

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bereitstellung von Ammoniak im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine, wobei Ammoniak als selektives Reduktionsmittel zur Reduktion der Stickoxide zum Einsatz kommen kann, welches on-board erzeugt wird. Besonders vorteilhaft ist dieses Verfahren zur Bereitstellung eines selektiven Reduktionsmittels zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden im Abgas eines PKWs mit Verbrennungskraftmaschine einzusetzen.

Stand der Technik

[0002] Das Abgas von Verbrennungskraftmaschinen enthält eine Vielzahl von Substanzen, die auch solche umfassen, die in zu hoher Konzentration negative Folgen für Lebewesen und/oder die unbelebte Umwelt haben. Um die Auswirkungen beispielsweise des stetig steigenden Verkehrs und auch der stetig steigenden Anzahl von der Energie- und/oder Wärmeerzeugung dienenden Kraftwerken zu reduzieren, gibt es in einer Vielzahl von Ländern Grenzwerte, einzuhalten sind.

[0003] Zu diesen unerwünschten Emissionen zählen auch Stickoxide (NO_x). Stickoxide können zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert werden. Dies kann beispielsweise durch ein selektives Reduktionsmittel erfolgen. Insbesondere im Abgas von Dieselmotoren, die einen sehr sauerstoffhaltigen Abgasstrom erzeugen, ist der Einsatz eines selektiven Reduktionsmittels oftmals nötig, da eine nicht selektive Reduktion zunächst den Sauerstoff reduzieren würde. Von daher wurde eine Vielzahl von selektiven Reduktionsmitteln für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (NO_x) vorgeschlagen. Hierzu zählen beispielsweise Ammoniak oder Ammoniakprecursoren wie beispielsweise Harnstoff. Allerdings sind auch Ammoniumcarbamat, Isocyanursäure und Cyanursäure bekannt. Im automobilen Sektor hat sich insbesondere der Einsatz von Harnstoff als Ammoniakprecursor durchgesetzt. Hierzu ist es insbesondere im Nutzfahrzeugbereich bekannt, eine wässrige Ammoniaklösung einzusetzen, die auf einen Hydrolysekatalysator aufgegeben wird, in dem der Harnstoff zu Ammoniak hydrolysiert wird. Dieser Ammoniak wird in einem Wabenkörper mit einer entsprechenden SCR-Beschichtung (selective catalytic reduction, selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden) als selektives Reduktionsmittel eingesetzt. Dies hat den Nachteil, dass einerseits ein zusätzlicher Tank erforderlich ist, in dem das Reduktionsmittel oder der Reduktionsmittelvorläufer wie beispielsweise Harnstofflösung bevorratet wird. Weiterhin muss dieser Tank regelmäßig befüllt werden, so dass ein möglichst breites und enges Netz von Versorgungsstationen für diese Harnstofflösung not-

wendig ist. Der Aufbau eines solchen Systems ist ebenso wie der Betrieb sehr kosten und wartungsintensiv. Zudem erfolgt bei einem weiteren Betrieb der Verbrennungskraftmaschine nach Verbrauch des Harnstofflösungsvorrats keine wirksame Reduktion der Stickoxide mehr. Diese werden an die Atmosphäre abgegeben.

[0004] Von daher wurde bereits vorgeschlagen, dass Reduktionsmittel on board zu erzeugen. Beispielsweise ist hierzu aus der DE 102 58 185 A1 ein Verfahren bekannt, bei dem Stickoxide mittels eines plasmagestützten Verfahrens erzeugt werden und diese Stickoxide unter Zugabe von wasserstoffhaltigem Gas zu Ammoniak reduziert werden. Das so gebildete Ammoniak kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Weiterhin offenbart die DE 102 58 185 A1 einen entsprechenden Plasmagenerator. Die Bildung der Stickoxide erfolgt in einem Gasmassenstrom, der klein gegenüber dem Abgasmassenstrom der entsprechenden Verbrennungskraftmaschine ist. Der Plasmagenerator erzeugt eine Gasentladung, die das Betriebsgas des Plasmagenerators auf Temperaturen von mehr als 2000 K erhitzt. Zur Reduktion der Stickoxide zu Ammoniak wird hier der Einsatz von Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen, die in der Regel dem Kraftstoff der Verbrennungskraftmaschine entnommen werden. Dies führt zu einem Kraftstoffmehrverbrauch beim Einsatz dieses Verfahrens.

Aufgabenstellung

[0005] Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur on-board Bereitstellung von Ammoniak vorzuschlagen, bei dem die für die Bereitstellung des Ammoniaks nötige Kraftstoffmenge verringert wird.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 11. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der jeweiligen abhängigen Ansprüche.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden NO_x in einem Abgasstrom einer Verbrennungskraftmaschine umfasst die folgenden Schritte:

- a) Erzeugung von Stickstoffmonoxid (NO) mit einem Plasmagenerator;
- b) Reversible Speicherung zumindest eines Teils des Stickstoffmonoxids (NO);
- c) Reduktion zumindest eines Teils des des gespeicherten und/oder des erzeugten Stickstoffmonoxids (NO) zu Ammoniak (NH_3) in einem Gasstrom (3); und
- d) Mischung des ersten Gasstroms (3) mit dem Abgasstrom (1).

[0008] Insbesondere können die Teilschritte a) und

c) zeitlich versetzt zueinander durchgeführt werden. Das heißt, die Erzeugung eines Gasstroms umfassend Stickstoffmonoxid mit einem Plasmagenerator kann zeitlich und/oder räumlich von der Reduktion dieses Stickstoffmonoxids zu Ammoniak im ersten Gasstrom getrennt werden, da es die reversible Speicherung zumindest eines Teils des Stickstoffmonoxids im ersten Gasstrom erlaubt, dass zunächst ein Speichermittel für Stickoxide mit diesem Stickstoffmonoxid gefüllt wird und in einem späteren Schritt dieser Speicher wieder geleert wird, um das gespeicherte Stickstoffmonoxid zu Ammoniak zu reduzieren. Dies hat insbesondere dann Vorteile, wenn die Erzeugung eines Gasstroms umfassend Stickstoffmonoxid mit einem Plasmagenerator wie in der DE 102 58 185 A1 beschrieben erfolgt, da hier bevorzugt Luft zur Erzeugung des ersten Gasstroms eingesetzt wird. Zwar verringert sich der Sauerstoffgehalt der Luft durch die Erzeugung von Stickstoffmonoxid aus dem molekularen Stickstoff (N_2) der Luft beispielsweise auf etwa 19 %, jedoch würde dieser sehr hohe Sauerstoffanteil bei der Zugabe von Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Reduktionsmittel zur Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Ammoniak dazu führen, dass zunächst eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe durch den restlichen Luftsauerstoff erfolgt. Dies bewirkt jedoch, dass der Anteil an zugegebenen Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff soweit erhöht werden muss, dass zunächst der Luftsauerstoff reagiert und dann anschließend eine Reduktion des Stickstoffmonoxids zu Ammoniak erfolgt. Durch die erfindungsgemäße reversible Speicherung des Stickstoffmonoxids kann die Reduktion des Stickstoffmonoxids in einem Zustand erfolgen, in dem der Sauerstoffanteil des ersten Gasstroms möglichst klein ist. Beispielsweise ist ein Wechselbetrieb möglich, wo in einer ersten Phase zunächst das Stickstoffmonoxid erzeugt und reversibel gespeichert wird, während in einer zweiten Phase mit einem möglichst sauerstoffarmen ersten Gasstrom beispielsweise bei einem gewissen Wasserstoffanteil des Gasstroms eine Reduktion des Stickstoffmonoxids zu Ammoniak erfolgt. Insbesondere können mehrere Speichervorgänge in parallel betriebenen Speicherelementen erfolgen, die jeweils von einem einzigen Plasmagenerator intermittierend mit Stickstoffmonoxid befüllt werden.

