

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028419.1

[51] Int. Cl.

F01N 3/08 (2006.01)

F01N 3/01 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 101233304A

[22] 申请日 2006.6.2

[21] 申请号 200680028419.1

[30] 优先权

[32] 2005.6.3 [33] DE [31] 102005026036.5

[86] 国际申请 PCT/EP2006/005259 2006.6.2

[87] 国际公布 WO2006/128710 德 2006.12.7

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.1

[71] 申请人 排放技术有限公司

地址 德国洛马尔

[72] 发明人 E·雅各布

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 吴 鹏 马江立

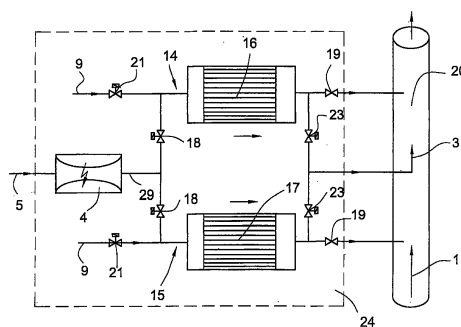
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于在内燃机废气流中提供氨的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及用于在内燃机(2)的废气流(1)中提供氨(NH_3)的方法,包括以下步骤:a)用等离子体发生器(4)产生一氧化氮(NO);b)可逆地储存至少一部分一氧化氮(NO);c)将至少一部分储存的和/或产生的一氧化氮(NO)在第一气流(3)内还原成氨(NH_3);和d)将第一气流(3)与废气流(1)混合。与由现有技术已知的设备和方法相比,按照本发明的用于还原氮氧化物的设备和方法有利地提高了等离子体发生器辅助的车载特别是在移动应用场合如汽车中产生氨的效率,并降低了为此所需的燃料消耗量。



1. 用于在内燃机(2)的废气流(1)中提供氨(NH_3)的方法, 包括以下步骤:

a) 用等离子体发生器(4)产生一氧化氮(NO);

b) 可逆地储存至少一部分一氧化氮(NO);

c) 将至少一部分所储存的和/或所产生的一氧化氮(NO)在第一气流(3)中还原成(NH_3); 以及

d) 将第一气流(3)与废气流(1)混合。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述等离子体发生器(4)的工作气体包括废气流(1)的支流。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 所述等离子体发生器(4)的工作气体包括含氧的气体(5)。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其特征在于, 至少添加空气。

5. 根据上述权利要求之任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤c)之前和/或期间, 在第一气流(3)内至少部分地提供和/或释放所储存的一氧化氮(NO)。

6. 根据上述权利要求之任一项所述的方法, 其特征在于, 在存储元件(8)内进行储存。

7. 根据上述权利要求之任一项所述的方法, 其特征在于, 通过物理和/或化学吸附进行储存。

8. 根据上述权利要求之任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤c)中采用含氢的气体(9)。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于, 含氢的气体(9)由含碳氢化合物的起始物(11)产生。

10. 根据上述权利要求之任一项所述的方法, 其特征在于, 储存在两个同时运行的存储元件(8)内进行, 其中总是第一存储元件暂时储存一氧化氮(NO), 第二存储元件给第一气流(3)提供一氧化氮和/或从该第一

气流内释放氮氧化物。

11. 用于在内燃机(2)的废气中提供氨(NH_3)的设备,包括至少一个用于产生一氧化氮的等离子体发生器(4)、至少一个能够与等离子体发生器(4)连接的用于将一氧化氮(NO)还原成氨(NH_3)的第一还原装置(6),其特征在于,在所述至少一个等离子体发生器(4)和所述用于选择性还原氮氧化物(NO_x)的第一还原装置(7)之间设置有至少一个用于储存一氧化氮(NO)的存储元件(8)。

12. 根据权利要求11所述的设备,其特征在于,所述至少一个存储元件(8)设计成带有存储涂层的蜂窝体(25)。

13. 根据权利要求11或12所述的设备,其特征在于,所述至少一个存储元件(8)包括所述用于将一氧化氮(NO)还原成氨(NH_3)的第一还原装置(6)。

14. 根据权利要求12和13所述的设备,其特征在于,至少一个蜂窝体(25)包括一第一还原催化剂涂层。

15. 根据权利要求11至14之任一项所述的设备,其特征在于,设置用于产生含氢的气体(9)的反应器(10),所述反应器可与第一还原装置(6)连接。

16. 根据权利要求11至15之任一项所述的设备,其特征在于,第一还原装置(6)可与内燃机(2)的废气管(20)连接。

17. 根据权利要求11至16之任一项所述的设备,其特征在于,所述设备中形成有一第一气体管路(14)和一第二气体管路(15),所述气体管路可分别与等离子体发生器(4)连接,其中,每条气体管路(14、15)包括一存储元件和一第一还原装置(6)。

用于在内燃机废气流中提供氨的方法和设备

技术领域

本发明涉及一种用于在内燃机的废气中提供氨的方法和设备，其中，氨可以用作用于还原氮氧化物的选择性的、车载/现场（on-board）产生的还原剂。所述方法特别有利地用于提供选择性还原剂，以选择性地催化还原带有内燃机的乘用车的废气中的氮氧化物。

背景技术

内燃机的废气包含大量物质，这些物质中也包括在太高的浓度下对生物和/或无生命的环境有不利影响的物质。为了减小例如不断增长的交通和数量不断增长的用于产生能量和/或热量的发电厂的影响，在许多国家有必须遵守的极限值。

这些不希望的排放物还包括氮氧化物（ NO_x ）。氮氧化物可以还原成氮分子（ N_2 ）。这例如可以通过选择性还原剂进行。尤其是在产生富含氧气的废气流的柴油机的废气中，常常需要采用选择性还原剂，因为非选择性的还原首先会还原氧气。因此，已经提出过大量用于选择性地催化还原氮氧化物（ NO_x ）的选择性还原剂。其中例如包括氨或氨前体，例如尿素。然而还已知氨基甲酸铵、异氰酸和氰尿酸。在汽车行业中，特别是广泛采用尿素作为氨前体。为此特别是在商用车辆领域内已知，采用含水的氨溶液，通过将尿素水解成氨，在水解催化剂上释放出该氨溶液。所述氨在带有相应 SCR-涂层（selective catalytic reduction，选择性催化还原氮氧化物）的蜂窝体中用作选择性还原剂。这有这样的缺点，即，一方面需要附加的储存箱，用于储存还原剂或还原剂前体，例如尿素溶液。此外必须定期填充所述储存箱，因此必需提供尽可能广泛和稠密的用于这种尿素溶液的供

