[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
F01N 3/20 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105319.0

[43] 公开日 2006 年 1 月 18 日

[11] 公开号 CN 1723341A

[22] 申请日 2003.11.17
[21] 申请号 200380105319.0
[30] 优先权
[32] 2002.11.15 [33] US [31] 60/426,604
[86] 国际申请 PCT/US2003/037022 2003.11.17
[87] 国际公布 WO2004/046514 英 2004.6.3
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.7
[71] 申请人 能量催化系统公司
地址 美国加利福尼亚州
[72] 发明人 R·A·达拉贝塔 J·西泽龙
D·R·谢里登

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 龙传红

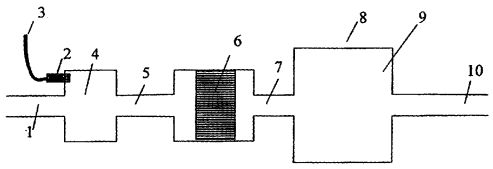
权利要求书 6 页 说明书 33 页 附图 10 页

[54] 发明名称

减少贫燃发动机 NOx 排放的装置和方法

[57] 摘要

本发明提供在含 O_2 气流中生成 H_2 和 CO 的装置和方法。本发明还提供从含 O_2 气流中、特别是从贫燃发动机如柴油机排放的富氧废气中脱除 NO_X 的装置和方法。本发明包括能够有效地将加入的烃燃料转化为 H_2 和 CO 的还原性混合物的燃料处理器。加入的燃料可以是部分车辆上的车载燃料。H_2 和 CO 掺入废气后在选择性贫 NO_X 催化剂上反应，将 NO_X 转化为 N_2，从而提供控制 NO_X 排放的有效方法。



1、一种生产还原性气体的装置，该装置包括:

燃料喷射器和催化区，其中催化区包括氧化催化剂和重整催化剂，其中所述燃料喷射器的结构是将燃料喷入所述催化区上游的至少部分含氧气流中，从而当所述气流流经所述催化区时在所述气流中提供富区和贫区。

2、权利要求 1 的装置，该装置的结构是当含氧气流中的富区流经催化区时，富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流。

3、权利要求 2 的装置，其还包括盛有烃燃料的储存器，其中所述储存器与所述燃料喷射器流体连通，并且其中所述还原性气流包括 H_2 和 CO。

4、权利要求 3 的装置，其中所述燃料喷射器适合将烃燃料间歇地导入含氧气流中，从而形成相互交替的富区和贫区。

5、权利要求 3 的装置，其中所述燃料喷射器适合将烃燃料基本连续地导入部分含氧气流中，从而形成富区，并且其中该装置的结构使富区流经的催化区部分随时间而变化。

6、权利要求 3 的装置，其中所述烃燃料选自气体、液体、氧化、含氮和含硫的烃。

7、权利要求 3 的装置，其中所述烃燃料选自汽油和柴油燃料。

8、权利要求 1 的装置，其中所述催化区包括至少一个整块结构。

9、权利要求 8 的装置，其中所述整块结构包括多个通道。

10、权利要求 8 的装置，其中所述整块结构包括金属。

11、权利要求 8 的装置，其中所述整块结构包括陶瓷材料。

12、权利要求 1 的装置，其结构是当含氧气流的富区和贫区流经催化区时，催化区的温度保持为约 450-1000℃。

13、权利要求 4 的装置，其中所述燃料喷射器适合以约 0.1-10 秒的富-贫周期喷射燃料，其中所述富-贫周期中的富部分为所述富-贫周

期的约 10-90%。

14、权利要求 1 的装置，其还包括在催化区上游的加热器或换热器，其中所述加热器或换热器与催化区气流连通。

15、权利要求 1 的装置，其还包括在所述燃料喷射器下游和所述催化区上游的预氧化催化剂，其中所述预氧化催化剂包括氧化催化剂，所述燃料喷射器的结构是将燃料导入所述预氧化催化剂上游的至少部分含氧气流中，使得当所述气流流经预氧化催化剂时，经由燃料喷射器导入的至少部分燃料被氧化，从而加热所述气流。

16、权利要求 15 的装置，该装置还包括在所述预氧化催化剂下游和所述催化区上游的混合器，其中该装置的结构是使经由燃料喷射器导入且流经所述预氧化催化剂的部分燃料被蒸发，其中所述混合器的结构是主要以径向方式将所述蒸发的燃料混入所述气流中。

17、权利要求 16 的装置，其中将预氧化催化剂涂布在整块催化剂结构的部分通道的内壁上。

18、权利要求 17 的装置，其中所述部分的比例是约 20-80%。

19、一种用于减少贫燃发动机的含氧排放物中氮氧化物(NO_x)含量的装置，该装置包括:

燃料喷射器和第一催化区，其中第一催化区包括氧化催化剂和重整催化剂，其中所述燃料喷射器的结构是将燃料喷入所述催化区上游的贫燃发动机排放的至少部分含氧废气流中，从而在所述废气流流经所述第一催化区时在所述废气流中提供富区和贫区，和

在所述第一催化区下游的第二催化区，其包括在还原性气体存在下能够将 NO_x 还原为 N_2 的催化剂。

20、权利要求 19 的装置，该装置的结构是当含氧气流中的富区流经第一催化区时，富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流，并且其中该装置的结构是使至少部分废气流和第一催化区中产生的至少部分还原性气流流经第二催化区，其中当所述废气流和所述还原性气流流经第二催化区时，NO_x 在第二催化区中的催化剂上还原为 N_2。

21、权利要求 20 的装置，其还包括盛有烃燃料的储存器，所述储存器与所述燃料喷射器流体连通，并且其中所述还原性气流包括 H_2 和 CO。

22、权利要求 21 的装置，其中所述燃料喷射器适合将烃燃料间歇地导入含氧气流中，从而形成相互交替的富区和贫区。

23、权利要求 21 的装置，其中所述燃料喷射器适合将烃燃料基本连续地导入部分含氧气流中，从而形成富区，并且其中该装置的结构是使富区流经的第一催化区部分随时间而变化。

24、权利要求 19 的装置，其中所述贫燃发动机是柴油机。

25、权利要求 21 的装置，其中所述烃燃料是柴油燃料。

26、权利要求 23 的装置，其中该装置的结构是使部分废气流转换为所述第一催化区上游的滑流，并且其中所述燃料喷射器的结构是将燃料喷入所述第一催化区上游的滑流中。

27、权利要求 26 的装置，其中该装置的结构是使约 5-25vol%的废气流转换为滑流。

28、权利要求 19 的装置，其还包括控制器，其中作为选自废气中 NO_X 的浓度、废气中 O_2 的浓度、发动机转速、发动机扭矩、发动机涡轮增压器增压、发动机吸入空气流量、废气吸入流量、废气流量和废气温度的函数来控制燃料的喷射。

29、权利要求 19 的装置，其还包括控制器，其中作为废气中 NO_X 的浓度的函数控制燃料的喷射，其中 NO_X 的浓度用废气流中至少一个 NO_X 传感器测定。

30、权利要求 19 的装置，其中所述第一催化区包括至少一个整块结构。

31、权利要求 30 的装置，其中所述整块结构包括多个通道。

32、权利要求 30 的装置，其中所述整块结构包括金属。

33、权利要求 30 的装置，其中所述整块结构包括陶瓷材料。

34、权利要求 19 的装置，其结构是当含氧气流的富区和贫区流经第一催化区时，所述第一催化区的温度保持为约 450-1000℃。

35、权利要求 22 的装置，其中所述燃料喷射器适合以约 0.1-10 秒的富-贫周期喷射燃料，其中富-贫周期中的富部分为所述富-贫周期的约 10-90%。

36、权利要求 19 的装置，该装置适合用在包括贫燃发动机的车辆中。

37、权利要求 36 的装置，其中所述贫燃发动机是柴油机。

38、一种包括权利要求 19 的装置的车辆，其中所述装置与所述车辆上的贫燃发动机排放的至少部分废气流接触。

39、权利要求 38 的车辆，其中所述贫燃发动机是柴油机。

40、一种生产还原性气体的方法，其包括:

将燃料导入至少部分含氧气流中，从而在所述气流中产生富区和贫区，其中富区中的部分燃料被氧化，并且富区中至少部分剩余燃料被重整，从而产生还原性气体。

41、权利要求 40 的方法，其中气流的富区和贫区流经包括氧化催化剂和重整催化剂的催化区，其中气流富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整。

42、权利要求 41 的方法，其中所述燃料是烃燃料，并且所述还原性气体包括 H_2 和 CO。

43、权利要求 42 的方法，其中所述烃燃料间歇地导入气流中，从而形成相互交替的富区和贫区。

44、权利要求 42 的方法，其中所述烃燃料基本连续地导入部分气流中，从而形成富区，其中所述气流的富区流经部分所述催化区，且所述部分催化区随时间而变化。

45、权利要求 40 的方法，其中贫区不包括燃料。

46、权利要求 40 的方法，其中贫区以当量比小于 1 包括燃料。

47、权利要求 40 的方法，其中催化区的温度保持为约 450-1000 ℃。

48、权利要求 43 的装置，其中燃料以约 0.1-10 秒的富-贫周期导入，并且其中富周期为所述富-贫周期的约 10-90%。

49、一种用于减少贫燃发动机的含氧排放物中 NO_x 含量的方法，该方法包括:

将燃料导入贫燃发动机的至少部分含氧废气流中，从而在所述废气流中产生富区和贫区，其中富区中的部分燃料被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料被重整，从而产生还原性气体，和

用至少部分所述还原性气体在催化剂上将所述废气流中的 NO_x 还原为 N_2。

50、权利要求 49 的方法，其中废气流中的所述富区和贫区流经在所述燃料喷射器下游的第一催化区，其中所述第一催化区包括氧化催化剂和重整催化剂，并且其中废气流富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流，和

其中将至少部分还原性气体导入流经所述第一催化区下游的第二催化区的至少部分废气流中，其中所述第二催化区包括在所述还原性气体存在下能够将 NO_x 还原为 N_2 的催化剂，并且其中 NO_x 在所述第二催化区中被还原为 N_2。

51、权利要求 50 的方法，其中所述燃料是烃燃料，并且所述还原性气体包括 H_2 和 CO。

52、权利要求 51 的方法，其中所述烃燃料间歇地导入气流中，从而形成相互交替的富区和贫区。

53、权利要求 51 的方法，其中所述烃燃料基本连续地导入部分气流中，从而形成富区，其中所述气流的富区流经部分所述催化区，其中所述部分催化区随时间而变化。

54、权利要求 49 的方法，其中贫区不包括燃料。

55、权利要求 49 的方法，其中贫区以当量比小于 1 包括燃料。

56、权利要求 49 的方法，其中催化区的温度保持为约 450-1000℃。

57、权利要求 52 的装置，其中燃料以约 0.1-10 秒的富-贫周期导入，其中富周期为所述富-贫周期的约 10-90%。

58、权利要求 49 的方法，其中所述贫燃发动机是柴油机。

59、权利要求 51 的方法，其中所述烃燃料是柴油燃料。

60、权利要求 50 的方法，其中流经所述第一催化区的所述废气流部分转换为所述第一催化区上游的滑流，其中将所述烃燃料喷入滑流中。

61、权利要求 60 的方法，其中使约 5-25vol%的废气流转换为滑流。

62、一种用于生产 H_2 和 CO 的催化剂组合物，其包括氧化催化剂和重整催化剂。

63、一种整块结构，其包括权利要求 62 的催化剂组合物。

64、权利要求 28 的装置，其中该装置在包括发动机控制单元的贫燃发动机的下游，并且其中将控制器并入到发动机控制单元中。

65、权利要求 29 的装置，其中该装置在包括发动机控制单元的贫燃发动机的下游，并且其中将控制器并入到发动机控制单元中。

减少贫燃发动机 NO_x 排放的装置和方法

技术领域

本发明涉及减少燃烧过程中 NO_x 的排放。本发明还涉及将 NO_x 从内燃机中、特别是贫燃内燃机如柴油机排放的废气中脱除。本发明还涉及燃料处理，将烃燃料转化为含 H_2 和 CO 的还原性气体混合物，以及用 H_2 和 CO 还原富氧废气流中的 NO_x。

相关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 11 月 15 日提交的美国临时申请 60/426604 的优先权。

背景技术

在全球许多地方，为了改善空气质量，排放法规越来越严格。在过去的 30 年内，与火花点火式发动机相关的法规一直在严格化，允许的排放量大大减少。这些发动机都是在化学计量的空气/燃料比或接近化学计量的空气/燃料比下操作，结果就开发了三效催化剂技术，用于控制一氧化碳(CO)、未燃烃(UHC)和包括 NO 和 NO_2 的氮氧化物的排放量。三效催化剂技术不适用于贫燃发动机，因为废气混合物中大量过剩的氧减弱了对 NO_x 的还原。这对于具有非常高的 NO_x 排放量和颗粒物(PM)的柴油机或压燃式发动机来说特别成问题。与此同时，在美国和世界许多地方要求提高燃料效率。柴油机的效率非常高，因此是车辆所需的能量源。但为了遵守法律要求，必须降低高排放量。为了达到汽油火花点火式发动机要求的排放标准，现代柴油机的排放量必须减少 10-50 倍，具体取决于发动机。

贫燃发动机包括火花点火式(SI)和压燃式(CI)发动机。与同等的传统 SI 发动机相比，贫燃 SI 发动机的燃料经济高 20-25%，CI 发动机的燃料经济高 50%，有时候会更高。CI 发动机广泛用在重型车辆中，它们很少用在轻型车辆中，但有望增加。它们还广泛用在固定装置例如发

电厂中。

目前的车辆排放控制技术大部分是基于利用三效催化剂(TWC)的催化转换器。该技术对于在接近化学计量的空气/燃料比下操作的普通汽油机来说高度有效。但如上所述，由于废气中存在过剩氧而使其与贫燃发动机不相容。这种不相容性对于贫燃发动机和TWC基排放控制技术来说是主要制约。在柴油机的情况下，排放控制系统必须从含有约6-15%氧气的废气流中脱除NO_x和PM。

为了从贫燃发动机废气中脱除NO_x，已经研究了许多不同的技术。一种成功的技术是用氨(NH_3)作为还原剂选择性还原NO_x。氨以与NO_x量成比例的量加入废气流。含NO_x和NH_3的废气流然后经过催化剂，NO_x和NH_3在催化剂上选择性反应生成N_2。该技术被称为选择性催化还原(SCR)，广泛用在燃气涡轮、大型锅炉和熔炉中，能够得到非常高的NO_x向N_2的转化率。但该技术的一个缺点是需要NH_3源，该NH_3源可以是储存在高压下的液态NH_3或在SCR前或其上时能够分解产生氨的尿素水溶液。一般来说，NH_3-SCR技术由于费用和需要NH_3源的原因而限于大型固定装置。另外，加入NH_3时必须小心控制，为达到所需的NH_3/NO_x比，且防止过剩的NH_3排放到大气中增加空气污染物的量。另一个缺点是需要开发比较昂贵的基础设施，以使用该技术为车辆供应氨或尿素。因此，对于可能停留在人口稠密区域中的车辆或非常小型的系统来说，该技术不是优选的控制NO_x的方法。

