PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/57556**
G01N 27/419	**A2**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE99/01090

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 9. April 1999 (09.04.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 19 581.8 30. April 1998 (30.04.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D–80333 München (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: ZHANG, Hong [CN/DE]; Brandlbergerstrasse 138, D–93057 Regensburg (DE). RÖSSLER, Jürgen [DE/DE]; Schwabenstrasse 10, D–93053 Regensburg (DE).

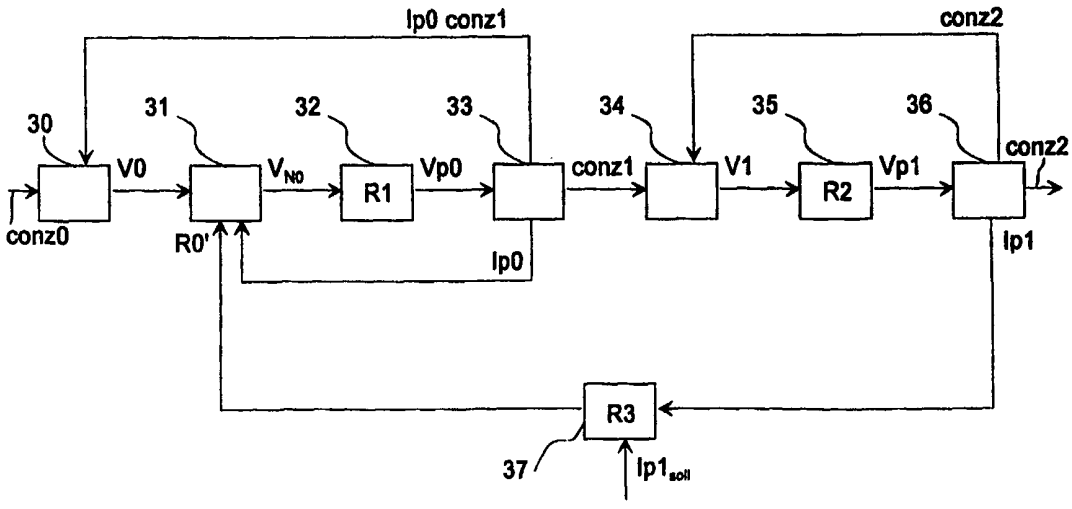
(74) **Gemeinsamer Vertreter:** SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D–80506 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) **Title:** METHOD FOR DETERMINING NOX CONCENTRATION

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER NOX–KONZENTRATION



(57) **Abstract**

The invention relates to a method for determining NO_x concentration, whereby a NO_x measuring sensor with two measuring cells is used. The oxygen concentration in the two measuring cells is adjusted by means of oxygen ion pump flows. A regulator on the first measuring cell is used to correct a transition resistance which is cross–flown by a first ion pump flow. A correction value for the transition resistance is adjusted at least partially by means of a second oxygen ion pump flow on the second measuring cell.

(57) Zusammenfassung

Zur Bestimmung der NO_x–Konzentration unter Verwendung eines NO_x–Messaufnehmers, der zwei Messzellen aufweist, in denen über Sauerstoff–Ionen–Pumpströme je eine Sauerstoff–Konzentration eingeregelt wird, wird zur Korrektur eines vom ersten Sauerstoff–Ionen–Pumpstrom durchflossenen Übergangswiderstandes an der ersten Messzelle ein Regler verwendet, der unter Verwendung des zweiten Ionen–Sauerstoff–Pumpstroms an der zweiten Meßzelle einen Korrekturwert für diesen Übergangswiderstand zumindest teilweise einregelt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Beschreibung