应站网点。这种系统的建立及运行成本很高，维护频繁。此外，在储存尿素溶液用完后，内燃机继续运行时不再能有效地还原氮氧化物。这些氮氧化物将被排放到大气中。

因此已经提出，车载产生还原剂。在这方面例如由 DE10258185A1 已知一种方法，在这种方法中借助于等离子体支持的方法产生氮氧化物，这些氮氧化物在添加含氢气体的情况下被还原成氨。这样形成的氨可以用作还原剂。此外，DE10258185A1 公开了一种相应的等离子体发生器。氮氧化物的形成在比相应的内燃机废气物质流小的气流中进行。等离子体发生器产生气体放电，所述气体放电将等离子体发生器的工作气体加热到 2000K 以上的温度。为了使氮氧化物还原成氨，这里提出采用碳氢化合物，所述碳氢化合物通常从内燃机的燃料中获取。这导致在采用这种方法时消耗更多的燃料。

发明内容

因此，本发明的目的是，提出一种车载提供氨的方法，在所述方法中减少了为提供氨所必需的燃料量。

按照本发明，所述目的通过具有权利要求 1 所述特征的方法以及具有权利要求 11 所述特征的设备来实现。有利的改进方案是各从属权利要求的内容。

按照本发明的用于还原内燃机废气流中的氮氧化物 NO_x 的方法包括以下步骤：

- a) 用等离子体发生器产生一氧化氮 (NO)；
- b) 可逆地储存至少一部分一氧化氮 (NO)；
- c) 在 (第一) 气流中 (3) 将至少部分储存的和/或产生的一氧化氮 (NO) 还原成氨；
- d) 将第一气流 (3) 与废气流混合。

特别是分步骤 a) 和 c) 在时间上可以相互错开地进行。这就是说，用等离子体发生器产生包含一氧化氮的气流可以在时间和/或空间上与在第

一气流内从该一氧化氮向氨的还原分开，因为这使得可以在第一气流中可逆地储存至少一部分的一氧化氮，因此首先使氮氧化物的储存装置充满所述的一氧化氮，并在稍后的步骤中重新将这个储存装置排空，以将储存的一氧化氮还原成氨。如果用等离子体发生器产生包含一氧化氮的气流按 DE10258185A1 所述的方法进行，则这是特别有利的，因为这里优选采用空气来产生第一气流。虽然通过由空气中的氮分子 (N_2) 产生一氧化氮使得空气中的氧含量减少到例如约 19%，但是这种非常高的氧含量在添加作为用于将一氧化氮还原成氨的还原剂的碳氢化合物或氢时导致，首先通过空气中剩余的氧进行碳氢化合物的氧化。然而这造成，必须提高添加的碳氢化合物或氢的份量，直到首先使空气中的氧反应，接着才将一氧化氮还原成氨。通过按照本发明可逆地储存一氧化氮，一氧化氮的还原在第一气流中的氧含量尽可能小的状态下进行。例如可以实现一种交替运行，其中在第一阶段内首先产生一氧化氮并将其可逆地储存，而在第二阶段用氧含量尽可能少的第一气流例如在气流中含有一定的氢的情况下将一氧化氮还原成氨。特别是可以在并行运行的储存元件中进行多个储存过程，这些储存元件分别由唯一的一个等离子体发生器间歇地填充一氧化氮。

因为这里不进行氢的氧化，而是将氢直接用于一氧化氮的还原，氢的使用量以及进而在由碳氢化合物产生氢时碳氢化合物的使用量可大大减少。当用在内燃机的移动或固定的废气系统中时，在氮氧化物的还原（程度）保持不变的情况下，显著降低了用于通过一氧化氮的氧化来制备氨所需的附加燃料消耗。

可逆储存例如可以借助于吸附器，例如在相应设计的存储元件上的化学和/或物理吸附器来进行。术语“可逆储存”特别是指作为氮氧化物或原则上作为氮化物——例如以亚硝酸盐、硝酸盐或金属络合物的形式——储存氮氧化物，而所述物质通过改变方法参数重新恢复原状或其中氮化物可以通过化学反应重新从涂层中释放出来。因此通过相应地改变所述方法参数可至少部分地提供或释放储存的氮氧化物。基本上可逆的储存是指，可能存在一定比例的氮氧化物，这些氮氧化物长期储存并且不再提供和释放

出来。在本发明的范围内，氮氧化物的储存、提供和释放是指，氮氧化物以分子或以含氮的化合物的形式储存并重新以分子或含氮的化学化合物的形式释放出来。

分步骤 c) 特别是通过含氢的气体进行。这可以优选包含可通过部分氧化从内燃机的燃料中获得的裂解气体 (Spaltgas)。

储存例如可以通过在 NO 在铂氧化催化器上部分或完全氧化成 NO₂ 后物理吸附在沸石上来实现。通过超过或低于极限温度的方法，储存是可逆的。化学吸附例如可以通过与存储元件的存储涂层的相应组分的反应来实现，例如一氧化氮以亚硝酸盐、硝酸盐或金属络合物的形式储存在所述储存元件中。