[0009] Da hier keine Oxidation des Wasserstoffs erfolgt, sondern der Wasserstoff direkt zur Reduktion von Stickstoffmonoxid eingesetzt wird, kann so der Einsatz von Wasserstoff und damit bei Erzeugung des Wasserstoffs aus Kohlenwasserstoffen der Einsatz von Kohlenwasserstoffen entscheidend reduziert werden. Beim Einsatz in mobilen oder auch stationären Abgassystemen von Verbrennungskraftmaschinen kann so bei gleich bleibender Stickoxidreduktion der Kraftstoffmehrerbrauch für die Bereitstellung von Ammoniak durch Oxidation von Stickstoffmonoxid entscheidend gesenkt werden.

[0010] Die reversible Speicherung kann insbesondere mittels einer Sorption, beispielsweise einer Chemi- und/oder Physisorption an einem entsprechend ausgebildeten Speicherelement erfolgen. Insbesondere wird unter dem Begriff „reversible Speicherung“ eine Speicherung von Stickoxiden als Stickoxiden oder grundsätzlich als Stickstoffverbindung wie beispielsweise in Form eines Nitrites, Nitrates oder eines Metallkomplexes verstanden, die durch Ändern einer Verfahrensgröße wieder rückgängig gemacht werden oder bei der die Stickstoffverbindung durch eine chemische Reaktion wieder aus der Beschichtung herausgelöst werden kann. Durch eine entsprechende Änderung der genannten Verfahrensgröße kann es so zu einer zumindest teilweisen Bereitstellung oder Herauslösung des gespeicherten Stickoxids kommen. Unter einer im wesentlichen reversiblen Speicherung wird verstanden, dass es einen gewissen Anteil an Stickoxid geben kann, welcher dauerhaft gespeichert wird und nicht mehr bereitgestellt oder herausgelöst wird. Bei einer Speicherung, Bereitstellung und Herauslösung von Stickoxiden wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass Stickoxide molekular oder in Form einer Stickstoffhaltigen chemischen Verbindung gespeichert werden und molekular oder als Stickstoffhaltige chemische Verbindung wieder herausgelöst werden.

[0011] Der Teilschritt c) erfolgt insbesondere durch ein wasserstoffhaltiges Gas. Dieses kann bevorzugt ein Spaltgas umfassen, welches durch partielle Oxidation aus dem Kraftstoff der Verbrennungskraftmaschine gewonnen werden kann.

[0012] Die Speicherung kann beispielsweise durch eine Physisorption nach partieller oder vollständiger Oxidation des NO zu NO_2 an einem Platinoxidationskatalysator an Zeolithen erfolgen. Die Speicherung ist reversibel, indem eine Grenztemperatur über- oder unterschritten wird. Eine Chemisorption kann beispielsweise durch Reaktion mit entsprechenden Komponenten einer Speicherbeschichtung eines Speicherelementes erfolgen, bei dem beispielsweise das Stickstoffmonoxid in Form eines Nitrits, Nitrats oder in Form eines Metallkomplexes gespeichert wird.

[0013] In Bezug auf die Ausbildung und den Betrieb des Plasmagenerators wird auf die DE 102 58 185 A1 Bezug genommen, deren Offenbarungsgehalt insofern hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird.

[0014] Der bereitgestellte Ammoniak kann insbesondere als Reduktionsmittel zur Reduktion von Stickoxiden im Abgasstrom verwendet werden. Bevorzugt ist somit auch ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden in einem Abgasstrom einer Verbrennungskraftmaschine, welches neben den oben angegebenen Verfahrensschritten a) bis d) noch den folgenden zusätzlichen Verfahrensschritt umfasst: e)

Reduktion von Stickoxiden (NO_x) im Abgasstrom durch Ammoniak (NH₃).

gruppen: $\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

[0015] Dieser Verfahrensschritt e) erfolgt insbesondere in einem mit einer entsprechenden Beschichtung versehenen Wabenkörper.

[0016] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Betriebsgas des Plasmagenerators einen Teilstrom des Abgasstroms. Unter dem Betriebsgas wird das Eduktgas des Plasmagenerators verstanden. Alternativ oder zusätzlich kann das Betriebsgas ein Sauerstoffhaltiges Gas umfassen. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass Luft zumindest zugegeben wird. Das bedeutet, dass Luft einerseits einem Abgasteilstrom zugegeben werden kann und dass andererseits Luft im wesentlichen ausschließlich als Betriebsgas für den Plasmagenerator eingesetzt werden kann. Luft enthält sowohl Stickstoff, als auch den für die partielle Oxidation nötigen Sauerstoff in ausreichendem Maße, so dass mit dem Betrieb des Plasmagenerators mit Luft bei entsprechenden Betriebsparametern des Generators eine möglichst große Ausbeute an Stickstoffmonoxid erzeugt werden kann. Die Auswahl, ob ein Abgasteilstrom, insbesondere ein Abgasteilstrom, welcher einen geringeren Massenstrom als der Abgashauptstrom umfasst, oder Luft als Betriebsgas des Plasmagenerators eingesetzt wird, kann insbesondere von der letztendlich erwarteten benötigten Menge an Ammoniak getroffen werden. Der Luftanteil des Betriebsgases und/oder der Anteil an Abgas am Betriebsgas des Plasmagenerators kann steuer- oder regelbar sein, beispielsweise durch entsprechende Zuführ- und/oder Strömungsmittel stromaufwärts des Plasmagenerators. Das Betriebsgas kann bevorzugt vorgewärmt in den Plasmagenerator eingebracht werden.

[0017] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vor und/oder während Teilschritt c) eine zumindest teilweise Bereitstellung und/oder Herauslösung des gespeicherten Stickstoffmonoxids im ersten Gasstrom.

[0018] Insbesondere ist eine zumindest teilweise Chemisorption des Stickstoffmonoxids durch Bildung von Nitrit- und/oder Nitratgruppen und eine entsprechende Herauslösung durch eine chemische Reaktion möglich. Die Einlagerung erfolgt beispielsweise durch entsprechende Reaktionspartnern auf dem Speicherelement, mit welchen Verbindungen eingegangen werden, die Nitrit (NO₂)- und Nitrat (NO₃)-Gruppen bilden. Dies kann beispielsweise in Form einer entsprechenden Beschichtung eines entsprechenden Speicherelementes erfolgen. Wird nun im Teilschritt b) dieses Speicherelement von einem wasserstoffhaltigen Gas durchströmt, so setzen sich die Nitritgruppen mit Wasserstoff zu Ammoniak, Wasser und OH-Gruppen um. Gleiches gilt für die Nitrat-

[0019] Weiterhin kann Teilschritt b) beispielsweise in einem Metallausgetauschten Zeolithen erfolgen, bei dem sich die Stickoxide in Form entsprechender Metallkomplexe im Zeolithen einlagern und ebenfalls durch eine entsprechende chemische Reaktion herausgelöst werden können. Weiterhin kann die Speicherung als Nitrat- und/oder Nitrit in NSR-Katalysatoren (Nitrogen Storage and Reduction) erfolgen, die eine entsprechende Beschichtung aufweisen. Insbesondere kann auch die zumindest teilweise Bereitstellung und/oder Herauslösung des gespeicherten Stickstoffmonoxids gleichzeitig mit Teilschritt c) erfolgen. Hierzu kann insbesondere ein entsprechendes Speicherelement ausgebildet sein, in welchem einerseits eine Physi- und/oder Chemisorption des Stickstoffmonoxids erfolgt und welcher andererseits eine entsprechende Reduktion des Stickstoffmonoxids katalysiert. Dies kann beispielsweise durch Bereitstellung einer entsprechenden Speicherreduktionsbeschichtung erfolgen, in der das Stickstoffmonoxid als Nitrit- und/oder Nitratgruppe gespeichert wird. Wird nun wasserstoffhaltiges Gas durch dieses Speicherelement geleitet kommt es wie oben dargelegt zu einer entsprechenden Reaktion zu Ammoniak, wodurch eine Herauslösung des Stickstoffmonoxids aus dem Speicherelement und damit eine zumindest teilweise Bereitstellung des gespeicherten Stickstoffoxids im ersten Gasstrom erfolgt. Gleichzeitig erfolgt hierbei auch die Reduktion zu Ammoniak.

