

(19)



(11)

**EP 1 301 698 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.04.2007 Patentblatt 2007/16**

(51) Int Cl.:  
**F02D 41/02** <sup>(2006.01)</sup> **F01N 3/023** <sup>(2006.01)</sup>  
**F02D 41/14** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **01949366.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/006098**

(22) Anmeldetag: **29.05.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/002921 (10.01.2002 Gazette 2002/02)**

(54) **VERFAHREN ZUR ENTSCHELFELUNG VON WENIGSTENS EINEM IN EINEM ABGASKANAL  
EINER VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINE ANGEORDNETEN NO X-  
SPEICHERKATALYSATORS**

METHOD FOR DESULPHURISING AT LEAST ONE NOX STORAGE CATALYST LOCATED IN THE  
EXHAUST GAS CHANNEL OF AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

PROCEDE POUR LA DESULFURATION D'AU MOINS UN CATALYSEUR DE STOCKAGE DES NOX  
PLACE DANS UN CONDUIT D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

(72) Erfinder: **POTT, Ekkehard**  
**38518 Gifhorn (DE)**

(30) Priorität: **05.07.2000 DE 10032561**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 244 127 EP-A- 0 950 801**  
**WO-A-00/08312 WO-A-01/44630**  
**DE-A- 19 926 146 GB-A- 2 324 052**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.04.2003 Patentblatt 2003/16**

(73) Patentinhaber: **Volkswagen Aktiengesellschaft**  
**38436 Wolfsburg (DE)**

**EP 1 301 698 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von wenigstens einem in einem Abgaskanal einer Verbrennungskraftmaschine angeordneten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Merkmalen.

**[0002]** Verfahren zur Entschwefelung von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren sind bekannt. Dabei müssen während der Entschwefelung sogenannte Regenerationsparameter, wie eine Mindesttemperatur am  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator und ein Arbeitsmodus der Verbrennungskraftmaschine, mit  $\lambda \leq 1$  eingestellt werden.

**[0003]** Siehe zum Beispiel WO 0008312.

**[0004]** Unter einem Arbeitsmodus der Verbrennungskraftmaschine mit  $\lambda < 1$  (fette Atmosphäre) überwiegt ein Anteil reduzierender Gaskomponenten, wie CO, HC oder  $\text{H}_2$ , einen Anteil von Sauerstoff am Abgas. Bei  $\lambda > 1$  (magerer Atmosphäre) ist die Sauerstoffkonzentration dominierend und die  $\text{NO}_x$ -Reduktion wird behindert. Daneben wird während des Betriebes der Verbrennungskraftmaschine in magerer Atmosphäre durch eine Verbrennung wechselnder Schwefelanteile im Kraftstoffgemisch  $\text{SO}_2$  gebildet. Dieses wird ebenso wie das  $\text{NO}_x$  in magerer Atmosphäre von dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator absorbiert. Die  $\text{SO}_2$ -Absorption verringert eine  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators und führt zur Bildung von lokalen Inhomogenitäten infolge rascher Sulfatkornbildung. Derartige Inhomogenitäten bieten einen Angriffspunkt für korrosive Prozesse, die eine dauerhafte Schädigung des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators nach sich ziehen können.

**[0005]** Es ist daher bekannt, die Entschwefelung in wiederkehrenden Zyklen zu initiieren, wobei eine Feststellung einer Entschwefelungsnotwendigkeit anhand eines vorgebbaren Verschwefelungsgrades des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators festgelegt werden kann. Ein solcher Verschwefelungsgrad lässt sich beispielsweise anhand eines  $\text{NO}_x$ -Umsatzes bestimmen, bei dem ein Quotient aus einer Konzentration von  $\text{NO}_x$  vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator und nach dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator gebildet wird. Nach Feststellung der Entschwefelungsnotwendigkeit werden dann geeignete Maßnahmen ergriffen, beispielsweise eine Spätzündung oder eine Nacheinspritzung, um die Regenerationsparameter einzustellen.

**[0006]** Eine Entschwefelungszeit ist dabei einerseits abhängig von der Höhe der Temperatur, die selbstverständlich auch über einer Mindesttemperatur liegen kann, und andererseits von einer Lage des Lambdawertes. Bei steigenden Temperaturen und/oder sinkenden Lambdawerten verkürzt sich die Entschwefelungszeit. Allerdings wird bei sehr niedrigen Lambdawerten überwiegend  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet, während bei Lambdawerten knapp unter 1 überwiegend  $\text{SO}_2$  entsteht. Eine Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  sollte nach Möglichkeit unterdrückt werden, da dieses geruchsintensiv ist. Zudem ist ein vollständiger Umsatz der reduzierenden Gaskomponenten bei sehr niedrigen Lambdawerten nicht mehr möglich, so dass ein Schadstoffdurchbruch nicht vermieden werden kann.

**[0007]** Es ist bekannt, die Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  durch eine periodische Beaufschlagung des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators mit magerem und fettem Abgas zu unterdrücken. Da die  $\text{SO}_2$ -Bildung kinetisch gegenüber der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung bevorzugt ist, kann durch Wahl einer hinreichend hohen Lambda-Wobblefrequenz die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung weitestgehend unterdrückt werden. Dabei ist nachteilig, dass sich die Entschwefelungszeit deutlich verlängert, und dass ein sich laufend ändernder Katalysatorzustand nicht berücksichtigt wird. So können Alterungserscheinungen, wie beispielsweise eine Abnahme einer Sauerstoffspeicherfähigkeit, nicht berücksichtigt werden.

