



(10) **DE 11 2005 002 262 B4** 2014.12.04

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 002 262.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2005/028206**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/036311**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.08.2005**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **06.04.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **23.08.2007**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **04.12.2014**

(51) Int Cl.: **B01D 53/94 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10/948,403 **23.09.2004** **US**

(73) Patentinhaber:
General Motors Corp., Detroit, Mich., US

(74) Vertreter:
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München, DE**

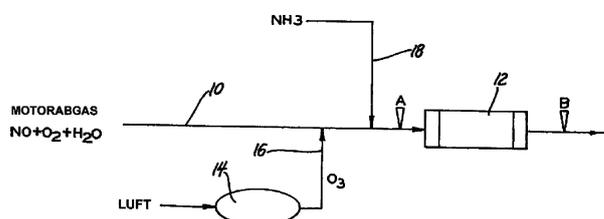
(72) Erfinder:
**Cho, Byong K., Rochester Hills, Mich., US; Lee,
Jong-Hwan, Rochester Hills, Mich., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2004 / 0 000 475 A1
WO 99/ 36 162 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zu plasmaunterstützten NO_x-Reduktion**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Behandeln von NO und NO₂ enthaltenden Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom aus einer mager verbrennenden Verbrennungsquelle, wobei sich der Abgasstrom bei einer Temperatur unterhalb von 250°C befindet, wobei das Verfahren umfasst:
Durchführen eines Stroms von Umgebungsluft durch ineinander greifende spiralförmige Bereiche aktiver und passiver elektrischer Felder, welche in einem mit Hochfrequenzwechselspannung betriebenen nicht thermischen Plasmareaktor erzeugt werden, um einen Ozon enthaltenden Strom herzustellen, wobei der nicht thermische Plasmareaktor ein Rohr mit einer dielektrischen zylindrischen Wand, welche einen Reaktorraum definiert, aufweist, wobei in dem Reaktorraum eine lineare Hochspannungselektrode entlang der Achse des Rohres angeordnet ist und eine äußere Erdungselektrode spiralförmig um die zylindrische dielektrische Wand herum in einem sequentiellen Muster mit einer ausgewählten Neigung, welche eine diskrete axiale Beabstandung Zwischen jeder Windung des Drahtes liefert, gewunden ist, und wobei die Menge von in dem durch den Plasmareaktor strömenden Luftstrom hergestelltem Ozon proportional zu der an den Reaktor angelegten elektrischen Energie ist,
Zugabe des Ozon enthaltenden Stroms zu dem Abgasstrom, um wenigstens einen Teil des NO-Gehalts zu NO₂ umzusetzen,
getrennte Zugabe eines Reduktionsmittels für NO und NO₂ zu dem Ozon enthaltenden Abgasstrom, wobei das Reduk-

tionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak und Harnstoff ausgewählt ist, sowie
Führen des resultierenden Abgasstromes in Kontakt mit einem Reduktionskatalysator für Stickstoffoxide bei einer geeigneten Raumgeschwindigkeit für die Umsetzung von Stickstoffoxid in dem Abgasstrom zu Stickstoff.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf die Reduktion von Stickstoffoxiden in Abgas aus einem Dieselmotor oder einem anderen mager verbrennenden Verbrennungsmotor. Insbesondere betrifft diese Erfindung die Behandlung des NO_x -Gehaltes in Abgas durch die getrennte Zugabe von Ozon und Ammoniak (oder Harnstoff), bevor das sauerstoffreiche Abgas in Kontakt mit einem selektiven Reduktionskatalysator für NO_x , wie beispielsweise mit einem mit Kupfer ausgetauschten ZSM-5-Zeolithkatalysator, geführt wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Dieselmotoren werden für eine verbesserte Treibstoffeffizienz bei höheren als stöchiometrischen Massenverhältnissen von Luft zu Treibstoff betrieben. Solche mager verbrennenden Motoren erzeugen ein heißes Abgas mit einem relativ hohen Gehalt an Sauerstoff und Stickstoffoxiden (NO_x). Die Temperatur des Abgases aus einem aufgewärmten Dieselmotor liegt üblicherweise in einem Bereich zwischen 200°C und 400°C und weist eine repräsentative Zusammensetzung von 10 bis 17 Vol.-% Sauerstoff, 3 Vol.-% Kohlendioxid, 0, 1 Vol.-% Kohlenmonoxid, 180 ppm Kohlenwasserstoffen, 235 ppm NO_x mit dem Rest Stickstoff und Wasser auf. Diese NO_x -Gase, welche typischerweise Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) enthalten, sind wegen des hohen Sauerstoff(O_2)-Gehalts und des hohen Wassergehalts in dem heißen Abgasstrom schwer, zu Stickstoff (N_2) zu reduzieren.

[0003] Es ist vorgeschlagen worden, gasförmige oder verdampfbare, Wasserstoff enthaltende Verbindungen, wie beispielsweise Ammoniak, Harnstoff oder Kohlenwasserstoffe, zu dem sauerstoffreichen Abgas zuzugeben, um Reaktanden für die Umsetzung von NO_x zu Stickstoff über einem geeigneten Katalysator bereitzustellen. Diese Praxis wird selektive katalytische Reduktion von NO_x (SCR) genannt und Katalysatoren, wie beispielsweise gewisse mit "base metal" ausgetauschte Zeolithkatalysatoren, wurden untersucht, um diese schwierige chemische Reduktionsaufgabe zu lösen. Selektive katalytische Reduktion von NO_x durch NH_3 ist eine der am meisten versprechendsten Technologien, welche für die Steuerung der NO_x -Emissionen aus mager verbrannten Motorenabgasen bekannt ist. Aufgrund der mit der Lagerung und dem Transport von NH_3 verbundenen Schwierigkeiten wird allerdings basierend auf der Tatsache, dass ein Molekül Harnstoff durch thermische Zersetzung zwei Moleküle NH_3 herstellen kann, weitgehend Harnstoff als eine bevorzugte Quelle für NH_3 bei Kraftfahrzeuganwendungen eingesetzt. Die NO_x -Umsetzungsleistung typischer Katalysatoren für NH_3 unterstützte SCR ist über einen weiten Temperaturbereich oberhalb von 250°C exzellent, aber die Niedertemperaturaktivität unterhalb von 250°C verbleibt ein Hauptproblem.

[0004] Aus der WO 99/36162 A1 ist ein Verfahren zum Behandeln von NO und NO_2 enthaltenden Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom aus einem Dieselmotor bekannt, bei dem das NO enthaltende Abgas mit Ozon reagiert wird, um das NO zu NO_2 umzuwandeln, bevor das in dem Abgasstrom enthaltene NO_2 zu molekularem Stickstoff reduziert wird. Dabei wird das Ozon vorzugsweise in einem Koronaentladungsrohr hergestellt.