[0020] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die im wesentlichen reversible Speicherung zumindest eines Teils des Stickstoffmonoxids in einem Speicherelement.

[0021] Als Speicherelement eignen sich insbesondere Wabenkörper, die mit einer entsprechenden Beschichtung versehen sind. Wabenkörper weisen bei einem relativ kleinen Volumen eine relativ große spezifische Oberfläche auf, die als Speicher für Stickstoffmonoxid zur Verfügung stehen kann. Unter einem Wabenkörper werden insbesondere keramische und/oder metallische Wabenkörper verstanden. Keramische Wabenkörper können aus einer keramischen Masse extrudiert und gebrannt vorliegen, während metallische Wabenkörper beispielsweise durch Wickeln und/oder Verwinden von metallischen Lagen hergestellt werden können. Insbesondere kann ein Teil der Lagen oder auch eine Lage zumindest teilweise strukturiert sein. Unter strukturiert wird hierbei die Ausbildung von Strukturen innerhalb der Lage verstanden, die beim Aufwickeln und/oder Verwinden der Lagen zur Bildung von Hohlräumen, die durchströmbare sind, beispielsweise Kanälen, im Wabenkörper führen und diese zumindest teilweise begrenzen. Besonders bevorzugt ist hier einerseits die

Ausbildung eines im wesentlichen spiralförmigen Wabenkörpers, bei dem beispielsweise mindestens eine im wesentlichen glatte und mindestens eine zumindest teilweise strukturierte metallische Lage miteinander spiralförmig aufgewickelt werden. Weiterhin ist es bevorzugt, den Wabenkörper durch Stapeln von im wesentlichen glatten und zumindest teilweise strukturierten metallischen Lagen zu bilden, wobei einer oder mehrere Stapel aus mehreren Lagen gleich- oder gegensinnig miteinander verwunden werden. Unter einer im wesentlichen glatten Lage wird auch eine Lage verstanden, die eine Mikrostruktur aufweist, deren Amplitude kleiner, bevorzugt deutlich kleiner, als die Amplitude der Strukturierung in zumindest teilweise strukturierten Lagen sind.

[0022] Unter einer metallischen Lage werden hier insbesondere Blechfolien und zumindest teilweise für ein Fluid durchströmbare metallische Lagen wie beispielsweise Faserlagen oder entsprechende gesinterte Lagen verstanden. Erfindungsgemäß werden unter metallischen Lagen auch Kompositlagen verstanden, bei denen beispielsweise dünne Blechstreifen zur Verstärkung der zumindest teilweise für ein Fluid durchströmbaren Lagen mit diesen verbunden sind.

[0023] Bevorzugte Dicken der metallischen Lagen liegen beispielsweise bei Blechfolien im Bereich von etwa 160 µm und weniger, bevorzugt im Bereich von im wesentlichen 80 µm und weniger, besonders bevorzugt im Bereich von etwa 15 bis etwa 50 oder auch etwa 30 bis im wesentlichen 40 µm. Die zumindest teilweise für ein Fluid durchströmbaren metallischen Lagen weisen insbesondere eine Dicke von 3 mm oder weniger, bevorzugt von 2 mm oder weniger, besonders bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 1,5 oder auch von etwa 0,5 mm bis etwa 1 mm auf.

[0024] Diese Wabenkörper weisen eine Speicherbeschichtung auf, an der es zur Bindung von Stickstoffmonoxid oder auch allgemein von Stickoxiden durch Physisorption und/oder Chemisorption kommt. Hierbei kann beispielsweise die Speicherbeschichtung einen Zeolithen aufweisen, der eine solche Kanal- und/oder Käfigstruktur aufweist, dass bei Temperaturen unterhalb einer Grenztemperatur Stickstoffoxide eingelagert werden und diese bei Überschreiten einer zweiten Grenztemperatur wieder abgegeben werden. Bevorzugt ist hierbei eine Beschichtung, die Eisenaustauschte Zeolithe umfasst.

[0025] Andererseits kann die Beschichtung auch basische Substanzen umfassen, mit denen Stickstoffmonoxid zu Nitriten und/oder Nitraten reagiert. Insbesondere kann das Speicherelement bzw. der Wabenkörper auch eine Speicherreduktionsbeschichtung umfassen, bei der Stickoxide entsprechend temporär gespeichert werden und es beim Durchströmen des Wabenkörpers mit beispielsweise

einem wasserstoffhaltigen Gas zur Reaktion des Stickstoffmonoxids mit diesem Gas kommt. Eine Reaktion kann nicht nur mit Stickstoffmonoxiden oder Stickoxiden sondern auch mit entsprechenden Stickoxid abgebenden Substanzen wie beispielsweise Nitrit- und/oder Nitratgruppen erfolgen.

[0026] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Speicherung durch Physisorption und/oder Chemisorption.

[0027] Hierbei ist insbesondere die Chemisorption durch Bildung von Nitrit- und/oder Nitratgruppen bevorzugt. Erfolgt eine Physisorption der Stickstoffoxide ist es bevorzugt, die Desorption der Stickstoffoxide durch Heizen des Speicherelements über eine Grenztemperatur durchzuführen. Diese Heizung kann insbesondere als elektrische Widerstandsheizung realisiert werden.

[0028] Das Speicherelement kann bevorzugt auch so ausgebildet sein, dass eine Physisorption gleichzeitig mit einer Chemisorption erfolgt oder dass die Physisorption und Chemisorption in zwei Temperaturbereichen erfolgen, die einander überlappen. So kann insbesondere eine Physisorption bei tiefen Temperaturen erfolgen, bei denen die Mindesttemperatur, ab der die Chemisorption abläuft, noch nicht erreicht ist. Bei Überschreiten einer oberen Grenztemperatur erfolgt eine Desorption des physisorbierten Anteils.

[0029] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Teilschritt b) ein wasserstoffhaltiges Gas eingesetzt.

[0030] Wasserstoff reduziert Stickstoffmonoxid zu Ammoniak. Insbesondere kann das wasserstoffhaltige Gas ein Spalt- oder Synthesegas sein, welches durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen erzeugt wird. So kann insbesondere auf die Bevorratung eines weiteren Reduktionsmittels zu Bildung des Ammoniaks verzichtet werden, da Kohlenwasserstoffe im Regelfall zum Betrieb der Verbrennungskraftmaschine als Kraftstoff bevorratet werden.

[0031] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das wasserstoffhaltige Gas aus einem Kohlenwasserstoff enthaltenen Edukt erzeugt. Hierbei kann es sich besonders bevorzugt um den Kraftstoff handeln, mit dem die Verbrennungskraftmaschine betrieben wird.

[0032] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Speicherung zumindest eines Teils des Stickstoffmonoxids in zwei parallel betriebenen Speicherelementen, wobei jeweils ein erstes Speicherelement

temporär Stickstoffmonoxid speichert und ein zweites Speicherelement Stickstoffmonoxid dem ersten Gasstrom bereitstellt und/oder Stickoxide aus diesem herausgelöst wird.

[0033] Bevorzugt ist also ein Verfahren, bei dem zwei parallel betreibbare Gasstränge vorhanden sind. In einem ersten Gasstrang werden Teilschritte a) und b) des Verfahrens durchgeführt, während parallel in einem zweiten Gasstrang Teilschritt c) mit dem gespeicherten Stickstoffmonoxid durchgeführt wird. Insbesondere ist die Verfahrensführung so gestaltet, dass in einem ersten Gasstrang ausschließlich Teilschritte a) und b) durchgeführt werden, während im zweiten Gasstrang ausschließlich Teilschritt c) durchgeführt wird. Insbesondere kann bei Durchführung des Teilschritts c) in einem Gasstrang dieser Gasstrang von einem möglichst sauerstoffarmen Gasgemisch durchströmt werden, um eine Reaktion mit Sauerstoff zu verhindern. Dies reduziert in vorteilhafter Weise den Einsatz von Kohlenwasserstoffen und damit den Kraftstoffverbrauch bei Erzeugung eines Spalt- oder Synthesegases aus dem Kraftstoff der Verbrennungskraftmaschine. Insbesondere ist es nun möglich, den Plasmagenerator durchgehend zu betreiben und jeweils eines der beiden Speicherelemente zu befüllen, während das andere Speicherelement gerade geleert wird.