已经开发的另一种从贫燃车辆源中消除NO_x的技术是如Society of Automotive Engineers papers SAE-950809和SAE- 962051及US 6161378中所述NO_x储存还原(NSR)系统。NSR系统具有置于废气系统中并且废气从中流经的吸附剂-催化剂单元。催化剂单元提供两种功能：可逆地进行NO_x的储存或收集，和还原NO_x。在正常的发动机操作过程中，当废气流经该系统时，在吸附循环中，在过量氧气存在下NO_x吸附在吸附剂上。当吸附剂组分被NO_x饱和时，吸附不完全，从NO_x收集器中排出的NO_x开始增加。此时，废气流的组成从氧化态转变为还原态。这就要求将氧气量减少到零并引入还原剂。在还原环境中，NO_x从吸附剂上

脱附后被加入吸附剂-催化剂单元中的催化组分还原为氮气。该反应一般非常快。因此，该循环的还原部分可能非常短，但是必须长到足以将大部分 NO_x 吸附能力再生。废气组成然后转变为正常的氧化条件，重复该循环。该技术存在多个缺点。一个问题是，对于设计为在废气流中有8-15%氧气的贫燃发动机如柴油机来说，难以将废气转变为还原条件。另一个问题是，已经研发的吸附剂-催化剂组分形成非常稳定的硫酸盐，导致燃料中的硫使催化剂中毒。将催化剂再生脱硫非常困难，将使催化剂性能下降。

一种有希望的从含过量氧气的废气流中脱除 NO_x 的方法是用还原剂如 CO 或加入的烃通过称为选择性贫 NO_x 催化剂的催化剂("贫 NO_x 催化剂")将 NO_x 选择性催化还原。在过去 20 年内已经对这种催化剂进行了深入的研究(例如，参见 Shelef(1995) *Chem. Rev.* 95: 209-225 和 US 5968463)。以前用烃作为还原剂，其基本原理是该组分可从发动机燃料中得到。一般来说，在利用贫 NO_x 催化剂的发动机试验中，当将反应性烃用作唯一的还原剂或将燃料以能够产生反应物烃类物质的方式喷入柴油机时，NO_x 控制量很低，是 20-50%。

另外还发现：对于将 NO_x 选择性还原为氮气来说，氢气是良好的还原剂。例如，Costa 等人(2001)在 J.Catalysis 197:350-364 中报道了在低温(150-250℃)和存在过量 O_2 的条件下 H_2 作为还原剂催化还原 NO_x 的高活性，很好地利用了 H_2。EP1094206A2 也描述了在贫 NO_x 催化剂系统中与向烃还原剂中加入 H_2 相关的有益效果，其在发动机倍率计试验中使 NO_x 脱除率大于 95%。另外还发现，在该系统中，H_2/CO 混合物是良好的还原剂。

尽管对于从含氧废气流中连续脱除 NO_x 来说 H_2 和 H_2/CO 混合物是良好的还原剂，但是目前用于输送这些用于小型机动系统如车辆中的还原剂的方法麻烦和/或成本高。氢气难以储存，目前还没有 H_2 燃料补给站。用柴油燃料车载生产 H_2 或 H_2/CO 混合物是可能的，但是很困难且费用昂贵。

WO01/34950 中有车载生产还原 NO_x 的还原剂的系统的例子，其中描

述了用空气和车载烃燃料生产还原性混合物的部分氧化系统，所述还原性混合物然后加入废气流中。含有 NO_x 和加入的还原剂的废气流然后在催化剂上反应，在过量 O_2 存在下还原 NO_x。这种装置的缺点是由于焦炭的形成最终会使催化剂中毒，所以难以操作很长时间。该系统还产生低分子量的烃，与 H_2 相比，这些烃是效果低的 NO_x 还原剂。US 6176078 描述了另一种系统，其中用烃燃料通过等离子体管生产低分子量的烃和 H_2。该系统的缺点包括高能耗，系统费用包括用于等离子体发生器的电子系费用和耐久性方面的成本费用。US 5441401 和 EP0537968A1 描述了具有独立的空气和水入口的独立氢气发生器的应用。因为水蒸发后通过催化剂，所以水必须非常纯净。这就需要独立的槽、供给系统和复杂装置。但该系统操作困难，并且在机动系统如车辆中脱除 NO_x 太复杂。另一项公知技术包括具有换热器和供水泵的自热重整器(ATR)。但该系统难以小型化。另外，在独立反应器系统中将液体烃燃料转化为 H_2 和 CO 的这些过程有很长的启动时间，是 1-30 分钟。这将导致很长一段时间内不能得到用于还原 NO_x 的还原剂，车辆的 NO_x 排放量将保持难以接受的高度。

通过在适当催化剂存在下的反应如部分氧化和蒸汽重整反应，O_2 和 H_2O 都可用于将烃燃料如柴油燃料转化为 H_2 和 CO。以前使用的用烃燃料生产 H_2 和 CO 的一种方法是向催化剂上游的气流中连续加入燃料，然后当含燃料的气流接触催化剂时燃料转化为 H_2 和 CO。但连续加入燃料的缺点是：废气流中大量的 O_2 会在有利于将燃料重整为 H_2 和 CO 的燃料氧气比下导致非常高的温度。这示意性地绘制在图 1 中。图 1 给出在各种当量比(Φ)下反应器温度随时间的变化。当将燃料加入含氧气流如含 10%O_2 的柴油废气时，燃料燃烧导致放热和温度升高。因此，在当量比是 0.2 时，废气温度将从约 250℃升高到约 500℃。在当量比是 0.5 时，温度将升高到 820℃，在当量比是 1.0 时，温度将升高到 1230℃。当当量比大于 1 时，由于吸热重整反应而使温度下降。因此，在当量比是 2 时，温度将升高到 1042℃，在当量比是 3 时，对于富混合物，温度将升高到 845℃。利用燃烧(放热反应)为蒸汽重整(吸热反应)供热以等温

调节温度的一般的自热重整器是在当量比为 3-4 的条件下操作的，大量的蒸汽(至少 30%)会使蒸汽与碳的比例(S/C_1)提高到大于 1 的值，并稀释 O_2 浓度。在该系统中为了防止在催化剂上形成焦炭(炭沉积)，必须加入蒸汽。但是又不希望加入蒸汽，因为水必须载在车辆上作为燃料处理系统的原料，并且水必须非常纯净，因为自来水中一般的杂质如钠、钙、镁等对于大多数重整催化剂材料来说是有毒的。

发明内容

本发明提供用含氧气流中的燃料生产还原剂及减少含氧废气流中 NO_X 排放量的装置、方法和组合物。

一方面，本发明提供生产还原剂的装置。该装置包括燃料处理器和具有氧化催化剂和重整催化剂的催化区，其中燃料喷射器的结构是将燃料喷入催化区上游的至少部分含氧气流中，在气流流经催化区时在气流中提供富区和贫区。在一个实施方案中，该装置的结构是当含氧气流中的富区以从催化区的入口向出口方向流经催化区时，富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流。当使用烃燃料时，在含氧气流的富区中，部分加入的烃燃料在氧化催化剂上被氧化，基本上将所有的(即大于约 90%)氧气消耗掉，剩余的燃料在重整催化剂上转化为还原剂如 H_2 和 CO，从而产生还原性气流。该装置还可以包括盛有烃燃料的储存器，其中储存器与燃料喷射器流体连通，其中还原性气流包括 H_2 和 CO。

在一个实施方案中，贫区不包括加入的燃料。在另一个实施方案中，贫区以当量比小于 1 包括一些燃料。在贫区含有一些燃料的实施方案中，优选贫区中基本上加入的所有燃料都在贫区流经催化区时在氧化催化剂上被氧化，或者如下所述在预氧化催化剂上被氧化。

在一些实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂是相同的组合物。在其它实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂是不同的组合物。

通过间歇喷射燃料而在气流中形成富区和贫区的方法可以在气流中产生富区和贫区。在一个实施方案中，燃料喷射器适合将烃燃料间歇地导入含氧气流，从而形成相互交替的富区和贫区。加入燃料形成富区

和贫区的时间通常包括富-贫周期，其中富-贫周期每隔 0.1-10 秒重复一次，富-贫周期中的富部分超过富-贫周期的约 10-90%。

也可以用下述方法产生富区和贫区：基本上连续地喷射燃料，使催化区或燃料喷射器相对于气流的流动而移动，以形成富区和贫区，或者改变燃料喷射的喷射角，使催化区的变化部分接收含有加入燃料的气流。在一个实施方案中，燃料喷射器适合将燃料基本连续地导入部分含氧气流，形成富区，该装置的结构是富区流经的部分催化区随时间而变化。

在一些实施方案中，燃料喷射器喷射的燃料是可以被氧化的任何烃化合物或可以被还原的任何烃化合物。在一些实施方案中，烃燃料是气体、液体、氧化、含氮或含硫的烃或其混合物。在其它实施方案中，烃燃料是汽油或柴油燃料或其混合物。

在一些实施方案中，催化区包括至少一个整块结构。氧化催化剂和重整催化剂通常作为基面涂层分别或组合地涂布在整块结构的表面上。在一些实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂涂在整块结构的同一面积上。在其它实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂涂在整块结构的不同面积上。在一个实施方案中，氧化催化剂涂布在重整催化剂上游的面积上。在一些实施方案中，整块结构包括从入口面至出口面的多个通道。在一个实施方案中，整块结构包括金属。在另一个实施方案中，整块结构包括陶瓷材料。

在一些实施方案中，该装置的结构是当含氧气流的富区和贫区流经催化区时，催化区的温度保持在约 450-1000℃。

在一个实施方案中，气流在进入催化区入口前被催化区上游的加热器或换热器加热，其中加热器或换热器与催化区气流连通。

在另一个实施方案中，该装置包括在燃料处理器的燃料喷射器的下游和催化区上游的预氧化催化剂。预氧化催化剂包括氧化催化剂，燃料喷射器的结构是将燃料导入至少部分流经预氧化催化剂的气流中，使得当气流流经预氧化催化剂时，至少部分经由燃料喷射器导入的燃料被氧化，从而加热气流。在具有预氧化催化剂的装置的一个实施方案中，

该装置包括预氧化催化剂下游和催化区上游的混合器，该装置的结构是使部分经由燃料喷射器导入且流经预氧化催化剂的燃料蒸发，其中混合物的结构是主要以径向方式、基本上没有轴向混合的方式将蒸发的燃料混入气流。在具有预氧化催化剂的装置的一个实施方案中，将预氧化催化剂涂布在整块催化剂结构的部分通道的至少部分内壁上。在一个实施方案中，含有涂布催化剂的通道比例是约 20-80%。

另一方面，本发明提供用于减少贫燃发动机的含氧排放物中 NO_x 含量的装置。该装置包括燃料喷射器和包括氧化催化剂和重整催化剂的第一催化区。燃料喷射器的结构是将燃料喷入该催化区上游的至少部分由贫燃发动机排放的含氧废气流中，从而在废气流流经第一催化区时在废气流中提供富区和贫区。该装置还包括在第一催化区下游的第二催化区，其包括在还原性气体存在下能够将 NO_x 还原为 N_2 的催化剂。在一个实施方案中，该装置的结构是当含氧气流中的富区流经第一催化区时，富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，且富区中的至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流，该装置的结构是使至少部分废气流和第一催化区中产生的至少部分还原性气流流经第二催化区，从而当废气流和还原性气流流经第二催化区时，NO_x 在其中含有的催化剂上还原为 N_2。

在一些实施方案中，贫区不含加入的燃料，在另一些实施方案中，贫区以当量比小于 1 含一些加入的燃料。在贫区含有一些加入燃料的实施方案中，优选贫区中基本上加入的所有的燃料都在第一催化区中的氧化催化剂上被氧化，或者在上述预氧化催化剂上被氧化。

该装置还可以包括盛有烃燃料的储存器，储存器与燃料喷射器流体连通，其中在第一催化区中产生的还原性气流包括 H_2 和 CO。

在一个实施方案中，燃料喷射器适合将燃料间歇地导入含氧气流，从而在第一催化区上游的气流中形成相互交替的富区和贫区。在另一个实施方案中，燃料喷射器适合将燃料基本连续地导入部分含氧气流，从而形成富区，该装置的结构是使富区从中流过的部分第一催化区随时间而变化。

在一些实施方案中，贫燃发动机是柴油机。在一个实施方案中，燃料是烃燃料如柴油燃料。在加入燃料是烃燃料的实施方案中，催化重整反应的产品是 H_2和 CO，而 H_2和 CO 在第二催化区中用作还原剂，将 NO_X还原为 N_2。在一些实施方案中，第二催化区包括贫 NO_X催化剂。在一些实施方案中，该装置的结构是使部分废气流转换为第一催化区上游的滑流，燃料喷射器的结构是将燃料喷入第一催化区上游的滑流中。具有滑流的该装置通常将约 5-25vol%的废气流转换为滑流。

在一个实施方案中，该装置还包括在第一催化区上游的预氧化催化剂，将燃料喷入预氧化催化剂的上游，部分加入燃料在预氧化催化剂上被氧化，从而如上所述加热气流。

在一些实施方案中，该装置包括控制器，其作为选自废气中 NO_X的浓度、废气中 O_2的浓度、发动机转速、发动机扭矩、发动机涡轮增压器增压、发动机吸入空气流量、废气吸入流量、废气流量、废气温度或其组合的函数控制燃料的喷射。在一个实施方案中，燃料的喷射作为废气中 NO_X的浓度的函数进行控制，废气中 NO_X的浓度用废气流中至少一个 NO_X传感器测定。在一些实施方案中，该装置在包括发动机控制单元的贫燃发动机的下游，所述控制器并入到发动机控制单元中。

另一方面，本发明包括产生还原性气体的方法，其包括将燃料导入至少部分含氧气流，在气流中产生富区和贫区，其中富区中的部分燃料被氧化，并且富区中至少部分剩余燃料被重整，从而产生还原性气体。在一个实施方案中，富区和贫区流经包括氧化催化剂和重整催化剂的催化区。气流富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，产生还原性气流。当使用烃燃料时，所述还原性气流包括 H_2和 CO。

