳化油仍未得到推广和应用。电场或磁场激活燃烧的技术是1924年开始研究提出的,但是至今尚没有产业化,也没有明确节能减废的机理,其发明人及主要方式及其效果列于表2.1。

表 2.1 激活燃烧技术

年 份	发明人	方 式	效 果
1924	Malinowski ^[18]	电场	促进燃烧
1951	Calocate 等 ^[19]	磁场	火焰稳定
1973	吉巖国雄 ^[20]	放射性	燃料改性
1976	Asakawa ^[21]	电场	促进燃烧
1987	浅川勇吉 ^[22]	电场	加快燃烧、提高热导和蒸发
1998	Fujita 等 ^[23]	磁场	提高氧气量
2001	Watanabe ^[24]	放射性	燃烧速度提高9%~20%,节能、减废效果显著

Los Alamos 美国国家实验室研究中的等离子燃烧技术在燃烧领域可能引起重大的突破^[25]。但是以上所说的节能和减废效果没有得到实际应用。

含Ce催化剂在柴油机添加剂中得到广泛应用,如北京化工大学的李仙粉

等^[26]用环烷酸铈作为消烟助燃剂加入到柴油中,可使排气烟度有所降低,烟度平均降低 80% 以上,燃油消耗率也有所下降,平均节油率在 3.8% 以上。于工化^[27]发明的高效环保节油器可使柴油在通过该装置时,利用合成陶粒发出的振荡波,改变油的分子结构,使其平均缩小细分,正负离子重排,使受压的油分子释放,产生完全燃烧,从而达到节省燃油、增加动力、减少污染、延长设备寿命的四重功效。

2.1.1 改善柴油车尾气污染技术的进展

柴油机中的有害排放物以 NO_x 及微粒 (PM) 为主,因此应主要控制这二者的排放量。基本对策是:降低进气温度、减少参加预混合燃烧的燃油量、降低最高燃烧温度、优化燃烧室内气流运动等以减少 NO_x 的排放;提高燃油雾化质量、合理分布燃油进气充量、加速燃油与空气的混合、减少润滑油消耗量等。

工程机械对环境的影响主要有三个:一是柴油机的废气排放物对大气的污染;二是噪声对人居环境的污染;三是废油、废水对土壤或地表水的污染。其中,尤以废气排放对人类健康的危害最大。

2.1.1.1 废气中污染物及其危害

柴油机排放的废气中包含有气态、液态及固态的污染物。气态污染物中含有 CO_2 、 CO 、 H_2 、 NO_x 、 SO_2 、 HC 、氧化物,有机氮化物及含硫混合物等;液态污染物中含有 H_2SO_4 、 HC 、氧化物等;固态污染物有碳、金属、无机氧化物、硫酸盐,以及多环芳烃 (PAH) 和醛等碳氢化合物。

上述污染物中,最主要的是 CO 、 HC 、 NO_x 以及固体微粒 (PM)。CO 是柴油不完全燃烧产生的无色无味气体;HC 也是柴油不完全燃烧和气缸壁淬冷的产物; NO_x 是 NO_2 与 NO 的总称,它们都是在燃烧时空气过量、温度过高而生成的氮气燃烧产物, NO 在空气中即被氧化成 NO_2 , NO_2 呈红褐色并有强烈气味;PM 是所排气体中可见污染物,它是由柴油燃烧中裂解的碳 (干烟灰)、未燃碳氢化合物、机油与柴油在燃烧时生成的硫酸盐等组成的微粒,也就是我们常见的由排气管冒出的黑烟。相对汽油机而言,柴油机的 CO 和 HC 排放量较少,主要排放的污染物是 NO_x 和 PM。

CO 通过呼吸道进入人体后,会同血红蛋白结合,破坏血液中的氧交换机制,使人缺氧而损害中枢神经,引起头痛、呕吐、昏迷和痴呆等后果,严重时会造成 CO 中毒。

HC 中含有许多致癌物质,长期接触会诱发肺癌、胃癌和皮肤癌。

NO_2 刺激人眼黏膜,引起结膜炎、角膜炎,吸入肺脏还会引起肺炎和肺水肿。

HC 和 NO_x 在阳光强烈时的紫外线照射下, 会产生光化学烟雾, 使人呼吸困难、植物枯黄落叶、加速橡胶制品与建筑物的老化。

PM 被吸入人体后会引引起气喘、支气管炎及肺气肿等慢性病; 在碳烟微粒上吸附的 PAH 等有机物, 更是极有害的致癌物。

2.1.1.2 柴油机的排放标准

为了控制废气污染, 许多国家都制订了相应的环保法规和排放污染防治的技术政策, 以及控制排放污染物限制的技术监督标准。欧盟柴油机稳态试验 (试验程序 ESC) 时的排放标准如表 2.2 所示。