[0034] Grundsätzlich erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren es auch, den die gespeicherte Menge Stickstoffmonoxid als Reserve für plötzlich auftretende Stickoxidkonzentrationspitzen im Abgas einzusetzen. Im Speicherelement kann ein gewisser Puffer an Stickstoffmonoxid und damit auch Reduktionsmittel zur Reduktion von Stickoxidkonzentrationen im Abgas der Verbrennungskraftmaschine bereitgehalten werden, der im Falle einer schnell ansteigenden Stickoxidkonzentration im Abgas schnell zugegeben werden kann, hierbei wird die Trägheit der Stickoxidzeugung durch den Plasmagenerator umgangen. Diese Funktion kann alternativ oder zusätzlich zum wechselweise Betrieb und einer abwechselnden Sorption und Desorption von Stickoxiden auf dem einen oder den mehreren Speicherelementen vorgesehen sein. Insbesondere ist es möglich und vorteilhaft, das oder die Speicherelemente mit einer Speicherkapazität auszubilden, die größer als die Mindestspeicherkapazität ist, die für eine dauerhafte Bereitstellung von Ammoniak zur Verfügung zu stellen ist. D. h., dass für den dauerhaften Betrieb und eine kontinuierliche Abgabe von Ammoniak eine gewisse Kapazität X zur Speicherung von Stickstoffmonoxid vorhanden sein muss, die eine kontinuierliche Abgabe von Ammoniak einer gewissen Konzentration erlaubt. Es ist vorteilhaft, das oder die Speicherelemente mit einer Kapazität von Y zur Speicherung von Stickoxiden auszubilden, wobei Y größer als X ist. Die Differenz aus Y und X kann dann als Puffer Verwendung finden, der eingesetzt werden kann, wenn

das Abgas plötzliche Stickoxidspitzen aufweist. Bevorzugt ist hierbei auch ein Betriebsverfahren, bei dem möglichst kontinuierlich zumindest aber in möglichst kurzen Zeitabständen die Stickoxidkonzentration im Abgas direkt oder indirekt überwacht wird. Hierbei kann aus den gemessenen Stickoxidkonzentrationswerten im Abgas die Steigung dieser Konzentration bestimmt und anhand der Steigung prognostiziert werden, wie hoch der Bedarf an Ammoniak zur möglichst vollständigen Reduktion dieser Stickoxide im Abgas in einer gewissen Zeitspanne ist. Anhand dessen wird dann der Plasmagenerator und die Speicherelemente entsprechend betrieben, so dass möglichst eine entsprechende Menge an Ammoniak zur Verfügung gestellt werden kann. Dies bedeutet beispielsweise, dass aufgrund der Steigerung ein starker Anstieg der Stickoxidkonzentration im Abgas prognostiziert wird. Daraufhin wird einerseits der Plasmagenerator entsprechend betrieben, um möglichst genügend Ammoniak zu erzeugen und andererseits wird ein entsprechend vorhandener Ammoniak- bzw. Stickstoffmonoxidspeicher geleert, um so auch aus diesen Quellen kurzfristig die Ammoniakproduktion erhöhen zu können. So können insbesondere schnelle Wechsel der Stickoxidkonzentration im Abgas in vorteilhafter Weise abgefangen werden.

[0035] Gemäß einem weiteren Aspekt des erfinderschen Gedankens wird eine Vorrichtung zur Bereitstellung von Ammoniak (NH_3) im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine vorgeschlagen. Diese Vorrichtung umfasst mindestens einen Plasmagenerator zur Generation Stickstoffmonoxid, mindest eine mit dem Plasmagenerator verbindbare erste Reduktionsvorrichtung zur Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO_x) zu Ammoniak (NH_3). Mindestens ein Speicherelement zur Speicherung von Stickstoffmonoxid ist zwischen dem mindestens einen Plasmagenerator und der ersten Reduktionsvorrichtung zur selektiven Reduktion von Stickoxiden ausgebildet.

[0036] Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Vorrichtung auch zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Weiterhin kann zusätzlich eine zweite Reduktionsvorrichtung ausgebildet sein, die der selektiven Reduktion von Stickoxiden (NO_x) dient und die mit der ersten Reduktionsvorrichtung verbindbar ist.

[0037] Insbesondere kann durch die erfindungsgemäße Vorrichtung der Kraftstoffverbrauch beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zur Reduktion von Stickoxiden zu Ammoniak oder beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Vorläufer von Reduktionsmitteln für Stickstoffmonoxid zu Ammoniak verringert werden, da eine solche Vorrichtung es erlaubt, dass Stickoxid bereitzustellen, ohne dass das Speicherelement von sauerstoffhaltigem Gas, welches im Regelfall bei Erzeugung des Stickstoffmonoxids durch einen Plasmagenerator erhalten

wird, durchströmt wird. Somit reagiert das Reduktionsmittel in der ersten Reduktionsvorrichtung nicht mit dem Sauerstoff, sondern überwiegend mit dem Stickstoffmonoxid. So wird der Kraftstoffverbrauch gesenkt.

[0038] Bevorzugt ist die Ausbildung des mindestens einen Speicherelements als Wabenkörper mit einer Speicherbeschichtung.

[0039] Für die Definition eines Wabenkörpers wird auf die oben gemachten Ausführungen verwiesen. Insbesondere kann auch die erste und/oder die zweite Reduktionsvorrichtung als Wabenkörper mit einer entsprechenden Beschichtung aufgebaut sein. Der Plasmagenerator kann bevorzugt wie in der DE 102 58 185 A1, auf die hiermit voll inhaltlich Bezug genommen wird zumindest im Hinblick auf die Ausbildung und die Betriebsweise des Plasmagenerators, auf die Ausbildung der Elektroden und/oder die Verfahrensparameter zum Betrieb des Plasmagenerators, ausgebildet und/oder betrieben werden. Dies gilt insbesondere auch für die Formen der Elektroden, wie sie in der DE 102 58 185 A1 offenbart werden.

[0040] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst das mindestens eine Speicherelement die erste Reduktionsvorrichtung zur Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Ammoniak.

[0041] Dies kann insbesondere dadurch erreicht werden, dass als Speicherelement und/oder erste Reduktionsvorrichtung ein Wabenkörper mit einer entsprechenden Beschichtung eingesetzt wird. Dies kann insbesondere eine Speicherreduktionsbeschichtung sein, in der die Stickstoffmonoxide in Form von Nitriten und/oder Nitraten gespeichert werden und durch ein Reduktionsmittel herauslösbar sind.

[0042] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst der mindestens eine Wabenkörper eine erste Reduktionskatalysatorbeschichtung. So kann insbesondere auf einfache Weise durch Kombination der ersten Reduktionskatalysatorbeschichtung mit der Speicherbeschichtung zur Speicherung von Stickstoffmonoxid die erste Reduktionsvorrichtung mit dem Speicherelement zusammengefasst werden.

[0043] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist ein Reaktor zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Gases ausgebildet, der mit der ersten Reduktionsvorrichtung verbindbar ist. Insbesondere kann ein solcher Reaktor eine Synthese- oder Spaltgas aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Edukt wie beispielsweise einem Kraftstoff der Verbrennungskraftmaschi-

ne erzeugen. Die Verbindbarkeit kann beispielsweise durch ein entsprechend ausgebildetes Ventil erreicht werden, so dass der Reaktor mit der ersten Reduktionsvorrichtung verbunden sein kann, aber nicht dauerhaft mit dieser verbunden sein muss. So kann insbesondere einerseits eine sehr genaue Steuerung der Reduktionsmittelzugabe zur Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Ammoniak erreicht werden und andererseits verhindert werden dass durch die entsprechende Verbindung Stoffe aus dem Abgassystem hinaustreten.