另一方面，本发明包括用于减少贫燃发动机如柴油机的含氧排放物中 NO_X含量的方法，该方法包括将燃料如柴油燃料导入至少部分贫燃发动机排放的含氧废气流中，在废气流中产生富区和贫区，其中富区中的部分燃料被氧化，并且富区中至少部分剩余燃料被重整，从而产生还原性气体。至少部分还原性气体用于在催化剂上将 NO_X还原为 N_2。在一

个实施方案中，废气流中的富区和贫区流经在燃料喷射器下游且具有氧化催化剂和重整催化剂的第一催化区，其中废气流富区中的部分燃料在氧化催化剂上被氧化，并且富区中至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，从而产生还原性气流。至少部分还原性气体被导入至少部分流经在第一催化区下游的第二催化区的废气流中，其中第二催化区包括在还原性气体存在下能够将 NO_x 还原为 N_2 的催化剂，其中 NO_x 在第二催化区中被还原为 N_2。在一个实施方案中，燃料是烃燃料如柴油燃料，并且还原性气体包括 H_2 和 CO。

在一个实施方案中，流经第一催化区的部分废气转换为第一催化区上游的滑流，燃料喷入滑流中。

在一个实施方案中，燃料喷入预氧化催化剂的上游，预氧化催化剂在第一催化区的上游，部分喷入的燃料在预氧化催化剂上被氧化，从而加热气流，如上所述。

另一方面，上述装置适合用在具有贫燃发动机的车辆中。在一个实施方案中，贫燃发动机是柴油机。车辆可以包括与车辆上的贫燃发动机如柴油机排放的至少部分废气流接触的本发明的装置。在一个实施方案中，燃料喷射器喷射的燃料是具有柴油机的车辆车载的柴油燃料。

一方面，本发明提供具有上述用于产生 H_2 和/或减少 NO_x 排放量的装置的车辆。例如，可以将上述装置放置在车辆如汽车、卡车、商用车辆、飞机等的废气流中，至少部分废气流流经该装置，该装置在车辆发动机的下游。上述用于减少 NO_x 排放量的方法可以是将上述本发明的装置放置在车辆的废气流中车辆发动机的下游。车辆的发动机可以是 SI 或 CI 贫燃发动机。在一个实施方案中，发动机是贫燃柴油机。

另一方面，本发明的装置或方法可以与用于固定发电或用于驱动机械装置的发动机组合使用。

另一方面，本发明提供一种用于生产 H_2 和 CO 的催化剂组合物，其包括氧化催化剂和重整催化剂。在一个实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂包括相同的催化活性组分。在另一个实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂包括不同的催化活性组分。

另一方面，本发明提供一种其上涂布有一种或多种氧化催化剂和重整催化剂组合物的整块结构，其中氧化催化剂和重整催化剂组合物可以涂布在基质的不同面积或相同面积上。

附图说明

图 1 示意性给出燃料处理反应器在不同当量比(Φ)下的稳态温度。

图 2 给出本发明的燃料处理器的一个实施方案，其具有废气入口 1 和出口 10、燃料喷射器 3、用于氧化和重整喷入燃料的催化区 6、混合区 4 和 9。4 和 9 的混合体积可以具有相同或不同的尺寸，可以任选包括内部部件用于辅助或改善混合。

图 3 示意性给出与以脉冲方式加入燃料的本发明的燃料处理器相关的各种参数。图 3a 给出当燃料以脉冲方式加入废气流时燃料流量随时间的流动。图 3b 给出当加入的燃料催化燃烧时 O_2 浓度随时间的变化。图 3c 给出燃料处理器催化区的入口和出口温度随时间的变化。图 3d 给出当加入的燃料催化重整时 H_2 和 CO 浓度随时间的变化。图 3e 给出混合后 O_2、H_2 和 CO 的浓度。

图 4 给出本发明的 NO_x 排放控制装置的一个实施方案。部分废气流 40 转换为滑流 41。通过喷射器 42 喷入的燃料与废气在第一催化区 44 中反应，生成 H_2 和 CO，然后 H_2 和 CO 通过 46 和 53 混入流过的废气中。H_2 和 CO 与 NO_x 在第二催化区 48 中反应，生成 N_2。

图 5 给出本发明的燃料处理器的一个实施方案。在图 5A 中，催化区 64 包括多个通道，燃料连续加入后与流动的废气混合，然后加入部分旋转的催化剂结构中。在图 5B 中，燃料通过燃料喷射器 71 喷入流动导管 70。在图 5C 中，部分废气流 83 旁通过旋转的催化剂 85。

图 6 给出用脉冲燃料在 7%O_2 存在下催化生成 H_2 的试验结果。图 6A 给出在不同燃料喷射频率下 O_2 的消耗量和 H_2 的生成量。图 6B 给出催化剂结构的入口和出口温度随时间的变化。

图 7 给出混合对 H_2 浓度随时间变化的影响。图 7A 给出在混合前作为在 7%O_2 存在下加入脉冲燃料的结果所产生的 H_2 浓度。图 7B 给出混合后的 H_2 浓度。

图 8 给出对于不同量的废气流转移到本发明的燃料处理器来说，燃料消耗对化学计量因子的计算值。

图 9 给出当燃料脉冲通过本发明的燃料处理器的催化剂时温度随时间的变化，催化剂质量与气体流量的比是：气体流量是 1250L/min，催化剂质量是 1000g，脉冲频率是 0.4Hz，当量比约为 3，10%的 O_2。

图 10 给出在几种不同的催化剂质量与气体流量比下，温度振荡幅度与操作频率的关系。

图 11 给出 NO_x 排放控制装置的一个实施方案，其包括燃料喷射器 97、预氧化催化剂 92、混合器 93 和氧化重整催化剂 94。

图 12 给出向通过贫 NO_x 催化剂的流动气流中脉冲加入和连续加入还原剂 H_2 和 CO 的对比 NO_x 转化效率的试验的结果。

具体实施方式

本发明提供在贫燃发动机中改善排放控制的方法和装置。具体来说，本发明提供用烃燃料源高效生成 H_2 和 CO 的方法，并且在过量 O_2 存在下用这些还原剂将 NO_x 催化还原为 N_2。该方法适用于产生含过量 O_2 的废气流的任何发动机。在本发明的一个实施方案中，用车辆的车载燃料生成 H_2 和 CO，然后将 H_2 和 CO 作为还原剂将车辆的废气流中的 NO_x 转化为 N_2。本发明还提供在含氧环境中用燃料生产还原性气流的方法和装置。

用烃燃料生产 H_2

本发明提供在含氧环境中生产含 H_2 和/或 H_2 和 CO 的还原性气体的燃料处理装置和方法。用本发明的燃料处理装置生产的还原性混合物可以用在下述 NO_x 排放控制的过程中，或者用于其它领域，如在燃烧器中稳定燃烧火焰或选择性脱除其它污染物。

本发明的装置用燃料处理器在含氧气流中生产还原性气体混合物。在一些实施方案中，含氧气流是柴油机排放的废气流，一般含有 O_2、CO_2、H_2O 和 NO_x。

燃料处理器包括含氧化和重整催化剂的催化区。催化剂与至少部分气流接触。

燃料处理器还包括用于向含氧气流中加入燃料的燃料喷射器。燃料喷射器将燃料导入气流，其导入方式在流经催化区的气流中形成富区和贫区。在一些实施方案中，加入的燃料是烃燃料。

本申请中用"当量比"表示燃料的实际量和与气体混合物中所有的O_2完全反应所需燃料的理论化学计量之间的比值。在本申请中，"贫"表示燃料空气当量比小于 1.0，"富"表示燃料空气当量比大于 1.0。当加入燃料使加入了燃料的气流部分的当量比大于 1 时，在流动的气流中产生富区。没有加入燃料时或者燃料的加入量使加入了燃料的气流部分的当量比小于 1 时，产生贫区。

在一些实施方案中，在含氧气流中富区和贫区条件的交替产生是通过以脉冲、间歇方式加入燃料如烃燃料在气流中形成交替的富区和贫区完成的。在其它实施方案中，当富混合物流经的催化区部分连续或周期性随时间变化时，燃料基本连续加入，以在部分流动气流中形成富混合物。

在富条件下，部分加入的燃料利用气流中的氧气在氧化催化剂上燃烧放出热量，至少部分剩余的加入燃料与燃料反应中产生的和/或存在于气流中的 H_2O 在重整催化剂上反应，生成 H_2，这是吸热反应。燃烧反应提供热量，使重整催化剂的温度升高到适于将加入的燃料有效重整的水平。当使用烃燃料时，重整反应的产品是 H_2 和 CO，在下游过程如在贫 NO_x 催化剂上进行的还原反应中，H_2 和 CO 都可以作为还原剂。当氨作为加入的燃料时，重整反应的产品是氢气和氮气或氮氧化物。

在贫条件下，在贫区不含有加入燃料的实施方案中，在燃料处理器的催化区内不发生由于加入燃料的燃烧或重整反应。

在其它实施方案中，一些燃料以小于 1 的当量比加入，在含氧气流中产生贫区，产生额外热。在这样的实施方案中，贫区所需的燃料量取决于燃料处理器催化剂要求的温度。为了使催化区保持在所需的操作温度下，例如，如果富区量度非常小或持续时间短，或者如果气流中的氧气含量低，富区中氧气燃烧产生的过剩热可能需要额外热。在加入一些燃料以在含氧气流中形成当量比小于 1 的贫区的实施方案中，贫区中

基本上所有的燃料都与气流中的氧气在氧化催化剂上燃烧，产生额外热。在该实施方案中产生的额外热量一般优选是足以使催化区温度保持在所需的操作温度范围内的量。

气流富区中重整反应的产品，例如使用烃燃料时的 H_2 和 CO 和气流的其它组分一起离开催化区，可任选地用在下游工艺中，在用于排放控制的贫 NO_x 催化剂上将 NO_x 还原成 N_2。

在一些实施方案中，可以将燃料处理器产生的还原性气体分馏，生成基本纯净的 H_2 气流。可以用分离技术如蒸馏、变压吸附或使用选择性膜(如 H_2 能够扩散通过的微孔膜)将重整催化剂产生的还原性气体混合物的 H_2 与其它组分分离。

燃料处理器的一般性描述

如上所述，本发明提供在含氧气流中用加入的燃料生产 H_2 的燃料处理器。贫燃发动机如柴油机排放的废气一般含有 8-15%的 O_2 和 6-10%的 H_2O。本发明的燃料处理器可用于由加入该废气流的烃燃料生产还原剂如 H_2 和 CO，而该 H_2 和 CO 可在下游工艺如减少 NO_x 排放量的工艺中用作还原剂。

为了避免上述连续加入燃料的缺点，本发明的燃料处理装置包括加入燃料使流过催化剂的气流在富和贫条件之间交替的燃料喷射器。当以此处所述方式使用时，将导致与连续加入燃料相比燃料处理器催化剂的温度更低，和离开燃料处理器催化剂的气体混合物的温度更低。

图 2 给出本发明的燃料处理器装置的一个例示性实施方案。图 2 给出与燃料喷射器 2 和混合系统 4 连接的管 1。气流通过管 1 流入系统，与燃料供给站 3 供应并由燃料喷射器 2 喷入的燃料混合。燃料喷入催化区 6 入口上游的气流中。在图 3 所示的一个实施方案中，烃燃料以间歇的脉冲方式喷入混合器 4，当燃料喷射器将燃料喷入气流时形成富区，当燃料喷射器不向气流喷入燃料时形成贫区。

当燃料如烃燃料以图 3a 所示的方式加入时，在气流中产生富区和贫区，使富区中的当量比大于 1，贫区中的当量比小于 1。得到的富和贫气体混合物如图 2 所示流经含有氧化和重整催化剂的催化区 6，在催

化区 6 内，气流富区中的烃燃料利用气流中的 O_2 在氧化催化剂上燃烧，然后在基本上所有的 O_2 都被消耗后在重整催化剂上被转化为 H_2 和 CO。

在喷射燃料形成富区的期间内，设定燃料流的流量，使喷入了燃料的这部分气流的当量比大于 1，一般至少约为 1.5，通常至少约为 2。因为富区中的当量比大于 1，如图 3b 所示，基本上所有的 O_2 都被消耗掉，离开催化区的 O_2 量基本上是 0，即接近或等于 0。气流中大量氧气的燃烧将催化剂和气体温度升高到如图 3c 所示使剩余的燃料重整所需的水平。因为当喷射燃料时燃料-废气混合物是“富”的，当量比大于 1，由于部分燃料的燃烧温度升高，如图 3d 所示过量燃料形成 H_2 和 CO。燃料脉冲足够长，致使 O_2 完全燃烧产生的热将图 2 中的氧化和重整催化剂 6 加热到重整所需的温度，一般是约 450-1000℃，有时候是约 500-900℃，通常是约 550-650℃，最常见的是约 600℃。在催化剂温度升高到稳态温度之前，其温度对于催化剂良好的耐久性来说可能太高，致使燃料关闭(图 3a 中的区域 12)。

当气流贫区中的低温气体流经催化区时，催化剂温度下降。如图 3a 所示，可以加入随后的燃料脉冲，在燃料喷射过程中控制燃料流量，使其达到所需的当量比。当燃料以这种方式脉冲加入时，在离开催化区出口的废气流中产生如图 3d 所示的 H_2 和 CO 的脉冲，而催化剂温度如图 3c 所示保持为相对恒定的水平。

废气流 7 任选地通过混合器如图 2 中的 8，产生图 3e 所示状态较稳定的 H_2 和 CO 的浓度。可以任选地在催化区的上游提供混合器，以提供均匀的燃料-废气混合物，和/或在催化区的下游提供，以在废气流中提供均匀的还原剂浓度。这些在图 2 中用参考标记 4 和 8 表示的混合器的大小可以相同或不同，可以设计为各种形状，可以包括内部结构或装置以促进混合，如翅片、垂片或不包括大的轴向再循环区的其它物理装置。本领域普通技术人员易于确定合适的内部混合器。如果需要脉冲或间歇的还原剂如 H_2 和 CO 的浓度，则可以取消图 2 中的混合器 8。

在一个实施方案中，如图 3a 所示，燃料的第一个脉冲长于随后的脉冲，从而将催化剂快速加热到所需温度。随后的脉冲可以是选择的流

量、持续时间和频率，以保持比较恒定的催化剂温度。在另一个实施方案中，首先将燃料脉冲设定为所需的稳态频率，所有的脉冲都有基本相同的持续时间，结果是催化剂温度逐渐达到稳态温度，H_2和 CO 的输出量逐渐达到所需值。在图 3 所示的实施方案中，在周期的贫部分 12 期间，燃料流量基本上是零。在其它实施方案中，在周期的贫部分期间，以当量比小于 1 喷入一些燃料，使得当加入的燃料在氧化催化剂上的燃烧反应中消耗时，在周期的该部分期间产生额外热。