[0005] Desweiteren offenbart die US 2004/0 000 475 A1 einen Plasmareaktor, der zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen eingesetzt wird.

[0006] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zum Reduzieren von NO_x in solchen sauerstoffreichen, Stickstoffoxid enthaltenden Mischungen insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 250°C bereitzustellen. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Modifizieren von mager verbrannten, mit Kohlenwasserstoff als Treibstoff versehenen Motorenabgas mit Ozon (aus plasmabehandelter Umgebungsluft) und Ammoniak (oder einem Äquivalent) bereitzustellen, bevor das Abgas in Kontakt mit einem NO_x -Reduktionskatalysator gebracht wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von NO und NO_2 enthaltenden Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom aus einer mager verbrennenden Verbrennungsquelle, wobei sich der Abgasstrom bei einer Temperatur unterhalb von 250°C befindet, wobei das Verfahren umfasst:

- Durchführen eines Stroms von Umgebungsluft durch ineinander greifende spiralförmige Bereiche aktiver und passiver elektrischer Felder, welche in einem mit Hochfrequenzwechselfeld betriebenen nicht thermischen Plasmareaktor erzeugt werden, um einen Ozon enthaltenden Strom herzustellen, wobei der nicht thermische Plasmareaktor ein Rohr mit einer dielektrischen zylindrischen Wand, welche einen Re-

aktorraum definiert, aufweist, wobei in dem Reaktorraum eine lineare Hochspannungselektrode entlang der Achse des Rohres angeordnet ist und eine äußere Erdungselektrode spiralförmig um die zylindrische dielektrische Wand herum in einem sequentiellen Muster mit einer ausgewählten Neigung, welche eine diskrete axiale Beabstandung zwischen jeder Windung des Drahtes liefert, gewunden ist, und wobei die Menge von in dem durch den Plasmareaktor strömenden Luftstrom hergestelltem Ozon proportional zu der an den Reaktor angelegten elektrischen Energie ist,

- Zugabe des Ozon enthaltenden Stroms zu dem Abgasstrom, um wenigstens einen Teil des NO-Gehalts zu NO₂ umzusetzen,
- getrennte Zugabe eines Reduktionsmittels für NO und NO₂ zu dem Ozon enthaltenden Abgasstrom, wobei das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak und Harnstoff ausgewählt ist, sowie
- Führen des resultierenden Abgasstromes in Kontakt mit einem Reduktionskatalysator für Stickstoffoxide bei einer geeigneten Raumgeschwindigkeit für die Umsetzung von Stickstoffoxid in dem Abgasstrom zu Stickstoff.

[0008] Die Praxis der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung von mit Kupferion ausgetauschten ZSM-5-Zeolithkatalysatoren (Cu/ZSM-5) illustriert.

[0009] Die Ozonzugabe setzt einen Großteil des NO-Gehaltes des Abgases zu NO₂ um, bevor der Abgasstrom den Reduktionskatalysatorreaktor erreicht. In dem Katalysatorreaktor nimmt das Ammoniak an der Reduktion von NO und von NO₂ über dem Cu/ZSM-5 oder einem anderen geeigneten SCR-Katalysator zu N₂ teil.

[0010] Ammoniak (oder Harnstoff) wird in dem Fahrzeug gespeichert und als ein Dampf oder Gas (oder in dem Fall von Harnstoff als Flüssigkeitssprühstrahl) stromabwärts der Ozonzugabe in den Abgasstrom injiziert. Das Ammoniak ist ein wirksames Reduktionsmittel für NO₂ in Kombination mit dem SCR-Katalysator. Eine wässrige Harnstofflösung kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden, wenn es notwendig oder bequemer ist, das Reduktionsmittel in flüssiger Form zu speichern oder zu injizieren.

[0011] Erfindungsgemäß wird ein effizienter, nicht thermischer Hyperplasmareaktor eingesetzt, um einen Strom von Umgebungsluft zu behandeln. Der Plasmareaktor ist geeigneterweise ein Rohr mit einer dielektrischen zylindrischen Wand, welche einen Reaktorraum definiert. Eine lineare Hochspannungselektrode ist innerhalb des Reaktorraumes entlang der Achse des Rohres angeordnet. Eine äußere, aus elektrisch leitendem Draht zusammengesetzte Erdungselektrode ist spiralförmig um die zylindrische dielektrische Wand herum in einem sequentiellen Muster mit einer ausgewählten Neigung, welche eine diskrete axiale Beabstandung zwischen jeder Windung des Drahtes liefert, gewunden. Das Anlegen einer Hochfrequenzwechselfeldspannung an die Zentralelektrode erzeugt in der durch den Reaktor durchgeführten Umgebungsluft Plasma. Die Kombination der spiralförmigen Erdungselektrode mit einer diskreten Beabstandung zwischen jeder Windung sowie die lineare axiale Hochspannungselektrode erzeugen ineinander greifende spiralförmige Bereiche aktiver und passiver elektrischer Felder. Sauerstoffmoleküle in dem Luftstrom werden zu Ozon und zu anderen aktivierten Sauerstoffspezies für die Oxidation von NO zu NO₂ in dem Abgas umgesetzt.

[0012] Die Menge von in dem durch den Plasmareaktor strömenden Luftstrom hergestellten Ozon befindet sich im Verhältnis zu der an den Reaktor angelegten elektrischen Energie. Und die Umsetzung von NO zu NO₂ in dem Abgasstrom erhöht sich, sowie sich die Menge an zu dem Abgas zugefügtem Ozon erhöht. Folglich ist eine Steuerung der an den Plasmareaktor angelegten Leistung (Joules pro Sekunde, J/Sek.) basierend auf der Gesamtabgasstromflussrate (Liter pro Sekunde, l/Sek.), welche in den katalytischen Reduktionsreaktor eintritt, (welche als Energiedichte, J/l, des Plasmareaktors angesehen wird) ein bevorzugter Weg zum Steuern des NO₂/NO_x-Verhältnisses des in den SCR-Reaktor eintretenden Abgasstroms. Im Allgemeinen hängt das optimale NO₂/NO_x-Zuführungsverhältnis in den Reduktionskatalysatorreaktor für eine maximale NO_x-Umsetzung zu NH₃/SCR von dem Katalysator, von der Reaktionstemperatur und von der Abgaszusammensetzung ab.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist gezeigt worden, dass eine nahezu 85%-ige Umsetzung von NO_x über einem Cu/ZSM-5 bei einer Katalysatortemperatur von 200°C zu N₂ erreicht wird.

[0014] Das den Dieselmotor verlassende Abgas enthält unverbrannte gasförmige Kohlenwasserstoffe, Dieselkohlenstoff-/kohlenwasserstoff-Partikel sowie Kohlenmonoxid, welche vorzugsweise durch katalytische Oxidation und Filtrieren des Abgases vor der Zugabe von Ozon zu dem Abgas verringert oder entfernt werden.