表 2.2 欧盟柴油机稳态试验 (试验程序 ESC) 时的排放标准

标 准	开始实施年份	污染物排放标准			
		CO	HC	NO_x	PM
欧 I	1992	4.5	1.10	8.0	0.36
欧 II	1998	4.0	1.10	7.0	0.15
欧 III	2000	2.1	0.66	5.0	0.10
欧 IV	2005	1.5	0.46	3.5	0.02

我国已于 2000 年实施了《压燃式发动机和装用压燃式发动机的车辆排气污染物限值及测试方法》(GB 17691—1999)、《压燃式发动机和装用压燃式发动机的车辆排气可见污染物限制及测试方法》(GB 3847—1999) 等排放标准。这些强制性的国家标准等效采用了联合国欧洲经济委员会 (ECE) 有关汽车排放控制的全部技术内容, 意味着我国对新车的排放要求已达到欧洲 20 世纪 90 年代初期水平, 比旧有的国家标准更加严格了。

在执行新标准中, 主要问题是可见污染物排放的测试根据 GB 3847—1999 要求采用取样式不透光度计, 测定连续通过气样管的一部分排气的不透光度, 测量单位为 m^{-1} (光吸收系数)。这种全负荷烟度排放值的测量仪器, 是一种部分流不透光的烟度计 (如 AVL415 型、AVL438 型及 AVL439 型), 目前还是依赖于进口; 因此, 国内仍在沿用旧标准《汽车柴油机全负荷烟度排放标准》(GB 14761.7—1993)、《汽车柴油机全负荷烟度测量法》(HB3847—1993)、《柴油车自由加速烟度排放标准》(GB 14761.6—1993) 及《柴油车自由加速烟度的测量滤纸烟度法》(GB/T 3846—1993), 利用滤纸测定烟度 R_b , 单位为 FSN (滤纸烟度指数)。

2.1.2 国外柴油性质对排放物影响的研究成果

2.1.2.1 硫含量的影响

近年来关于燃料中的硫对颗粒物排放的影响已有很好的认识。燃料中的硫约

98%在燃烧过程中转化为 SO_2 ，其余 2% 作为硫酸盐排放，最终成为颗粒物的一部分。 SO_2 通过排气催化剂会转化为硫酸盐从而使生成的硫酸盐更多，特别在高排气温度下更是如此。Nahel 等人的研究表明，对轿车发动机来说，硫含量在 0.05% 以上时，生成的颗粒物明显增加，这可解释为硫酸盐生成的量增多，而硫含量在 0.05% 以下进一步降低则好处很少。但在使用排气处理催化剂后，燃料中的硫含量就变得更关键了，因为催化剂对硫的活性太高，会生成大量硫酸盐而使颗粒物大大增加。即使硫含量为 $450\mu\text{g/g}$ ，也会使颗粒物比没有催化剂时增加 1 倍，甚至在硫含量降至 $10\mu\text{g/g}$ 时，也只能将总颗粒物恢复到不用催化剂时硫含量为 $450\mu\text{g/g}$ 的水平。最近的研究集中在开发减少硫酸盐的生成而又不影响 CO 和 HC 脱除能力的催化剂^[28]。

Wall 等人^[28]对重负荷直接喷射式发动机的研究表明，硫含量由 0.4% 降至 0.05%，颗粒物减少 36%。壳牌公司对同类发动机的研究表明，燃料硫含量与颗粒物中硫酸盐量之间有线形关系，直接与颗粒物质量有关。同时发现发动机低负荷时的硫酸盐比满负荷时多，可能是结合水较多的缘故。另有研究表明，硫对没有催化剂的轻负荷车辆没有影响，而对重负荷车排放的影响与发动机设计和试验程序有很大关系。高排气温度可导致过多的硫酸盐生成。有的研究认为硫对轻、重负荷车辆的颗粒物排放都有影响，而对重负荷车辆的影响较大，硫含量是燃料产生颗粒物质的关键性质。