**[0008]** Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Aufgabe zugrunde, die Entschwefelung unter Berücksichtigung zeitlich veränderlicher Katalysatorzustände durchzuführen. Dabei soll einerseits die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung weitestgehend unterdrückt werden und andererseits die Entschwefelungszeit möglichst gering gehalten werden, so dass ein Kraftstoffmehrverbrauch infolge der Entschwefelung reduziert werden kann.

**[0009]** Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das Verfahren zur Entschwefelung mit den im Anspruch 1 genannten Merkmalen gelöst. Dadurch, dass

(a) die Verbrennungskraftmaschine in einer ersten Phase nach Feststellung der Entschwefelungsnotwendigkeit und beim Vorliegen der Mindesttemperatur zunächst so lange unter einem mageren Arbeitsmodus mit  $\lambda > 1$  betrieben wird, bis an dem Gassensor ein erster Schwellenwert für Lambda erreicht wird,

(b) die Verbrennungskraftmaschine in einer zweiten Phase nach Erreichen des ersten Schwellenwertes im fetten Arbeitsmodus mit  $\lambda < 1$  betrieben wird, bis an dem Gassensor ein zweiter Schwellenwert für Lambda oder eine gemessene oder berechnete  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators einen Schwellenwert ( $S_s$ ) erreicht,

(c) die erste Phase und nachfolgend die zweite Phase) so lange wiederholt werden, bis ein vorgebbarer Verschwefelungsgrad erreicht wird,

kann die Entschwefelung mit sehr kurzen Entschwefelungszeiten und unter Überwachung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Emission erfolgen.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren werden demnach die Phasen fetter und magerer Beaufschlagung des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators gesteuert beziehungsweise geregelt, so dass auf diesem Wege eine sehr genaue Anpassung an die tatsächlichen Katalysatorverhältnisse und Bedingungen während der Entschwefelung erfolgen kann.

**[0010]** In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird der Schwellenwert für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration auf einen Wert  $< 100$  ppm, bevorzugt  $< 50$  ppm, insbesondere  $< 10$  ppm, festgelegt. Dabei kann mit Hilfe einer stromab vom  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator angeordneten schwefelempfindlichen Messeinrichtung anhand eines Signals für einen Gehalt einer schwefelhaltigen Komponente im Abgas die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration bestimmt werden. Als Sensorelement einer solchen schwefelhaltigen Messeinrichtung lassen sich elektrochemische Zellen einsetzen, bei denen eine elektromotorische Kraft in Abhängigkeit einer Schwefelkonzentration in der Umgebung der Messelektroden erfasst wird. Denkbar sind auch Systeme, in denen über Widerstandszellen von der Schwefelkonzentration abhängige Widerstände des Sensorelementes beziehungsweise seine Leitfähigkeit gemessen wird. Derartige Sensorelemente sind beispielsweise aus der DE 31 122 18 und der EP 0 700 517 B1 bekannt. Für die Festlegung eines Endes der Zeitenphase kann demnach ein berechneter oder gemessener Wert für die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration herangezogen werden.

**[0011]** Ferner ist bevorzugt, in jedem neuen Zyklus der Entschwefelung (erste und zweite Phase) die Sollwerte und/oder die Schwellenwerte neu festzulegen. Diese können dann insbesondere in Abhängigkeit von einer aktuell gespeicherten Schwefelmasse, einer Schwefelmasse zu Beginn der Entschwefelung, einer Katalysatortemperatur, einer Sauerstoffspeicherfähigkeit oder einer Dauer der ersten und zweiten Phase variiert werden. Denkbar ist weiterhin, während der Entschwefelung die Temperatur zu variieren. Durch die gezeigten Maßnahmen kann die Entschwefelung wesentlich dynamischer an den aktuellen Katalysatorzustand angepasst werden.

**[0012]** Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

**[0013]** Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine Anordnung eines Katalysatorsystems in einem Abgaskanal einer Verbrennungskraftmaschine und  
Figur 2 einen Verlauf von Lambda vor und hinter einem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator sowie einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration während einer Entschwefelung.

**[0014]** In der Figur 1 ist in schematischer Weise eine Anordnung eines Katalysatorsystems 10 in einem Abgaskanal 12 einer Verbrennungskraftmaschine 14 dargestellt. Das Katalysatorsystem 10 umfasst einen  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 und einen Vorkatalysator 18 sowie diverse Temperatursensoren 22. Weiterhin befinden sich Gassensoren 19, 20, 21 in dem Abgaskanal 12, die zur Erfassung wenigstens einer Gaskomponente eines Abgases der Verbrennungskraftmaschine dienen und ein Signal entsprechend einem Gehalt der Gaskomponente am Abgas bereitstellen. Solche Gassensoren 19, 20, 21 sind bekannt und können beispielsweise  $\text{NO}_x$ -Sensoren oder Lambdasonden sein.