[0044] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die erste Reduktionsvorrichtung die mit einer Abgasleitung einer Verbrennungskraftmaschine verbindbar.

[0045] Diese Verbindbarkeit kann beispielsweise durch die Ausbildung eines entsprechenden Ventils gewährleistet werden. Durch diese Verbindbarkeit kann die erste Reduktionsvorrichtung mit der Abgasleitung verbunden sein, eine dauerhafte Verbindung ist jedoch nicht erforderlich. Insbesondere kann die erste Reduktionsvorrichtung dann mit der Abgasleitung verbunden werden, wenn diese so betrieben wird, dass Ammoniak erzeugt wird. Besonders bevorzugt ist dann die zweite Reduktionsvorrichtung bereits in der Abgasleitung stromabwärts der Verbindung zur ersten Reduktionsvorrichtung vorgesehen.

[0046] Beim Betrieb einer Anlage mit mindestens zwei Gassträngen wobei in jedem Gasstrang ein Speicherelement und eine erste Reduktionsvorrichtung aufweisen, wobei insgesamt nur eine einzige zweite Reduktionsvorrichtung ausgebildet sein kann. Hierbei werden die beiden Gasstränge wechselweise betrieben, so dass jeweils in einem ersten Gasstrang eine Sorption also temporäre Speicherung von Stickoxiden im Speicherelement erfolgt, während parallel im zweiten Gasstrang eine Desorption des gespeicherten Stickoxides erfolgt. Im zweiten Gasstrang kann dann das desorbierte NO_x zu Ammoniak umgesetzt werden. Bevorzugt erfolgt diese Desorption in einem Abgasstrom, welcher einen möglichst geringen Sauerstoffanteil enthält, da so der Einsatz des zur Reduktion von NO_x zu Ammoniak benötigten Reduktionsmittels verringert werden kann. Die beiden Gasstränge können stromaufwärts der zweiten Reduktionsvorrichtung zusammengeführt werden, so dass bei einem durchgehenden wechselweisen Betrieb der beiden Gasstränge die zweite Reduktionsvorrichtung stets mit Ammoniak als Reduktionsmittel zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden versorgt werden kann. Besonders bevorzugt ist zumindest die zweite Reduktionsvorrichtung im Abgasstrang ausgebildet.

[0047] Grundsätzlich können sowohl beim erfindungsgemäßen Verfahren als auch bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung weitere Abgasumset-

zungskomponenten wie insbesondere Oxidations-Kats, Dreiwege-Kats, Speicher-Kats für bestimmte Komponenten wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe oder Stickoxide, Partikelfilter, insbesondere offene und/oder geschlossene Partikelfilter, und ähnliches ausgebildet sein. Diese Komponenten können sowohl stromaufwärts als auch stromabwärts der zweiten Reduktionsvorrichtung ausgebildet sein.

[0048] Besonders bevorzugt ist auch die Ausbildung eines mit einem Dieselmotor versehenen Automobils, welches eine erfindungsgemäße Vorrichtung mit den oben offenbarten Einzelheiten umfasst. Die oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren offenbarten Vorteile und Details sind in gleicher Weise auf die erfindungsgemäße Vorrichtung anwend- und übertragbar. Dies gilt auch für Vorteile und Details, welche im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung offenbart wurden. Diese lassen sich in gleicher Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren anwenden und übertragen.

Ausführungsbeispiel

[0049] Im Folgenden wird die Erfindung anhand der in den Figuren niedergelegten Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne dass die Erfindung auf die dort gezeigten Details und Vorteile beschränkt wäre. Es zeigen:

[0050] [Fig. 1](#) schematisch ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

[0051] [Fig. 2](#) schematisch ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

[0052] [Fig. 3](#) schematisch einen Wabenkörper.

[0053] [Fig. 1](#) zeigt ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Bereitstellung von Ammoniak in einem Abgasstrom **1** einer Verbrennungskraftmaschine **2**. Der Abgasstrom **1** ist als Pfeil gekennzeichnet. Hierbei wird ein Stickstoffmonoxid (NO) umfassender Gasstrom **29** in einem Plasmagenerator **4** erzeugt. Hierzu wird dem Plasmagenerator **4** bevorzugt ein sauerstoffhaltiger Gasstrom **5** als Betriebsgas zugeführt, welcher insbesondere zumindest teilweise Luft umfasst. Durch den Plasmagenerator **4** wird ein Plasma erzeugt, welches Radikale, insbesondere Sauerstoffradikale, umfasst, die zu einer Umsetzung des Stickstoffs (N_2) zu Stickoxiden (NO_x) dienen. Hierbei ist bevorzugt der Plasmagenerator **4** so ausgebildet und wird so betrieben, dass eine Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte der Reaktion zur Erzeugung von Stickoxiden (NO_x) hin zu einer Erzeugung bevorzugt von Stickstoffmonoxid (NO) erfolgt. Weiterhin ist eine erste Reduktionsvorrichtung **6** ausgebildet, welche mit dem Plasmagenerator **4** verbindbar oder verbunden ist. In der ersten Reduktionsvorrichtung **6** erfolgt eine Reduktion von

Stickstoffmonoxid (NO) zu Ammoniak (NH_3) in einem ersten Gasstrom **3**, so dass dieser nach Verlassen der ersten Reduktionsvorrichtung Ammoniak enthält. Ammoniak kann insbesondere als Reduktionsmittel zur Reduktion von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine eingesetzt werden.

[0054] Weiterhin ist eine zweite Reduktionsvorrichtung **7** in einer Abgasleitung **20** ausgebildet, in welcher eine selektive Reduktion von Stickoxiden (NO_x) ablaufen kann. In dieser zweiten Reduktionsvorrichtung **7** wird der nun Ammoniakhaltige erste Gasstrom **3** nach Erzeugung des Ammoniaks in der ersten Reduktionsvorrichtung **6** und Vermischung mit dem Abgasstrom **1** zum Mischstrom **30** eingeleitet. Das Ammoniak dient hierbei als selektives Reduktionsmittel, welches bevorzugt Stickoxide reduziert.

[0055] Weiterhin ist mindestens ein Speicherelement **8** ausgebildet. Dieses Speicherelement **8** kann insbesondere als Wabenkörper ausgebildet sein. Das Speicherelement umfasst bevorzugt eine Beschichtung, mittels der Stickoxide (NO_x) temporär gespeichert werden können. Das Speicherelement **8** ist stromabwärts des Plasmagenerators **4**, insbesondere zwischen dem Plasmagenerator **4** und der zweiten Reduktionsvorrichtung **7**, bevorzugt auch zwischen dem Plasmagenerator **4** und der ersten Reduktionsvorrichtung **6** ausgebildet. So kann zumindest ein Teil des in dem den Plasmagenerator **4** verlassenden Gasstrom **29** enthaltenem Stickstoffmonoxids (NO) im Speicherelement **8** temporär gespeichert werden. Diese Speicherung kann insbesondere durch Chemi- und/oder Physisorption erfolgen. In jedem Fall ist das Speicherelement **8** bzw. eine entsprechende Beschichtung des Speicherelements **8** so gewählt, dass die Speicherung des Stickstoffmonoxids (NO) reversibel ist, dass heißt, dass bei Änderung einer oder mehrerer physikalischer und/oder chemischer Bedingungen eine zumindest teilweise Bereitstellung des gespeicherten Stickstoffmonoxids (NO) im ersten Gasstrom **3** erfolgen kann. Das kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass Stickstoffmonoxid (NO) im Speicherelement **8** unter Bildung von Nitriten und/oder Nitraten chemisch gebunden wird. Bei Bereitstellung eines beispielsweise wasserstoffhaltigen Gases **9**, welches zumindest zeitweise das Speicherelement **8** durchströmt, kann es so zu Reaktionen kommen, bei denen direkt aus den Nitrat- bzw. Nitritgruppen Ammoniak (NH_3) gebildet wird. Hierbei können bevorzugt die erste Reduktionsvorrichtung **6** und das Speicherelement **8** gemeinsam in einem einzigen Bauteil ausgebildet werden, beispielsweise in dem ein Wabenkörper mit einer entsprechenden Reduktionsspeicherbeschichtung versehen wird. Das wasserstoffhaltige Gas **9** kann insbesondere in einem entsprechenden Reaktor **10** aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Edukt durch partielle Oxidation erzeugt werden. Das kohlenwasserstoffhaltige Edukt **11** kann insbesondere Kraftstoff, beispielsweise Die-

selkraftstoff, umfassen, mit welchem auch die Verbrennungskraftmaschine **2** betrieben wird. Hierzu kann der Reaktor **10** bevorzugt mit einem entsprechenden Kraftstofftank **12** verbunden sein. Es kann sich hierbei insbesondere um den gleichen Kraftstofftank **12** halten, welcher über eine Kraftstoffleitung **13** mit der Verbrennungskraftmaschine **2** verbunden ist.