本发明的燃料处理器不限于上述例示性的实施方案。可以根据本发明使用其它结构的燃料处理器，只要它们能够将燃料加入含氧气流在气流中形成富区和贫区以如上所述将燃料有效重整即可。

在一些实施方案中，不以脉冲方式加入燃料，而是基本上连续地加入燃料，用下述方法在气流中形成富区和贫区：相对于气流流动方向轴向旋转催化剂结构，或者连续或周期性地变化燃料喷射器的位置或喷射角，使部分催化区与富混合物接触给定时间，且与富混合物接触的部分随时间而变化。

在图 5A 所示的燃料处理器的一个实施方案中，向进入具有多个纵向通道的旋转催化剂的部分气流中连续加入燃料，通道的结构使气流从催化剂结构的入口经由通道流到出口。通道的壁上涂布有氧化和重整催化剂。催化剂结构在气流中径向旋转，而燃料连续加入部分进入催化剂结构的气流中，有效地产生与脉冲加入燃料相同的效果，产生流经整个催化区的相互交替的富区和贫区。通过使用合适的几何形状，连续产生周期性的贫富条件，或者周期性地改变催化剂结构的部分。废气通过废气管 61 进入燃料处理器 60，流经主室 62 后排出废气管 63。在主室 62 内是具有纵向通道的整块催化剂基质 64，例如在图 5A 所示的蜂窝结构中，传动装置 66 驱动轴 65 旋转。燃料通过燃料喷射器 67 喷射，产生雾状图案 68，在遇到整块结构时在轮廓线 69 所示的区域中产生富区。设置燃料连续喷射流量，使区域 69 内的当量比大于 1，一般是约 2-5。因为催化剂结构是旋转的，所以催化区的区域 69 随时间而变化。

在另一个实施方案中，如图 5B 所示，燃料连续喷入流动导管 70。

燃料喷射器 71 将燃料喷入流动导管的入口，流动导管将燃料与废气混合，当这种燃料废气混合物进入催化剂 72 时产生相当均匀的燃料浓度。

图 5a 和图 5b 所示的燃料处理器的实施方案不要求在催化区(64,72)和主室(62,73)之间有气密密封。这就大大简化了旋转催化剂(64,72)的结构。催化剂结构的旋转为系统增加了复杂性、增加了部件、增加了费用，但是该方法的优点是当将燃料加入气流中时，产生基本上连续的含还原剂如 H_2 和 CO 的废气物流，该物流更易于和剩余的废气或气流混合。

在一个替代性的实施方案中，不转动催化剂结构，而是改变燃料喷射器 67 的喷射角。通过改变喷射角，可以使富燃料/空气比的区域沿着催化剂结构移动，有效地重复如图 5A 所示的旋转催化剂的操作。可以用下述方法机械地改变喷射器的喷射角：物理地移动喷射器，用额外的空气流影响喷射器喷入的燃料以改变有效喷射角，或者在喷射器内使用电动部件以改变喷射角。

图 5A 或图 5B 所示的燃料处理器 60 可以构造在排放控制系统中，部分废气流作为滑流转向燃料处理器，在产生重整反应产品如 H_2 和 CO 后再导入主废气流。另一种方法是如图 5C 所示使大部分废气流旁路通过催化剂结构。整个废气流 80 通过管 81 进入燃料处理器。大部分废气如流动通道 83 所示旁路通过燃料处理器催化剂，通过管 84 离开燃料处理器单元 82。部分废气流转向燃料处理器催化剂 85，这取决于每个通道的流动阻力。燃料喷射和燃料处理器旋转催化剂结构或改变燃料喷射角的操作基本上与图 5A 和图 5B 所示的燃料处理器系统相同。在一些实施方案中，燃料处理器单元 82 包括位于主室 86 内部的挡板和隔板，用于引导所需的流量经过燃料处理催化剂。本领域普通技术人员易于确定这些挡板和隔板的合适设计和结构。

在如图 5A、5B 和 5C 所示的这些实施方案中，催化剂结构优选有足够的热质使催化剂保持所需的操作温度，一般是约 450-1000℃，有时候是约 500-900℃，通常是约 550-800℃，最常见的是约 600℃。

在本发明的所有燃料处理器的实施方案中，许多烃燃料都适合加

入含氧气流中，包括柴油燃料、汽油、甲烷、煤油、其它烃、醇或任意的含烃燃料。也可以使用气体、液体、氧化、含氮和含硫的烃。另外，如果在当量比大于 1 的条件下燃烧在本发明的装置中产生含氢气流，则可以使用不含碳的燃料，如氨、硫化氢或其它可燃材料。使用的燃料必须在燃烧时能够放出适量的热，以使重整催化剂的温度升高到适于有效产生还原剂如 H_2 或 H_2 和 CO 的水平。在一个特别有利的实施方案中，用该方法可以将具有贫燃发动机的车辆的车载烃燃料与发动机废气一起处理，生成含 H_2 和 CO 的废气流。

NO_x 排放控制

本发明提供从燃烧过程特别是从贫燃内燃机中发生的烃燃料燃烧过程排放的含氧排放物中减少 NO_x 含量的排放控制装置和方法。本发明的装置特别适用于降低车辆柴油机废气中的 NO_x 排放量。本申请中用"NO_x"表示燃烧过程中产生的氮氧化物，特别是存在于内燃机的废气流中的氮氧化物，如 NO 和 NO_2。"贫燃"或"贫燃"发动机表示在空气量大于氧化燃料所需的空气化学计量的空气燃料比下燃烧烃燃料的发动机。对于柴油机来说，空气燃料的质量比要求大于 15，一般大于 25。贫燃柴油机排放的废气中一般含有约 8-15%的 O_2 和 400-700ppm 的 NO_x。

排放控制装置也包括上述与废气流接触且在燃料处理器的催化区下游的第二催化区。第二催化区包括催化剂组合物，该催化剂组合物包括能够在含氧环境中，特别是在贫燃发动机的废气中用燃料处理器产生的 H_2 和 CO 将 NO_x 选择性催化还原为 N_2 的催化剂，如"贫 NO_x 催化剂"。当燃料处理器产生的还原剂如 H_2 和 CO 到达第二催化区时，NO_x 在其中的催化剂上还原为 N_2，从而提供 NO_x 排放量的减少。

本发明提供用本发明的排放控制装置减少贫燃燃烧过程如柴油机中的燃烧过程产生的 NO_x 的方法。本发明的方法包括将燃料喷入至少部分含 O_2 和 NO_x 的废气流中，从而在废气流中产生富区和贫区。富区和贫区如上所述流经燃料处理器的催化区。燃料处理器的催化区含有氧化催化剂和重整催化剂。当使用烃燃料时，在富区中部分燃料被氧化，且至少部分剩余燃料在重整催化剂上被重整，产生还原剂如 H_2 和 CO。将还

原剂如 H_2和 CO 导入第二催化区上游的废气流，在第二催化区中的催化剂上与 NO_x反应，产生 N_2，从而减少 NO_x的排放。

在一个有利的实施方案中，具有贫燃发动机的车辆的车载燃料，例如以柴油机为动力的车辆的车载柴油燃料，在本发明的燃料处理器中被处理生成 H_2和 CO，该 H_2和 CO 与此处所述排放控制装置的第二催化区中的贫 NO_x催化剂一起减少 NO_x的排放。

在图 4 所示的一个实施方案中，部分含氧发动机废气流 40 转换为"滑流"41。然后用燃料喷射器 42 将燃料喷入滑流中的气流。将燃料加入区域 43 中的滑流废气中，该混合物随后流经催化区 44，产生重整反应的产品如 H_2和 CO，该 H_2和 CO 随后与流经发动机的废气流在混合器 46 和 53 中混合。重整产品如 H_2和 CO 然后与废气流中的 NO_x在贫 NO_x催化剂 48 上反应，以减少离开的废气流 49 中的 NO_x排放量。

在部分废气流转换为滑流的一个实施方案中，转换为滑流并流经燃料处理器催化区的废气量可以在很宽的范围内变化。一般来说，所有废气的约 1-50%转换为滑流。因为燃料的氧化将经过燃料处理器的气流加热到重整温度，这意味着热量的损失和效率的下降。因此，优选对转向到燃料处理器的废气流的量进行限制。燃料处理器产生的重整产品如 H_2和 CO 然后在 52 处回加到主废气流中，导致很大的稀释。这种很大的稀释意味着：对于混合物流 47 中给定的目标浓度来说，45 处产生的还原剂的浓度必须成比例地更高。例如，对于第二催化区 47 入口处 1000ppm 的 H_2和 CO 及向燃料处理器的分流比例为 5%来说，45 处 H_2和 CO 的平均浓度必须是 2%。这两项要求促使以不同的方向确定分流比例。

图 8 给出对于不同量的废气流转向到燃料处理器来说，燃料消耗对化学计量因子的一些计算值。这些计算是对 NO_x排放量为 5g/b-hp-hr(克每制动马力小时)且在高负荷下操作的一般的柴油机进行的。化学计量因子是每还原 1 分子 NO_x所需的 H_2和 CO 的比例。化学计量因子是 1 时，一个 H_2分子或一个 CO 分子能够还原一个 NO_x分子。如图所示，在转向到燃料处理器的废气流量最低且化学计量因子最小时，能够得到最低的燃料消耗。理论上的化学计量因子对于 NO 来说是 1，

对 NO_2 来说是 2，对于有效的贫 NO_x 催化剂来说，化学计量因子有望在 1-3 范围内。转向到燃料处理器的废气流比例用体积百分数表示时，优选是约 1 至至少约 50%，更优选约 3-30%，甚至更优选约 5-25%，最优选约 8-15%。

因为图 4 的燃料处理器催化剂结构 44 对转向的废气流能够产生流动阻力，所以一些实施方案包括调节"分流比"或转向到滑流的废气量与流经废气量的比例的装置。适用于调节分流比的装置的例子包括变量装置如 51 或 52 处的阀。在一些实施方案中，阀包括固定或可动的门，尽管能够引导一定量废气流向燃料处理器 50 的其它装置也可以用于本发明。也可以使用固定调节装置。固定装置的一个例子是流量限制器，例如在位置 51 和 52 之间的主废气管中的孔。与燃料处理器 50 的部件造成的限制相比，这样的限制基于在主管中的流量限制器导致的相对限制而引导一定比例的废气流向燃料处理器 50。放置在 51 和 52 之间的管中的限制器可以是具有固定开孔的固定限制器，也可以是变量限制器如阀或门。

燃料喷射

许多适用于本发明的燃料喷射器都是本领域公知的。在本发明的一些实施方案中，增压燃料供给喷射器，喷射器然后打开或关闭流量控制阀，使燃料流动或关闭。这样的喷射器已经广泛地开发为汽车燃料喷射器，例如描述在 US 6454192、US5979866、US6168098 和 US5950932 中。这样的喷射器利用 30-600psig 的低压供应燃料，能够快速地开关燃料流，速度一般在 0.2-1 毫秒范围内，用电信号驱动喷射器内的电磁阀或阀。这样的燃料喷射器通过快速开关喷射器控制燃料流量，用设置的打开时间比例控制燃料流。为了用在本发明的装置中，这种开关频率可以非常快，使燃料流基本上是连续的。例如，用 50-100Hz 的频率并且控制打开的时间比例，可以控制燃料流量，在图 3a 所示的富脉冲期间产生所需的当量比。然后在贫期间完全关闭燃料喷射器。因此，这样的燃料喷射器可以在两个频率分量下操作，在图 3a 和 3d 所示的富和贫期间用高频率分量得到所需的燃料流量。在 3a 和 3d 所示的贫期间基本

上关闭喷射器。如果在贫期间需要一些燃料流保持燃料处理器催化剂温度，则高频率操作打开时间比例非常低的喷射器会导致非常低的燃料流量。

也可以使用其它种类的喷射器，如空气辅助喷射器。空气辅助喷射器利用增压空气，增压空气和燃料一起流经喷射器得到所需的燃料液滴尺寸、喷雾模式或喷雾方向或利用较低供应压力下的燃料。也可以使用多个喷射器。另一种喷射装置可以包括简单喷嘴，用于分散和引导燃料喷雾，该喷嘴连接到用脉冲泵或其它装置以脉冲方式供应燃料的燃料管线上。喷射的燃料必须在短时间内转移到燃料处理器催化剂上，它以液体形式保留在管线或部件壁上是不利的。为该问题提供解决办法的一个实施方案包括将燃料直接喷雾到催化剂表面上，限制燃料与燃料处理器或废气系统的潜冷金属表面接触。另一个实施方案包括将燃料喷雾到非常热的表面上，使其闪蒸。另一个实施方案包括在单独的热室内将燃料预蒸发，然后通过喷射器释放蒸发的燃料。

燃料和废气的混合

为了达到适合产生重整产品如 H_2 和 CO 的恰当催化剂温度，燃料与氧气的比例必须在合适的范围内，以提供所需的热量输出，保持催化剂温度，产生所需量的 H_2 和 CO。这就要求将喷入的燃料与燃料处理器催化剂上游的废气流混合，在进入催化区之前使燃料-废气混合物达到合适的均匀度。用当量比这一变量定义所需的均匀度，+/-40%的当量比均匀度是需要的，+/-30%是优选的，+/-20%的均匀度是最优选的。一种方法是用非常均匀的喷射器为催化剂结构的入口表面提供均匀的燃料喷雾模式。这种均匀的燃料喷雾模式随后可以与流经燃料处理器催化剂的均匀废气流组合，使燃料处理器催化区入口处的燃料浓度相对均匀。在一些实施方案中，进入燃料处理器催化区的燃料和气流混合物包括部分蒸发和部分液化的燃料。当燃料没有完全蒸发时，燃料气体混合物与金属表面的接触将导致燃料在这些表面上作为液膜聚集，这将降低燃料的有效浓度均匀性。另外，燃料的缓慢蒸发会改变贫区和富区，降低系统生成还原剂如 H_2 和 CO 的性能。优选将燃料喷射器和废气流设计为在燃