**[0015]** Ferner kann stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 eine schwefelempfindliche Messeinrichtung 23 im Abgaskanal 12 der Verbrennungskraftmaschine 14 angeordnet sein. Die Messeinrichtung 23 ermöglicht eine Konzentrationserfassung einer schwefelhaltigen Komponente, wie beispielsweise von Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ . Anhand des Widerstands oder der Leitfähigkeit eines Sensorelementes einer derartigen Messeinrichtung 23 kann durch Abgleich mit einer hinterlegten Kennlinie auf die Konzentration der schwefelhaltigen Komponente geschlossen werden. Anhand von Erfahrungswerten mit Betriebsparametern der Verbrennungskraftmaschine 14, wie beispielsweise dem durch den Gassensor 21 erfassten Lambdawert, kann ebenfalls die Ermittlungen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration erfolgen. Bei entsprechender Ausgestaltung der Messeinrichtung 23 ist es auch denkbar, die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration direkt zu erfassen. Zur weiteren, hier dargestellten Regelung des Entschwefelungsvorganges wird dann die gemessene oder die berechnete  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration herangezogen.

**[0016]** Ein Arbeitsmodus der Verbrennungskraftmaschine 14 kann mittels eines Motorsteuergerätes 24 geregelt werden. Wird beispielsweise ein Arbeitsmodus mit  $\lambda < 1$  (fette Atmosphäre) gewünscht, so muss eine Sauerstoffkonzentration in einem Saugrohr 26 vor einer Verbrennung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches gesenkt werden. Damit erhöhen sich die Anteile reduzierender Gaskomponenten im Abgas im Vergleich zu einem Anteil an Sauerstoff. Beispielsweise kann ein solcher Arbeitsmodus durch eine Reduzierung eines Volumenstroms angesaugter Luft mittels einer Drosselklappe 28 und durch gleichzeitige Zuführung sauerstoffarmen Abgases über ein Abgasrückflussventil 30 erfolgen.

**[0017]** In einem Arbeitsmodus mit  $\lambda > 1$  (magere Atmosphäre) wird neben  $\text{NO}_x$  auch  $\text{SO}_2$  im  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 absorbiert, während die geringen Anteile reduzierender Gaskomponenten zumindest bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten fast vollständig im Vorkatalysator 18 umgesetzt werden. In Abhängigkeit von einer  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität und einer Desorptionstemperatur des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 muss die Verbrennungskraftmaschine 14 zur Regeneration mit  $\lambda \leq 1$  betrieben werden. In einem solchen Arbeitsmodus wird das zuvor absorbierte  $\text{NO}_x$  an einer katalytisch aktiven Oberfläche des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 reduziert.

**[0018]** Ebenfalls absorbiertes  $\text{SO}_2$  wird in Form von Sulfat in dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 eingelagert, wobei allerdings eine Reversibilität dieses Einlagerungsprozesses im Gegensatz zu der Einlagerung von  $\text{NO}_x$  wesentlich

höhere Temperaturen erfordert.

**[0019]** Somit muss zur Entschwefelung eine Mindestentschwefelungstemperatur und ein Lambdawert  $\leq 1$  vorliegen (Regenerationsparameter).

**[0020]** Eine Entschwefelungsnotwendigkeit ergibt sich aus einer Effizienz des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 für eine Konvertierungsreaktion von  $\text{NO}_x$ . Die Erfassung der Effizienz kann mit Hilfe des Gassensors 21 erfolgen, der eine  $\text{NO}_x$ -Konzentration hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 misst. Aufgrund von Erfahrungswerten oder über eine Messung der  $\text{NO}_x$ -Konzentration vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 - beispielsweise mit mindestens einem der Gassensoren 19, 20 - kann auf diese Weise die  $\text{NO}_x$ -Speichereffizienz bestimmt werden und damit auf einen Verschwefelungsgrad geschlossen werden. Über die Temperatursensoren 22 lässt sich eine aktuelle Temperatur (Katalysatortemperatur) am  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 erfassen, während der aktuelle Lambdawert vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 wiederum über zumindest einen der Gassensoren 19 und/oder 20 bestimmbar ist.

**[0021]** Eine Entschwefelungszeit ist abhängig von der Temperatur am  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 und der Lage des Lambdawertes. Mit steigender Temperatur und sinkendem Lambdawert nimmt die Entschwefelungszeit ab. Die Temperatur kann dabei deutlich über der Mindesttemperatur liegen und kann entsprechend einem Temperaturmodell auch während der Entschwefelung geändert werden.

**[0022]** Bei sehr niedrigen Lambdawerten führt die Entschwefelung überwiegend zu  $\text{H}_2\text{S}$ , während bei Lambdawerten knapp unter 1 überwiegend  $\text{SO}_2$  gebildet wird. Da  $\text{H}_2\text{S}$  geruchsintensiv ist, soll dessen Bildung im erfindungsgemäßen Verfahren weitestgehend unterdrückt werden. Weiterhin ist nachteilig, dass bei sehr niedrigen Lambdawerten eine vollständige Umsetzung der reduzierenden Gaskomponenten nicht mehr möglich ist und somit sogenannte Schadstoffdurchbrüche auftreten. Da die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung kinetisch gehemmt ist gegenüber der  $\text{SO}_2$ -Bildung kann über einen periodischen Wechsel des Arbeitsmodus der Verbrennungskraftmaschine die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung zurückgedrängt werden.

