

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 : F01N 3/20, F02D 41/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/16109 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 1995 (15.06.95)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04040</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. December 1994 (05.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 41 632.2 7. December 1993 (07.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROTH-TECHNIK GMBH & CO. FORSCHUNG FÜR AUTOMOBIL- UUD UMWELTTECHNIK [DE/DE]; Max-Roth-Strasse, D-76571 Gaggenau (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖBIUS, Hans-Heinrich [DE/DE]; Breidscheidtstrasse 25, D-17489 Greifswald (DE).</p> <p>(74) Anwälte: COHAUSZ, Werner usw.; Cohausz Hase Dawidowicz & Partner, Schumannstrasse 97-99, D-40237 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR CHECKING AND REGULATING THE AIR-FUEL MIXTURE SUCH AS FOR MOTOR VEHICLES

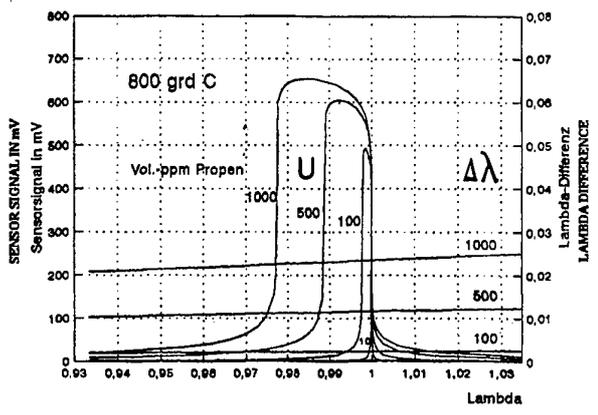
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR PRÜFUNG UND REGELUNG DES LUFT-KRAFTSTOFFGEMISCHES BEISPIELSWEISE BEI KRAFTFAHRZEUGEN

(57) Abstract

In a new process for checking and regulating the air-fuel ratio in motor vehicles, a known process is used for determining the air factor lambda from the oxygen partial pressure of the exhaust fumes that are largely brought into total chemical balance, when the average composition of the fuel is known. Besides the oxygen partial pressure of the chemically balanced exhaust fumes, the oxygen partial pressure of the exhaust fumes that are not exposed to any agents for setting the total gas balance is measured, lambda of both oxygen partial pressures is determined, the difference between the lambda values is calculated and this difference is used as a measure for the concentration of the sum of the hydrocarbon residues in the exhaust fumes.

(57) Zusammenfassung

Ein neuartiges Verfahren zur Prüfung und Regelung des Luft-Kraftstoffverhältnisses bei Kraftfahrzeugen unter Verwendung eines bekannten Verfahrens zur Ermittlung des Luftfaktors Lambda aus dem Sauerstoffpartialdruck des weitestgehend ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgases bei Kenntnis der mittleren Zusammensetzung des Kraftstoffs wird dadurch geschaffen, daß zusätzlich zum Sauerstoffpartialdruck des weitestgehend ins chemische Gleichgewicht gebrachten Abgases der Sauerstoffpartialdruck in Abgas, das keinen Mitteln zur Einstellung des totalen Gasgleichgewichts ausgesetzt ist, gemessen, aus den beiden Sauerstoffpartialdrücken Lambda ermittelt, die Differenz der Lambda-Werte gebildet und diese als Maß für die Konzentration der Summe der Kohlenwasserstoff-Reste im Abgas verwendet wird.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren und Einrichtung zur Prüfung und Regelung des Luft-Kraftstoffgemisches beispielsweise bei Kraftfahrzeugen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Prüfung und Regelung des Luft-Kraftstoffgemisches beispielsweise bei Kraftfahrzeugen. Sie kann bei Kraftfahrzeugen mit und ohne Abgas-Katalysator-System angewendet werden und weiterhin auch zu Messungen z.B. an Flammen, Rauch- und Industriegasen, die beim mehr oder weniger vollständigen Umsatz von Brennstoffen mit einem Oxydationsmittel entstehen.