2.1.2.2 芳烃含量

Wall 等人调查了芳烃含量对重负荷直喷式发动机的影响。结果表明，芳烃含量由 30% 降至 10%，颗粒物约减少 16%。一系列试验表明，目前生产的直喷式发动机中，在暖车状态或过渡状态，芳烃对颗粒物生成没有明显影响，燃烧环境可能使芳烃影响颗粒物的生成。在间接喷射式发动机冷起动条件下，芳烃对重负荷柴油机的颗粒物排放没有影响。对直喷式和间接喷射式发动机的研究表明，单环芳烃对颗粒物排放没有影响，多环芳烃由 3.3% 增至 5.7% 时，使颗粒物增加 15%，但由二环或三环芳烃增加的则不明确。另一研究对有催化处理和无催化处理的间接喷射式发动机进行轿车试验，总芳烃对颗粒物仍无影响，而多环芳烃则影响颗粒物。多环芳烃与密度有直接的对应关系，所以密度的影响可能由多环芳烃的含量所致。研究表明，减少多环芳烃对减少轻、重负荷柴油车的 NO_x 和颗粒物排放都是有利的。有的研究表明，降低总芳和密度是减少 NO_x 的最重要因素，减少三环芳烃可减少颗粒物中的多环芳烃和致变物。

2.1.2.3 密度

壳牌公司的研究结果表明，燃料密度由 840kg/m^3 降至 800kg/m^3 ，颗粒物

减少 13%，但在现代化发动机中，颗粒物最多减少 3%。在轻负荷车试验中，无催化剂车辆的颗粒物排放可用密度的非线性函数表示。在重负荷车试验中，密度的影响随发动机技术而异。燃料密度对颗粒物影响的结论：（1）在稳定状态试验时，密度对 pre-EuroI 发动机的影响最明显；（2）密度对间接喷射式发动机的颗粒物排放影响最大；（3）对无催化剂直接喷射式车辆，情况不十分清楚，密度对颗粒物有影响，但多环芳烃影响也显著；（4）对有催化剂的车辆，密度的影响大大减少，催化剂可选择性脱除可溶性有机物而显著减少颗粒物生成。

2.1.2.4 十六烷值

各种研究结果没有得出燃料的十六烷值对颗粒物影响的明确结论。有些研究发现十六烷值只对间接喷射式发动机有影响，但另一些人发现十六烷值对直接喷射式和间接喷射式发动机都没有影响。影响都与试验周期有关。增加十六烷值可能只减少可溶性有机物、而不减少总颗粒物。结论是，十六烷值在 48 以上不影响颗粒物，但低于此值则有负效果。欧洲的研究表明，燃料的十六烷值由 50 增至 58，可使 CO 和 HC 排放减少 10.3% 和 6.3%，使 NO_x 减少 0.6%，对颗粒物排放无明显影响^[29~32]。

2.1.3 国外柴油质量标准发展趋势

2.1.3.1 柴油低硫化

美国从 1993 年 10 月 1 日起开始实行车用柴油硫含量质量分数不大于 0.05% 的指标。欧洲联盟从 1996 年 10 月起在各成员国中实行车用柴油硫含量不大于 0.05% 的指标。日本已决定从 1997 年起实行这一指标，韩国计划在 1998 年达到这一指标。1996 年欧洲市场车用柴油硫含量的质量分数平均水平为 0.045%，1996 年 6 月欧洲联盟已提出 2000 年车用柴油规格的指令草案，其中规定硫含量为不大于 0.035%。ECE 已建议 2005 年车用柴油硫含量不大于 $50\mu\text{g/g}$ 。目前我国柴油规格对硫含量的质量分数规定是普通柴油不大于 1.0%，一级柴油不大于 0.5%，优质柴油不大于 0.2%。计划 1999 年初柴油含硫量降至不大于 0.2%，2000 年降至不大于 0.1%，其中城市柴油不大于 0.05%。

2.1.3.2 限制多环芳烃

由于柴油中的多环芳烃与颗粒物质的生成有很大关系，ECE 已建议 2000 年的柴油将多环芳烃体积含量从目前平均市场水平的 9% 降至 6%，并建议 2000 年的柴油规格将多环芳烃含量最大值限制为 11%，欧洲联盟提出的 2000 年柴油规格草案将 15°C 密度限值从目前的 $820\sim 860\text{kg/m}^3$ ，改为不大于 845kg/m^3 ，显然这