[0056] **Fig. 2** zeigt schematisch ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung. Diese umfasst einen Plasmagenerator **4**, in welchen ein sauerstoffhaltiges Gas **5** als Betriebsgas einströmt. Hierbei handelt es sich bevorzugt um Luft oder um einen mit Luft vermischten Abgasteilstrom. Im Plasmagenerator **4** wird wie oben beschrieben ein gewisser Anteil an Stickstoffmonoxid erzeugt. Der Plasmagenerator **4** wird dabei so angesteuert und ist so ausgebildet, dass bei den ablaufenden Reaktionen das Reaktionsgleichgewicht jeweils so verschoben ist, das bevorzugt Stickstoffmonoxid erzeugt wird. Den Plasmagenerator **4** verlässt ein NO-haltiger Gasstrom **29**, der Stickstoffmonoxid (NO) enthält, das mit dem Plasmagenerator **4** erzeugt worden ist. An den Plasmagenerator **4** schließt sich ein erster Gasstrang **14** und ein zweiter Gasstrang **15** an. Der erste Gasstrang **14** umfasst eine erste Speicherreduktionsvorrichtung **16**, während der zweite Gasstrang **15** eine zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17** umfasst. Diese Speicherreduktionsvorrichtungen **16**, **17** sind so ausgestaltet, dass sie die Funktion der ersten Reduktionsvorrichtung **6** und des Speicherelements **8** jeweils umfassen. Besonders bevorzugt sind diese Speicherreduktionsvorrichtungen **16**, **17** als Wabenkörper ausgestaltet, die eine entsprechende Speicherreduktionsbeschichtung umfassen.

[0057] Durch zwei Ventile **18** ist der Plasmagenerator **4** mit dem ersten Gasstrang **14** und/oder dem zweiten Gasstrang **15** verbindbar. Im folgenden soll nun zunächst die Situation betrachtet werden, bei der die ersten Ventile **18** so betrieben werden, dass der den Plasmagenerator **4** verlassende Stickstoffmonoxidhaltige Gasstrom **29** nur den ersten Gasstrang **14** durchströmt. Im ersten Gasstrang **14** erfolgt in der ersten Speicherreduktionsvorrichtung **16** eine Speicherung zumindest eines Teils des im Gasstrom **29** enthaltenen Stickstoffmonoxids. Diese Speicherung kann wie oben beschrieben durch Chemi- und/oder Physisorption erfolgen. Bevorzugt ist hierbei die Ausbildung einer entsprechenden Beschichtung der ersten Speicherreduktionsvorrichtung **16**, bei der zumindest eine Chemi- und/oder Physisorption des Stickstoffmonoxids durch Bildung von Nitrit- und/oder Nitratgruppen erfolgt. Hierbei wird die basische Speicherkomponente der Speicherreduktionsbeschichtung der ersten Speicherreduktionsvorrichtung **16** so gewählt, das bevorzugt Nitrite gebildet werden. Dass im wesentlichen Stickstoffmonoxidfreie, die erste Speicherreduktionsvorrichtung **16** verlassene Restgas wird über ein zweites Ventil **19** in die Abgaslei-

tung **20** eingeleitet.

[0058] Gleichzeitig erfolgt im parallel zum ersten Gasstrang **14** liegenden zweiten Gasstrang **15** eine Reduktion des in der zweiten Speicherreduktionsvorrichtung **17** gespeicherten Stickstoffmonoxids zu Ammoniak. Hierzu wird über ein entsprechendes drittes Ventil **21** ein wasserstoffhaltiges Gas **9** in die zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17** eingeleitet. Das wasserstoffhaltige Gas **9** kann insbesondere wie oben beschrieben als Spalt- oder Synthesegas aus Kraftstoff erzeugt werden, welcher Kohlenwasserstoffe enthält. Beispielsweise kann hierzu derselbe Kraftstoff verwendet werden, mit dem auch die Verbrennungskraftmaschine **2** betrieben wird. Bevorzugt wird dieser Kraftstoff in einem entsprechenden, hier nicht gezeigten, Reaktor **10** umgesetzt. Das wasserstoffhaltige Gas **9** durchströmt die zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17**. Hierbei kommt es zur Reaktion des Wasserstoffs mit den Nitrat- und Nitritgruppen unter Bildung von Ammoniak, Wasser und OH-Gruppen. Der dadurch erzeugte ammoniakhaltige erste Gasstrom **3** wird über ein entsprechend ausgestaltetes viertes Ventil **23** in die Abgasleitung **20** geleitet. Das vierte Ventil **23** und das entsprechende zweite Ventil **19** können gegebenenfalls als ein einziges Bauteil ausgebildet sein.

[0059] Wie oben dargelegt kann der erste Gasstrom **3** sich nun mit dem Abgasstrom **1** vermischen und stromabwärts einem entsprechend ausgebildeten Katalysator zugeführt werden. Insbesondere kann es sich hierbei um eine zweite Reduktionsvorrichtung **7** (nicht gezeigt) handeln, in der Stickoxide durch das Ammoniak als selektives Reduktionsmittel reduziert werden. Wenn auf diese Weise der Stickstoffmonoxidspeicher der zweiten Speicherreduktionsvorrichtung **17** im wesentlichen geleert ist, erfolgt ein Umschalten der ersten Ventile **18**, der zweiten Ventile **19**, der dritten Ventile **21** und/oder der vierten Ventile **23** so, dass der den Plasmagenerator **4** verlassende Gasstrom **29** nun durch den zweiten Gasstrang **15** strömt und somit zu einer erneuten Speicherung von Stickstoffmonoxid in der zweiten Speicherreduktionsvorrichtung **17** führt. Entsprechend erfolgt nun durch einen wasserstoffhaltigen Gasstrom **9**, welcher über das entsprechende dritte Ventil **21** in den ersten Gasstrang **14** strömt, eine Leerung des Stickstoffmonoxidspeichers in der ersten Speicherreduktionsvorrichtung **16** unter Bildung eines ersten Gasstroms **3**, welcher über entsprechende vierte Ventil **23** in die Abgasleitung **20** eingeführt wird. Die dabei erfolgten bzw. erfolgenden Reaktionen erfolgen wie oben beschrieben ebenfalls in der ersten Speicherreduktionsvorrichtung **16**.

[0060] Sämtliche hier gezeigten Komponenten, also insbesondere der Plasmagenerator **4**, erste Speicherreduktionsvorrichtung **16** und zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17**, sowie die ersten Ventile **18**,

die zweiten Ventile **19**, die dritten Ventile **21** und die vierten Ventile **23** können bevorzugt als eine gemeinsame Baueinheit **24** ausgeführt werden. Diese Baueinheit **24** kann besonders vorteilhaft in einfacher Weise an die Abgasleitung **20** angeschlossen werden. Insbesondere ist es nun möglich, eine Baueinheit **24** zu schaffen, die beispielsweise statt einer Harnstoff- und/oder Harnstofflösungsbevorratung im Automobil als Nachrüstlösung der Onboard-Ammoniak-Produktion dient. So können auch in bereits bestehender Anlagen in vorteilhafter Weise entsprechende Baueinheiten **24** eingebaut werden.