Wenn Abgas-Katalysator-Systeme von Kraftfahrzeugen mit Ottomotoren, auf die die Darlegungen zum Stand der Technik hier kon-

- 2 -

zentriert werden, hinsichtlich der Beseitigung von Schadstoffemissionen optimiert und kontrolliert werden sollen, geht es darum, erstens, das Kraftstoff/Luftverhältnis Lambda, das zur Gewährleistung der Funktion des Abgas-Katalysator-Systems zwischen Werten > 1 und < 1 deutlich hin und her pendeln muß, durch Regelungen an der Zufuhr von Kraftstoff oder Luft zum Motor im zeitlichen Mittel auf einem Wert nahe 1, am besten auf $1,00 \pm 0,02$, zu halten, und zweitens, die zuverlässige Funktion; des Katalysators unter derart geregelten Bedingungen zu prüfen.

Wie man Lambda an jedem ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgas bei Kenntnis der milderer chemischen Zusammensetzung des Kraftstoffs aus dem Signal eines Sauerstoffsensors bestimmen und damit beim Motorservice sofort auf optimale Werte einstellen oder an Bord regeln kann, ist kürzlich beschrieben worden (DE 43 23 879.3). Die Lambda-Bestimmung und Optimierung muß aber durch die Katalysatorfunktionsprüfung ergänzt werden. Diese Funktionsprüfung kann z.B. mit den bekannten Geräten für die Messung von CO, CO₂, NO und HC auf der Basis der Infrarotabsorption erfolgen. Der Meß- und damit auch Kostenaufwand ist jedoch relativ hoch und ungünstig für den Einsatz an Bord von Fahrzeugen.

Bei der Verfolgung der Alterung der Katalysatoren von Abgasreinigungssystemen hat sich gemäß physikalisch-chemisch begründeter Erwartungen gezeigt, daß die Wirksamkeit zuerst bezüglich des Umsatzes von Kohlenwasserstoffverbindungen nachläßt. 'Gealterte' Katalysatoren beseitigen also CO und NO noch weitgehend, während reaktionsträge Kohlenwasserstoffmoleküle bereits in stärkerem Grade den Katalysator ohne Einstellung chemischer Gleichgewichte durchqueren.

- 3 -

Diese Erkenntnisse führen zu der Forderung, die Funktionsfähigkeit des Abgaskatalysators vorzugsweise an der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen im Abgas zu prüfen. Problematisch ist allerdings, daß nicht eine wohlbekannte Kohlenwasserstoffverbindung im Abgas verbleibt, sondern variierend mit Kraftstoff, Temperaturen in Motor und Abgasleitungen (variierend also mit Lastzuständen) und Aktivität des Katalysators Mischungen zahlreicher verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen vorliegen. (Für solche Mischungen wird hier kurz die Formel CH_x verwendet.) Nicht die Erfassung der Konzentration einer einzelnen Verbindung ist optimal, sondern ein Signal, das die Summe der Kohlenwasserstoffe im Abgas repräsentiert. Dabei weiterhin problematisch ist die Tatsache, daß sich die chemische Qualität des Abgases sprunghaft bei $\lambda = 1$ ändert : Man muß CH_x bei $\lambda < 1$ in einer Mischung vorwiegend von Stickstoff und Wassergas ($CO + CO_2 + H_2 + H_2O$) und bei $\lambda > 1$ in einer Mischung vorwiegend von Stickstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Sauerstoff nachweisen. Das Signal für CH_x sollte möglichst unabhängig davon sein, ob das heiße Abgas reduzierend (fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch, $\lambda < 1$), neutral ($\lambda = 1$) oder oxydierend (mageres Kraftstoff-Luft-Gemisch, $\lambda > 1$) ist. Nur bei Dieselmotoren kann damit gerechnet werden, daß λ ständig > 1 ist.

Messungen von λ zur Einstellung der Motorregelung und Prüfungen des Abgases auf Kohlenwasserstoffe zur Beurteilung der Katalysatorfunktion sind zunächst für Servicewerkstätten erforderlich. Mit mobilen Geräten, die Gasproben aus der Abgasleitung entnehmen, wäre dieser Anforderung entsprochen. Allerdings müssen die Messungen bei verschiedenen Lastzuständen vorgenommen werden, entweder auf einem kostspieligen Motorprüfstand oder während einer Probefahrt. Im letzteren Fall muß das

- 4 -

Gerät batteriebetrieben und stoßsicher für den Einsatz an Bord gestaltet sein. Man tendiert heute dazu, viele Fahrzeugdaten durch On-board-Diagnose kontinuierlich zu erfassen und dem Fahrer anzuzeigen. Die Umweltproblematik macht es besonders wünschenswert, daß ständig Lambda und eine für die Katalysatorfunktion repräsentative Größe direkt im Kraftfahrzeug angezeigt werden, wodurch der Fahrer Betriebszustände erkennt, bei denen die zugelassenen Emissionswerte überschritten werden. Der Fahrer könnte dadurch seine Fahrweise selbst umweltschonend gestalten, würde die Alterung des Abgaskatalysators verfolgen können und erkennen, wann er den Katalysator regenerieren oder erneuern lassen muß.