关于等离子体发生器的结构和运行参看 DE10258185A1，就这方面来说，该文件的公开内容纳入本发明的申请文件中。

所提供的氨特别是可以作为用于还原废气流中的氮氧化物的还原剂。因此优选采用这样的方法来还原内燃机废气流中的氮氧化物，除上述步骤 a) 至 d) 外该方法还包括以下附加步骤：

e) 通过氨 (NH₃) 还原废气流中的氮氧化物 (NO_x)。

这个步骤 e) 特别是在配备有相应涂层的蜂窝体内进行。

按照本发明方法的一个有利的实施形式，等离子体发生器的工作气体包括废气流的支流。工作气体是指等离子体发生器的起始物气体 (Eduktgas)。可选地或附加地，工作气体可以包括含氧的气体。这里特别优选的是，至少添加空气。这就是说，一方面可将空气添加给废气支流，另一方面空气可以基本上仅用作等离子体发生器的工作气体。空气既包含氮气又包含对于部分氧化必需的足够量的氧气，因此随着等离子体发生器在发生器相应的运行参数下用空气运行，可以产生尽可能大产量的一氧化氮。是采用废气支流，特别是包含比废气主流的质量流量小的废气支流，还是采用空气作为等离子体发生器的工作气体，特别是可以根据最终所希望的必要的氨气量来选择。等离子体发生器的工作气体中的空气含量和/或废气含量可以例如通过等离子体发生器上游相应的输入和/或导流元件

控制或调节。工作气体可以优选预热后再输入到等离子体发生器中。

按照本发明方法的一种有利的改进方案，在步骤 c) 之前和/或期间在第一气流内至少部分地提供和/或释放所储存的一氧化氮。

特别是可以通过形成亚硝酸基和/或硝酸基至少部分地化学吸附一氧化氮，并可通过化学反应相应地释放（一氧化氮）。储存例如通过与储存元件上的相应反应对象结合形成亚硝酸（NO₂）基和硝酸（NO₃）基的化合物来进行。这例如可以通过相应存储元件的相应涂层的形式来实现。现在如果在分步 b) 中所述存储元件被含氢的气体流过，则亚硝酸基便与氢转变氨、水和氢氧基。对于硝酸基也一样：



此外，步骤 b) 可以例如在金属交换的沸石中进行，其中氮氧化物以相应的金属络合物的形式储存在沸石中，并同样可通过相应的化学反应释放出来。此外，可以作为硝酸盐和/或亚硝酸盐在 NSR-催化器（氮储存和还原）中进行储存，该 NSR-催化器具有相应的涂层。特别是还可以与步骤 c) 同时进行所储存的一氧化氮的至少部分提供和/或释放。为此特别是可以设置相应的存储元件，在该存储元件内一方面进行一氧化氮的物理和/或化学吸附，另一方面催化一氧化氮相应的还原。这例如可以通过提供相应的存储还原涂层进行，一氧化氮作为亚硝酸基和/或硝酸基储存在该存储还原涂层中。如果现在引导含氢的气体流过所述存储元件，如上所述，则相应地反应成氨气，由此使一氧化氮从存储元件中释放出来，从而至少部分地提供储存在第一气流中的氮氧化物。这时同时还还原生成氨。

按照本发明方法的另一个有利的实施形式，将至少一部分一氧化氮基本上可逆的储存在存储元件内。

配备有相应涂层的蜂窝体特别适合于作为存储元件。蜂窝体在体积较小的情况下具有较大的单位表面积，该表面积可供用作一氧化氮的存储器。蜂窝体特别是指陶瓷和/或金属蜂窝体。陶瓷蜂窝体可以由陶瓷物质挤出并烧结而成，而金属蜂窝体例如可以通过金属层的卷绕和/或卷曲制成。特别

是一部分层或者一个层可以至少局部形成（凸凹）结构。这里形成结构是指在层内形成结构，这些结构在层卷绕和/或卷曲时使得在蜂窝体内形成可以流通的空腔，例如通道，并至少部分限定这些空腔。这里特别优选形成一基本上螺旋形的蜂窝体，在该蜂窝体中例如至少一块基本上光滑的和至少一块至少局部形成结构的金属层螺旋形地相互卷绕。此外，优选通过堆叠基本上光滑的和至少局部形成结构的金属层来形成蜂窝体，其中一个或多个由多个层形成的叠堆彼此同方向或反方向地卷曲。基本上光滑的层是指具有微结构的层，其微构造的幅度小于，优选明显小于在至少局部形成结构的层中的（凸凹）结构的幅度。

这里金属层特别是指薄板和至少部分对于流体可流通的金属层，例如纤维层或相应的烧结层。按照本发明，金属层还可指复合层，在这些复合层中例如薄板条与所述复合层连接，以便加强至少局部对于流体可流通的层。

例如对于薄板来说，金属层的优选厚度在约 160 μm 或更小的范围内，优选在大致 80 μm 或更小的范围内，特别优选在约 15 至约 50 或约 30 至大致 40 μm 的范围内。至少局部对于流体可流通的金属层具有特别是 3mm 或更小的厚度，优选 2mm 或更小，特别优选为约 0.1 至约 1.5 或约 0.5mm 至约 1mm。

所述蜂窝体具有存储涂层，一氧化氮或者一般来说氮氧化物通过物理和/或化学吸附结合在该存储涂层上。这里存储涂层例如可以具有沸石，该沸石具有这样的通道结构或笼型结构，使得在温度低于一极限温度时储存氮氧化物，而在超过第二极限温度时将这些氮氧化物重新释放出来。这里优选包括铁置换沸石的涂层。

另一方面涂层可以包括碱性物质，一氧化氮与这些基体物质反应成亚硝酸盐和/或硝酸盐。特别是存储元件或蜂窝体还可以包括存储还原涂层，氮氧化物相应地临时储存在该存储还原涂层中，且当例如含氢的气体流过蜂窝体时一氧化氮便与该含氢的气体反应。不仅可以与一氧化氮或氮氧化物而且也可以与相应的放出氮氧化物的物质例如亚硝酸基和/或硝酸基进

行反应。

按照本发明方法的另一个有利的实施形式，通过物理或化学吸附来进行储存。

这里特别是优选采用通过形成亚硝酸基和/或硝酸基进行的化学吸附。如果进行氮氧化物的物理吸附，则优选通过将存储元件加热到极限温度以上进行氮氧化物的解吸。这种加热装置特别是可以做成电阻加热器。

存储元件可以优选设计成这样，使得物理吸附与化学吸附同时进行，或者物理吸附和化学吸附在两个相互（部分）重叠的温度范围内进行。特别是在低的温度时可以进行物理吸附，这时还没有到达化学吸附开始进行的最低温度。当超过一上限温度时，进行物理吸附成分的解吸。