[0061] In einer vorteilhaften Weiterbildung ist die Baueinheit **24** durch entsprechende, nicht gezeigte, Heizelemente beheizbar. Insbesondere können hier entsprechende elektrische Heizelemente vorgesehen sein. Die Grundwärme in der Baueinheit **24** wird bereits durch das Abgas des Plasmagenerators **4** bereitgestellt. Die Temperatur im Betrieb der Baueinheit **24** liegt bevorzugt im Bereich von 250 bis 300°C.

[0062] Wenn beispielsweise 10 g Stickstoffmonoxid pro Stunde an den Speicherreduktionsvorrichtungen **16**, **17** gespeichert werden sollen, können diese beispielsweise Wabenkörper mit Volumina von jeweils etwa 200 ml umfassen. Bei einer solchen Vorrichtung kann ein entsprechendes Umschalten, so dass der den Plasmagenerator **4** verlassende Gasstrom **29** den ersten Gasstrang **14** oder den zweiten Gasstrang **15** durchströmt, etwa jeweils nach einer Minute erfolgen.

[0063] Bevorzugt kann auch der in den Plasmagenerator **4** einströmende sauerstoffhaltige Gasstrom **5** vorgewärmt werden. Insbesondere ist eine Vorwärmung auf 80 bis 100°C, insbesondere auf etwa 100°C vorteilhaft. Durch diese Vorheizung des sauerstoffhaltigen Gasstroms **5** kann in vorteilhafter Weise vor dem Plasmagenerator **4** ein Schwefeldioxidabsorber betrieben werden. Dieser Schwefeldioxidabsorber kann insbesondere als Vergiftungsschutz für die Speicherreduktionsvorrichtungen **16**, **17** dienen.

[0064] **Fig. 3** zeigt schematisch einen Wabenkörper **25**, welcher insbesondere als Trägerkörper für das Speicherelement **8**, den Reaktor **10**, die erste **6** und zweite Reduktionsvorrichtung **7**, die erste Speicherreduktionsvorrichtung **16** und/oder die zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17** eingesetzt werden kann. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der Wabenkörper **25** aus einem Stapel von glatten **26** und zumindest teilweise strukturierten metallischen Lagen **27** ausgebildet, die Kanäle **28** bilden, durch die der Wabenkörper durchströmbar ist. Hierbei handelt es sich um ein mögliches Beispiel eines Wabenkörpers, andere Wabenkörper sind möglich und erfindungsgemäß. Dieser Stapel wurde gleichsinnig um zwei Punkte verwunden. Die metallischen Lagen **26**,

27 bilden die Wandungen der Kanäle **28**. Diese Wandungen können mit einer Beschichtung versehen werden. Diese umfasst beispielsweise einen keramischen Wash-Coat, in den katalytisch wirkende Komponenten, welche beispielsweise Edelmetalle umfassen, eingelagert sind. Je nachdem, als welches der oben bezeichneten Elemente der Wabenkörper **25** eingesetzt wird, ist die Beschichtung entsprechend anders ausgestaltet. Beispielsweise kann eine basische Beschichtung vorliegen, wenn der Wabenkörper **25** als Speicherelement **8** dient. Diese Beschichtung würde mit Stickstoffmonoxid unter Bildung von Nitriten und Nitraten reagieren. Auch Mischungen von Beschichtungen sind möglich und erfindungsgemäß. Der Reaktor **10**, das Speicherelement **8**, die erste **16** und zweite Speicherreduktionsvorrichtung **17** können elektrisch beheizt werden und insbesondere einen Wabenkörper umfassen, der zumindest teilweise elektrisch beheizbar ist.

[0065] Eine erfindungsgemäße Vorrichtung und ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden steigert in vorteilhafter Weise den Wirkungsgrad einer plasmaunterstützten Ammoniakgeneration an Bord insbesondere von mobilen Anwendungen wie Kraftfahrzeugen und senkt den hierfür benötigten Kraftstoffmehrerverbrauch im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen und Verfahren.

Bezugszeichenliste

1	Abgasstrom
2	Verbrennungskraftmaschine
3	erster Gasstrom
4	Plasmagenerator
5	sauerstoffhaltiger Gasstrom
6	erste Reduktionsvorrichtung
7	zweite Reduktionsvorrichtung
8	Speicherelement
9	Wasserstoffhaltiges Gas
10	Reaktor
11	Kohlenwasserstoffhaltiges Edukt
12	Kraftstofftank
13	Kraftstoffleitung
14	erster Gasstrang
15	zweiter Gasstrang
16	erste Speicherreduktionsvorrichtung
17	zweite Speicherreduktionsvorrichtung
18	erstes Ventil
19	zweites Ventil
20	Abgasleitung
21	drittes Ventil
23	viertes Ventil

24	Baueinheit
25	Wabenkörper
26	im Wesentlichen glatte metallische Lagen
27	zumindest teilweise strukturierte metallische Lage
28	Kanal
29	Stickstoffmonoxid enthaltender Gasstrom
30	Mischstrom

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bereitstellung von Ammoniak (NH_3) in einem Abgasstrom (1) einer Verbrennungskraftmaschine (2), umfassend die folgenden Schritte:

- Erzeugung von Stickstoffmonoxid (NO) mit einem Plasmagenerator (4);
- Reversible Speicherung zumindest eines Teils des Stickstoffmonoxids (NO);
- Reduktion zumindest eines Teils des gespeicherten und/oder des erzeugten Stickstoffmonoxids (NO) zu Ammoniak (NH_3) in einem ersten Gasstrom (3); und
- Mischung des ersten Gasstroms (3) mit dem Abgasstrom (1).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Betriebsgas des Plasmagenerators (4) einen Teilstrom des Abgasstroms (1) umfasst.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem ein Betriebsgas des Plasmagenerators (4) ein Sauerstoffhaltiges Gas (5) umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem Luft zumindest zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem vor und/oder während Teilschritt c) eine zumindest teilweise Bereitstellung und/oder Herauslösung des gespeicherten Stickstoffmonoxids (NO) im ersten Gasstrom (3) erfolgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Speicherung in einem Speicherelement (8) erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Speicherung durch Physikalische und/oder Chemisorption erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in Teilschritt c) ein Wasserstoffhaltiges Gas (9) eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Wasserstoffhaltige Gas (9) aus einem Kohlenwasserstoff enthaltenen Edukt (11) erzeugt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Speicherung in zwei parallel

betriebenen Speicherelementen (8) erfolgt, wobei jeweils ein erstes Speicherelement temporär Stickstoffmonoxid (NO) speichert und ein zweites Speicherelement Stickstoffmonoxid (NO) dem ersten Gasstrom (3) bereitstellt und/oder Stickoxide aus diesem herausgelöst werden.

11. Vorrichtung zur Bereitstellung von Ammoniak (NH_3) im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine (2), umfassend mindestens einen Plasmagenerator (4) zur Generation von Stickstoffmonoxid, mindestens eine mit dem Plasmagenerator (4) verbindbare erste Reduktionsvorrichtung (6) zur Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) zu Ammoniak (NH_3), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Speicherelement (8) zur Speicherung von Stickstoffmonoxid (NO) zwischen dem mindestens einen Plasmagenerator (4) und der ersten Reduktionsvorrichtung (7) zur selektiven Reduktion von Stickoxiden (NO_x) ausgebildet ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, bei der das mindestens eine Speicherelement (8) als Wabenkörper (25) mit einer Speicherbeschichtung ausgebildet ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, bei der das mindestens eine Speicherelement (8) die erste Reduktionsvorrichtung (6) zur Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) zu Ammoniak (NH_3) umfasst.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 und 13, bei dem der mindestens eine Wabenkörper (25) eine erste Reduktionskatalysatorbeschichtung umfasst.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem ein Reaktor (10) zur Erzeugung eines Wasserstoffhaltigen Gases (9) ausgebildet ist, der mit der ersten Reduktionsvorrichtung (6) verbindbar ist.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, bei dem die erste Reduktionsvorrichtung (6) mit einer Abgasleitung (20) einer Verbrennungskraftmaschine (2) verbindbar sind.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, bei dem ein erster Gasstrang (14) und ein zweiter Gasstrang (15) ausgebildet ist, die jeweils mit dem Plasmagenerator (4) verbindbar sind, wobei jeder Gasstrang (14, 15) ein Speicherelement (8) und ein erstes Reduktionsmittel (6) umfasst.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