Verfügt man über an Bord stabile Sensoren zur kontinuierlichen Ermittlung von Lambda und CH_x , so lassen sich die Signale dieser Sensoren auch direkt zur automatischen Regelung oder Korrektur der Regelung des Motors einsetzen.

Die technische Aufgabe zur Erreichung der skizzierten Ziele besteht darin, die der DE 43 23 879.3 bereits beschriebene Ermittlung von Lambda an ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgasen durch ein Verfahren und eine Einrichtung so zu ergänzen, daß man zusätzlich ein bei beliebigem Lambda die totale Konzentration von CH_x -Verbindungen im Abgas repräsentierendes Signal erhält, wobei eine Einrichtung erstrebenswert ist, die ständig an Bord von Fahrzeugen mitgeführt werden und die auch zur automatischen Regelung oder Korrektur der Regelung des Motors verwendet werden kann.

Die gesteckten Ziele werden mit einem Verfahren erreicht, das darin besteht, daß man hinter dem Abgas-Katalysator-System den Sauerstoffpartialdruck einmal direkt im nicht weiter behandelten Abgasstrom und einmal in dem durch Wirkung geeigneter be-

- 5 -

kannter Mittel ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgasstrom bestimmt, zu den beiden Sauerstoffpartialdrücken Lambda berechnet und die Differenz der beiden erhaltenen Lambdawerte als Maß für die CH_x -Konzentration im Abgas ausgibt. Die Lambda-Differenzen lassen sich aber auch mit Faktoren, die rechnerisch für repräsentative Stoffe oder Stoffmischungen oder experimentell mit bestimmten bekannten Kohlenwasserstoffgasen oder -gasmischungen oder die im Vergleich mit den Ergebnissen eingeführter Geräte zur HC-Messung bestimmt worden sind, umrechnen in die Konzentration eines repräsentativen Stoffs oder Stoffgemischs, eines bekannten Kohlenwasserstoffgases oder -gasmischs oder von HC nach bisher üblicher Meßart.

Für die Ermittlung von Sauerstoffpartialdrücken sind verschiedene Verfahren bekannt, etwa mit galvanischen Zellen z.B. mit oxidionenleitenden Festelektrolyten auf ZrO_2 -Basis oder mit resistiven Sensoren auf der Basis der Leitfähigkeit z.B. von reinem oder dotiertem TiO_2 oder Mischoxiden mit Perowskitstruktur. In der Praxis kommt es vor, daß vor Einstellen des totalen chemischen Gleichgewichts im Gas Sauerstoff vorhanden ist und relativ große Sauerstoffpartialdrücke gemessen werden, die $\text{Lambda} > 1$ entsprechen, und daß nach Einstellen des totalen chemischen Gleichgewichts im Gas durch Verbrennen restlicher Kohlenwasserstoffe nur noch extrem kleine Sauerstoffpartialdrücke resultieren, die $\text{Lambda} < 1$ entsprechen. Bereits bei kleinen CH_x -Konzentrationen im untersuchten Abgas wird man in diesen Fällen große Differenzen zwischen den gemessenen Zellspannungen der beiden galvanischen Zellen (mehrere 100 mV) und ebenso zwischen den gemessenen elektrischen Widerständen resistiver Sensoren (Zehnerpotenzen) feststellen, die ebenso wie die Differenzen der berechneten Sauerstoffpartialdrücke nicht für die zwischen

- 6 -

den beiden Meßstellen bestehenden Unterschiede der CH_x -Konzentration repräsentativ sind.