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER NOX-KONZENTRATION

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der NO_x-Konzentration in einem Gas, insbesondere im Abgas einer Brennkraftmaschine, gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Zur Messung der NO_x-Konzentration in einem Gas, z.B. im Abgas einer Brennkraftmaschine, ist es bekannt, einen Dickschicht-Meßaufnehmer zu verwenden. Ein solcher Meßaufnehmer ist in der Veröffentlichung N. Kato et al., „Performance of Thick Film NO_x Sensor on Diesel and Gasoline Engines", Society of Automotive Engineers, Veröffentlichung 970858, 1997, beschrieben. Dieser Meßaufnehmer weist zwei Meßzellen auf und besteht aus einem Sauerstoffionen-leitenden Zirkoniumoxid. Er verwirklicht folgendes Meßkonzept: In einer ersten Meßzelle, der das zu messende Gas über eine Diffusionsbarriere zugeführt wird, wird mittels eines ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms eine erste Sauerstoffkonzentration eingestellt, wobei keine Zersetzung von NO_x stattfindet. In einer zweiten Meßzelle, die über eine Diffusionsbarriere mit der ersten Meßzelle verbunden ist, wird der Sauerstoffgehalt mittels eines zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms weiter abgesenkt und NO_x an einer Meßelektrode zersetzt. Der so erzeugte Sauerstoff wird als Maß für die NO_x-Konzentration erfaßt. Der gesamte Meßaufnehmer wird dabei mittels eines elektrischen Heizers auf eine erhöhte Temperatur, z.B. 430°C, gebracht. Der Meßfehler des in dieser Veröffentlichung beschriebenen Meßaufnehmers entspricht einer NO_x-Konzentration von 22ppm.

Dieser Meßfehler ist aus folgenden Gründen systematischer Natur: Zum Einstellen der ersten Sauerstoffkonzentration in der ersten Meßzelle fließt der Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 zwischen einer ersten Elektrode und einer Außenelektrode

durch das Dickschichtmaterial, das in diesem Fall ein Festkörperelektrolyt aus ZrO_2 ist. Zwischen dem Festkörperelektrolyten ZrO_2 und der ersten Elektrode besteht ein Übergangswiderstand R, der vom Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 durchflossen wird. Der daraus entstehende Spannungsabfall wird bei der Bestimmung einer ersten Nernstspannung V0 in der ersten Meßzelle, die zur Regelung des ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms Ip0 verwendet wird, mitgemessen. Die gemessene Spannung V0 besteht also aus der eigentlichen Nernstspannung V_{N0} und dem beschriebenen additiven Spannungsabfall am Übergangswiderstand R0. Dies erschwert eine Regelung auf die erste Sauerstoffkonzentration in der ersten Meßzelle und führt zu einem systematischen Fehler, da bei einer zu niedrigen ersten Sauerstoffkonzentration unter Umständen an der ersten Elektrode bereits NO_x zersetzt wird, das eigentlich erst in der zweiten Meßzelle zersetzt und gemessen werden sollte. Liegt die erste Sauerstoffkonzentration zu hoch, diffundiert zu viel Sauerstoff in die zweite Meßzelle, in der der Restsauerstoffgehalt dadurch zu hoch wird. Dies führt ebenfalls zu einer Verfälschung der NO_x-Messung.

Bisher wurde zur Lösung dieser Problematik die Tatsache verwendet, daß bei ideal eingestellter erster Sauerstoffkonzentration an der ersten Meßzelle der Sollwert für den zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip1, mit dem der zweite Sauerstoffgehalt in der zweiten Meßzelle eingestellt wird, bekannt ist. Dieser Sollwert für den zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip1 kann nun dazu verwendet werden, den Meßwert V0 der ersten Nernstspannung dahingehend zu korrigieren, daß der zweite Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip1 diesen Sollwert erreicht. Die dazu erforderliche Regelung kann jedoch aus Gründen der Stabilität nicht sehr schnell ausgelegt werden, so daß bei schnellen NO_x-Konzentrationsänderungen im zu messenden Gas eine Kompensation nicht vollständig möglich ist. Dann wird die erste Sauerstoffkonzentration in der ersten Meßzelle nicht auf den gewünschten Wert geregelt, was wie beschrieben, zu Meßfehlern bei der Erfassung der NO_x-Konzentration führt.