料处理器催化区的入口处产生基本均匀的燃料浓度。在一些实施方案中，至少部分进入催化区的燃料没有蒸发并以液滴形式进入催化区。

为了在燃料处理器催化区入口处达到所需的燃料浓度，第二种方法是首先使燃料与氧气在预燃烧催化剂上部分反应，从而提高燃料-废气混合物的温度，并将燃料部分或全部蒸发。然后用标准的气体混合技术将蒸发的燃料与废气混合物混合，形成对燃料处理器催化剂来说所需的当量比均匀度。图 11 示意性地给出了该系统，其包括燃料处理器系统 90，燃料处理器系统 90 具有将燃料喷射到预氧化催化剂 92 上的燃料喷射器 91。预氧化催化剂用气流中的氧气燃烧部分燃料，从而提升温度，使部分燃料蒸发。蒸发的燃料随后与废气流通过混合器 93 混合，形成对燃料处理器氧化/重整催化剂 94 来说更为均匀的燃料氧气混合物，然后在富周期内生成还原剂如 H_2 和 CO。将混合器 93 设计为径向混合燃料和废气，限制燃料和空气轴向混合，从而在富脉冲期间保持高当量比，并使燃料重整为 H_2 和 CO 的产率最大化。主要为径向的基本上没有轴向混合的混合一般是保持富脉冲幅度所需的。

在一个实施方案中，预氧化催化剂是基面涂布的整块蜂窝基质，具有允许低压降的开放通道。预氧化催化剂基质可以是陶瓷或金属蜂窝结构，其通道壁上涂布有氧化催化剂。催化剂基质可以是任意长度，可以含有任意尺寸的通道，但在一些实施方案中，可能需要长度短的基质或大尺寸的通道，因为希望只使部分燃料反应，以使混合物温度足以升高到使部分或全部燃料蒸发。催化剂基质结构也可以包括利用只在一侧涂布有氧化催化剂的波纹状金属条形成的金属基质，然后如 US 5250489 和 US 5512250 所述形成螺旋结构。这种只在相邻通道壁的一侧具有催化剂涂层的结构可以限制催化剂基质的温度升高。如果燃料-废气混合物不均匀，这一点是需要的。要求在预燃烧器催化剂系统中燃料的蒸发量至少是约 50%，优选约 70%，最优选约 80%。在一些实施方案中，需要将基本上所有的燃料蒸发，以防止其聚集在排放控制系统的壁上。

在低废气温度下的操作

在低废气温度下，喷入的燃料可能不能充分蒸发。为了克服这一

局限性，可以在燃料处理催化剂的上游放置电加热器，用于加热流入燃料处理催化剂的部分废气。例如，在图 4 所示的实施方案中，可以将电加热器放置在管 41 中，加热流入燃料处理器 50、通过燃料空气混合空间 43 并进入燃料处理器催化剂 44 的废气。这种电加热器可以是本领域公知的任意合适的类型。例如，它可以由悬浮在废气流中的电阻丝、电加热金属条、废气流流动通道的电加热壁组成，或者可以用任意方法将废气加热到所需温度。

另一种方法是使用由金属制成的催化剂基质，使电流通过该金属基质，以此将部分燃料处理器催化剂电加热。可以用大尺寸的通道限制电能，使得只有部分废气流被加热的金属基质直接加热。另一种替代方法是在离开燃料处理器催化区(图 4 中的 45)的热气和进入燃料处理器系统(图 4 中的 41)的气体之间进行换热。这种换热可以用本领域公知的多种方法进行，例如，包括管壳式换热器、翅管式换热器或管装置。

氧化和重整催化剂

在不同的实施方案中，氧化和重整催化剂的形式是置于容器中的球体或珠体，或者涂布在整块结构的壁上。本申请中用"整块"或"整块结构"表示具有一个或多个通道的整体结构。在一些领域中，整块结构如蜂窝结构是有利的，因为例如在车辆中的振动会使球体或珠体材料受到磨损。另外，相对于流动的废气流来说整块结构一般具有较低的压降或背压。整块一般由陶瓷或金属材料构成，陶瓷或金属的结构是形成从入口面经过基质到达出口面的开放通道，并且可以具有多种通道或单元尺寸和形状。

催化剂材料一般在液态载体中形成溶胶或胶体分散液，然后涂布在整块金属或陶瓷基质的内表面上，在这些内表面上形成催化剂涂层。Heck 和 Farrauto 在"Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology," Van Nostrand Reinhold, 1995, 19-26 页中有对整块催化基质的综述。"载体"或"基质"是含有催化剂组合物的材料，催化剂组合物通常涂布在这种材料上。载体的例子是高表面积的多孔材料如耐火氧化物，其上沉积有催化材料。"耐火氧化物"表示用于掺入催化反应性物

质而作为基体的材料，具有优选需要的性能如高表面积、高温下的热稳定性或对反应物流的化学耐受性。

选择整块结构的单元尺寸和形状，以得到特殊领域所需的表面积、压降、传热和传质系数。本领域普通技术人员易于确定这些参数。根据本发明，通道可以是适合于容易生产和涂布并且具有适当气流流量的任意形状。例如，对于金属基质来说，通道可以是折成直线、正弦曲线或三角形，和/或可以包括人字形或之字图案。对于陶瓷基质来说，通道例如可以是正方形、三角形或六边形，或者是用本领域熟知的挤出法或其它制造方法形成的任意形状。通道直径一般是约 0.001-0.2 英寸，优选约 0.004-0.1 英寸。

在一些实施方案中，用热质较高的金属整块结构储存燃烧热，在燃料脉冲之间慢慢放热，以较恒定的速度调节催化剂和流经催化剂的废气温度(图 3C)。图 9 给出这种调节方法的一个例子，图 9 给出当燃料以上述脉冲方式加入到气流中时催化剂的平均温度随时间的变化。图 9 给出的催化剂温度是针对如下催化剂质量与气体流量的比例进行计算的：气体流量是 1250L/min，催化剂质量是 1000g，或者 0.8g/SLPM(标准升每分钟废气流)。脉冲燃料，产生周期性为 0.4Hz 的富-贫周期，当量比约为 3，一般的排放条件是约 10%的氧气。"富-贫周期"表示用秒表示的富脉冲加贫脉冲的重复时间。例如，0.5 秒的富脉冲加 1.5 秒的贫脉冲，整个富脉冲加贫脉冲的时间是 2 秒，富-贫周期是 1/2 或 0.5Hz。催化剂温度在 655℃-681℃之间波动(偏差约为 26℃)。这种大的波动会由于金属结构的疲劳而降低催化剂结构的寿命。图 10 给出用同样的方法但是在催化剂质量和频率很宽范围内计算的一系列点。大于 3Hz 的燃料脉冲很难实现，并将导致高的燃料损耗。对于给定的低于 0.5g/SLPM 流量的催化剂质量非常小的系统来说，低于 0.4Hz 的频率将导致非常高的温度波动。因此，对于本发明的燃料处理器来说，需要的富贫频率范围优选是约 0.1-10Hz，相应的富贫时间周期是约 10-0.1 秒，更优选约 0.25-3Hz，最优选约 0.4-2Hz。另外，催化剂质量的优选范围是大于约 0.5g/SLPM。单位流量的催化剂质量上限取决于所需的开车速度。

在一个例示性的例子中，一般为圆柱形的催化剂结构包括具有300CPSI(每平方英寸入口横截面积上的单元数)的2mil的薄箔片，通道高度是0.8mm，催化剂涂层是0.6mg/cm^2，外部尺寸是2英寸直径×3英寸长度，重量约为100g。将箔片厚度增加到10mil，可以用相同的体积使重量增加到500g，在低频率的燃料脉冲或高空速条件下提供更为稳定的温度曲线或操作燃料处理器的能力。因为进入的气流和催化剂基质之间存在很大的热容差，所以也可以使用陶瓷基质。

整块结构的通道壁表面上涂布催化剂层。涂层可以涂布成基面涂层。本申请中的"基面涂层"表示涂布在基质上的涂层，例如一般由暴露的表面积很高的载体和活性催化剂元素的混合物组成的整块结构的通道壁(前述的Heck和Ferrauto)。高表面积的载体一般包括多孔惰性氧化物如氧化铝或氧化锆。氧化物载体可以包括其它对氧化或重整反应具有活性的组分。使用氧化和重整催化剂的混合物。

本申请中用"氧化催化剂"表示本领域已知的能够用于在氧气存在下氧化烃的任何催化剂。US 5232357中提供了适用于本发明的多种氧化催化剂的例子。催化组合物中一般包括元素周期表中VI、VII、VIII或IB族元素或其组合物。活性催化元素包括Pd、Pt、Rh、Cu、Co、Fe、Ni、Ir、Cr和Mo。优选使用Pd、Pt、Rh、Co、Fe或Ni。这些元素可以单独使用，也可以组合使用，在实际应用中可以是纯元素，也可以是其氧化物。氧化催化剂所需的性能是在低温下具有良好的催化活性，在低温下能够启动氧化反应。另一方面，在气流是汽车发动机废气的实施方案中，可能必须改进发动机的操作方式以升高废气温度，这对燃料经济有负面影响。这种性能称为"最低操作温度"，在该温度下，加入的燃料开始与废气系统中的O_2反应，最低操作温度应当低于约250℃，一般低于约150℃。因此，需要最低操作温度很低的氧化催化剂。氧化催化剂可以沉积在氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈或其混合物或组合物的载体上。催化剂可以任选包括其它添加剂或元素。其例子包括本领域已知的铈锆氧化物混合物或固溶体、氧化锆氧化铝、Ca、Ba、Si或La稳定化的氧化铝和其它载体。

应当避免使用大负荷的经过氧化/还原循环的储氧材料或催化金属，因为它们可能对燃料处理器的性能有害。这种增加的氧供应会增加脉冲燃料周期的瞬时富部分中可以得到的氧量，从而导致操作温度升高，和降低燃料效率。

可以将 Pd、Pt 或其它活性催化剂材料浸渍在多孔载体如氧化铝或氧化锆上，以此制备催化剂。金属负载量一般是整个基面涂层材料重量的约 0.1-20%，通常是约 1-10%。用于处理加入的柴油燃料的氧化催化剂还可以含有对蒸汽裂化具有活性的催化组分，因为柴油燃料的分子量很大，且在高温下具有裂解的倾向。合适的添加剂的例子包括碱性氧化物如氧化钙、氧化钡、其它碱金属或碱土金属氧化物和稀土金属氧化物。

本申请中用"重整催化剂"表示本领域已知的能够用于由烃燃料生产 H_2 和 CO 的任何催化剂。有用的重整催化剂的例子包括 Ni、Ru、Rh、Pd 和 Pt。实施本发明时，在存在于贫燃发动机正常操作下的氧化条件下，重整催化剂必须稳定，并且当加入燃料时，重整催化剂必须非常快速地响应将烃燃料重整为 H_2 和 CO。优选将 Pt、Pd 或 Rh 或其混合物负载在多孔氧化物载体上。一种典型催化剂的例子是负载在多孔氧化锆上的 1 wt%Rh。可以用下述方法制备这种催化剂：将三氯化铑溶解在水中，然后用该溶液浸渍到具有高表面积的氧化锆上，氧化锆的表面积一般是约 15-150m^2/g。铑的浓度一般是包括铑和氧化物载体的整个基面涂层催化剂固体的约 0.1-20%。铑的浓度通常是整个基面涂层负载量的约 0.2-10%。可以将基面涂层涂布到整块蜂窝结构的内部通道上，负载量或厚度是约 1-50mg/cm^2 内部几何表面，通常是约 5-15mg/cm^2。可以用类似的方法制备 Pd 和 Pt 催化剂。

将氧化催化剂和重整催化剂组合在同一燃料处理器中。氧化催化剂和重整催化剂可以在同一整块结构的不同面积上，可以在不同的整块结构上，或者可以组合在同一基质的同一面积中。在一个实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂是分离的，且位于重整催化剂的上游。在另一个实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂组合成基面涂层涂布在整块结构的内部通道上。

在一个例示性的例子中，Pd 氧化催化剂和 Rh 重整催化剂组合在氧化锆载体上，形成的催化剂对加入的燃料与废气流中的 O_2 的燃烧有氧化活性，也对剩余燃料重整为 CO 和 H_2 有重整活性。在一个实施方案中，将 Rh 组分浸渍在高表面积氧化物载体上，然后煅烧。另外将 Pd 组分涂布在高表面积载体上，然后煅烧或固定。将催化剂混合在一起形成 Pd/Rh 氧化/重整催化剂。然后用该催化剂形成胶体溶胶后作为基面涂层涂布在整块结构上。在另一个实施方案中，整块结构在入口处提供有氧化催化剂，在出口处提供有重整催化剂。在另一个实施方案中，燃料处理器包括两个独立的整块结构，一个在入口处具有氧化催化剂基面涂层，第二个在出口处具有重整催化剂基面涂层。

在一些实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂组合物包括相同的催化活性组分如 Pt 和/或 Pd。在其它实施方案中，氧化催化剂和重整催化剂组合物包括不同的催化活性组分。

在本发明的不同实施方案中，燃料处理器包括一个或多个整块结构。在一些实施方案中，燃料处理器包括一个整块结构。在其它实施方案中，燃料处理器包括堆叠或组合在一起的一个以上的整块结构。在一些实施方案中，整块结构包括从入口到出口的一个通道。在其它实施方案中，整块结构包括多个通道。

一方面，本发明包括用于生产 H_2 和 CO 的催化剂组合物，该组合物包括氧化催化剂和重整催化剂。另一方面，本发明包括整块结构，其中在基质的相同或不同面积中涂布了包括氧化催化剂和重整催化剂的催化剂组合物或分别涂布了氧化催化剂和重整催化剂组合物。

混合部分

在 NO_x 排放控制的实施方案中，贫 NO_x 催化剂要求还原剂如 H_2 和 CO 有相对恒定的浓度，以将 NO_x 连续还原成 N_2。因此，可以在燃料处理器的下游提供混合器，将还原剂与废气流混合。这种混合可以发生在如图 4 所示的两个分开的区域中。还原剂的脉冲可以与贫脉冲在区域 46 中混合，然后该均匀流与主废气流在区域 50 中混合，在位置 47 处的废气流中产生比较均匀的还原剂混合物。也可以不使用混合器 46，使脉冲还原

剂与主废气流在区域 53 中混合。在一个实施方案中，对应于几个燃料喷射周期的气流相混合。例如，在经过燃料处理器 50 且喷射频率为 1Hz 的 300SLPM 的流量下，对于 2 个周期来说，需要的混合体积约为 30 升(假定温度是 600℃，将使气体膨胀 3 倍)。操作频率越高，需要将 H_2 脉冲混合成稳定浓度的混合体积越小。混合容器必须是催化惰性，以避免 H_2 燃烧。为了进一步避免这种可能性，在进入装置的混合部分之前可以用如换热器冷却混合容器壁或冷却废气。