Wie aber jetzt gefunden wurde, wird die CH_x -Konzentration im Abgas durch die Änderung von Lambda beim Umsatz der Kohlenwasserstoffe mit CO_2 und H_2O bei $\text{Lambda} < 1$ und mit O_2 bei $\text{Lambda} > 1$ befriedigend wiedergespiegelt. Während sich die Sollspannung potentiometrischer und die elektrischen Widerstände resistiver Sensoren sowie die Sauerstoffpartialdrücke in der Nähe von $\text{Lambda} = 1$ bei Variation der CH_x -Konzentration sprunghaft ändern, variiert die Lambda-Differenz näherungsweise proportional der CH_x -Konzentration in dem Abgas, das dem angegebenen Verfahren unterworfen wird. Der Bereich der CH_x -Konzentration, in dem die genannten sprunghaften Änderungen erfolgen, ist stark von Lambda sowie von der Art der Kohlenwasserstoff-Mischung (mittlere Molmasse und Mittelwert von x) abhängig. Dagegen ist die Lambda-Differenz ohne eine sprunghafte Änderung nur wenig von Lambda abhängig und indiziert die Gesamtkonzentration an unverbrannten Kraftstoffresten. Die Faktoren zur Umrechnung von Lambda-Differenzen in die Konzentrationen ausgewählter Kohlenwasserstoffe werden von der Molmasse und vom Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis x der betreffenden Kohlenwasserstoffverbindung bestimmt.

Die ideale Beziehung zwischen der Lambda-Differenz und der Konzentration bekannter Kohlenwasserstoff-Gasmischungen, der keinerlei Umsatz der Kohlenwasserstoffe an dem einen Sensor und vollständig bis zum totalen chemischen Gleichgewicht umgesetzt Gas über dem anderen Sensor zugrundeliegt, läßt sich rechnerisch ermitteln. Unter günstigen Bedingungen sind bei zweckmäßiger Durchführung des Verfahrens Ergebnisse erhältlich, die der idealen Beziehung sehr nahe kommen. Andernfalls muß die entsprechende reale Beziehung, die durch partielle Umsätze der

- 7 -

Kohlenwasserstoff-Verunreinigung vor und an dem Meßelement des einen Sensors und unvollständigen Umsatz vor und an dem Meßelement des anderen Sensors von der idealen Beziehung abweichen kann, direkt mit Gleichgewichtsgasmischungen, denen man die betreffende Kohlenwasserstoff-Gasmischung zusetzt, durch Messungen bestimmt werden.

Für die Regelung von Kraftfahrzeugen mit Ottomotoren und Abgaskatalysator auf der Basis des dargelegten Verfahrens ist optimal, wenn das Luft/Kraftstoffverhältnis unter Einsparung der jetzt üblichen Lambdasonde auf der Basis von Testwerten zum notwendigen Pendeln zwischen $\lambda > 1$ und $\lambda < 1$ gebracht und aufgrund fortwährender genauer Messungen des Mittelwerts von λ hinter dem Katalysator das Luft/Kraftstoffverhältnis auf einen Wert nahe 1 korrigiert wird und wenn man außerdem anzeigt, ob unter den vorliegenden Bedingungen die CH_x -Konzentrationen im zugelassenen Bereich liegen oder diesen überschreiten.

Wenn der Abgaskatalysator durch zu niedrige Temperatur oder durch Alterung wirkungslos ist oder Kraftfahrzeuge ohne Abgaskatalysator untersucht werden, befinden sich im Abgas neben N_2 , CO_2 und H_2O nebeneinander im wesentlichen O_2 , CO , H_2 und Kohlenwasserstoffe CH_x . Dann wird man im nicht weiterbehandelten Abgas relativ große Sauerstoffpartialdrücke (und entsprechend große λ -Werte), hinter dem Mittel zur Einstellung chemischen Gleichgewichts aber sehr stark veränderte Sauerstoffpartialdrücke und dadurch entsprechend große λ -Differenzen finden. In diesen Fällen summiert das Verfahren verschiedene Wirkungen, die aus der Unvollständigkeit des Kraftstoffumsatzes mit Luft herrühren. Die λ -Differenzen zeigen hier mehr als nur CH_x -Konzentrationen an; auch CO und H_2 gehen in diese Größe ein. Aber je CO - oder H_2 -Molekül werden nur 0,5 O_2 -Moleküle, da-

- 8 -

gegen z.B. je Hexan-Molekül 9,5 O₂-Moleküle zur Oxydation benötigt, so daß ein Hexan-Molekül eine 19fach größere Wirkung auf die Lambda-Differenz als ein CO- oder H₂-Molekül hat. In jedem Fall sind die Lambda-Differenzen um so größer, je größer die Summe der Konzentrationen der Schadstoffe ist.