**[0023]** In der Figur 2 ist beispielhaft ein Verlauf eines Lambdawertes vor und hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 dargestellt. Weiterhin zeigt die Figur 2 einen Verlauf der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration, wie er mit Hilfe der Messeinrichtung 23 stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 erfassbar ist. Der Verlauf des Lambdawertes vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 (durchgezogene Linie) kann mit dem Gassensor 20 überwacht werden, während der Gassensor 21 einen Verlauf des Lambdawertes hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 wiedergibt (gestrichelte Linie). Wenn zu einem Zeitpunkt  $T_0$  die Entschwefelungsnotwendigkeit festgestellt wird und beispielsweise noch nicht die Mindesttemperatur erreicht wurde, so kann in einer Aufheizphase  $t_0$  durch eine zumindest temporäre Beeinflussung wenigstens eines Betriebsparameters der Verbrennungskraftmaschine 14 eine Abgastemperatur erhöht werden. Dazu wird üblicherweise in einen Arbeitsmodus mit  $\lambda = 1$  geschaltet, da das Abgas hier eine höhere Temperatur aufweist, die Schadstoffemissionen gering sind und der Kraftstoffverbrauch nicht übermäßig ansteigt. Ein solches Vorgehen ist bekannt und wird daher nicht näher erläutert.

**[0024]** Nach Erreichen der Mindesttemperatur zu einem Zeitpunkt  $T_1$  wird während der Phase  $t_1$  die Verbrennungskraftmaschine 14 derart geregelt, dass sich vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 ein Lambdawert entsprechend einem vorgebbaren Sollwert  $W_m$  einstellt. Der Sollwert  $W_m$  sollte dabei in einem Lambdabereich von 1,01 bis 4,00, bevorzugt 1,02 bis 1,7, insbesondere 1,03 bis 1,1, liegen.

**[0025]** Eine Änderung des Lambdawertes hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 findet zeitverzögert statt. Dabei basiert diese Zeitverzögerung nicht nur auf einem Totvolumen des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16, sondern ist auch abhängig von einer Aus- und Einlagerung des Sauerstoffs in den  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16. In einem Bereich 40 steigt dabei der Lambdawert hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 steil an, wobei eine Steilheit des Anstiegs durch die Höhe des Sollwertes  $W_m$  bestimmbar ist. Je höher  $W_m$  liegt, um so steiler steigt der Bereich 40 an. Ab einem Zeitpunkt  $T_2$  erreicht der Lambdawert hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 einen ersten Schwellenwert  $S_m$ , woraufhin die Verbrennungskraftmaschine 14 auf den fetten Arbeitsmodus eingestellt wird. Dabei wird wiederum ein Sollwert  $W_f$  für Lambda vor dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 festgelegt. Der Sollwert  $W_f$  liegt in einem Bereich von  $\lambda = 0,995$  bis 0,65, bevorzugt 0,99 bis 0,75, insbesondere 0,98 bis 0,85.

**[0026]** Nach dem Wechsel des Arbeitsmodus ab dem Zeitpunkt  $T_2$  wird der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 für eine Phase  $t_2$  mit der fetten Atmosphäre entsprechend dem Sollwert  $W_f$  beaufschlagt. Kurz nach dem Erreichen des Schwellenwertes  $S_m$  steigt der Lambdawert in einem Bereich 42 noch kurzfristig an, da sich der Wechsel des Arbeitsmodus nur zeitverzögert hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 einstellt. In einem Bereich 44 fällt der Lambdawert hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 steil ab bis zu einem Lambdawert  $= 1$  (Bereich 46). Dabei verharrt der Wert nahe  $\lambda = 1$  in dem Bereich 46 so lange, bis ab einem Zeitpunkt  $T_3$  der im  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 gespeicherte Sauerstoff und das zumindest teilweise zeitlich überlappend freigesetzte  $\text{SO}_x$  soweit reduziert sind, dass das Lambdasignal allmählich in Richtung des Sollwertes  $W_f$  abdriftet (Bereich 50).

**[0027]** Im unteren Teil der Figur 2 ist - wie bereits erwähnt - ein Verlauf der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration stromab vom  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 dargestellt. In Phasen stöchiometrischen oder mageren Betriebs ist die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration nahe Null. Erst mit Beginn des Wechsels in den Fettbetrieb (Zeitpunkt  $T_2$ ) steigt die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration allmählich an (Bereich 60). Der Anstieg erfolgt im Allgemeinen nicht linear sondern exponentiell, da mit zunehmender Dauer der zweiten Phase  $t_2$  die kinetischen Faktoren bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung in den Hintergrund treten.

**[0028]** Ein erneuter Wechsel des Arbeitsmodus kann nun dadurch ausgelöst werden, dass entweder der Lambdawert stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators 16 einen fetten Schwellenwert  $S_f$  erreicht oder - wie hier dargestellt - die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration einen Schwellenwert  $S_s$  überschreitet (Zeitpunkt  $T_4$ ). Der Schwellenwert  $S_s$  wird üblicherweise auf einen Wert von  $< 100$  ppm, bevorzugt  $< 50$  ppm, insbesondere  $< 10$  ppm, festgelegt.