一种替代方案是，贫 NO_x 催化剂要求 H_2 和 CO 的脉冲达到最佳性能。在这种情况下，可以取消图 4 中的混合器 46，将混合器 53 设计为使还原剂与主废气流径向混合，但是使轴向混合最小化，以保持还原剂的脉冲。如实施例 4 所述和图 12 所示，一些贫 NO_x 催化剂在还原剂脉冲下比连续还原剂浓度下性能更好。本发明产生的还原剂脉冲可以利用一种系统进行保持，所述系统设计为将轴向混合最小化，从而使流经贫 NO_x 催化剂的还原剂脉冲最大化，其中 NO_x 还原成 N_2。

贫 NO_x 催化剂

在一些实施方案中，本发明的装置包括如图 4 中示为 48 的贫 NO_x 催化剂，其利用燃料处理器产生的还原剂将 NO_x 还原。贫 NO_x 催化剂在操作温度窗口中对该反应必须具有良好的选择性，且对 H_2 的燃烧具有低的活性。在一个实施方案中，含贫 NO_x 催化剂的催化结构含有催化剂配方的组合，在催化结构的入口处(或多层几何形状的外层)是高温配方，在催化结构的出口处(或内层)是低温配方。

贫 NO_x 催化剂一般的活性催化组分包括 Pt、Pd、Rh 和 Ir。可以包括高表面积的耐火氧化物载体或沸石。一般的耐火氧化物载体是氧化铝、为提高热稳定性而具有添加剂如 Si、Ca、Ba、Ti、La 或其它组分的氧化铝。高表面积载体可以类似于前面所述用于燃料处理的氧化/重整催化剂的那些。另外，可以用改性组分如 Na、Co、Mo、K、Cs、Ba、Ce 和 La 通过降低催化剂的氧化活性来改善反应的选择性。US 6109018 中讨论了有用的贫 NO_x 催化剂组合物的一些例子。

已经发现，一般用流量相对恒定的还原剂在贫 NO_x 催化剂中还原

NO_x。我们惊奇地发现改变 H_2和 CO 的浓度可以改善 NO_x的还原性。这示于图 12 中，对相对连续的 H_2+CO 浓度和 H_2+CO 脉冲浓度测试 NO_x的还原性。这种催化剂在实施例 4 中有述，其由负载在高表面积氧化铝上并作为基面涂层沉积在堇青石整块上的铂和钼组成。H_2+CO 的脉冲浓度导致 NO_x的转化率增高，在宽得多的温度范围内发生 NO_x的转化反应。

在一些实施方案中，通过在贫 NO_x催化剂的下游包括氧化催化剂，一般是低温氧化催化剂，可以将未反应的 CO 脱除。在一些实施方案中，使用最低操作温度很低的配方。

控制方法

可以用多种控制策略优化本发明的排放控制系统的效率。几种典型的策略包括:

o 用包括催化剂上游的 NO_x的浓度、催化剂下游的 NO_x的浓度、废气中氧气的浓度、废气温度、废气流量、发动机扭矩、发动机转速、发动机涡轮增压器增压、发动机燃料流量、发动机吸入空气流量或其它多种发动机操作参数的一个或多个参数计算所需的燃料喷射器燃料流量和喷射器的负载周期。

o 在贫 NO_x催化剂的下游使用 NO_x传感器，然后向燃料处理器中加入燃料，以达到所需的 NO_x含量。

o 将贫 NO_x催化剂的上游的 NO_x传感器与发动机操作参数组合使用，估计总的废气流量。NO_x 浓度与包括废气流量、废气氧含量和废气温度的一个或多个其它参数组合可以估计减少这种 NO_x 通量所需的燃料流量。

o 使用 NO_x生产率或浓度与发动机操作参数的发动机图，发动机操作参数例如转速、扭矩、负载或发动机涡轮增压器增压，但是不限于这些参数。还可以用发动机参数估计废气流量和总 NO_x通量和减少这种 NO_x通量所需的燃料流量。发动机操作参数可以包括转速、发动机扭矩、发动机涡轮增压器增压、发动机燃料流量、发动机吸入空气流量、废气温度或其它多种发动机操作参数。

控制策略还可以包括用测量的或估计的废气温度来估计为达到所

需的温度升高值所需要的燃料。这可以和上述任何控制策略组合。

用于控制产生的 H_2 量和燃料处理器催化剂操作温度的可调参数包括在周期的富部分期间加入的烃燃料的流量、在周期的贫部分期间加入的烃燃料的流量、气体或废气流中的氧气量（这可以用发动机废气再循环(EGR)流量或吸入空气节流阀设置值控制或改变）、贫和富脉冲的频率和负载周期(整个周期中燃料喷射处于“开”状态的部分)。例如，以 mol/min 表示的所需的 H_2 通量 F_{H2} 是也以 mol/min 表示的废气中 NO_X 通量 F_{NOX} 的函数，函数关系取决于贫 NO_X 催化剂的性能，其关系如式 1 所示。

$$F_{H2}=f(F_{NOx}) \qquad \text{式 1}$$

这种函数关系可以用覆盖了预期的工艺变量的催化剂的发动机试验或机床试验来确定，其中的一些变量可以是催化剂温度 T_{cat}、废气温度 T_{exh}、废气氧含量 C_{O2}、废气水浓度 C_{H2O}、催化剂寿命 A_{cat} 等。函数关系的形式可以是一个或多个因变量包括在式 2 所示的函数关系中。

$$F_{H2}=f(F_{NOX}, T_{cat}, T_{exh}, A_{cat}, C_{O2}, C_{H2O}, A_{cat}) \qquad \text{式 2}$$

式 2 中定义的废气流中所需的 H_2 通量取决于供给燃料处理器的燃料流量 F_{fuel}，因此，可以将燃料进料流量定义为所需的 H_2 通量的函数，如式 3 所示。

$$F_{fuel}=f(F_{H2}) \qquad \text{式 3}$$

但因为燃料流量必须足以燃烧氧气和提高燃料处理器催化剂的温度，所以燃料处理器的燃料进料流量也是下述变量的函数：废气温度 T_{Exh}、富区中燃料处理器催化剂所需的操作温度 T_{FP}、流经燃料处理器的废气比例 F_{FP}、废气流中的氧气浓度 C_{O2}、总的废气流量 F_{exh} 和其它可能的变量。因此，燃料流量可以用式 4 所示的函数关系计算，其中实际使用一个或几个因变量。

$$F_{fuel}=f(F_{H2}, T_{Exh}, T_{FP}, F_{FP}, F_{exh}, C_{O2}) \qquad \text{式 4}$$

式 3 中的许多变量是发动机操作条件的函数。例如，废气流量、废气温度和废气中的氧气浓度可以是发动机操作条件的函数，发动机操作条件包括发动机转速 E_{rpm}、发动机扭矩 E_{trq}、发动机涡轮增压器增压 E_{bst}、发动机燃料流量 E_{fuel}、发动机吸入空气流量 E_{air}、发动机 EGR 流量

E_{EGR}、发动机节流阀的设置 E_{thr} 和其它可能的变量。因此，式 3 中的一些变量可以用这些发动机参数和用在控制逻辑中的参数的一部分取代，确定所需的燃料流量 F_{fuel}。这是有利的控制方法，因为发动机控制计算机或发动机控制单元 ECU 可能已经测量或计算出了许多这些值，或者说实际上为了正确操作发动机已经设置了这些值。例如，现时的发动机测量转速、发动机扭矩、涡轮增压器增压和许多其它变量，并控制或设置这些变量如 EGR 流量、燃料流量、涡轮增压器增压等。

在一个替代性的控制策略中，可以针对整个发动机转速和扭矩操作范围内，并且包括变量如入口空气温度或环境温度等,将发动机绘制成图。在这些操作范围内，可以确定废气组成包括氧气浓度、NO_X 浓度、废气流量、废气温度以及其它重要的变量，所绘制的图可以规定所需的燃料流量值。然后用该图或查表确定在任何发动机操作条件下所需的燃料流量。然后可以用该燃料流量设置富脉冲期间和负载周期的燃料流量。也可以将这些方法组合使用。例如，可以通过快速查表用发动机操作参数确定废气流中的 NO_X 浓度。然后可以用简单的函数关系式基于一些发动机参数如转速、扭矩、EGR 流量或设置值、入口节流阀的设置值和涡轮增压器增压值或这些参数的一些子集计算燃料进料流量。

在大多数领域中，发动机以瞬时方式操作，发动机转速和扭矩随时间而变。在这些情况下对燃料喷射流量的控制是类似的，或者可能要基于某些发动机操作参数的变化率加入延迟时间。例如，当发动机转速提高时，废气流量增加，因此，保持燃料处理器催化剂温度所需的燃料流量也要增加。但在燃料流量中可能需要一些延迟，因为废气流量的增加可能会滞后于实际转速的增加。类似地，当扭矩提高时，NO_X 含量和废气流量可能增加，进入燃料处理器的燃料流量可能需要增加，但与稳态发动机操作参数相比，这两个参数都可能滞后。可能需要调节进入燃料处理器的燃料流量，使通过燃料处理器催化剂的温升和产生的还原剂量与实际燃料处理器催化剂入口温度和进入贫 NO_X 催化剂的 NO_X 含量有效匹配。

下面的实施例是为了说明本发明，不是限制本发明。

实施例

实施例 1:

催化剂的制备

如 US 5259754 所述制备整块结构。

将硝酸钯稀释在去离子水中，使其浓度约为 0.18g Pd/ml，然后在搅拌条件下加入表面积约为 75m^2/g 的氧化锆粉末。然后将混合物蒸发到干燥状态，将得到的粉末在 700℃的空气中煅烧 10 小时。最后的催化剂粉末中最终的钯浓度是 5.5wt%。用水和 10wt%的 20%醋酸锆溶液将 Pd/ZrO_2 催化剂浆化，形成约 30%固体的浆液。固体氧化物中 Pd 的浓度是 5%。

将三氯化铑稀释在去离子水中，使其浓度约为 0.04g Rh/ml，然后在搅拌条件下加入表面积约为 75m^2/g 的氧化锆粉末。在搅拌混合物的同时，加入 20%的氢氧化铵水溶液，使 pH 为 8。然后将混合物蒸发到干燥状态，将得到的粉末在 700℃的空气中煅烧 10 小时。最后的催化剂粉末中最终的铑浓度是 1.1wt%。用水和 10wt%的 20%醋酸锆溶液将 Rh/ZrO_2 催化剂浆化，形成约 30%固体的浆液。固体氧化物中 Rh 的浓度是 1%。

将 Kawasaki Steel Company 生产的厚度为 0.050mm、宽度为 75mm、长度为 3m 的 River Lite 20-5Sr 钢带折叠，形成人字形图案的 V 型通道。通道约 10mm 宽、1.46mm 高且人字形部分之间的角度是 15 度。将折叠的箔片在 900℃的空气中加热 10 小时，在表面上形成氧化铝层。将 Pd/ZrO_2 浆液喷涂在箔片上，沿折叠箔片的两侧上 3m 长度形成 25mm 宽的催化剂涂层，在箔片两侧上涂布相同的部分。催化剂层的负载是 6mg/cm^2 几何箔片金属表面。然后在箔片两侧上将 Rh/ZrO_2 浆液喷涂到剩余的未涂布的金属表面上，使其负载约为 6mg/cm^2。然后将涂布的催化剂在 700℃的空气中再煅烧 10 小时。然后将箔片对折和卷绕，形成具有开放的纵向通道的不缠结的螺旋筒。最终催化剂的直径是 50mm，含有约 13g 催化剂基面涂层。

实施例 2

在不同频率下喷入的燃料催化转化为 H_2

将实施例 1 的催化剂放置在流动反应器中，流动反应器包含气源和空气质量流量计、作为质谱仪定量示踪剂的 N_2和 He、电加热器、用于水的空气辅助喷雾器和用于柴油燃料喷射的加压燃料喷雾器(Mitsubishi MR560553)。将催化剂放在催化剂上游和下游的有热电偶温度传感器的直径为 50mm 的绝热部分中。质谱仪的取样探针在催化剂出口下游约 50cm 处。

调节空气、氮气和水的流量，使总气体流量是 600SLPM，最后的组成是：5%的 H_2O，7%的 O_2，0.3%的 He 和余量的 N_2。然后用电加热器将该混合物加热到 270℃。如图 6 所示将柴油以变化频率的脉冲形式喷入。质谱仪的取样频率是 2Hz，喷射频率在 0.4-1Hz 之间变化。图 6A 作为时间和燃料脉冲频率的函数给出 O_2和 H_2的浓度，将其换算成百分体积的浓度单位。这个位置的取样点就在燃料处理器单元的下游，相当于在图 2 中的位置 7 处取样。在燃料喷射的脉冲期间，在燃料“开”状态期间存在的所有 O_2都被消耗，产生 H_2。图 6B 给出在催化剂出口处气体的温度，这是用就放置在催化剂下游整个出口表面不同位置处的三个热电偶测量的。以前的工作显示：气体温度对催化剂温度的任何变化都非常快速地响应。离开燃料处理器的气流温度非常恒定，这显示脉冲燃料没有造成波动，从而证明了本发明的观点：可以利用催化剂的热质减弱燃料脉冲造成的波动。在 0.4Hz 时，温度约为 600℃，当频率升高到约 1Hz 时，温度升高到约 725℃。这种温度的升高是因为 O_2与燃料的反应量增加，导致大量放热。

实施例 3

混合对提供 H_2和 CO 连续物流的作用

进行与实施例 2 类似的试验，但是使用具有 8mm 箔片通道高度的 22g 催化剂，流量是 350SLPM。燃料脉冲是 0.5Hz。离开燃料处理器催化剂后，得到的气流然后进入 38 升的不锈钢混合室，将得到的产品混合。用质谱仪跟踪就在燃料处理器下游(相当于图 2 中的位置 7)的气流组成和就在混合空间下游(相当于图 2 中的位置 10)的气流组成。就在燃料处理器下游的 H_2浓度示于图 7A，就在混合空间下游的 H_2浓度示于图

7B。这些数据显示：这种混合空间足以抵消 H_2 的脉冲，提供 H_2 含量相对稳定的气流。应当注意的是：虽然在这些试验中没有监测 CO，但是可以预期 CO 浓度与 H_2 有相同的表现。