Das Verfahren ist im Prinzip auch zur Anzeige der Schadstoffemission von Kraftfahrzeugen mit Dieselmotoren geeignet, wenn das Mittel zur Einstellung chemischen Gleichgewichts beispielsweise durch Anwendung hoher Temperaturen darauf eingerichtet ist, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe bis zu Rußteilchen (Agglomerate von Kohlenstoff und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen) nachzuverbrennen, und wenn eine genügend genaue Sauerstoffmessung realisiert wird. Bei Leerlauf mit 15 bis 17 Vol% O₂ im Abgas des Dieselmotors werden Effekte von Nachverbrennungen an der Sauerstoffkonzentration praktisch nicht merklich. Bei Vollast und etwa 4 Vol% O₂ im Abgas muß man erreichen, daß die im Bereich um 40 mV liegenden Zellspannungen auf etwa 0,2 mV richtig gemessen werden, wenn Schadstoffkonzentrationen verlässlich erfaßt werden sollen.

Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens enthält zwei Sauerstoffsensoren, von denen sich das Meßelement des einen Sensors in dem vom Kraftfahrzeug abgegebenen Abgas und das Meßelement des anderen Sensors in dem weitestgehend ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgas befindet, sowie Mittel zur Verarbeitung der Sensorsignale, zur rechnerischen Ermittlung von Lambda aus den Signalen der beiden Sensoren, zur Bildung der Differenz beider Lambdawerte und zur Anzeige von Lambda des Gleichgewichtsgases sowie der Lambda-Differenz oder mit Faktoren daraus berechneter Konzentrationen. Als Sensoren kommen vorzugsweise galvanische Zellen mit oxidionenleitenden Festelektrolyten (potentiometrische Sauerstoffsensoren) sowie

vom Sauerstoffpartialdruck abhängige elektrische Widerstände (resistive Sauerstoffsensoren) in Betracht.

In der Einrichtung kann das totale chemische Gleichgewicht mit unterschiedlichen Mitteln angestrebt werden. Bereits das Durchströmen einer Gasprobe durch ein über 1 000 °C erhitztes Rohr kann bei genügend kleiner Gasgeschwindigkeit weitestgehend zum angestrebten totalen Gasgleichgewicht führen. Zumeist wird man jedoch niedrigere Temperaturen und die Verwendung von Katalysatoren vorziehen. Der Einsatz in Gas mit häufigem Wechsel zwischen $\lambda < 1$ und $\lambda > 1$ erfordert redoxstabile Katalysatoren, also Anordnungen mit Edelmetallen. In einer Variante läßt man den unbehandelten Abgasstrom über das Meßelement des einen Sensors strömen und leitet parallel einen Abgasstrom über eine Katalysatoranordnung zum Meßelement des anderen Sensors. Bei einer anderen Variante läßt man den Abgasstrom nacheinander erst unbehandelt über das Meßelement des einen Sensors, dann über die Katalysatoranordnung und schließlich über das Meßelement des anderen Sensors strömen.

Die Rohre mit den parallelen Gasströmen oder das Rohr mit den hintereinander liegenden Sensoren sind vorteilhaft einschließ-lich der Temperaturmeßfühler und längs der Rohre geführter elektrischer Leitungen zu den Sensoren und Meßfühlern mit einer porösen elektrisch isolierenden Masse umhüllt und direkt auf diese Hülle sind poröse Schichten aus Heizleitermaterial mit abgestufter Heizleistung aufgebracht. Die Abstufung der Heizleistung ist so gestaltet, daß der fließende Heizstrom die Sensoren auf die in ihrem Bereich jeweils ausgeglichene gewünschte Temperatur und den Katalysator auf die je nach Anwendungsfall optimale Höchsttemperatur mit allmählichem Abfall der Temperatur auf diejenige der Sensoren im Strom des nachverbrannten Abgases bringt. Die poröse elektrisch isolierende Keramikschicht