按照本发明方法的另一个有利的实施形式，在步骤 b) 中采用含氢的气体。

氢气将一氧化氮还原成氨。含氢的气体特别可以通过碳氢化合物的部分氧化产生的裂解或合成气体。因此特别是可以放弃对用于形成氨的其它还原剂的储存，因为碳氢化合物通常被储存起来作为燃料用于驱动内燃机。

按照本发明方法的另一个有利的实施形式，含氢的气体由含碳氢化合物的起始物/离析物（Edukt）产生。这里特别优选可以是推动发动机运行的燃料。

按照本发明方法的另一个有利的实施形式，至少一部分一氧化氮储存在两个同时运行的存储元件中，其中第一个存储元件分别暂时储存一氧化氮，而第二个存储元件给第一气流提供一氧化氮和/或从该存储元件中释放氮氧化物。

也就是说，优选采用这样的方法，在这种方法中存在两条可同时运行的气体管路。在第一条气体管路内执行该方法的步骤 a) 和 b)，而同时在第二条气体管路内用储存的一氧化氮执行步骤 c)。方法过程特别是设计成这样，即在第一条气体管路内仅执行步骤 a) 和 b)，而在第二条气体管路内仅执行步骤 c)。当在一条气体管路内执行步骤 c) 时，特别是尽可能

贫氧的气体混合物可以流过该条气体管路，以防止与氧气反应。这有利地减少了碳氢化合物的用量，并从而降低了在由内燃机燃料产生裂解或合成气体时的燃料消耗。现在特别是可以连续地运行等离子体发生器，并可分别填充所述两个存储元件中的一个，而另一个存储元件正好可以排空。

原则上按照本发明的方法还使得，一氧化氮的储存量可以用作用于废气内突然出现的氮氧化物浓度峰值的储备量。在储存元件中可以提供一定量的用于一氧化氮的缓冲（剂）以及进而还有用于降低内燃机废气中氮氧化物浓度的还原剂，该还原剂可以在废气中氮氧化物浓度快速上长的情况下快速地添加进来，这时避开等离子体发生器转变氮氧化物产生的惯性。可以替代或附加于交替的运行和在一个或所述多个存储元件上交替吸附和解吸氮氧化物而设置这种功能。特别是可以有利地将所述存储元件设计得具有比对于持续地提供氨气所需要的最低储存容量大的储存容量。也就是说，为了持续地运行并连续地输出氨气，必须存在一定的用于储存一氧化氮的容量 X ，该容量使得可以连续地放出一定浓度的氨。有利的是，所述存储元件设计成具有用于储存氮氧化物的容量 Y ，其中 Y 大于 X 。这样 Y 与 X 之差可以用作缓冲，如果废气具有突然的氮氧化物峰值，便可以使用该缓冲。这里优选采用这样的运行方法，即尽可能连续地，但至少以尽可能短的时间间隔直接或间接地监测废气中的氮氧化物浓度。其中可以由测出的废气中的氮氧化物浓度值来确定其浓度的增加率，并根据该增加率预测，为了在一定时间段内尽可能完全还原废气中的这些氮氧化物需要多少氨。然后根据该预测值相应地运行等离子体发生器和存储元件，使得能够尽可能提供相应数量的氨。这就是说，例如，根据所述增加率预测出废气中的氮氧化物浓度的急剧增加。据此一方面相应地运行等离子体发生器，以便产生尽可能足够的氨，另一方面排空相应地存在的氨或一氧化氮存储器，以便也能够由这些来源在短时间内提高氨产量。这样便可以以有利的方式使废气中氮氧化物浓度特别迅速地变化。

按照本发明构想的另一个方面，提出一种用于在内燃机废气中提供氨（ NH_3 ）的设备。该设备包括至少一个用于产生一氧化氮的等离子体发生

器,至少一个可与等离子体发生器连接的用于将一氧化氮(NO)还原成氨(NH_3)的第一还原装置。在所述至少一个等离子体发生器和所述用于选择性地还原氮氧化物的第一还原装置之间形成有至少一个用于储存一氧化氮的存储元件。

按照本发明的设备还特别适合于用于实施按照本发明的方法。此外,可以附加地构造有一第二还原装置,该第二还原装置用于选择性地还原氮氧化物(NO_x)并可以与第一还原装置连接。

按照本发明的设备特别是可以减少在采用碳氢化合物作为还原剂使氮氧化物还原成氨时或在采用碳氢化合物作为将一氧化氮还原成氨的还原剂的前体时的燃料消耗量,因为这种设备可以提供氮氧化物,而通常在产生一氧化氮时通过等离子体发生器得到的含氢的气体无需流过存储元件。因此,在第一还原装置内还原剂不与氧反应,而主要与一氧化氮反应。从而降低了燃料消耗量。

优选将所述至少一个存储元件设计成带有存储涂层的蜂窝体。

对于蜂窝体的定义参看上面所作的说明。特别是第一和/或第二还原装置也可以构造成带有相应涂层的蜂窝体。等离子体发生器可以优选如在DE10258185A1中所述的那样构造出和/或运行,这里,至少在等离子体发生器的结构和运行方式方面,在电极的结构和/或等离子体发生器运行的工艺参数方面,完全参照该公开文献的内容。特别是对于电极的形状也是如此,正如在DE10258185A1中公开的那样。

按照本发明设备的另一种有利的改进结构,所述至少一个存储元件包括用于将一氧化氮还原成氨的第一还原装置。

这特别是可以通过这样的方法来实现,即采用带有相应涂层的蜂窝体作为存储元件和/或第一还原装置。所述相应涂层特别可以是一存储还原涂层,一氧化氮以亚硝酸盐和/或硝酸盐的形式储存在该涂层内并可通过还原剂释放出来。

按照本发明设备的另一种有利的实施形式,所述至少一个蜂窝体包括一第一还原催化剂涂层。因此特别是可以用简单的方法通过该第一还原催

化剂涂层与用于储存一氧化氮的存储涂层相结合而组成带有存储元件的第一还原装置。

按照本发明设备的又一种有利的实施形式，形成/设置一用于产生含氢气体的反应器，该反应器可与第一还原装置连接。特别是这种反应器可以由含碳氢化合物的起始物例如内燃机的燃料产生合成或裂解气体（Spaltgas）。可连接性例如可以通过相应地设计的阀来实现，使得该反应器可以与第一还原装置连接，但是不必持续地与该第一还原装置连接。因此，特别是一方面可以实现非常精确地控制用于将一氧化氮还原成氨的还原剂输入量，另一方面防止由于相应的连接使物质从废气系统中流出。