Es ist Aufgabe der vorliegende Erfindung, ein Verfahren anzugeben, mit dem die NO_x-Konzentration in einem Gas unter Verwendung des oben beschriebenen Meßaufnehmers exakter erfaßt werden kann.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird der Meßwert V0 der ersten Nernstspannung durch einen Regler korrigiert, der als Führungsgröße einen Sollwert $Ip1_{soll}$ des zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms und als Regelgröße den aktuellen Wert des zweiten Sauerstoff-Ionen Pumpstroms Ip1 verwendet und dadurch den Übergangswiderstand R0 zumindest teilweise durch einen Korrekturwert R0' annähert. Da der Übergangswiderstand R0 nur langsam veränderlichen Einflüssen unterworfen ist - hier sind insbesondere die Temperatur des Meßaufnehmers, die Temperatur des zu messenden Gases oder der Gasmassenstrom des zu messenden Gases zu nennen - kann dieser Regler so ausgelegt werden, daß er sehr langsam arbeitet, und dadurch sehr exakt ist. Der fälschlicherweise bei der Bestimmung der ersten Nernstspannung U_{N0} mitgemessene Spannungsabfall am Übergangswiderstand R0 zwischen Festkörperelektrolyt und erster Elektrode kann dann, da der erste Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 bekannt ist, durch das Produkt aus Korrekturwert R0' und Strom Ip0 korrigiert werden.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß nun auch bei schnellen dynamischen Änderungen im zu messenden Gas eine exakte Korrektur des Meßwertes V0 für die erste Nernstspannung möglich ist, da für die verschiedenen Betriebszustände ein einziger Korrekturwert R0' des Widerstandes R0 vorliegt. Schließlich wird der Korrekturwert R0' für den Widerstand nur zum Kompensieren einer langsamen Änderung verwendet. Damit wird die Meßgenauigkeit der NO_x-Konzentration erhöht.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Ausführen des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine schematische Schnittdarstellung eines Meßaufnehmers, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt wird, und

Fig. 3 ein Blockschaltbild der bei Ausführung des Verfahrens ablaufenden Regelvorgänge.

In Fig. 2 ist ein Schnitt durch einen NO_x-Meßaufnehmer 1 schematisch dargestellt. Dieser Meßaufnehmer 1 wird in der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung als Meßaufnehmer 24 zur Bestimmung der NO_x-Konzentration im Abgastrakt 27 einer Brennkraftmaschine 20 verwendet. Der NO_x-Meßaufnehmer 24 wird von einer Steuereinheit 23 betrieben, die mit dem NO_x-Meßaufnehmer 24 verbunden ist und die zum Betrieb des NO_x-Meßaufnehmers 24 nötigen Regelvorgänge durchführt. Der von der Steuereinheit 23 gelieferte Meßwert der NO_x-Konzentration wird über eine bidirektionale, digitale Schnittstelle dem Betriebssteuergerät 25 der Brennkraftmaschine 20 zugeführt, das ein Kraftstoffzuführsystem 21 der Brennkraftmaschine 20 so ansteuert, daß ein NO_x-reduzierender Katalysator 28, der in diesem Fall stromauf des NO_x-Meßaufnehmers 24 im Abgastrakt 27 liegt, optimales Betriebsverhalten zeigt.

Der Meßaufnehmer 24, 1 ist in Fig. 2 detaillierter dargestellt. Die im Betrieb des NO_x-Meßaufnehmers 1 ablaufenden Regelvorgänge sind im Blockschaltbild der Fig. 3 schematisch veranschaulicht. Der aus einem Festkörperelektrolyten 2, in

diesem Fall ZrO_2, bestehende Meßaufnehmer 1 nimmt über eine Diffusionsbarriere 3 das zu messenden Abgas auf, das eine NO_x-Konzentration conz0 hat. Das Abgas diffundiert durch die Diffusionsbarriere 3 in eine erste Meßzelle 4. Der Sauerstoffgehalt in dieser Meßzelle wird mittels einer ersten Nernstspannung V0 zwischen einer ersten Elektrode 5 und einer Umgebungsluft ausgesetzten Referenzelektrode 11 gemessen. Dabei ist die Referenzelektrode 11 in einem Luftkanal 12 angeordnet, in den über eine Öffnung 14 Umgebungsluft gelangt. Beide Elektroden 5, 11 sind herkömmliche Platinelektroden.

Im herkömmlichen Verfahren wird der Meßwert der ersten Nernstspannung V0 dazu verwendet, eine erste Stellspannung Vp0 einzustellen, was in Fig. 3 durch einen Block 30 angedeutet ist. Die Stellspannung Vp0 treibt einen ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 durch den Festkörperelektrolyten 2 des Meßaufnehmers 1 zwischen der ersten Elektrode 5 und einer Außenelektrode 6 (Block 33 in Fig. 3). Dabei wird die Stellspannung Vp0 von einem Regler R1 so eingestellt, daß in der ersten Meßzelle 4 eine vorbestimmte Sauerstoffkonzentration conz1 vorliegt (Block 32).