[0015] Andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform offensichtlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0016] Die Fig. 1 ist ein schematisches Flussdiagramm für die getrennte Einführung von Ozon und Ammoniak in das Abgas aus einem mager verbrennenden Motor in Vorbereitung der SCR.

[0017] Die Fig. 2 ist ein Querschnitt eines nicht thermischen Hyperplasmareaktorrohres zum Herstellen von Ozon aus Umgebungsluft für die Einführung in den NO_x enthaltenden Abgasstrom.

[0018] Die Fig. 3 ist ein Diagramm, welches den Effekt der Energiedichte (J/l) in dem Plasmareaktor mit Bezug zu dem Volumen des Abgasstromes, welches in den katalytischen Reduktionsreaktor eintritt, auf die Umsetzung von NO_x (umgerechnet in %) in einem plasmaunterstützten NH_3 /SCR-System, in dem die Temperatur des Katalysators (2,5% Cu/ZSM-5) bei 200°C gehalten wurde, zeigt.

[0019] Die Fig. 4 ist ein Diagramm, welches den Effekt der Energiedichte (J/l) eines Ozon erzeugenden Hyperplasmareaktors, welche benötigt wird, um ein gewünschtes NO_2/NO_x -Verhältnis in dem Abgaszufuhrstrom zu dem SCR-Reaktor, wie bei der Probenstelle A in der Fig. 2 gemessen, zu erreichen, zeigt.

[0020] Die Fig. 5 ist ein Diagramm, welches den Effekt des Zuführungsverhältnisses von NO_2/NO_x bei dem Katalysatorreaktoreinlass auf die Umsetzung von NO_x (umgerechnet in %) in einem plasmaunterstützten NH_3 /SCR-System, in dem die Temperatur des Katalysators (2,5% Cu/ZSM-5) bei 200°C gehalten wurde, zeigt.

[0021] Die Fig. 6 ist ein Säulendiagramm, welches den Effekt von 1,7 Gewichtsprozent Wasser in dem Abgasstrom auf die NO_x -Umsetzungsleistung des Systems bei an den Hyperplasmaozongenerator angelegten Energiedichten von null J/l und 4,5 J/l zeigt.

[0022] Die Fig. 7 ist ein Säulendiagramm, welches die bei dem Katalysatorauslass (Probenstelle B in der Fig. 1) gemessene Abgaszusammensetzung für drei Hyperplasmaozongeneratorenergielevel (0 J/l, 0,55 J/l und 4,54 J/l) zeigt. Die Konzentrationsdaten für die Abgasspezies für NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , HNO_3 und HCN in ppm sind dargestellt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0023] Bei den Verfahren des Standes der Technik zur plasmaunterstützten Mager- NO_x -Reduktion wird der Abgasstrom aus einem Dieselmotor durch einen Plasmareaktor und dann durch einen katalytischen Reduktionsreaktor in dem Versuch durchgeführt, die NO_x -Bestandteile zu Stickstoff umzusetzen. In einem solchen Verfahren ist der Plasmareaktor einer hohen Temperatur und der hochkorrosiven Natur des Abgases ausgesetzt und das gesamte Abgas wird behandelt, um die Leistungsfähigkeit des Reduktionskatalysators zu unterstützen. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird allerdings ein vergleichsweise geringes Volumen eines harmlosen Umgebungsluftstromes, falls erforderlich, durch einen nicht thermischen Hyperplasmareaktor durchgeführt, um in der Sauerstoff/Stickstoff-Gasmischung Ozon zu erzeugen. Der Ozon enthaltende Seitenstrom wird in den heißen und korrosiven Abgasstrom injiziert, um einiges des NO zu NO_2 umzusetzen. Ammoniak wird getrennt davon zu dem Abgas zugegeben, und zwar vorzugsweise stromabwärts der Zugabe des plasmaerzeugten Ozons. Diese Kombination von plasmaerzeugter Ozonzugabe und getrennter Ammoniakzugabe verbessert die Leistungsfähigkeit des SCR-Katalysatorsystems bei der Gesamtumsetzung von NO_x zu Stickstoff. Die Verbesserung ist insbesondere in Abgasströmen wirksam, welche relativ kalt sind, beispielsweise in Motor- und Abgas-Aufwärmtemperaturen unterhalb von 250°C.

[0024] Ein Flussdiagramm einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist in der Fig. 1 dargestellt. Ein Abgasstrom **10** aus dem Abgasstromsammelrohr eines Motors, welcher bei einem Luft-zu-Treibstoff-Massenverhältnis weit oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses betrieben wird, ist zu behandeln, um den NO_x -Gehalt zu Stickstoff zu reduzieren. Wenn der Abgasstrom aus einem mit Benzin als Brennstoff betriebenen Motor stammt, beispielsweise bei $\text{A/F} > 17$, enthält das Abgas einige unverbrannte Kohlenwasserstoffe, NO_x (hauptsächlich eine Mischung von NO und NO_2 mit einigem N_2O), Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff. Das Abgas aus einem Dieselmotor enthält dieselben gasförmigen Bestandteile plus suspendierte Dieselpartikel (zusammengesetzt aus hoch molekulargewichtigen Kohlenwasserstoffen, welche auf Kohlenstoffpartikeln abgeschieden sind). Solche Kohlenwasserstoff enthaltende Abgase können filtriert werden, um Partikelmaterial zu entfernen, und durch einen katalytischen Oxidationsreaktor geführt werden, um die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und die Oxidation von Kohlenmonoxid zu komplettieren. In dem Abgas dieser Reaktionen befindet sich reichlich Sauerstoff. Diese Filter- und Oxidationsverfahren sind nicht Teil der vorliegenden Erfindung und in der Fig. 1 nicht dargestellt. Der Fokus der vorliegenden

Erfindung liegt auf dem NO_x -Gehalt des Abgases und der Abgasstrom **10** wird durch eine geeignete Abgasleitung zu einem katalytischen Reduktionsreaktor **12** enthaltend einen geeigneten selektiven Reduktionskatalysator für NO_x geleitet. Allerdings werden dem Abgasstrom **10** zwei kritische Komponenten zugefügt, bevor dieser den Reduktionsreaktor **12** erreicht.

[0025] Umgebungsluft wird durch einen nicht thermischen Hyperplasmareaktor **14** geblasen oder gezogen. Das in dem Luftstrom erzeugte Plasma setzt einige der Sauerstoffmoleküle zu Ozon um. Die Menge an erzeugtem Ozon wird auf die Menge an an den Plasmareaktor **14** angelegter elektrischer Leistung bezogen. Andere aktivierte Sauerstoffspezies können ebenfalls erzeugt werden. Der Ozon enthaltende Strom **16** wird dem Abgasstrom **10** stromaufwärts des katalytischen Reduktionsreaktors **12** zugegeben. Die Konstruktion und der Betrieb eines geeigneten Hyperplasmareaktors ist vollständiger in der **Fig. 2** dargestellt und wird vollständiger in Verbindung mit dieser Figur beschrieben. Das Ozon wird für die Oxidation von NO zu NO_2 eingesetzt und die Energiemenge des Ozongenerators basiert auf der Menge von NO , welches zu oxidieren ist, in dem Abgas.