按照本发明设备的另一种有利的实施形式，第一还原装置可与内燃机的废气管连接。

这种可连接性例如通过设置相应的阀来保证。通过这种可连接性，第一还原装置可与废气管连接，但是不需要持续的连接。特别是当第一还原装置以产生氨的方式运行，该第一还原装置可以与废气管连接。这样第二还原装置特别优选在与第一还原装置的连接部的下游设置在废气管内。

当具有至少两条气体管路的设备运行时，在每条气体管路内具有一存储元件和一第一还原装置，其中，可以总共只设置唯一一个第二还原装置。这时两条气体管路交替运行，使得总是在第一条气体管路内使氮氧化物吸附即临时储存在存储元件内，而同时在第二条气体管路内将储存的氮氧化物解吸。这样在第二条气体管路内解吸的 NO_x 便可以转化成氨。解吸优选在含有尽可能少的氧含量的废气流内进行，因为这样可以减少用于将 NO_x 还原成氨所需的还原剂的用量。所述两条气体管路可以在第二还原装置的上游汇合，从而在两条气体管路连续地交替运行时，可以始终给第二还原装置供给作为还原剂的氨，以选择性地催化还原氮氧化物。至少所述第二还原装置特别优选在废气管内形成。

原则上，不管对于本发明的方法还是本发明的设备都可以设置其它的废气转化元件，例如特别是如氧化催化器、三元催化器、用于一定组分例如碳氢化合物或氮氧化物的存储催化器、颗粒过滤器、特别是开放式和/

或闭式颗粒过滤器等。这些元件既可以构造在第二还原装置的上游，也可以设置在其下游。

特别优选在配备有柴油机的、包括本发明的具有上述公开的细节的设备汽车上的实施形式。上面结合本发明方法公开的优点和细节可以以相同的方式应用和转用到本发明的设备上。对于结合本发明的设备公开的优点和细节也一样。这些优点和细节可以以相同的方式应用和转用到本发明方法上。

附图说明

下面借助于在附图中示出的实施例详细说明本发明，但本发明不局限于附图所示的细节和优点。附图示出：

图 1 示意性地示出本发明设备的第一个实施例：

图 2 示意性地示出本发明设备的第二个实施例：

图 3 示意性地示出一蜂窝体。

具体实施方式

图 1 示出一个按照本发明的用于在内燃机 2 的废气流 1 中提供氨的设备实施例。废气流 1 用箭头表示。这里在等离子体发生器 4 内产生包含一氧化氮 (NO) 的气流 29。为此优选给等离子体发生器 4 输入含氧的气流 5 作为工作气体，该含氧的气流特别是至少部分包含空气。通过等离子体发生器 4 产生等离子体，该等离子体包含用于使氮气 (N_2) 转化成氮氧化物 (NO_x) 的原子团，特别是氧原子团。这里等离子体发生器 4 优选这样设计和运行，使得用于产生氮氧化物 (NO_x) 的的反应的反应平衡向优选产生一氧化氮 (NO) 的方向移动。此外设置有第一还原装置 6，该第一还原装置可与等离子体发生器 4 连接或已连接。在该第一还原装置 6 内，在第一气流 3 中一氧化氮 (NO) 还原成氨 (NH_3)，从而该第一气流在离开第一还原装置后具有氨。氨特别是可以用作用于还原内燃机废气中的氮氧化物的还原剂。

此外，在废气管 20 内构造有第二还原装置 7，在该第二还原装置内进行氮氧化物 (NO_x) 的选择性还原。在该第二还原装置 7 中，在第一还原装置 6 内产生氨并与废气流 1 混合后，将含氨的第一气流 3 引入混合气流 30。这时氨用作优选还原氮氧化物的选择性还原剂。

此外，构造有至少一个存储元件 8。所述存储元件 8 特别是可以设计成蜂窝体。该存储元件优选包括涂层，借助于该涂层可以临时储存氮氧化物 (NO_x)。存储元件 8 设置在等离子体发生器 4 的下游，特别是等离子体发生器 4 和第二还原装置 7 之间，优选在等离子体发生器 4 和第一还原装置 6 之间。因此至少一部分包含在离开等离子体发生器 4 的气流 29 内的一氧化氮 (NO) 可以暂时储存在存储元件 8 内。这种储存特别是可以通过化学和/或物理吸附进行。在任何情况下，存储元件 8 或存储元件 8 的相应涂层都这样选择，即，使得一氧化氮 (NO) 的储存是可逆的，也就是说，在改变一个或几个物理和/或化学条件时可以在第一气流 3 内至少部分地提供所储存的一氧化氮 (NO)。这例如可以通过这样的方法进行，即一氧化氮 (NO) 在形成亚硝酸盐和/或硝酸盐的情况下化学地结合在存储元件 8 内。在提供例如至少有时流过存储元件 8 的含氢的气体 9 时，可以发生这样的反应，即，在所述反应中直接由硝酸基或亚硝酸基形成氨 (NH_3)。这里第一还原装置 6 和存储元件 8 可以优选共同构造在唯一一个构件内，例如在该构件内配备一个带有相应还原存储涂层的蜂窝体。含氢的气体 9 特别是可以在相应的反应器 10 内由含碳氢化合物的起始物通过部分氧化产生。含碳氢化合物的起始物 11 特别是可以包括驱动内燃机 2 的燃料，例如柴油。为此反应器 10 优选与一相应的燃料箱 12 连接。这里可以特别是指通过燃料管 13 与内燃机 2 连接的同一个燃料箱 12。

图 2 示意性示出按照本发明的设备的第二实施例。该设备包括一等离子体发生器 4，含氧的气体 5 作为工作气体流入该等离子体发生器内。所述气体优选是空气或与空气混合的废气支流。如上所述，在等离子体发生器 4 内以一定的比例产生一氧化氮。这时这样控制和设计等离子体发生器 4，即，在反应进行时，总是使反应平衡分别这样移动，即，使得优选产生