Die erste Meßzelle 4 ist mit einer zweiten Meßzelle 8 über eine weitere Diffusionsbarriere 7 verbunden. Durch diese Diffusionsbarriere 7 diffundiert das in der Meßzelle 4 vorhandene Gas in die zweite Meßzelle. Die zweite Sauerstoffkonzentration in der zweiten Meßzelle 8 wird über eine zweite Nernstspannung V1 zwischen einer zweiten Elektrode 9, die ebenfalls eine Platinelektrode ist, und der Referenzelektrode 11 gemessen (Block 34) und von einem Regler R2 (Block 35) zur Vorgabe einer zweiten Stellspannung Vp1 verwendet, die einen zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip1 treibt (Block 36). Der zweite Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip1 aus der zweiten Meßzelle fließt von der zweiten Elektrode 9 durch den Festkörperelektrolyten 2 zur Außenelektrode 6. Mit seiner Hilfe wird in der zweiten Meßzelle 8 eine vorbestimmte Sauerstoffkonzentration conz2 eingestellt (Ausgang Block 36).

Das von den bisherigen Vorgängen in den Meßzellen 4 und 8 nicht betroffene NO_x wird nun an der Meßelektrode 10, die katalytisch wirksam ausgestaltet ist, unter Anlegen einer Spannung V2 zwischen der Meßelektrode 10 und der Referenzelektrode 11 zersetzt, und der freigewordene Sauerstoff wird durch den Festkörperelektrolyten 2 in einem dritten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip2 zur Referenzelektrode 11 hin gepumpt. Der dritte Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip2 wird bei ausreichend geringem Restsauerstoffgehalt in der Meßzelle 8 nur von Sauerstoffionen getragen, die aus der Zersetzung von NO_x stammen. Er ist somit ein Maß für die NO_x-Konzentration in der Meßzelle 8 und somit im zu messenden Abgas.

Zur Regelung des ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms Ip0 durch den Regler R1 (Block 32) wird nach dem Stand der Technik direkt der Meßwert V0 der ersten Nernstspannung verwendet. Dieser ist jedoch, wie bereits dargelegt, durch einen Spannungsabfall an einem Übergangswiderstand R0 zwischen dem Festkörperelektrolyten 2 und der ersten Elektrode 5 verfälscht, da der Widerstand R0 vom ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 durchflossen wird.

Erfindungsgemäß wird deshalb der Meßwert V0 der ersten Nernstspannung zuvor zur eigentlichen Nernstspannung V_{N0} korrigiert (Block 31), indem ein von einem Regler R3 (Block 37) gelieferter Wert R0' für den Widerstand R0 mit dem ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom Ip0 multipliziert und daraus der verfälschende Spannungsabfall berechnet wird. Der Regler R3 erhält als Führungsgröße den Sollwert $Ip1_{Soll}$ des zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstroms Ip1, der sich dann einstellen würde, wenn die erste Sauerstoffkonzentration in der ersten Meßzelle 4 ideal eingeregelt wäre. Eine allfällige Abweichung ist ja durch den Spannungsabfall am Widerstand R0 verursacht. Der Regler R3 kann dabei sehr langsam ausgelegt werden, da er nur Veränderungen des Übergangswiderstandes R0 selbst folgen

soll, die von z.B. Konzentrationsänderungen der NO_x-Eingangskonzentration conz0 unabhängig sind.

Vorteilhafterweise stellt der Regler R3 nur einen Teil des Korrekturwertes R0', zur Verfügung, der andere Teil, der mit dem vom Regler R3 gelieferten Teil multiplikativ oder additiv verknüpft werden kann, stammt aus einem Kennfeld, das von der Abgastemperatur, der Meßaufnehmertemperatur und dem Abgasmassenstrom abhängt, wobei nicht alle Abhängigkeiten ausgeführt sein müssen. Ist die Temperatur der ersten Meßzelle 4 gleich der der zweiten Meßzelle 8, spielt der Abgasmassenstrom keine Rolle mehr und der vom Regler R3 gelieferte Teil zum Bilden des Korrekturwertes R0' kann beispielsweise mit einem konstanten Wert verknüpft werden.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß auch bei schnellen dynamischen NO_x-Konzentrationsänderungen im Abgas eine exakte Korrektur des Meßwertes V0 der ersten Nernstspannung möglich ist. Da der Regler R3 langsam ausgelegt werden kann, spielt er bei der Stabilitätsauslegung des Reglersystems keine Rolle.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der NO_x-Konzentration in einem Gas, insbesondere dem Abgas einer Brennkraftmaschine, mittels eines einen Festkörperelektrolyten (2) aufweisenden Meßaufnehmers (1) mit:

- einer ersten Meßzelle (4), in die das Gas über eine Diffusionsbarriere (3) gelangt, in der die Sauerstoffkonzentration über eine erste Nernstspannung zwischen einer ersten Elektrode (5) und einer der Umgebungsluft ausgesetzten Referenzelektrode (11) gemessen und mittels eines ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstromes (Ip0) zwischen der ersten Elektrode (5) und einer Außenelektrode (6) auf eine erste Sauerstoffkonzentration geregelt wird, wobei der Meßwert (V0) der ersten Nernstspannung zur Regelung des ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstromes (Ip0) verwendet wird, und
- einer zweiten Meßzelle (8), die über eine Diffusionsbarriere (7) mit der ersten Meßzelle (4) verbunden ist und in der die Sauerstoffkonzentration über eine zweite Nernstspannung (V1) zwischen einer zweiten Elektrode (9) und der Referenzelektrode (11) gemessen und mittels eines zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstomes (Ip1) zwischen der zweite Elektrode (9) und der Außenelektrode (6) auf eine zweite Sauerstoffkonzentration geregelt wird, wobei
- die NO_x-Konzentration mit einer Meßelektrode (10) in der zweiten Meßzelle (4) mitgemessen wird,

dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß

- zur Korrektur eines bei der Regelung des ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstromes (Ip0) auftretenden Fehlers der Meßwert (V0) der ersten Nernstspannung hinsichtlich eines unerwünschten Spannungsabfalls (Vr) an einem vom ersten Sauerstoff-Ionen-Pumpstrom (Ip0) durchflossenen Übergangswiderstand (R0) zwischen der ersten Elektrode (5) und dem Festkörperelektrolyten (2) korrigiert wird, indem der Übergangswiderstand (R0) durch einen Korrekturwert (R0') angenähert wird, der mindestens teilweise von einem Regler (R3) geliefert wird, der als Führungsgröße einen vorgegebenen Wert

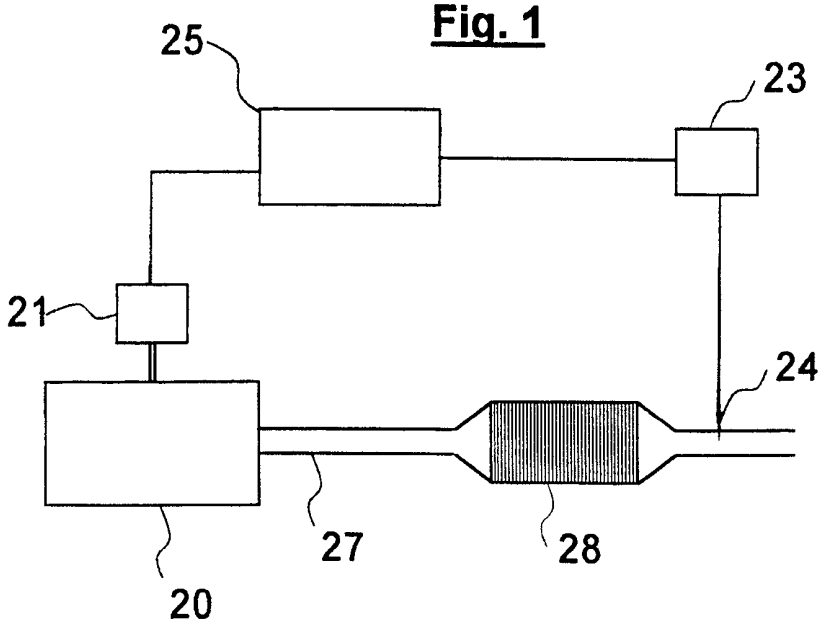
($Ip1_{soll}$) des zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstromes und als Regelgröße den aktuellen Wert (Ip1) des zweiten Sauerstoff-Ionen-Pumpstromes verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Annäherung des Übergangswiderstandes (R0) durch den Korrekturwert (R0')zum einen Teil vom Regler (R3) geliefert und zum anderen Teil aus einem Kennfeld entnommen wird, das von mindestens einer der folgenden Größen abhängt: Temperatur des Meßaufnehmers (1), Temperatur des zu messenden Gases, Massenstrom des zu messenden Gases.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergangswiderstand (R0) durch einen Korrekturwert (R0') angenähert wird, der aus einem konstanten Wert und dem vom Regler (R3) gelieferten Wert zusammengesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der konstante Wert nur dann angenommen wird, wenn die Temperatur der zweiten Meßzelle (8) und die Temperatur der ersten Meßzelle (4) im wesentlichen gleich sind.