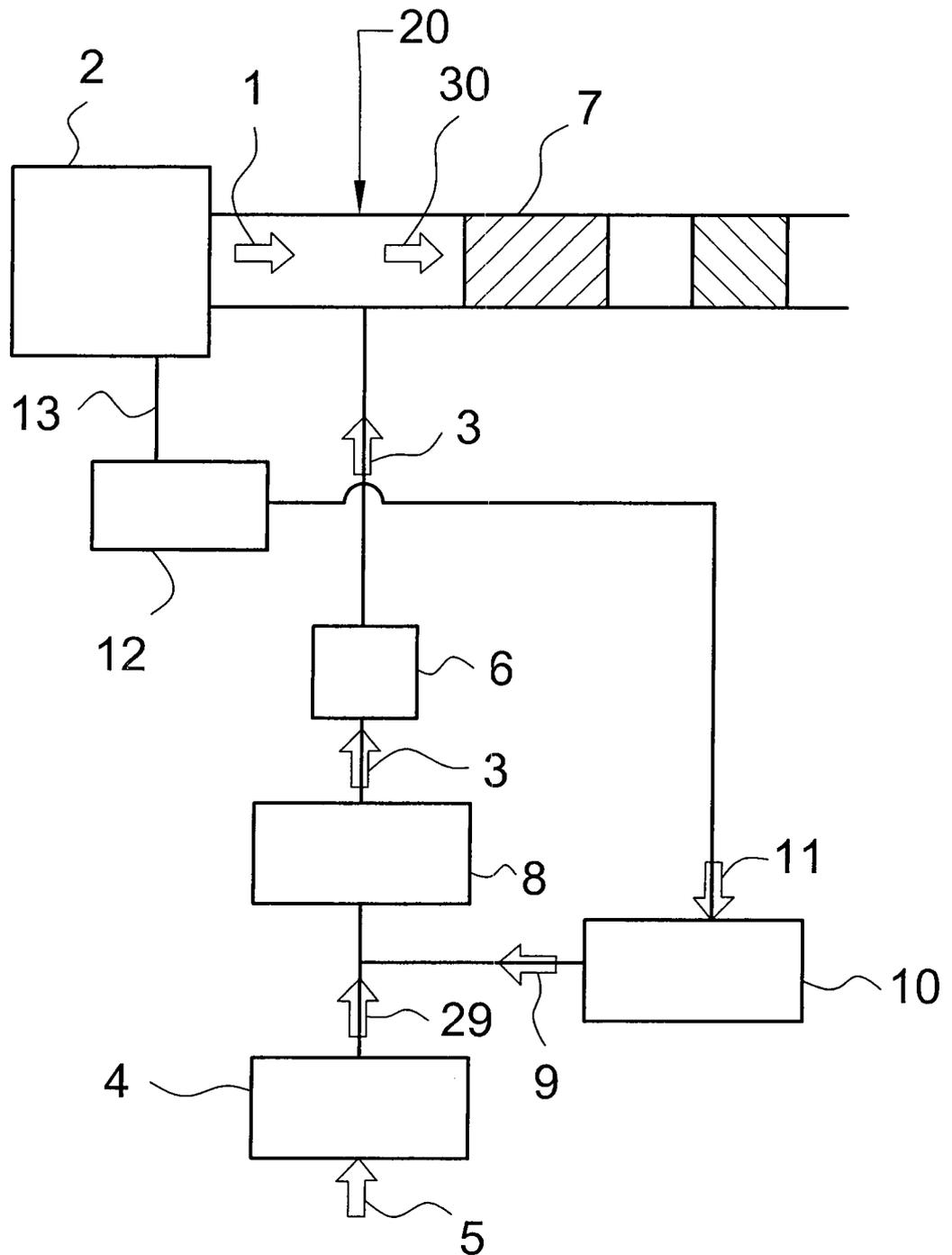


FIG. 2

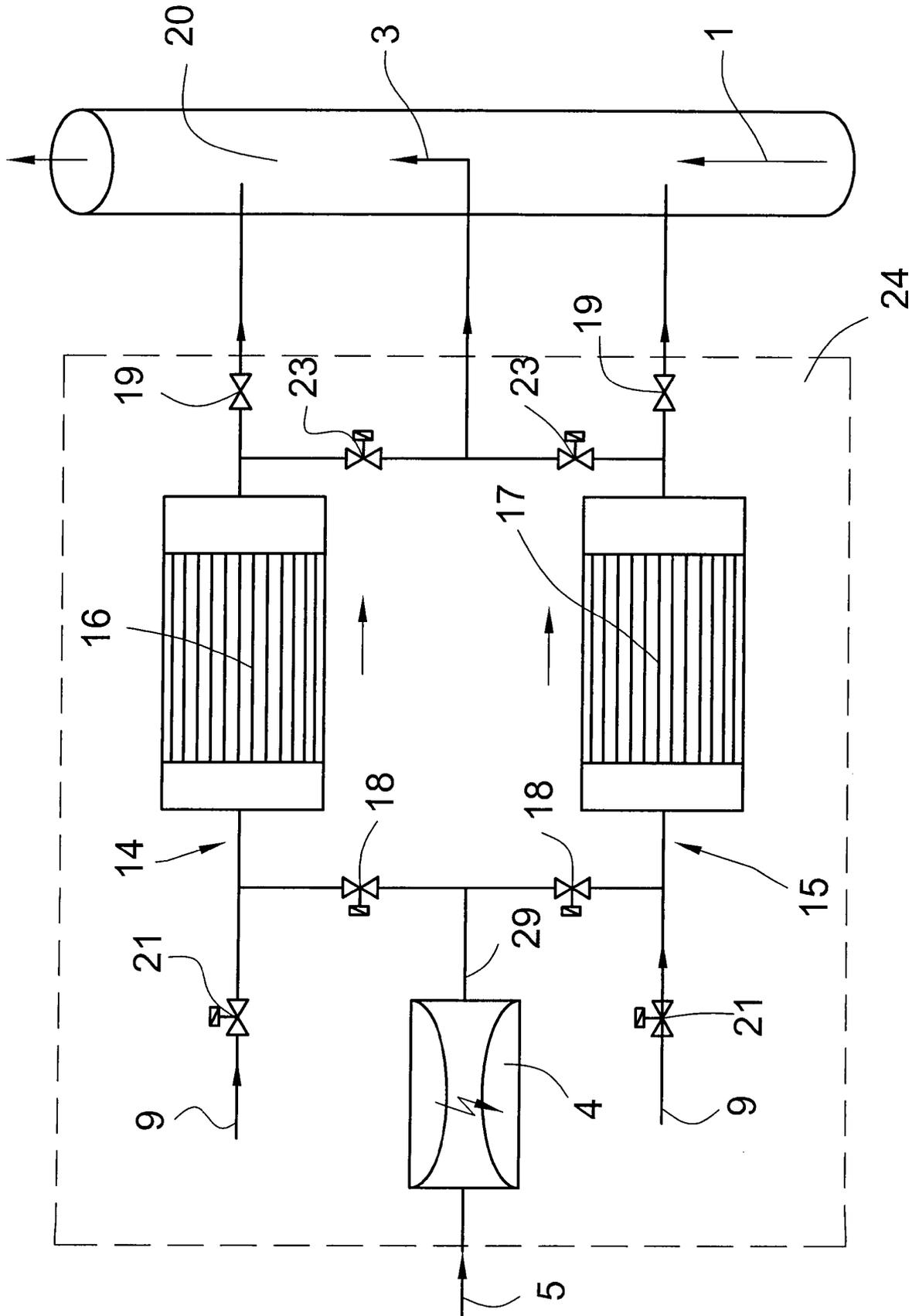


FIG. 3