- 10 -

kann z.B. aus aufgespritztem Korund, die poröse Heizleiter-
schicht aus Siliciumcarbid, Molybdändisilicid oder Lanthan--
Strontium-Chromit bestehen. Die abgestufte Beheizung der
Meßeinrichtung läßt sich natürlich auch mit unterteiltem Heiz-
leiter und gesteuerten unterschiedlichen Spannungen an den
Heizleiterteilen erreichen. Die Kontaktierung ist jedoch we-
sentlich einfacher, wenn nicht einzelnen Heizleiterteilen Strom
zugeführt werden muß, sondern nur einem Heizleiter mit Abstu-
fungen der Heizleistung. Diese Abstufungen werden am einfach-
sten durch die geometrische Gestaltung (Querschnitt und Länge)
bewirkt, sind aber auch durch Abstufungen etwa der Porosität
oder der Zusammensetzung des Heizleiters möglich. Von wesentli-
cher Bedeutung ist, daß durch die Umschließung der Anordnung
mit Heizleiter rundum (anstelle von Drahtwicklungen oder mäan-
derförmigen Beschichtungen) die für die Erzielung richtiger
Meßwerte notwendige Minimierung thermisch bedingter Meßfehler
erreicht wird.

Das Meßelement des einen Sensors kann auch nahe beim Meßelement
des anderen Sensors im gleichen Abgasstrom liegen, wenn man das
Meßelement des einen Sensors weitgehend ohne katalytische Wir-
kungen gestaltet, während das Meßelement des anderen Sensors
von einer Verbrennungsreaktionen aktiv katalysierenden Schicht
überdeckt und selbst aus katalytisch aktiven Stoffen gebildet
ist. Auch bei dieser Form der Einrichtung ist sowohl der Ein-
satz potentiometrischer als auch der resistiver Sauerstoffsensoren möglich.

In jedem Fall müssen beide Sensoren möglichst genau den Par-
tialdruck oder die Konzentration des Sauerstoffs liefern, um
Lambda berechnen zu können. Genügend stabile resistive Sensoren
mit großem Meßbereich können vollständig im Meßgas eingebaut
sein, wogegen potentiometrische Sensoren einer Bezugselektrode

- 11 -

bedürfen, die man in der Regel an der gasdichten Wand eines Festelektrolyten auf der dem Meßgas gegenüberliegenden Seite mit Luft gestaltet.

Die Verwendung einer von den Meßelementen abgetrennten Katalysatoranordnung hat den Vorteil, daß man durch ihre Ausführung und Temperatur das totale chemische Gleichgewicht tatsächlich weitestgehend erreichen kann. Verwendet man aber nahe beieinander liegende Meßelemente, das eine ohne, das andere mit ausgeprägt katalytischen Eigenschaften, so werden die beiden Sensoren zumindest annähernd gleiche Temperatur haben. Dann sind an den beiden Meßelementen variable unberechenbare Nichtgleichgewichte zu erwarten, so daß nur CH_x indiziert, jedoch nicht genau gemessen werden kann.

Für die Temperaturen der einzelnen Sensoren gibt es bestimmte optimale Bereiche. Die Temperatur des Sensors im unbehandelten Abgas sollte in dem Bereich liegen, in dem die von Nebenreaktionen und von Adsorptionsprozessen bestimmten Störungen der Sauerstoffelektrodenreaktion weitgehend verschwunden und die Reaktionen der Rest-Kohlenwasserstoffe noch langsam sind; dieser Bereich liegt nach bisherigen Erfahrungen zwischen 600 °C und 800 °C. Die Temperatur des Sensors in dem mit heißem Katalysator nachbehandelten Abgas sollte sich von der Katalysatortemperatur nicht zu sehr unterscheiden, damit das im Katalysator eingestellte chemische Gleichgewicht sich nicht noch im Sensor stark verändern muß. Deshalb sollte der Katalysator zur Nachverbrennung mit etwa 900 °C bis 1100 °C räumlich bis in den Bereich des Sensors mit einer Temperatur um 900 °C hineinragen (s. DE 43 23 879.3).

Für genaue Bestimmungen benötigt man Lambda mindestens auf Tausendstel genau, wozu außer exakten Berechnungsformeln vor allem

- 12 -

möglichst genau bestimmte Sauerstoffpartialdrücke erforderlich sind. Diese Forderung läßt sich nur erfüllen, wenn die einzelnen Sensoren in sich weitestgehend isotherm sind, was bei den kommerziellen Lambdasonden für Kraftfahrzeuge bisher in der Regel nicht der Fall ist.