**[0029]** Nach Erreichen des Schwellenwertes  $S_s$  wird die Verbrennungskraftmaschine 14 wieder unter magerer Atmosphäre betrieben, und zwar entsprechend dem Sollwert  $W_m$ . Volumenbedingt fällt in einem Bereich 52 der Lambdawert hinter dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16 noch für kurze Zeit, um dann anschließend in einem Bereich 54 wieder anzu- steigen. Umgekehrt steigt die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration noch kurz an (Bereich 62), um dann sehr rasch auf sehr niedrige Emissionswerte wieder abzusinken (Bereich 64). Eine Steilheit des Anstiegs im Bereich 54 wird dabei nicht nur durch die Lage des Sollwertes  $W_m$  bestimmt, sondern auch durch eine zusätzliche Sauerstoffeinlagerung in den  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator 16. Ab einem Zeitpunkt  $T_5$  ist eine Sauerstoffspeicherfähigkeit erschöpft und daher steigt der Lambdawert in dem sich anschließenden Bereich 58 steiler an.

**[0030]** Nach erneutem Erreichen des Schwellenwertes  $S_m$  schließt sich wieder die Phase  $t_2$  an, das heißt, es wird ein Wechsel in fette Atmosphäre initiiert (Zeitpunkt  $T_6$ ). Phase  $t_1$  und Phase  $t_2$  wiederholen sich so oft, bis ein vorgebbare Verschwefelungsgrad erreicht wird und danach die Verbrennungskraftmaschine 14 wieder in einem Normalbetrieb geschaltet wird. Die Sollwerte  $W$  und/oder die Schwellenwerte  $S_f$ ,  $S_m$ ,  $S_s$  können in jedem neuen Zyklus der Entschwefelung (Phasen  $t_1$  und  $t_2$ ) in Abhängigkeit von den Katalysatorzustandsparametern neu festgelegt werden. Als Katalysatorzustandsparameter kommen dabei Größen in Frage, wie eine aktuell gespeicherte Schwefelmasse, eine Schwefelmasse zu Beginn der Entschwefelung, eine Katalysatortemperatur, eine Sauerstoffspeicherfähigkeit oder eine Dauer der vorhergehenden Phasen  $t_1$  und  $t_2$ . Durch die Neufestlegung kann ein optimaler Kompromiss gefunden werden zwischen einer möglichst kurzen Entschwefelungszeit auf der einen Seite und möglichst geringen Schadstoffemissionen während der Entschwefelung auf der anderen Seite.

## BEZUGSZEICHENLISTE

### [0031]

10	Katalysatorsystem
12	Abgaskanal
14	Verbrennungskraftmaschine
16	$\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator
18	Vorkatalysator
19	Gassensor
20	Gassensor
21	Gassensor
22	Temperatursensoren
23	schwefelempfindliche Messeinrichtung
24	Motorsteuergerät
26	Saugrohr
28	Drosselklappe
30	Abgasrückflussventil
40, 42, 44, 46, 50, 52, 54, 58	ausgewählte Bereiche des Verlaufs des Lambdasignals hinter dem $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator
60, 62, 64	ausgewählte Bereiche des Verlaufs der $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration
$W_m$	magerer Sollwert
$W_f$	fetter Sollwert
$S_m$	magerer Schwellenwert
$S_f$	fetter Schwellenwert
$S_s$	Schwellenwert für die $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration
$T_i$	Zeitpunkte
$t_i$	Zeitspannen
$\lambda$	Lambdawert

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung von wenigstens einem in einem Abgaskanal einer Verbrennungskraftmaschine angeordneten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator, wobei wenigstens ein Gassensor stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators

angeordnet ist, und bei dem nach Feststellung einer Entschwefelungsnotwendigkeit eine Mindesttemperatur am  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator und ein fetter Arbeitsmodus der Verbrennungskraftmaschine mit  $\lambda < 1$  durch eine zumindest temporäre Beeinflussung wenigstens eines Betriebsparameters der Verbrennungskraftmaschine eingestellt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (a) die Verbrennungskraftmaschine (14) in einer ersten Phase ( $t_1$ ) nach Feststellung der Entschwefelungsnotwendigkeit und beim Vorliegen der Mindesttemperatur zunächst so lange unter einem mageren Arbeitsmodus mit  $\lambda > 1$  betrieben wird, bis an dem Gassensor (21) ein erster Schwellenwert ( $S_m$ ) für Lambda erreicht wird,
- (b) die Verbrennungskraftmaschine (14) in einer zweiten Phase ( $t_2$ ) nach Erreichen des ersten Schwellenwertes ( $S_m$ ) im fetten Arbeitsmodus mit  $\lambda < 1$  betrieben wird, bis an dem Gassensor (21) ein zweiter Schwellenwert ( $S_f$ ) für Lambda oder eine gemessene oder berechnete  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration stromab des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators einen Schwellenwert ( $S_s$ ) erreicht,
- (c) die erste Phase ( $t_1$ ) und nachfolgend die zweite Phase ( $t_2$ ) so lange wiederholt werden, bis ein vorgegebbarer Verschwefelungsgrad erreicht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schwellenwert ( $S_s$ ) der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration auf einen Wert  $< 100$  ppm, bevorzugt  $< 50$  ppm, insbesondere  $< 10$  ppm, festgelegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch eine stromab vom  $\text{NO}_x$  Speicherkatalysator (16) angeordnete schwefelempfindlichen Messeinrichtung (23) ein Signal für einen Gehalt einer schwefelhaltigen Komponente im Abgas erfasst und hieraus die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration bestimmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbrennungskraftmaschine (14) während der ersten Phase ( $t_1$ ) auf einen mageren Arbeitsmodus entsprechend wenigstens einem Sollwert ( $W_m$ ) eingestellt wird und während der zweiten Phase ( $t_2$ ) die Verbrennungskraftmaschine (14) in einem fetten Arbeitsmodus entsprechend wenigstens einem Sollwert ( $W_f$ ) eingestellt wird (Sollwerte  $W$ ).
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sollwert ( $W_f$ ) in einem Bereich von  $\lambda = 0,65$  bis  $0,995$ , bevorzugt  $0,75$  bis  $0,99$ , insbesondere  $0,85$  bis  $0,98$ , liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sollwert ( $W_m$ ) in einem Bereich von  $\lambda = 1,01$  bis  $4$ , bevorzugt  $1,02$  bis  $1,7$ , insbesondere  $1,03$  bis  $1,1$ , liegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sollwerte ( $W$ ) und/oder die Schwellwerte ( $S_f$ ,  $S_m$ ,  $S_s$ ) in jedem neuen Zyklus der Entschwefelung (Phasen  $t_1$  und  $t_2$ ) in Abhängigkeit von den Katalysatorzustandsparametern festgelegt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysatorzustandsparameter eine aktuell gespeicherte Schwefelmasse, eine Schwefelmasse zu Beginn der Entschwefelung, eine Katalysatortemperatur, eine Sauerstoffspeicherfähigkeit, einer Dauer der Phasen ( $t_1$  und  $t_2$ ) oder eine Kombination derselben herangezogen werden.

## Claims

1. Method for the desulphurization of at least one  $\text{NO}_x$  storage catalytic converter which is arranged in an exhaust pipe of an internal combustion engine, at least one gas sensor being arranged downstream of the  $\text{NO}_x$  storage catalytic converter, in which method, after it has been determined that there is a need for desulphurization, a minimum temperature at the  $\text{NO}_x$  storage catalytic converter and a rich operating mode of the internal combustion engine with  $\lambda < 1$  are set by at least temporarily influencing at least one operating parameter of the internal combustion engine, **characterized in that**

- a) in a first phase ( $t_1$ ) after it has been determined that there is a need for desulphurization and when the minimum temperature is present, first of all the internal combustion engine (14) is operated under a lean operating mode with  $\lambda > 1$ , until a first threshold value ( $S_m$ ) for lambda is reached at the gas sensor (21),
- b) in a second phase ( $t_2$ ), after the first threshold value ( $S_m$ ) has been reached, the internal combustion engine (14) is operated in the rich operating mode with  $\lambda < 1$  until a second threshold value ( $S_f$ ) for lambda or a measured or calculated  $\text{H}_2\text{S}$  concentration downstream of the  $\text{NO}_x$  storage catalytic converter reaches a threshold value

( $S_s$ ) at the gas sensor (21),

c) the first phase ( $t_1$ ) and then the second phase ( $t_2$ ) are repeated until a predeterminable degree of sulphurization is achieved.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the threshold value ( $S_s$ ) for the  $H_2S$  concentration is set to a value of  $< 100$  ppm, preferably  $< 50$  ppm, in particular  $< 10$  ppm.
3. Method according to Claim 2, **characterized in that** a sulphur-sensitive measuring device (23) arranged downstream of the  $NO_x$  storage catalytic converter (16) records a signal indicating the level of a sulphur-containing component in the exhaust gas, and the  $H_2S$  concentration is determined from this signal.
4. Method according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** during the first phase ( $t_1$ ) the internal combustion engine (14) is set to a lean operating mode corresponding to at least one desired value ( $W_m$ ), and during the second phase ( $t_2$ ) the internal combustion engine (14) is set in a rich operating mode corresponding to at least one desired value ( $W_f$ ) (desired values  $W$ ).
5. Method according to Claim 4, **characterized in that** the desired value ( $W_f$ ) is in a range of  $\lambda = 0.65$  to  $0.995$ , preferably  $0.75$  to  $0.99$ , in particular  $0.85$  to  $0.98$ .
6. Method according to Claim 4, **characterized in that** the desired value ( $W_m$ ) is in a range of  $\lambda = 1.01$  to  $4$ , preferably  $1.02$  to  $1.7$ , in particular  $1.03$  to  $1.1$ .
7. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the desired values ( $W$ ) and/or the threshold values ( $S_f$ ,  $S_m$ ,  $S_s$ ) are set in each new cycle of the desulphurization as a function of the catalytic converter state parameters.
8. Method according to Claim 7, **characterized in that** the catalytic converter state parameters selected are a currently stored sulphur mass, a sulphur mass at the start of desulphurization, a catalytic converter temperature, an oxygen storage capacity, a duration of the phases ( $t_1$  and  $t_2$ ) or a combination thereof.