一氧化氮。含一氧化氮(NO)的气流29离开等离子体发生器4,所述一氧化氮用等离子体发生器4产生。在等离子体发生器4上连接有一第一气体管路14和一第二气体管路15。该第一气体管路14包括一第一存储器还原装置16,而该第二气体管路15包括一第二存储器还原装置17。这些存储器还原装置16、17设计成这样,使得它们分别包括第一还原装置6和存储元件8的功能。这些存储器还原装置16、17特别优选设计成包括相应的存储器还原涂层的蜂窝体。

所述等离子体发生器4可通过两个阀18与第一气体管路14和/或第二气体管路15连接。现在接下来首先应该考虑所述第一阀18这样工作的状态,即离开等离子体发生器4的含一氧化氮的气流29只流过第一气体管路14。在第一气体管路14中,至少一部分包含在气流29中的一氧化氮储存在第一存储器还原装置16内。这种储存可以如上所述通过化学和/或物理吸附进行。这里第一存储器还原装置16优选形成相应的涂层,其中通过形成亚硝酸基和/或硝酸基至少进行一氧化氮的化学和/或物理吸附。这里第一存储器还原装置16的存储还原涂层的碱性存储组分这样选择,使得优选形成亚硝酸盐。基本上无一氧化氮的、离开第一存储器还原装置16的残余气体通过一第二阀19引入废气管20。

同时在与第一气体管路14平行的第二气体管路15内,将储存在第二存储器还原装置17内的一氧化氮还原成氨。为此通过一相应的第三阀21将含氢的气体9引入第二存储器还原装置17。含氢的气体9特别是可以如上所述作为裂解或合成气体由包含碳氢化合物的燃料产生。为此例如可以采用驱动内燃机2运行的燃料。这种燃料优选在一相应的、这里未示出的反应器10内转化。含氢的气体9流过第二存储器还原装置17。这时氢气与硝酸基和亚硝酸基反应,生成氨、水和OH基。由此产生的含氨的第一气流3通过相应设计的第四阀23引入废气管20。第四阀23和相应的第二阀19同样可以做成一个唯一的构件。

如上所述,现在第一气流3可以与废气流1混合,并在下游输送给一相应地设计的催化器。这特别可以是第二还原装置7(未示出),在该第

二还原装置内通过氨作为选择性还原剂使氮氧化物还原。当用这种方法基本上排空第二存储器还原装置 17 的一氧化氮存储器时,便这样切换第一阀 18、第二阀 19、第三阀 21 和/或第四阀 23,使得离开等离子体发生器 4 的气流 29 流过第二气体管路 15,从而使得一氧化氮重新在第二存储器还原装置 17 内储存。现在通过经过相应的第三阀 21 流入第一气体管路 14 的含氢的气流 9 相应地排空在第一存储器还原装置 16 内的一氧化氮存储器,并形成第一气流 3,通过相应的第四阀 23 将该第一气流引入废气管 20。这里已进行的或正在进行的反应如上所述也在第一存储器还原装置 16 中进行。

这里所示的全部部件,即特别是等离子体发生器 4、第一存储器还原装置 16 和第二存储器还原装置 17,以及第一阀 18、第二阀 19、第三阀 21 和第四阀 23 可以优选设计成一共同的结构单元 24。该结构单元 24 可以特别有利地用简单的方法连接在废气管 20 上。现在特别是可以提供这样一种结构单元 24,该结构单元例如代替汽车中的尿素和/或尿素溶液储存器用作车载氨产生装置的改装方案。因此相应的结构单元 24 也可以有利地安装在已经存在的设备内。

在一种有利的改进结构中,结构单元 24 可通过未示出的相应加热元件加热。这里特别是可以设置相应的电加热元件。结构单元 24 中的基本热量已由等离子体发生器 4 的废气提供。结构单元 24 在工作时的温度优选在 250 至 300℃ 的范围内。

如果例如应该每小时在存储器还原装置 16、17 上储存 10g 一氧化氮,则这些存储器还原装置例如可以各包括具有约 200ml 体积的蜂窝体。在这种装置内可以在约每隔一分钟后进行相应的切换,使得离开等离子体发生器 4 的气流 29 流过第一气路 14 或第二气路 15。

可对流入等离子体发生器 4 的含氧的气流 5 优选进行预热。特别是预热到 80℃ 至 100℃,尤其是约 100℃ 是有利的。通过所述对含氧的气流 5 的预热,可以用有利的方式在等离子体发生器 4 之前使二氧化硫吸附器工作。这种二氧化硫吸附器特别是可以用作存储器还原装置 16、17 的防中毒装置。

图3示意性地示出一蜂窝体25,该蜂窝体特别是可以用作存储元件8、反应器10、第一还原装置6和第二还原装置6、7,第一存储器还原装置16和/或第二存储器还原装置17的载体。在本实施例中,蜂窝体25由光滑的金属层26和至少局部形成凸凹结构的金属层27的叠堆构成,所述金属层形成通道28,通过这些通道蜂窝体是可流通的。这是蜂窝体的一种可能的例子,其它蜂窝体也是可行且符合本发明的。所述叠堆绕二个点同方向卷曲。金属层26、27构成通道28的壁。这些壁可以配备涂层。所述涂层例如包括陶瓷的载体涂层(Wash-Coat),在该载体涂层内放入起催化作用的例如包括贵金属的组分。根据蜂窝体25用作上述哪一种元件的不同,涂层也相应地设计得不同。例如如果蜂窝体25用作存储元件8,则便可能存在碱性涂层。该涂层会与一氧化氮反应,生成亚硝酸盐和硝酸盐。混合涂层也是可行且符合本发明的。

反应器10、存储元件8、第一和第二存储器还原装置16、17可以电加热,并特别是包括一至少局部可电加热的蜂窝体。

与由现有技术已知的设备和方法相比,按照本发明的用于还原氮氧化物的设备和方法有利地提高了等离子辅助的车载特别是在移动应用场合如汽车中产生氨的效率,并降低为此所需要的燃料消耗量。