Fig. 1



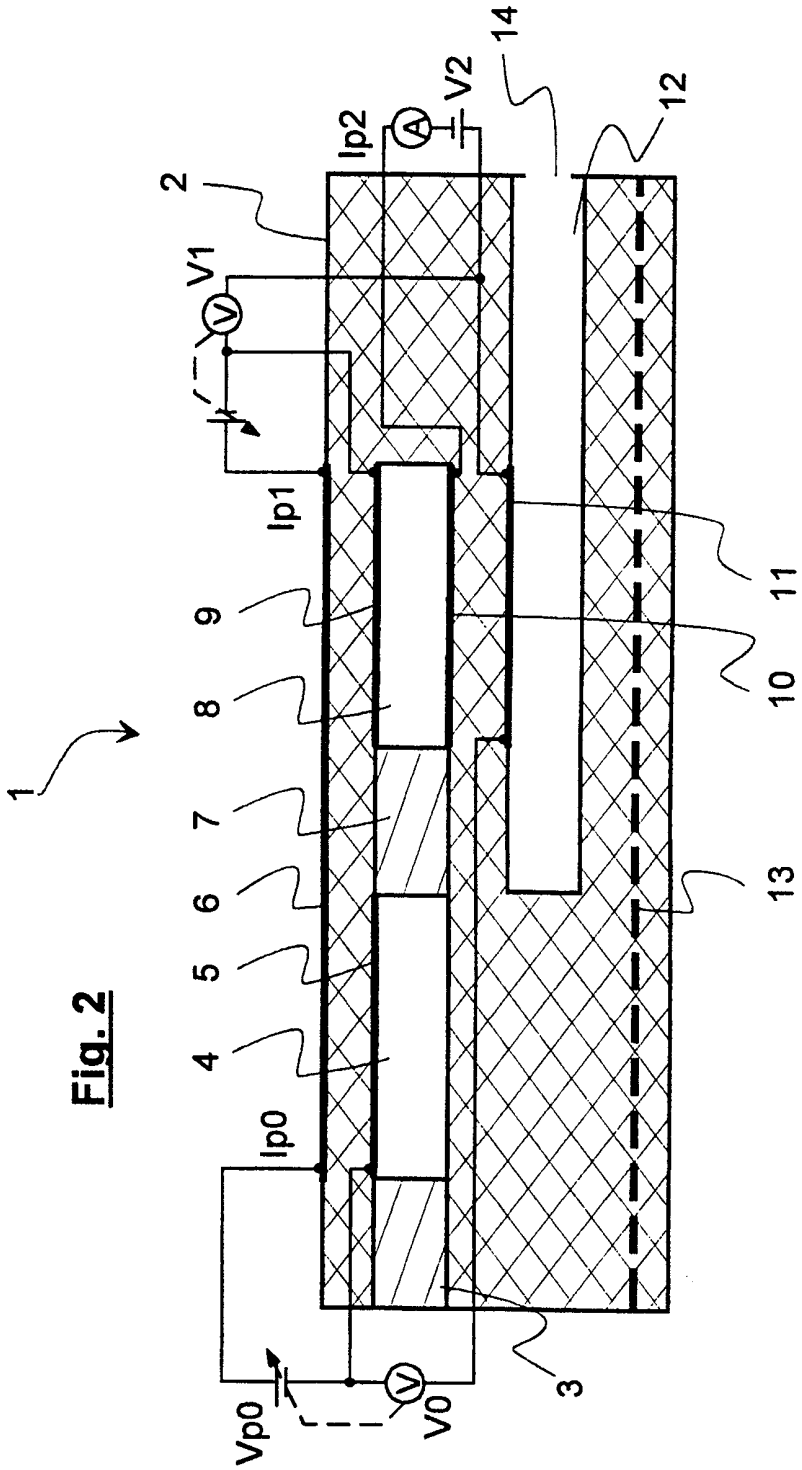


Fig. 2

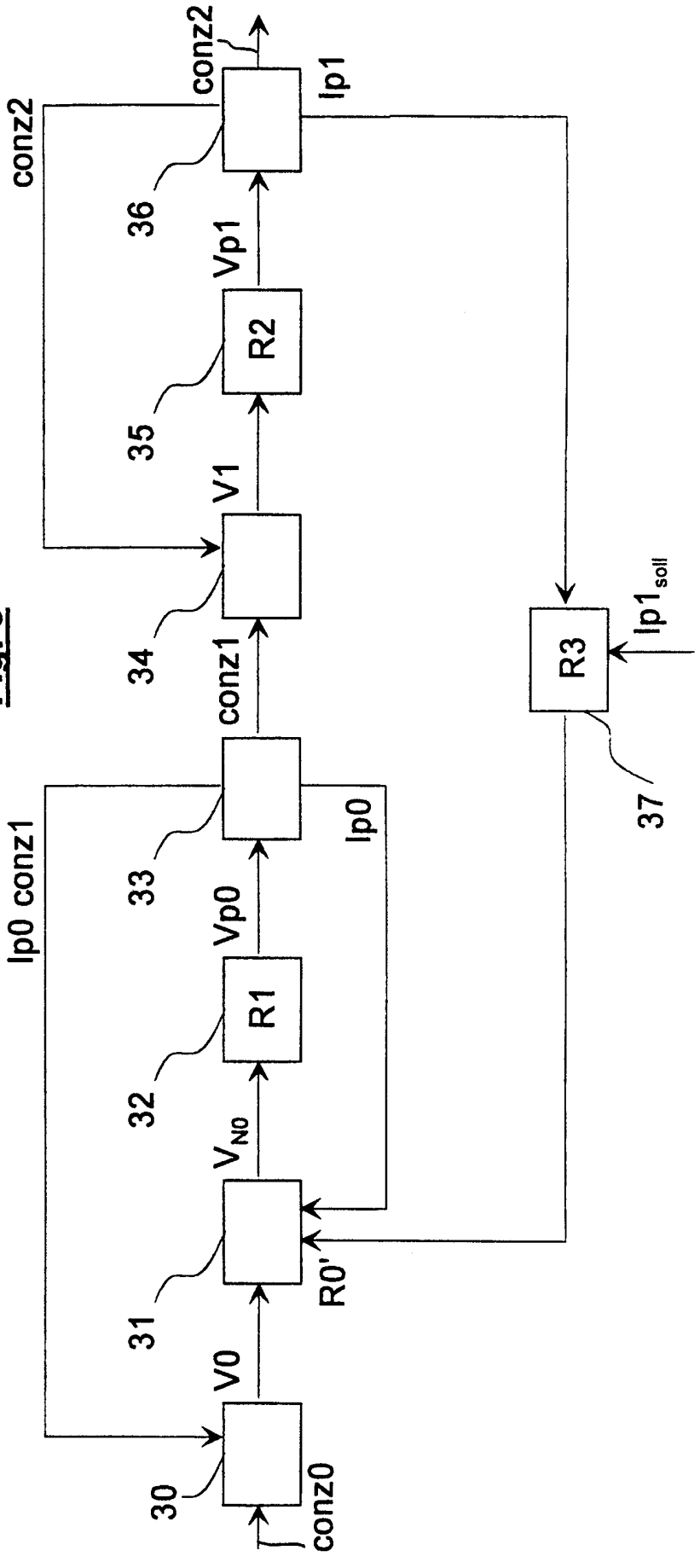

conz2
Ip1
conz2
36
Vp1
R2
35
V1
34
conz1
R3
Ip1soll
37
Ip0 conz1
33
Ip0
Vp0
R1
32
VN0
31
R0'
V0
30
conz0

Fig. 3