## Revendications

1. Procédé de désulfuration d'au moins un catalyseur-accumulateur de  $NO_x$  disposé dans le canal de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne, dans lequel au moins une sonde de gaz est disposée en aval du catalyseur-accumulateur de  $NO_x$  et dans lequel après constatation de la nécessité d'une désulfuration, on règle une température minimale dans le catalyseur-accumulateur de  $NO_x$  et un mode de fonctionnement en conditions riches à  $\lambda < 1$  dans le moteur à combustion interne en agissant au moins temporairement sur au moins un paramètre de fonctionnement du moteur à combustion interne, **caractérisé en ce que** :
  - (a) au cours d'une première phase ( $t_1$ ) qui suit la constatation de la nécessité d'une désulfuration et au cas où la température minimale est atteinte, le moteur à combustion interne (14) est amené à fonctionner dans un mode de fonctionnement en conditions pauvres à  $\lambda > 1$  jusqu'à ce qu'une première valeur de seuil ( $S_m$ ) de lambda soit atteinte sur la sonde de gaz (21),
  - (b) au cours d'une deuxième phase ( $t_2$ ) qui suit l'atteinte de la première valeur de seuil ( $S_m$ ), le moteur à combustion interne (14) est amené à fonctionner dans un mode de fonctionnement en conditions riches à  $\lambda < 1$  jusqu'à ce qu'une deuxième valeur de seuil ( $S_f$ ) de lambda soit atteinte sur la sonde de gaz (21) ou qu'une concentration mesurée ou calculée en  $H_2S$  en aval du catalyseur-accumulateur de  $NO_x$  ait atteint une valeur de seuil ( $S_s$ ) et
  - (c) la première phase ( $t_1$ ) et ensuite la deuxième phase ( $t_2$ ) sont répétées jusqu'à ce que l'on ait atteint un degré prédéterminable de désulfuration.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur de seuil ( $S_s$ ) de la concentration en  $H_2S$  est fixée à une valeur  $< 100$  ppm, de préférence  $< 50$  ppm et en particulier  $< 10$  ppm.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'un** signal qui correspond à la teneur dans les gaz d'échappement d'un composant qui contient du soufre est détecté par un dispositif de mesure (23) sensible au soufre disposé en aval du catalyseur-accumulateur de  $NO_x$  (16) et **en ce que** la concentration en  $H_2S$  est définie à partir

de ce signal.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** pendant la première phase ( $t_1$ ), le moteur à combustion interne (14) est réglé à un mode de fonctionnement qui correspond à au moins une valeur de consigne ( $W_m$ ) et **en ce que** pendant la deuxième phase ( $t_2$ ), le moteur à combustion interne (14) est réglé à un mode de fonctionnement en conditions riches qui correspond à au moins une valeur de consigne ( $W_f$ ) (valeurs de consigne  $W$ ).
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la valeur de consigne ( $W_f$ ) est située dans une plage de  $\lambda = 0,65$  à  $0,995$ , de préférence de  $0,75$  à  $0,99$  et en particulier de  $0,85$  à  $0,98$ .
6. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la valeur de consigne ( $W_m$ ) est située dans la plage de  $\lambda = 1,01$  à  $4$ , de préférence de  $1,02$  à  $1,7$  et en particulier de  $1,03$  à  $1,1$ .
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les valeurs de consigne ( $W$ ) et/ou les valeurs de seuil ( $S_f$ ,  $S_m$ ,  $S_s$ ) sont définies dans chaque nouveau cycle de désulfuration (phases  $t_1$  et  $t_2$ ) en fonction des paramètres d'état du catalyseur.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** comme paramètres d'état du catalyseur, on utilise la masse de soufre accumulée à chaque instant, la masse de soufre au début de la désulfuration, la température du catalyseur, la capacité d'accumulation d'oxygène, la durée des phases ( $t_1$  et  $t_2$ ) ou une combinaison de ces paramètres.