附图标记表

- | | |
|-----------------|--------------|
| 1 废气流 | 2 内燃机 |
| 3 第一气流 | 4 等离子体发生器 |
| 5 含氧的气流 | 6 第一还原装置 |
| 7 第二还原装置 | 8 存储元件 |
| 9 含氢的气体 | 10 反应器 |
| 11 含碳氢化合物的起始物 | 12 燃料箱 |
| 13 燃料管 | 14 第一气路 |
| 15 第二气路 | 16 第一存储器还原装置 |
| 17 第二存储器还原装置 | 18 第一阀 |
| 19 第二阀 | 20 废气管 |
| 21 第三阀 | 24 结构单元 |
| 23 第四阀 | 26 基本光滑的金属层 |
| 25 蜂窝体 | 28 通道 |
| 27 至少局部形成构造的金属层 | 30 混合气流 |
| 29 含一氧化氮的气流 | |

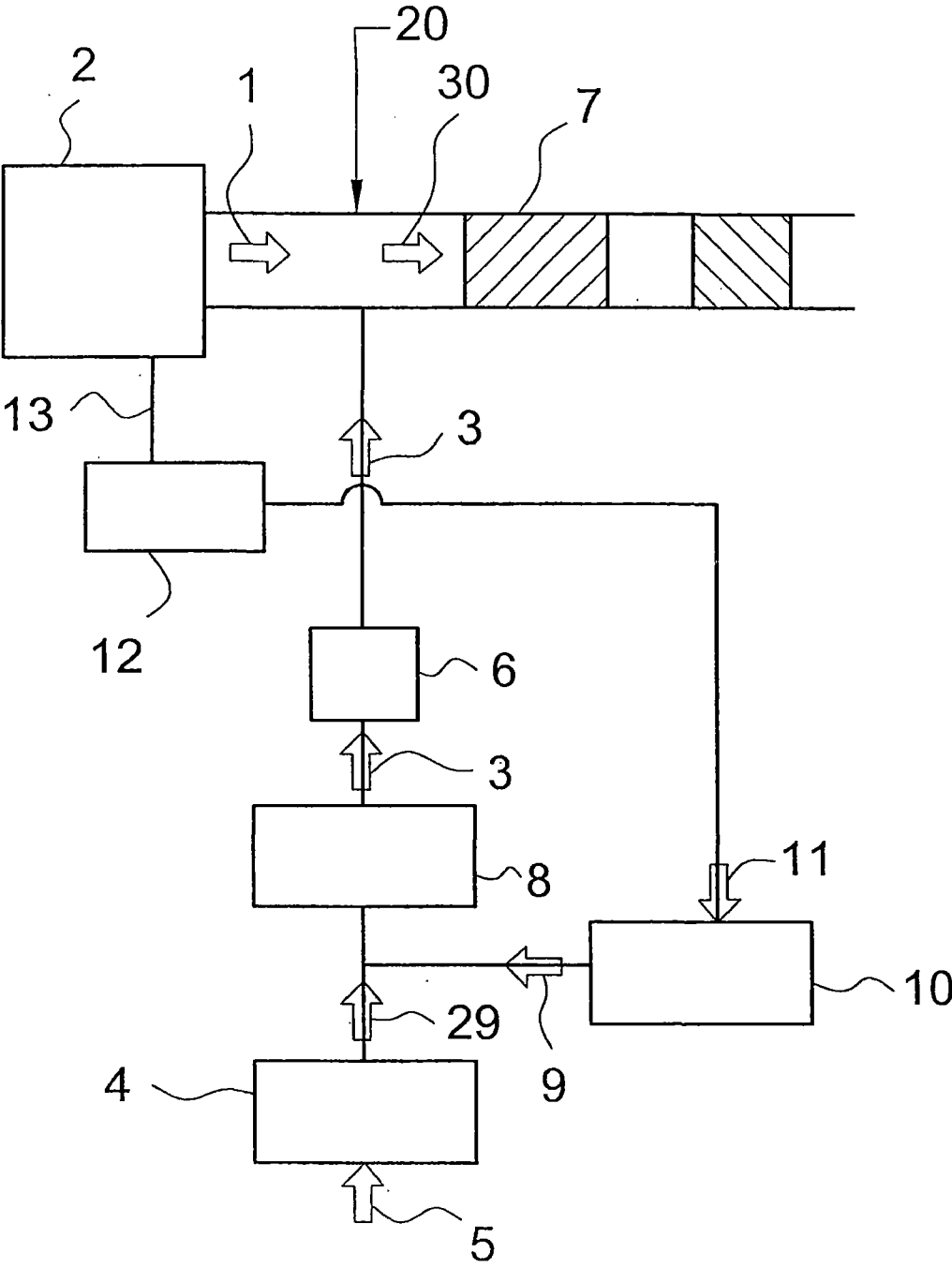


图 1

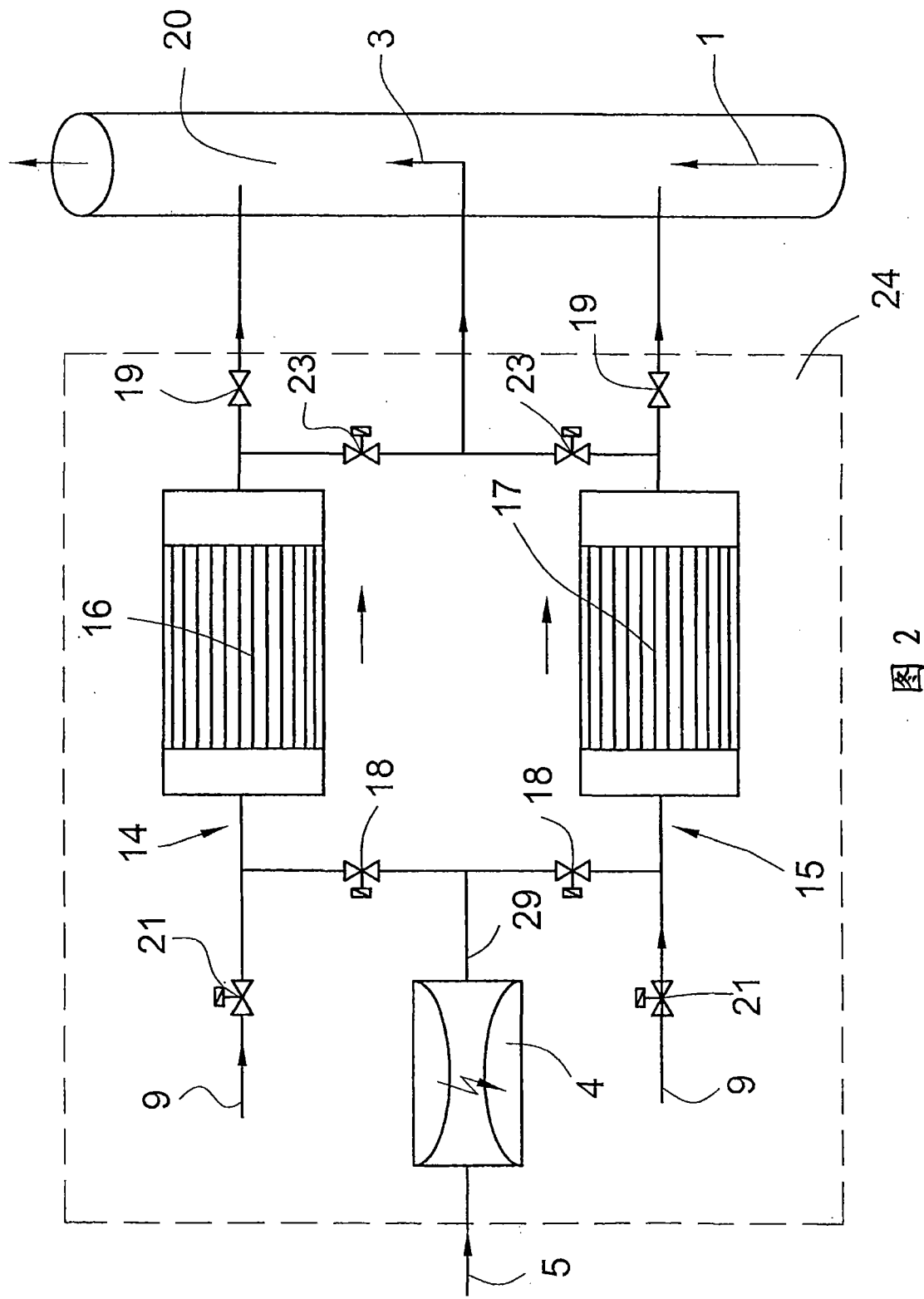


图 2

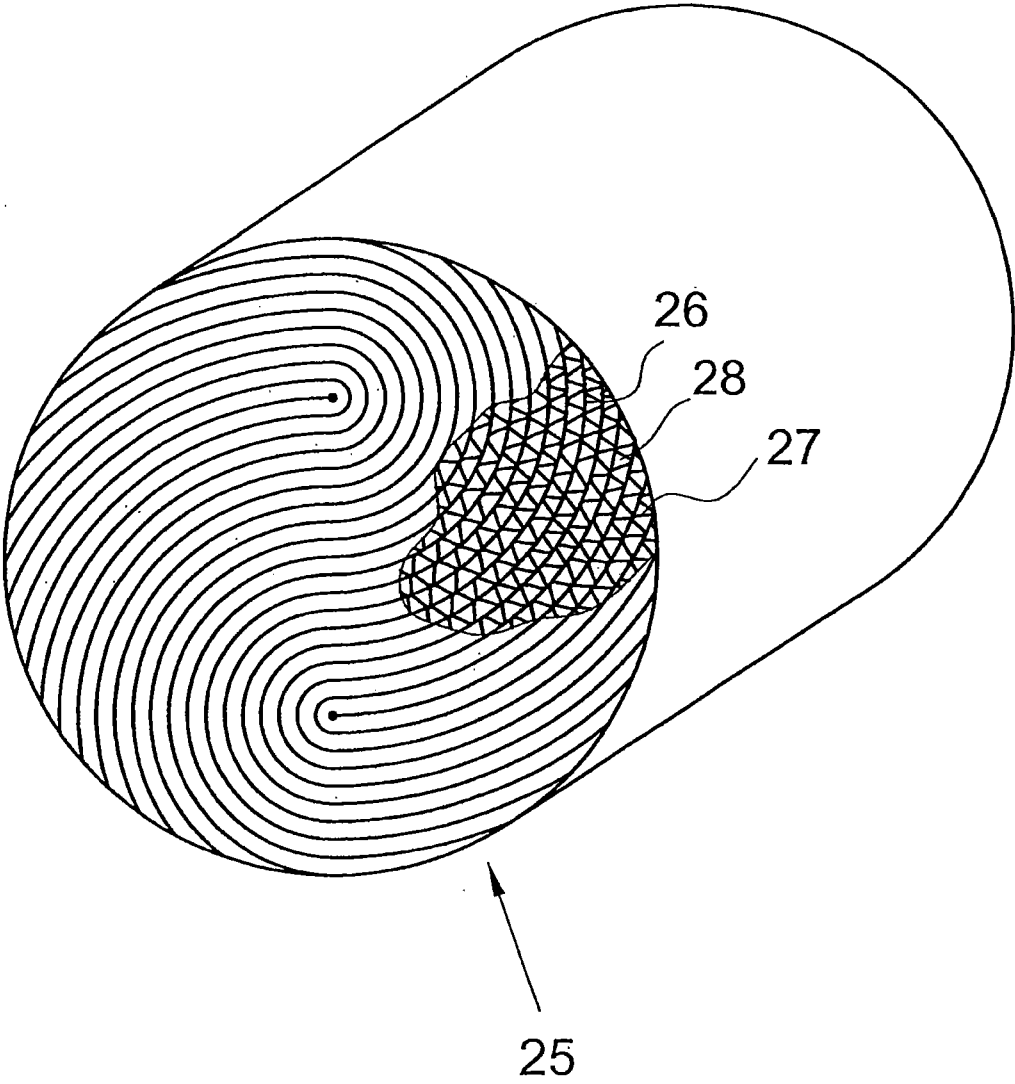


图 3