[0026] Nach der Ozonzugabe für die NO -Oxidation wird dem Abgasstrom **10** Ammoniak zugegeben. Ammoniak kann in einer geeigneten Form (beispielsweise als flüssiges Ammoniak oder als Harnstoff) an Bord eines Kraftfahrzeugs mit einem mager verbrennenden Motor oder nahe eines stationären Motors gespeichert werden und kann als Strom **18** zu dem ozonbehandelten Abgas stromaufwärts des Katalysatorreaktors **12** zugegeben werden.

[0027] In der **Fig. 2** ist ein nicht thermischer Hyperplasmareaktor **100** dargestellt, welcher für die Erzeugung von Ozon in einem Luftstrom geeignet ist. Der Reaktor **100** wird für dessen spezifische Anwendung bemessen und angetrieben.

[0028] Der nicht thermische Plasmareaktor **100** umfasst einen zylindrischen röhrenförmigen dielektrischen Körper **102**. Der Reaktor **100** weist zwei Elektroden, eine Hochspannungselektrode **104** und eine Erdungselektrode **106**, auf, welche durch den röhrenförmigen dielektrischen Körper **102** und eine Luftspalte **108** voneinander getrennt sind. Die Hochspannungselektrode **104** ist ein gerader Stab, welcher entlang der Längsachse des Rohrs **102** platziert ist. Die Erdungselektrode **106** ist ein um den röhrenförmigen dielektrischen Körper **102** in einem schraubenförmigen Muster herum gewundener Draht. Die schraubenförmige Erdungselektrode **106** in Verbindung mit der axialen Hochspannungselektrode **104** weist ineinander greifende schraubenförmige Bereiche aktiver **110** und passiver **112** elektrischer Felder entlang der Länge des Reaktors **100** auf. Das schraubenförmige aktive elektrische Feld **110** um die Erdungselektrode **106** herum ist für die Ozonerzeugung stark fokussiert.

[0029] An die Endanschlüsse **114**, **116** der zentralen Elektrode **104** wird ein hochfrequentes elektrisches Hochspannungspotential angelegt. Die schraubenförmige äußere Erdungselektrode **106** ist wie bei **118** angezeigt geerdet. Bei dem Betrieb des Plasmareaktors **100** als Hyperplasmaozongenerator **14** (**Fig. 1**) strömt Umgebungsluft in die Richtung der in der **Fig. 2** gezeigten Pfeile durch den Lufteinlass **120** des Reaktors **100** um die zentrale Elektrode **104** herum und innerhalb des dielektrischen Rohres **102** und aus dem Auslassende **122** heraus. Das an die zentrale Elektrode **104** angelegte elektrische Potential erzeugt die zuvor beschriebenen aktiven **110** und passiven **112** Felder innerhalb des Reaktors **100**. Diese hochfrequenten Hochpotentialfelder **110**, **112** erzeugen innerhalb des strömenden Umgebungsluftstromes in der Luftspalte **108** Ozon sowie reaktive Sauerstoffspezies. Dieser Ozon enthaltende Luftstrom verlässt den Reaktor **100** (**14** in der **Fig. 1**) und tritt wie in der **Fig. 1** dargestellt in den Abgasstrom **10** ein. Der Auslass **122** des Reaktors **100** ist in flüssigkeitsströmender Verbindung mit der Abgasdüse des Motors, welche den Abgasstrom **10** führt.

BEISPIELE

[0030] In den nachfolgenden Untersuchungen im Laboratoriumsmaßstab wurde ein simuliertes Dieselabgas zusammengesetzt aus, pro Volumen, 174 ppm NO , 15 ppm NO_2 , 15% O_2 mit dem Rest N_2 eingesetzt. In diesen Tests, in denen Wasser zugegeben wurde (siehe Erörterung zu der **Fig. 6**), enthielt das simulierte Abgas 1,7 Vol.-% Wasserdampf. Dieses simulierte Abgas wurde, wie bei **12** in der **Fig. 1** angegeben, als Strom **10** in der **Fig. 1** für die katalytische Reduktion in einem katalytischen Reduktionsreaktor eingesetzt.

[0031] Der Laboratoriumskatalysatorreduktionsreaktor wurde aus einem Quarzrohr mit einem äußeren Durchmesser von 1/4 Inch (ungefähr 6,4 mm) und einem Innendurchmesser von 4 mm hergestellt und enthielt 2, 5 Gew.-% Kupfer enthaltende Cu/ZSM-5 Katalysatorpartikel. ZSM-5 Zeolith wurde in der Wasserstoffform (H-ZSN-5) von Zeolyst Corp. erhalten. Der mit Kupfer ausgetauschte Zeolithkatalysator wurde durch wässrigen Innenaustausch von H-ZSM-5 mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt und wurde in der Form eines 30 bis 40 Mesh Pulvers

nach einer Kalzinierung für 20 Stunden bei 500°C eingesetzt. Der Katalysatorreaktor wurde in einem elektrischen Ofen platziert, dessen Temperatur unter Einsatz eines an dem Ausgang des Katalysatorreaktors lokalisierten Thermoelements gesteuert wurde.

[0032] Ein Ziel des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist es, die Umsetzung von NO_x bei niedrigen Abgastemperaturen, beispielsweise unterhalb von ungefähr 250°C, zu verbessern. In den nachfolgenden Untersuchungen wurde der Katalysatorreaktor bei 200°C gehalten und Ozon behandeltes und Ammoniak enthaltendes Abgas wurde durch den Reduktionsreaktor mit einer Raumgeschwindigkeit von 57 K/Std. geführt. Einzelheiten der experimentellen Standardbedingungen, welche für das Laboratoriumsreaktionssystem eingesetzt worden sind, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Hyperplasmareaktor:

Wechselspannung (HV) = variabel [0–16 kV (p/p)]
 Energiedichte des Plasmas (Ep) = variabel (0–4,5 J/l)
 T = Raumtemperatur
 Luft = 45 sccm

Katalysator: 2,5 Gew.-% Cu/ZSM-5

Pulver mit 30–40 Mesh
 Raumgeschwindigkeit = 57 K/Std.
 T = 200°C

Simulierte Abgaszusammensetzung:

NO = 14 ppm
 NO₂ = 15 ppm
 O₂ = 15%
 H₂O = 1,7% (wenn vorhanden)
 N₂ = Rest

[0033]