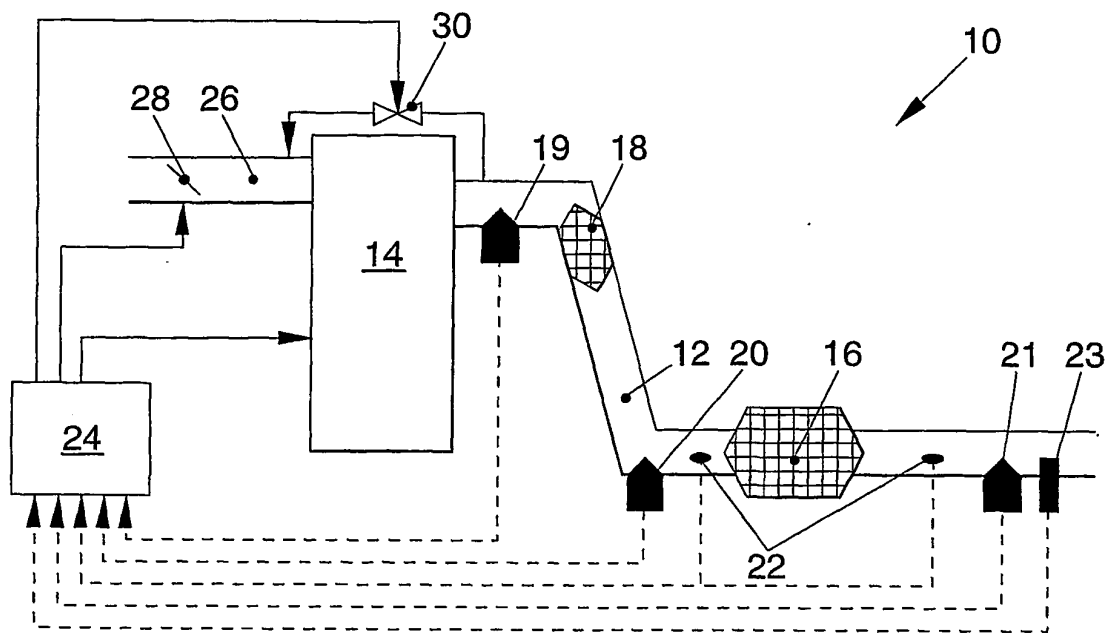


FIG. 1

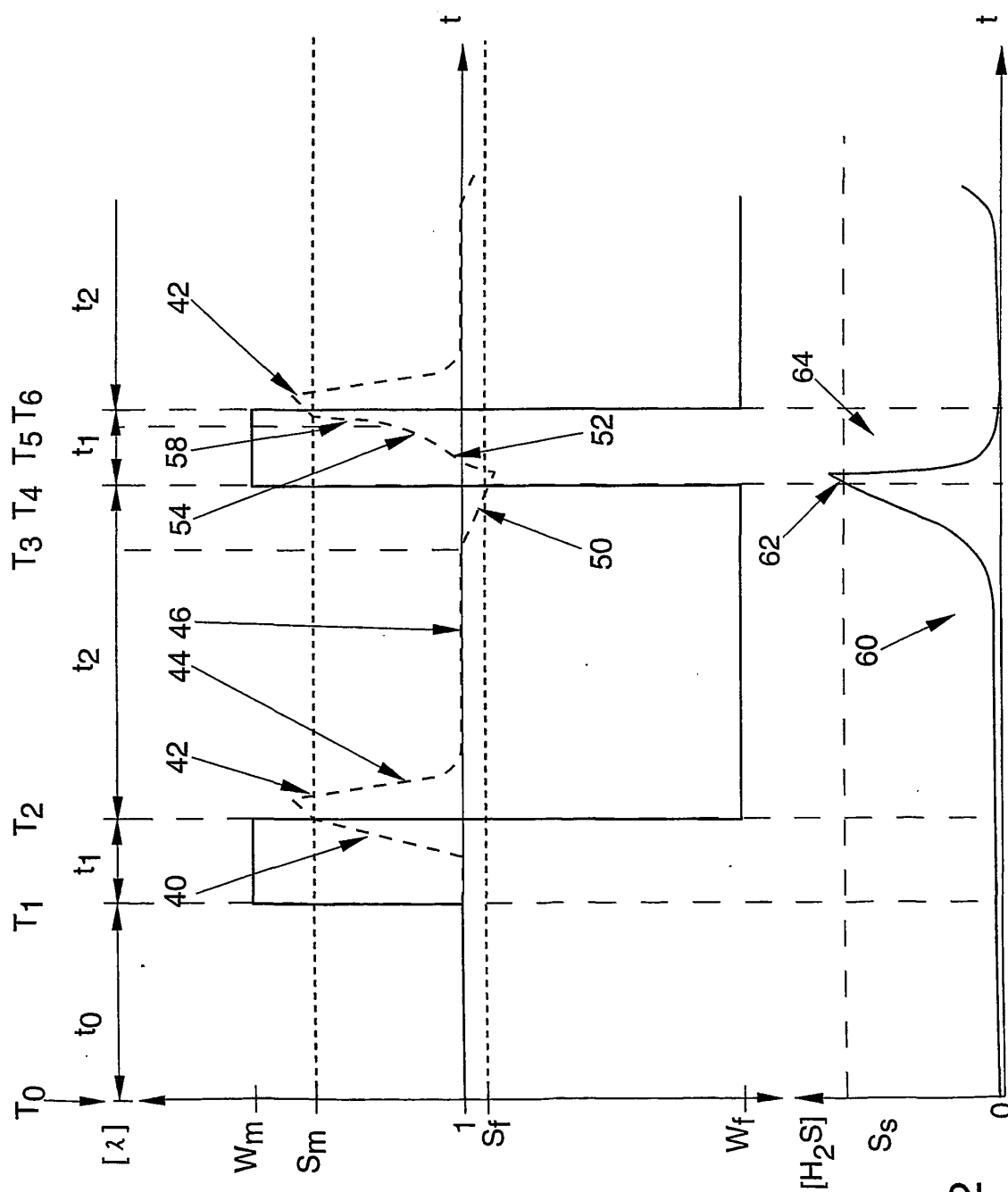


FIG. 2