实施例 4

脉冲和连续还原剂对 NO_x 转化率的影响

用下述方法制备贫 NO_x 催化剂。用溶解在去离子水中的七钼酸铵浸渍表面积约为 250m^2/g 的 γ-氧化铝粉末，将该粉末干燥后在 600℃下煅烧，形成最终在氧化铝上的 Mo 负载量是 10wt%。然后用硝酸铂溶液浸渍该粉末，干燥后在 600℃下煅烧，形成最终 Pt 负载量是 0.5%。然后用水将最终的固体在球磨机中研磨，形成固体含量约为 30wt%的溶胶，将该溶胶涂布在堇青石整块上，干燥后在 600℃下煅烧，形成含有约 15%的溶胶的最终结构作为基面涂层。将这种催化剂的 25mm 直径×75mm 的圆柱体置于试验系统中，在该试验系统中，气体流量是 25L/min，气流中含有 10%的 O_2、8%的 CO_2、5%的 H_2O、10ppm 的 SO_2 和 600ppm 的 NO。在该气流中加入 H_2 和 CO，在形成的气流中，H_2 浓度是 6000ppm，CO 浓度是 3000ppm。H_2 和 CO 的加入方式是连续流方式，或者每秒钟喷射约 0.3 秒钟。监测贫 NO_x 催化剂下游的 NO_x 含量，当贫 NO_x 催化剂温度从 150℃变化到 425℃时，得到图 12 所示的 NO_x 转化率曲线。H_2 和 CO 的脉冲和含量变化显示明显改善的 NO_x 转化率。

* * * * *

尽管为了更清楚理解的目的已经通过演示和实施例详述了本发明，但是本领域普通技术人员很清楚：在不背离本发明的精神和范围的情况下，在实施时可以进行一些变化和改动。因此，不能认为说明书限定了本发明的范围，本发明的范围应由附加的权利要求书界定。

本申请中引用的所有出版物、专利和专利申请都是为了参考目的，同样单独而具体地指出每篇出版物、专利和专利申请都是为了参考而引入的。

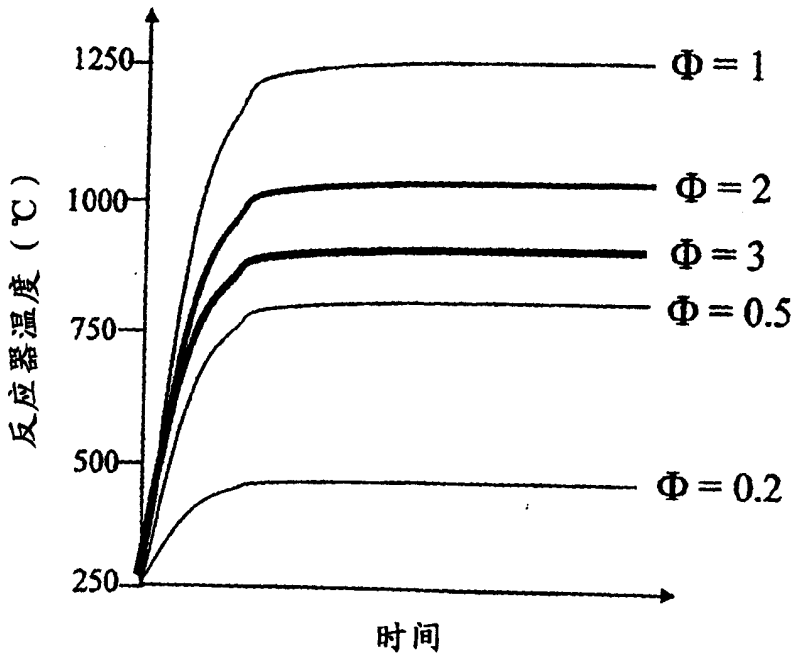


图1

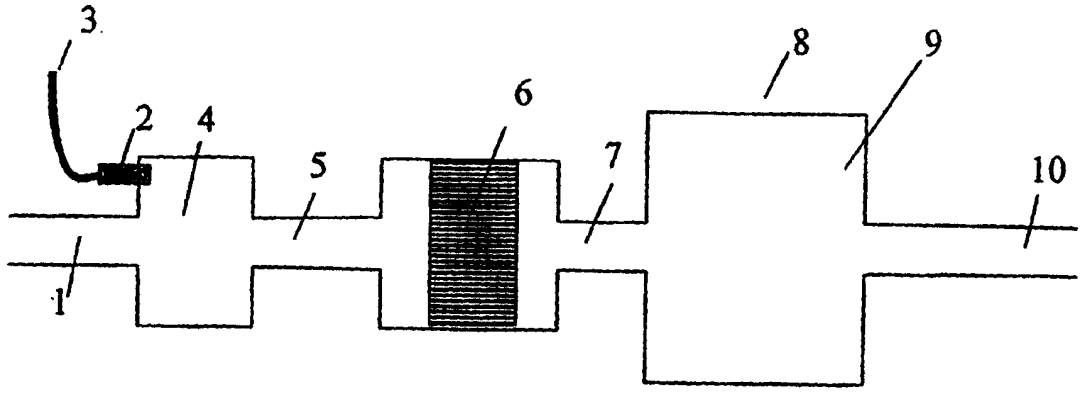


图2

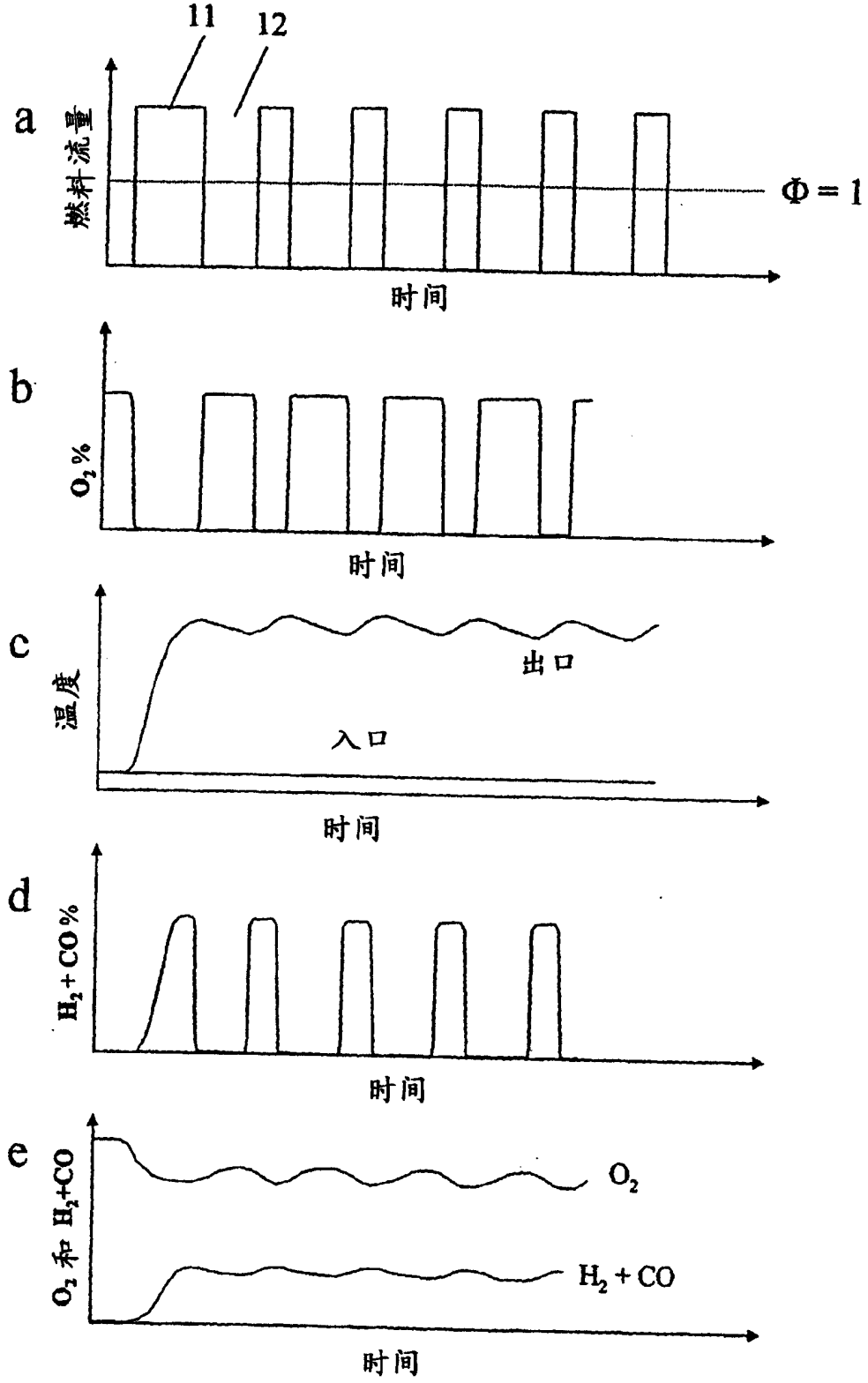

11
12
a
燃料流量
Φ = 1
时间
b
O_2 %
时间
c
温度
出口
入口
时间
d
H_2 + CO %
时间
e
O_2 和 H_2+CO
O_2
H_2 + CO
时间