NH₃-Zuführungskonzentration: 185 ppm
 Gesamtströmungsgeschwindigkeit: 163 sccm (Trockenbasis)
 Systemdruck: 101,3 kPa

[0034] Ein Durchflusshyperplasmareaktor für die Ozonproduktion aus Umgebungsluft wurde im Einklang mit dem in der Fig. 2 illustrierten Reaktor hergestellt. Der Reaktor wurde aus einem Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 8 mm (6 mm Innendurchmesser) hergestellt, welches als dielektrische Barriere diente. Dieser wurde mit der Hochspannungselektrode in dem Zentrum zu einer konzentrischen zylindrischen Geometrie gefertigt. Die Erdungselektrode wurde aus einem Ni-Draht, welcher um die äußere Oberfläche des Quarzrohres in 20 Windungen in einem Abstand von 2 mm herum gewunden wurde, hergestellt. Die Gesamtlänge des Plasma erzeugenden Volumens betrug 4 cm. Dieser wurde bei Raumtemperatur betrieben. An die zentrale Elektrode wurde eine stark alternierende Spannung angelegt, als Luft durch das Rohr mit einer Geschwindigkeit von 45 Kubikzentimetern pro Minute bei Standardbedingungen (sccm) geblasen wurde. Die für die Plasmaerzeugung verfügbare Leistung wurde in den nachfolgenden Experimenten durch Variieren der Spannung von 0 bis 16 kV (p/p) variiert. Die Energiedichte war so an dem Katalysatorreaktoreinlass zwischen 0 und 4,5 Joules pro Liter (J/l) des Gesamtabgasvolumens variabel. Der den Plasmareaktor verlassende Strom enthält Ozon, Sauerstoff, Stickstoff und möglicherweise andere Plasma aktivierte Spezies von Sauerstoff. Es wird geglaubt, dass das Ozon und der aktive Sauerstoff in dem Abgasstrom selbst bei Temperaturen, welche so niedrig wie Umgebungstemperaturen sind, NO zu NO₂ oxidiert.

[0035] In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wurde der Strom aus dem Hyperplasmareaktor (betrieben bei 0 bis 4,5 J/l) zu dem Abgasstrom mit einer Geschwindigkeit von 45 sccm zugegeben und dann wurde Ammoniak zu dem Abgasstrom zugegeben, um einen Ammoniakgehalt von 185 ppm zu erhalten. Dieser Ammoniakgehalt ist ungefähr zu dem NO- plus NO₂-Gehalt des simulierten Abgases äquivalent. Der nunmehr den Seitenstrom aus dem Hyperplasmareaktor und Ammoniak enthaltende Abgasstrom trat in den Cu/ZSM-

5-Reduktionsreaktor bei einem Druck von 101,3 kPa sowie mit einer Gesamtströmungsrate von 163 sccm (Trockenbasis) ein.

[0036] Der Abgasstrom aus dem katalytischen Reduktionsreaktor wurde chemisch insbesondere bezüglich Stickstoff enthaltenden Verbindungen analysiert. Die Proben wurden an der Stelle B in der **Fig. 1** entnommen. Die **Fig. 3** zeigt den Effekt der Plasmaenergiedichte auf die NO_x -Umsetzungsleistung des plasmaunterstützten NH_3 /SCR-Systems, wobei die Temperatur des Katalysators (2,5% Cu/ZSM-5) bei 200°C gehalten wurde. Der vorteilhafte Effekt des Seitenstromluft-Plasmas ist ziemlich beträchtlich und verbessert die NO_x -Umsetzungsleistung von 15,9% mit Plasma aus (0 J/l) auf 84,9% mit Plasma an bei 4,5 J/l. Selbst wenn die Plasmaenergiedichte lediglich 0,5 J/l betrug, erhöhte sich die Umsetzung von NO_x in dem simulierten Abgas bei relativ niedriger Katalysatortemperatur auf 60%. In dem nicht thermischen Hyperplasmagenerator wurde ausreichend Ozon hergestellt, um genug NO zu NO_2 umzusetzen, um die Leistungsfähigkeit des NH_3 /SCR-Reduktionssystems beträchtlich zu verbessern. Eine weitere Verbesserung bei der NO_x -Umsetzung benötigte allerdings die Verwendung einer höheren Plasmaenergiedichte.

[0037] Die **Fig. 4** zeigt die Plasmaenergiedichte, welche benötigt wird, um ein gewünschtes NO_2/NO_x -Verhältnis in dem Zuführungsstrom zu dem Katalysator, wie bei der Probenstelle A in der **Fig. 1** gemessen, zu erreichen. In dieser Arbeit war die Plasmaenergiedichte auf der Strömungsgeschwindigkeit des gesamten Abgasstroms, welcher in den katalytischen Reduktionsreaktor eintritt, in Liter pro Sekunde bei Standardbedingungen basiert. Dieser Strom enthält den Ozon enthaltenden Seitenstrom. Folglich wird die an den Plasmareaktor angelegte Energie in Joules pro Sekunde auf die Abgasstromgeschwindigkeit in Liter pro Sekunde basiert und die Energiedichte wird als J/l abgekürzt.

[0038] Das NO_2/NO_x -Verhältnis des simulierten Abgases betrug vor der Seitenstromzugabe zu dem Plasmareaktorstrom ungefähr 0,08. Die **Fig. 4** zeigt klar, dass das NO_2/NO_x -Zuführungsverhältnis an dem Katalysatorreaktoreinlass durch die in den Plasmareaktor eingebrachte Energiedichte leicht gesteuert werden kann. Die benötigte Plasmaenergiedichte erhöht sich mit dem gewünschten Anstieg in dem Zuführungsverhältnis von NO_2/NO_x schneller. Sie beträgt ungefähr 0,5 J/l für ein NO_2/NO_x -Verhältnis von 0,5, wohingegen sie 4, 5 J/l beträgt, um ein Verhältnis von 1,0 zu erreichen. Dies zeigt, dass eine komplette Umsetzung von NO zu NO_2 durch Luftplasma sehr viel schwerer als eine Umsetzung zu einem 50% NO_2 -Gehalt ist. Der Effekt einer höheren Umsetzung von NO zu NO_2 auf die NO_x -Reduktion zu Stickstoff in dem NH_3 /SCR-System ist in der **Fig. 3** dargestellt.