图3

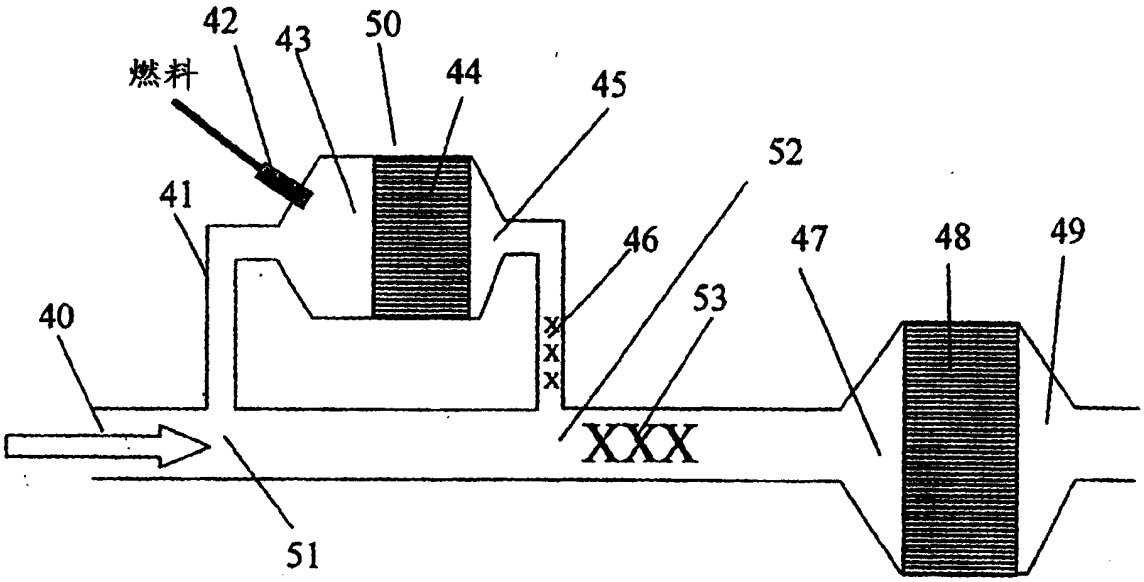


图4

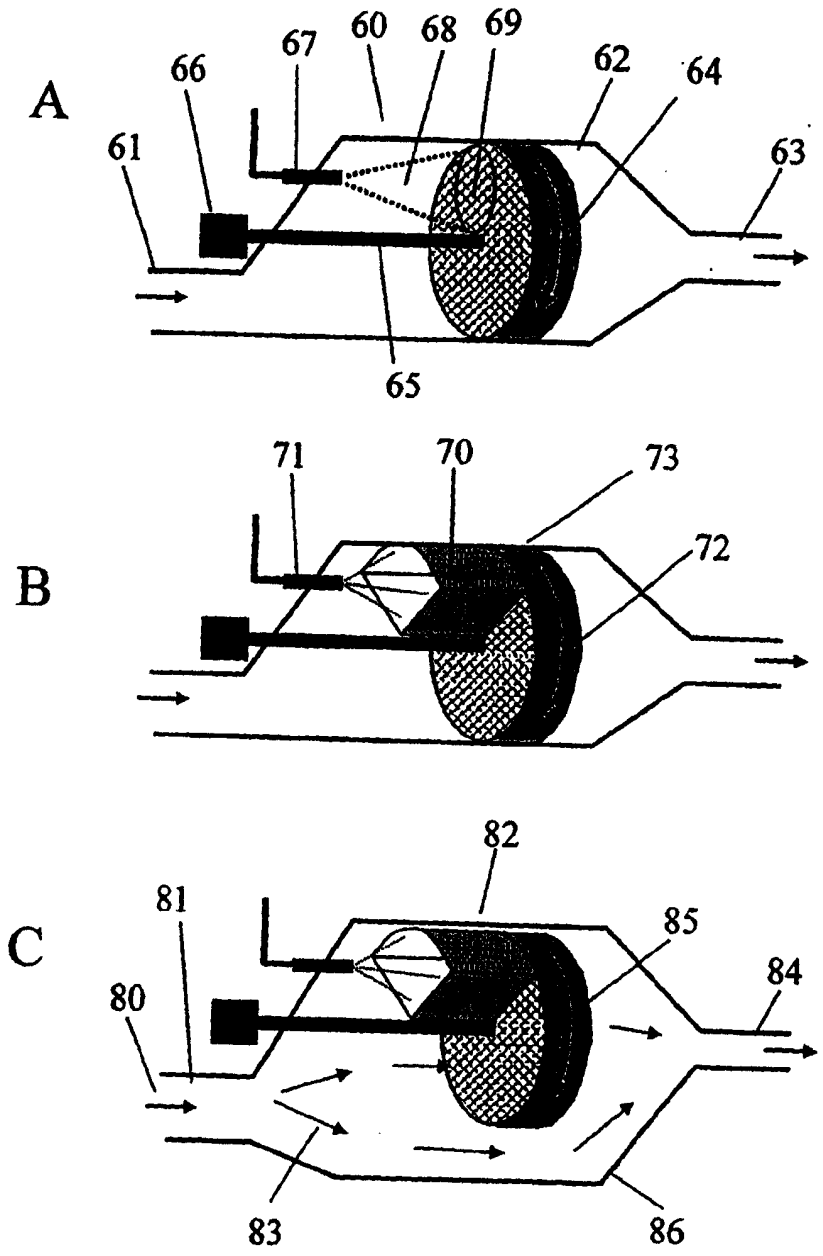


图5

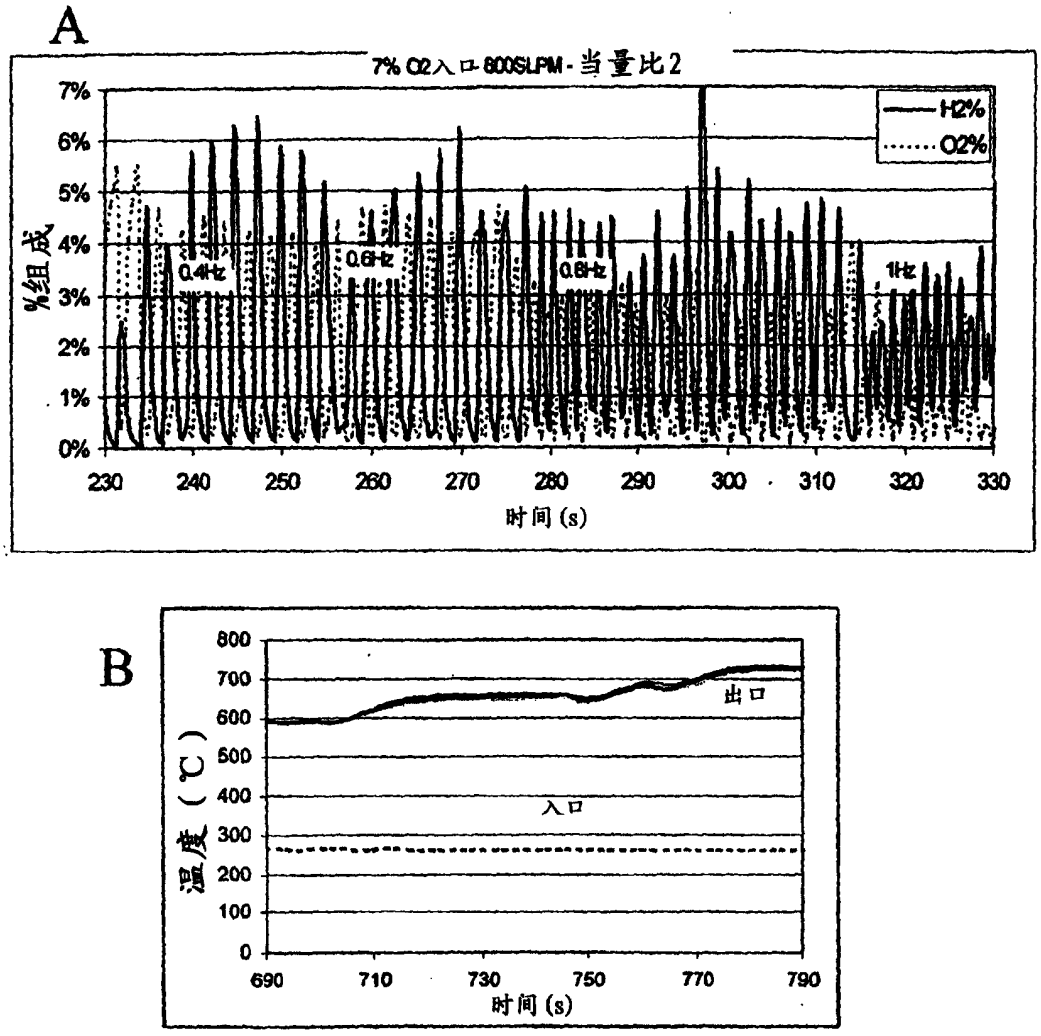

A
7% O2入口-800SLPM-当量比2
H2%
O2%
%组成
0.4Hz
0.6Hz
0.8Hz
1Hz
时间(s)
B
出口
入口
温度(℃)
时间(s)

图6

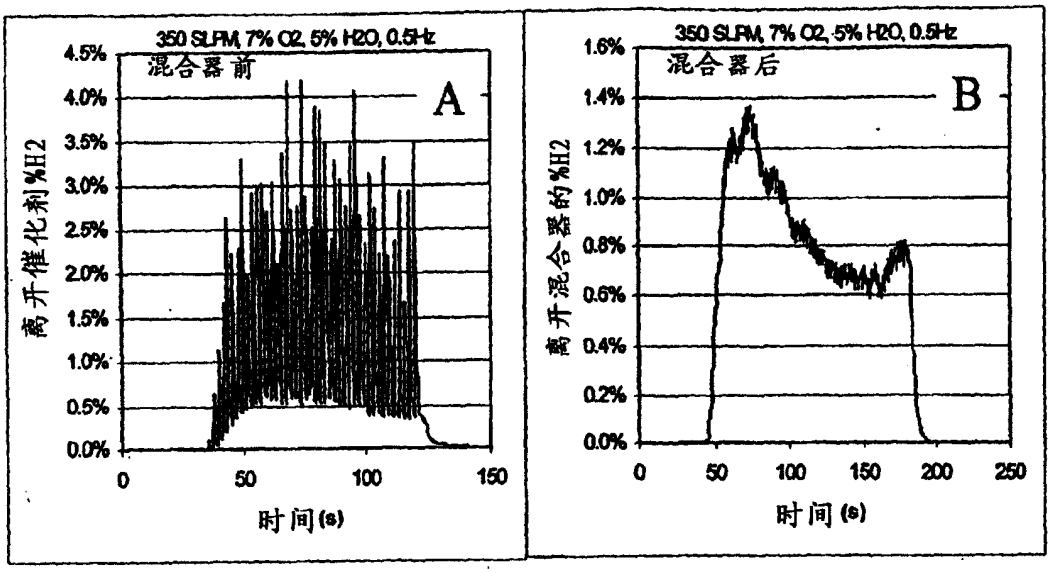

350 SLPM, 7% O2, 5% H2O, 0.5Hz
混合器前
A
离开催化剂%H2
4.5%
4.0%
3.5%
3.0%
2.5%
2.0%
1.5%
1.0%
0.5%
0.0%
0
50
100
150
时间(s)
350 SLPM, 7% O2, 5% H2O, 0.5Hz
混合器后
B
离开混合器的%H2
1.6%
1.4%
1.2%
1.0%
0.8%
0.6%
0.4%
0.2%
0.0%
0
50
100
150
200
250
时间(s)

图7

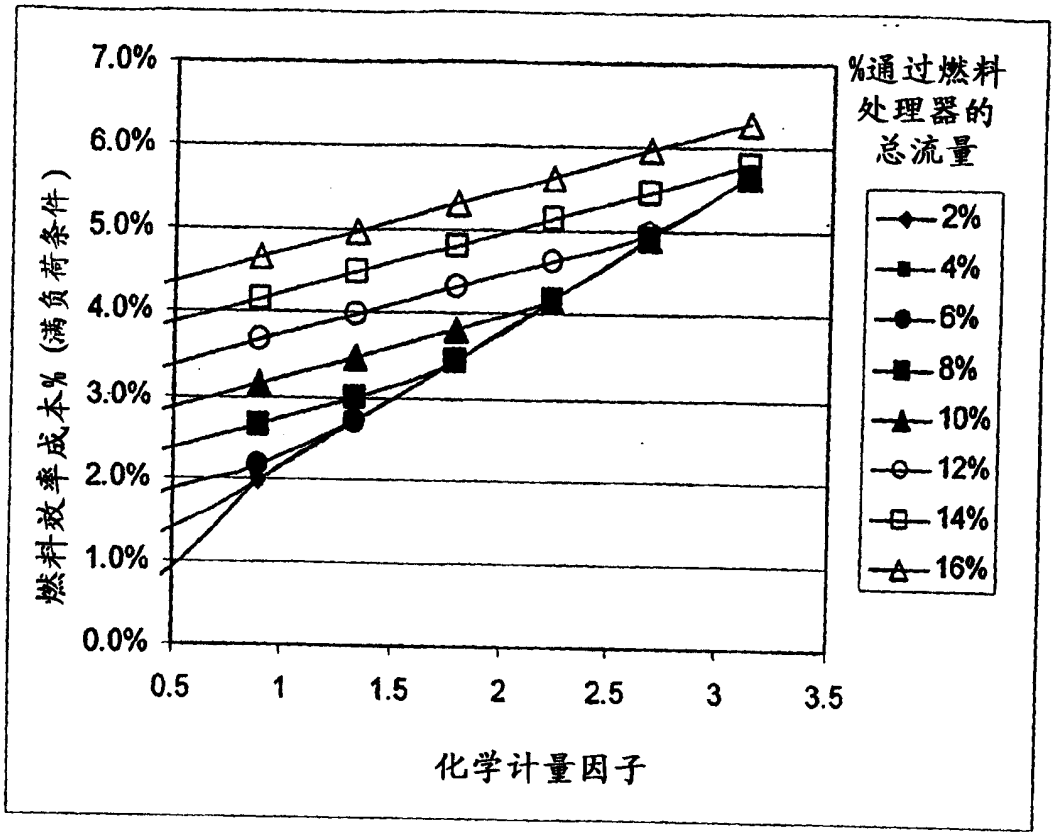

7.0%
6.0%
5.0%
4.0%
3.0%
2.0%
1.0%
0.0%
燃料效率成本%（满负荷条件）
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
化学计量因子
%通过燃料处理器的总流量
2%
4%
6%
8%
10%
12%
14%
16%

图8

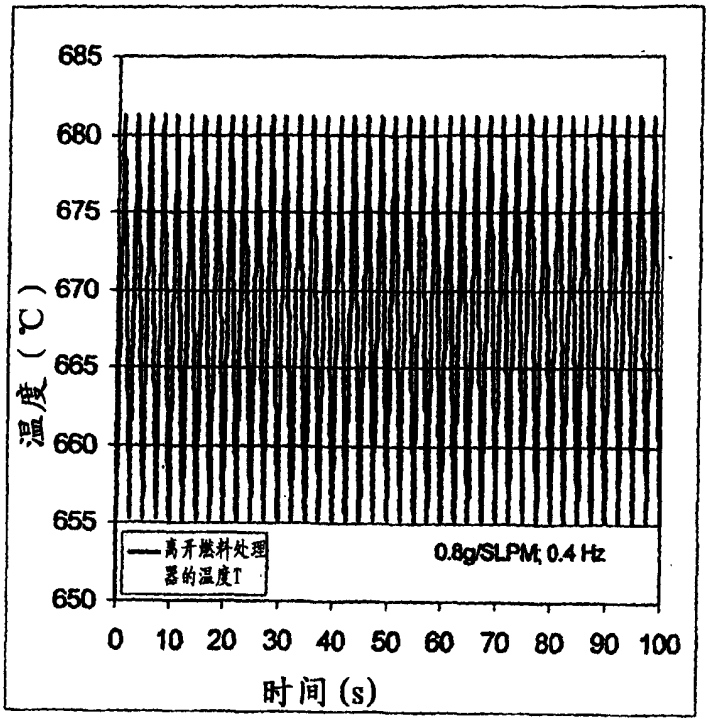

685
680
675
670
665
660
655
650
温度（℃）
离开燃料处理器的温度T
0.8g/SLPM; 0.4 Hz
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
时间 (s)

图9

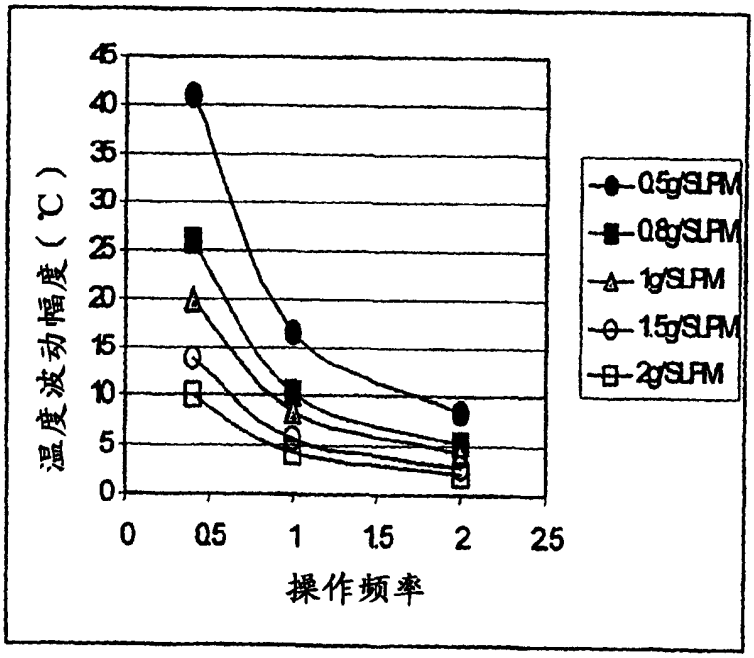

45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
温度波动幅度（℃）
0 0.5 1 1.5 2 2.5
操作频率
0.5g/SLPM
0.8g/SLPM
1g/SLPM
1.5g/SLPM
2g/SLPM

图10

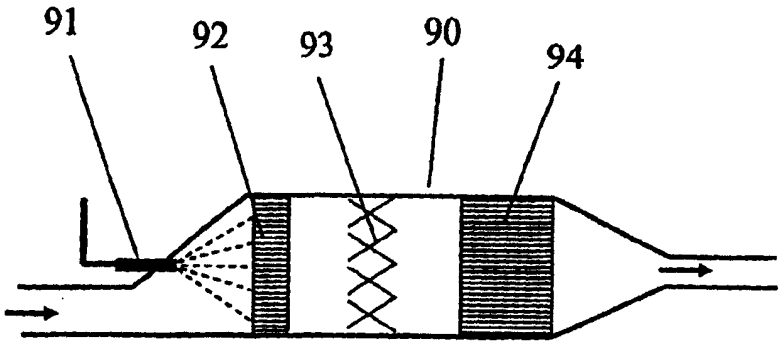

91
92
93
90
94

图11

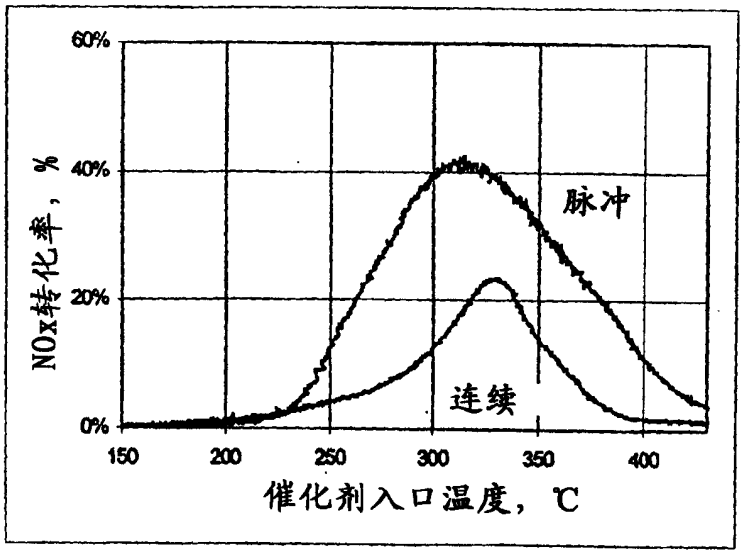

60%
40%
20%
0%
NOx转化率，%
脉冲
连续
150
200
250
300
350
400
催化剂入口温度，℃

图12