[0039] Die **Fig. 5** zeigt den Effekt des Zuführungsverhältnisses von NO_2/NO_x an dem Einlass des katalytischen Reaktors auf die NO_x -Umsetzungsleistung des plasmaunterstützten NH_3 /SCR-Systems, wobei die Temperatur des Katalysators (2,5% Cu/ZSM-5) bei 200°C gehalten wurde. Es wurde klar gezeigt, dass sich die NO_x -Umsetzungsleistung des Cu/ZSM-5-Katalysators gleich bleibend mit der Erhöhung des Zuführungsverhältnisses von NO_2/NO_x erhöht mit der maximalen NO_x -Umsetzung bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis von eins. Dies zeigt, dass für NH_3 /SCR über diesen Katalysator NO_2 gegenüber NH_3 reaktiver als NO ist. Im Allgemeinen hängt allerdings das optimale NO_2/NO_x -Zuführungsverhältnis für eine maximale NO_x -Umsetzung im NH_3 /SCR von dem Katalysator, der Reaktionstemperatur und der Abgaszusammensetzung ab.

[0040] Die **Fig. 6** zeigt den Effekt von 1,7 Gew.-% Wasserdampf in dem Abgasstrom auf die NO_x -Umsetzungsleistungsfähigkeit des NH_3 -Reduktionsmittels und des Cu/ZSM-5 Reduktionskatalysatorsystems, wenn der Plasmareaktor ausgeschaltet ist (0 J/l) und bei einer Plasmareaktorenergiedichte von 4,5 J/l. Diese Daten indizieren stark, dass der Effekt des Wasserdampfs auf das Reduktionskatalysatorsystem nicht stark von der Plasmaenergiedichte abhängt.

[0041] Die **Fig. 7** zeigt die an dem Katalysatorausgang (Probenstelle B in der **Fig. 1**) für drei unterschiedliche Plasmaenergiedichten (0 J/l, 0, 55 J/l und 4,54 J/l) gemessene Abgaszusammensetzung. Es ist wichtig anzumerken, dass in diesen Daten sowohl die NO_x - (NO und NO_2) als auch die NH_3 -Emissionen stark mit dem Anstieg der Plasmaenergiedichte abnehmen. Andererseits erhöht sich die N_2O -Emission mit einer Erhöhung der Plasmaenergiedichte, selbst wenn die Menge an N_2O -Emission vernachlässigbar bleibt. Diese Beobachtungen zeigen, dass für die beste Balance zwischen NO_x -, NH_3 - und N_2O -Emissionen eine optimale Plasmaenergiedichte besteht. Selbstverständlich befanden sich die in diesen Experimenten in dem Abgasstrom gefundenen Spuren von N_2O , HNO_3 und HCN nicht in dem anfänglichen simulierten Abgasstrom.

[0042] Es kann erkannt werden, dass die Seitenstromzugabe von in dem Hyperplasmareaktor behandelte Umgebungsluft die Umsetzung von NO_x zu Stickstoff in einem Ammoniak/SCR-System beträchtlich verbessert. Die Verbesserung ist beträchtlich, selbst wenn der selektive Reduktionskatalysator nicht wesentlich über

200°C erhitzt worden ist. Solch niedrige Temperaturen treten beispielsweise während der Motoren- und Abgas-Aufwärmperioden auf und es ist wichtig, NO_x während dieser Perioden des Motorbetriebs zu verringern. Es ist bekannt, dass Ammoniak- oder Harnstoff-SCR-Systeme bei Abgastemperaturen von 250°C und höher produktiv gemacht werden können. Dementsprechend kann diese Praxis für den Betrieb des Seitenstromhy-perplasmareaktors bei Betriebsperioden, wenn dieser am meisten benötigt wird, programmiert werden.

[0043] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist unter Verwendung eines Cu/ZSM-5-Katalysatorsystems dargestellt worden. Der vorteilhafte Effekt der plasmabehandelten Luft ist allerdings auch für andere SCR-Katalysatorsysteme, welche für die NO_x -Reduktion in mager verbrannten Abgasen gedacht sind, geeignet. Viele andere Katalysatoren bieten Aussicht für NO_x -Reduktionsprozesse. Diese schließen Einzelbett- und Zweibett- mit "base metal" ausgetauschte Zeolithkatalysatoren, Silber- und Edelmetall-Katalysatoren und mit Edelmetall ausgetauschte Zeolithkatalysatoren ein. Der Energiegrad des nicht thermischen Plasmareaktors wird gesteuert, um die gewünschte Umsetzung von NO zu NO_2 in dem NO_x enthaltenden Abgas zu erreichen. Und die Zugabe von Ammoniak oder Harnstoff oder anderem Reduktionsmittel für NO_x befindet sich im Verhältnis zu dem normalen NO_x -Gehalt des Abgases.

[0044] Dementsprechend ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung in Bezug auf bestimmte bevorzugte Ausführungsformen dargestellt worden. Allerdings ist der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht auf die dargestellten Ausführungsformen beschränkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von NO und NO_2 enthaltenden Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom aus einer mager verbrennenden Verbrennungsquelle, wobei sich der Abgasstrom bei einer Temperatur unterhalb von 250°C befindet, wobei das Verfahren umfasst:

Durchführen eines Stroms von Umgebungsluft durch ineinander greifende spiralförmige Bereiche aktiver und passiver elektrischer Felder, welche in einem mit Hochfrequenzwechselfeld betriebenen nicht thermischen Plasmareaktor erzeugt werden, um einen Ozon enthaltenden Strom herzustellen, wobei der nicht thermische Plasmareaktor ein Rohr mit einer dielektrischen zylindrischen Wand, welche einen Reaktorraum definiert, aufweist, wobei in dem Reaktorraum eine lineare Hochspannungselektrode entlang der Achse des Rohres angeordnet ist und eine äußere Erdungselektrode spiralförmig um die zylindrische dielektrische Wand herum in einem sequentiellen Muster mit einer ausgewählten Neigung, welche eine diskrete axiale Beabstandung zwischen jeder Windung des Drahtes liefert, gewunden ist, und wobei die Menge von in dem durch den Plasmareaktor strömenden Luftstrom hergestelltem Ozon proportional zu der an den Reaktor angelegten elektrischen Energie ist,

Zugabe des Ozon enthaltenden Stroms zu dem Abgasstrom, um wenigstens einen Teil des NO-Gehalts zu NO_2 umzusetzen,

getrennte Zugabe eines Reduktionsmittels für NO und NO_2 zu dem Ozon enthaltenden Abgasstrom, wobei das Reduktionsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak und Harnstoff ausgewählt ist, sowie

Führen des resultierenden Abgasstromes in Kontakt mit einem Reduktionskatalysator für Stickstoffoxide bei einer geeigneten Raumgeschwindigkeit für die Umsetzung von Stickstoffoxid in dem Abgasstrom zu Stickstoff.

2. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 1, desweiteren umfassend:

Steuern der Umsetzung von NO zu NO_2 durch Steuern der Menge von zu dem Abgasstrom zugegebenem Ozon.

3. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 1, desweiteren umfassend:

Steuern der Umsetzung von NO zu NO_2 durch Steuern der Menge von an den nicht thermischen Plasmareaktor angelegten elektrischen Energie.

4. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 1, bei dem der Reduktionskatalysator einen mit "base metal" ausgetauschten Zeolithreduktionskatalysator enthält.

5. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 4, bei dem der Reduktionskatalysator Cu/ZSM-5 enthält.

6. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 1, umfassend:

Anlegen einer Energiedichte an den Plasmagenerator, welche sich im Verhältnis zu der gewünschten Umsetzung von NO zu NO₂ in dem Abgasstrom befindet, getrennte Zugabe des Reduktionsmittels für NO und NO₂ zu dem Ozon enthaltenden Abgasstrom, wobei das Reduktionsmittel in einem molaren Verhältnis zu dem NO_x-Gehalt des Abgasstromes zugegeben wird, sowie Führen des resultierenden Abgasstroms in Kontakt mit einem mit "base metal" ausgetauschten Zeolithreduktionskatalysator.

7. Verfahren zum Behandeln von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom nach Anspruch 1, wobei die mager verbrennende Verbrennungsquelle ein Dieselmotor ist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

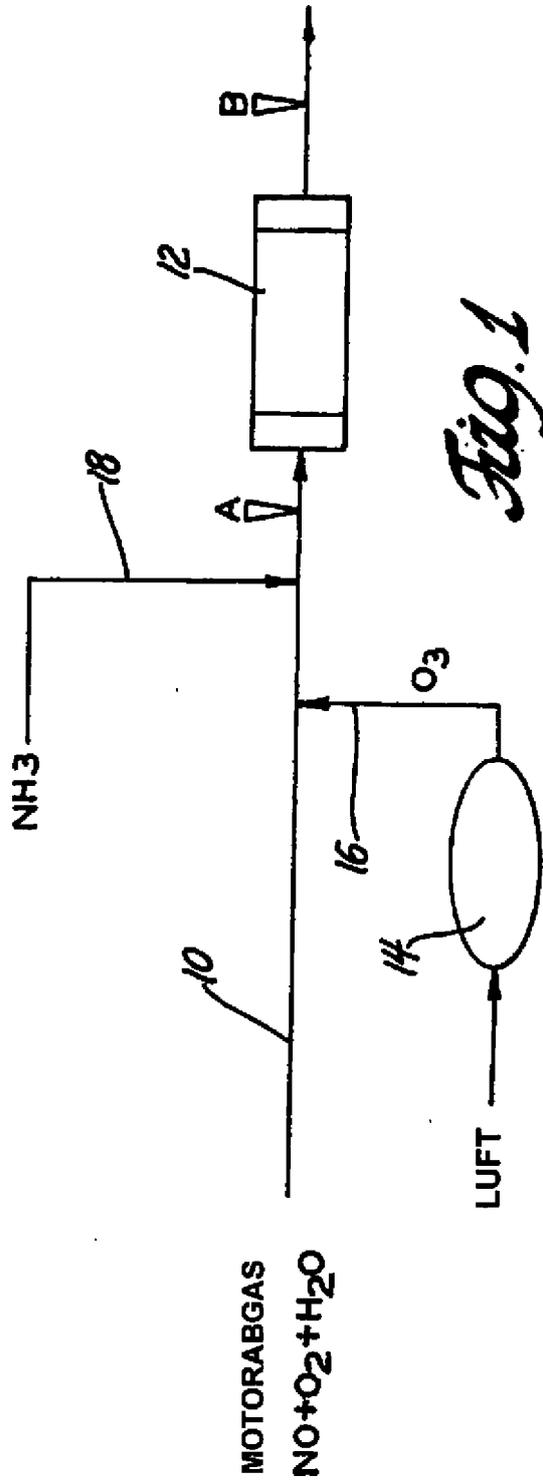


Fig. 1

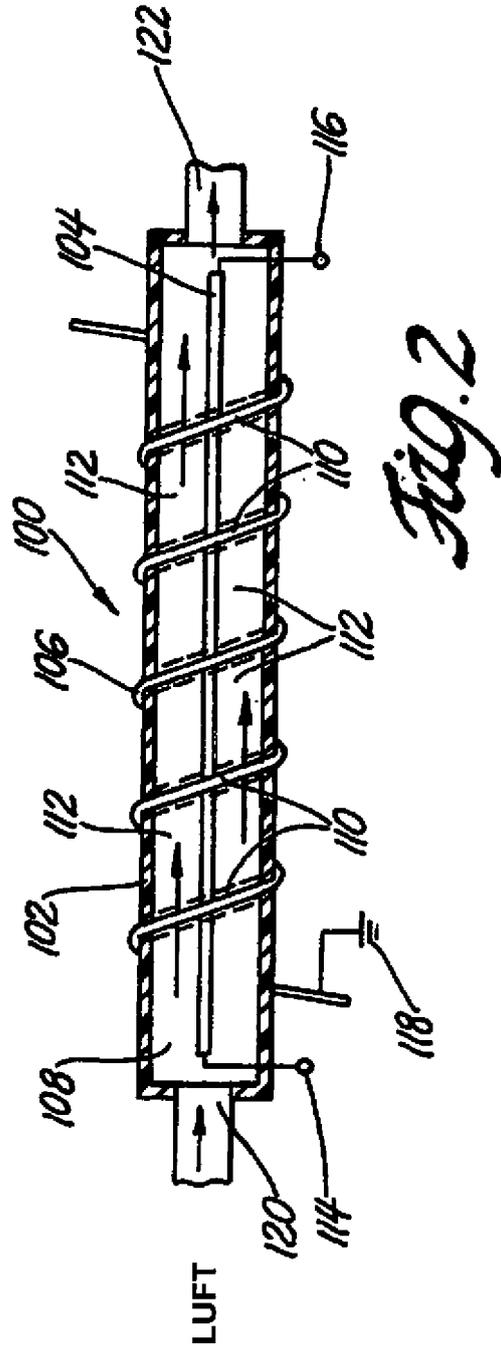


Fig. 2

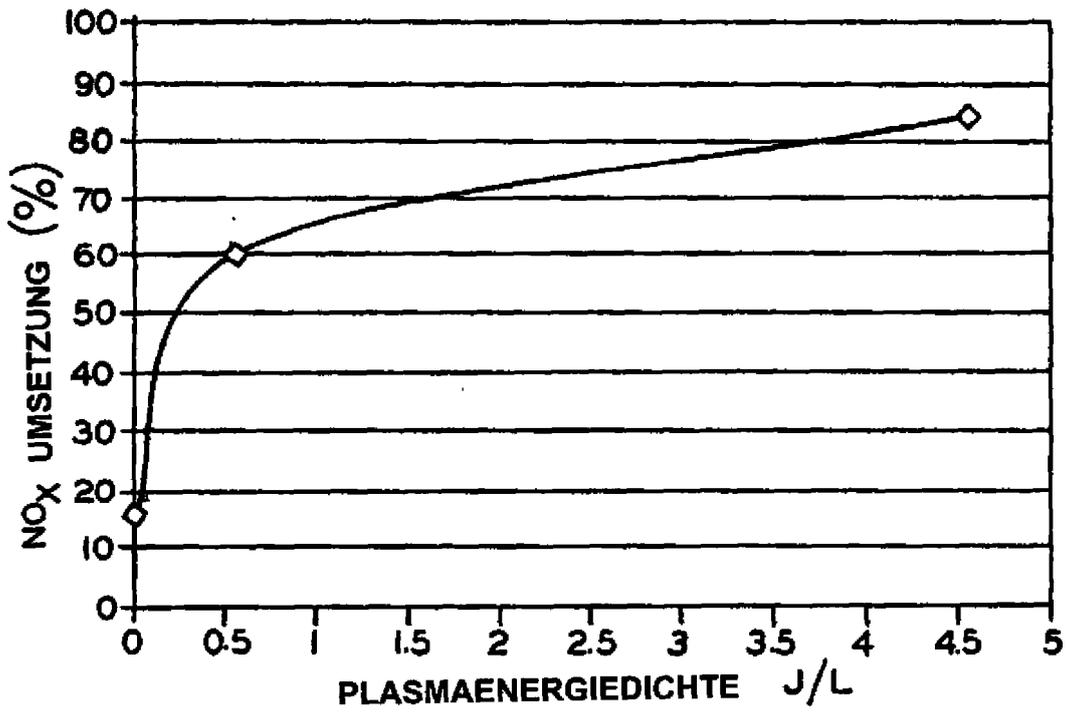


Fig. 3

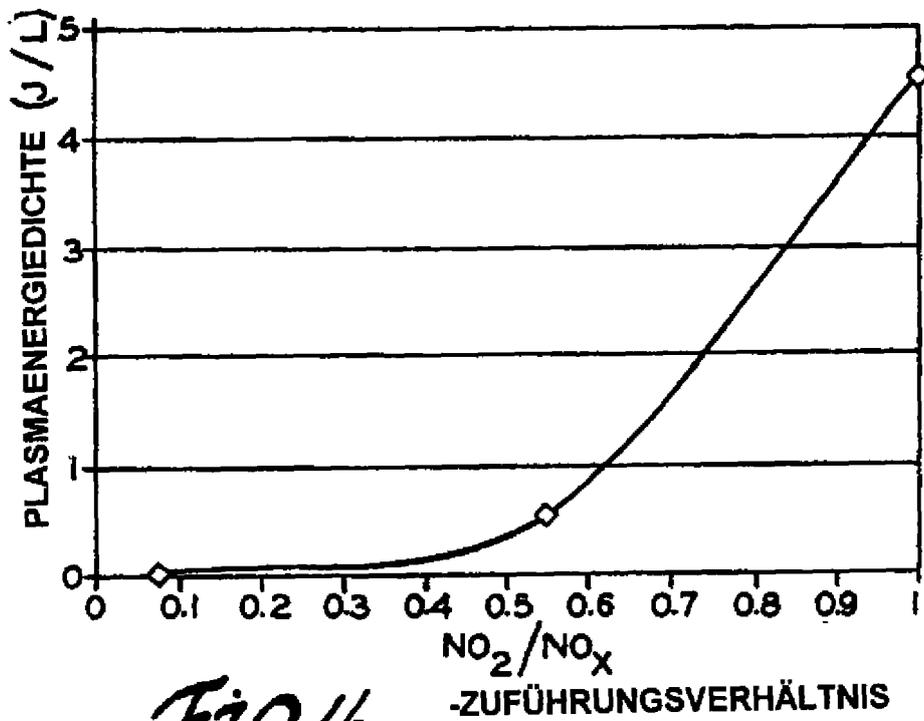


Fig. 4

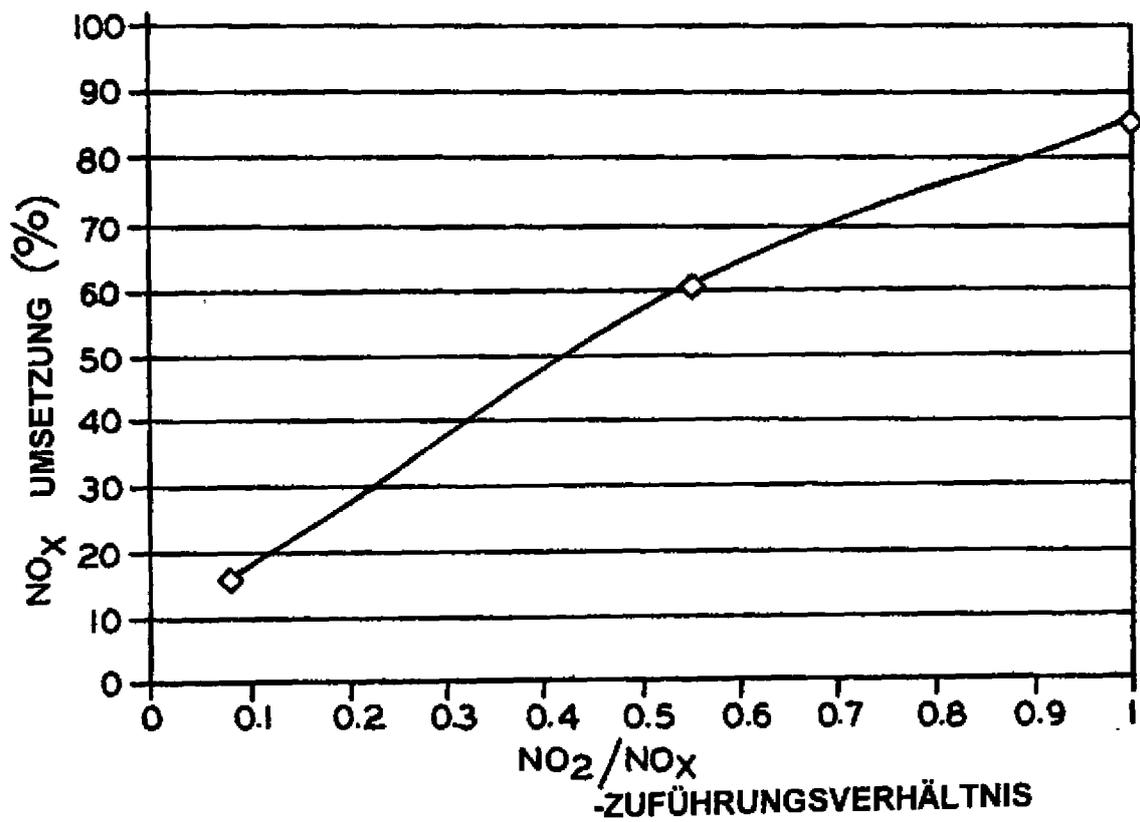


Fig. 5