Allerdings kann man unter Nutzung des Verfahrens auch Geräte herstellen, die, ohne den vollen Umsatz der Kohlenwasserstoffreste im Abgas anzustreben, nur halbquantitative Aussagen darüber liefern, ob eine Konzentrationsschwelle der Rest-Kohlenwasserstoffe unter- oder überschritten ist. Je nach Verfolgen des einen oder anderen Ziels kann man unterschiedlich aufwendige Einrichtungen nutzen.

Nachfolgend werden Verfahren und Einrichtung mit Beispielen erläutert. In den zugehörigen Zeichnungen zeigt

Fig. 1 die maximalen Spannungen potentiometrischer Sensoren für Propen (1000, 500, 100, 10 Vol.-ppm) bei 800 °C und die den Zuständen entsprechenden Lambda-Differenzen bei der Verbrennung eines Kraftstoffs mit dem Kohlenstoff/Wasserstoff(H₂)-Verhältnis 1 in Abhängigkeit von Lambda;

Fig. 2 die maximalen Spannungen potentiometrischer Sensoren für Octan (1000, 500, 100, 10 Vol.-ppm) bei 800 °C und die den Zuständen entsprechenden Lambda-Differenzen bei der Verbrennung von Octan in Abhängigkeit von Lambda;

Fig. 3 die Abhängigkeit der Lambda-Differenz und der Zellspannungsdifferenz isothermer galvanischer Zellen bei 900 °C von der Propenkonzentration in einem aus Kraftstoff mit dem Kohlen-

- 13 -

stoff/Wasserstoff(H_2)-Verhältnis 1 mit Luft gebildeten Gleichgewichtsgas bei vier verschiedenen Lambda-Werten;

Fig. 4 die Abhängigkeit der Lambda-Differenz und der Zellspannungsdifferenz isothermer galvanischer Zellen bei 900 °C von der Octankonzentration in einem aus Octan mit Luft entstandenen Gleichgewichtsgas bei vier verschiedenen Lambda-Werten;

Fig. 5 die schematische Darstellung einer Meßeinrichtung mit zwei resistiven Sauerstoffsensoren in zwei parallelen Gasströmen, von denen der eine vor dem Sensor eine Katalysatoranordnung durchquert;

Fig. 6 die schematische Darstellung einer Meßeinrichtung mit zwei potentiometrischen Sauerstoffsensoren in einem Gasstrom mit zwischengeschalteter Katalysatoranordnung;

Fig. 7 eine Anordnung mit zwei hintereinander liegenden Festelektrolytrohrzellen und einer Katalysatoranordnung dazwischen, die von einer Isolations- und einer Heizleiterschicht umhüllt sind;

Fig. 8 und 8a Anordnungen mit planaren Sensoren auf ZrO_2 -Folienkeramik mit Luftspalt;

Fig. 9 eine Anordnung mit Dickschichtsensor auf dem Boden eines Festelektrolytrohrs mit Luft-Bezugselektrode; und

Fig. 10 eine Anordnung mit zwei resistiven Sauerstoffsensoren, wovon der eine in eine Verbrennungsreaktionen katalysierende Masse eingehüllt ist.

Bei Messungen im Abgas von Kraftfahrzeugen erhält man je nach Zustand der Anlage und ihrer Belastung sehr unterschiedliche Ergebnisse, so daß sich das Verfahren besser mit Daten be-

- 14 -

schreiben läßt, die für bestimmte konstant gehaltene Bedingungen berechnet sind. Solche Daten sind konkret für potentiometrische Sensoren erhältlich. Weiterhin lassen sich die Vorteile des gefundenen Verfahrens am deutlichsten in der Gegenüberstellung zu Daten zeigen, die man mit bisher angestrebten CH_x -Sensoren im Idealfall erwarten könnte.

Fig- 1 zeigt die elektrische Spannung einer galvanischen Zelle mit oxidionenleitendem Festelektrolyten bei 800 °C zwischen einer Elektrode ohne katalytische Aktivität und einer Elektrode, an der Katalysatoren totales chemisches Gleichgewicht einstellen, bei vier verschiedenen Propenkonzentrationen in einem im übrigen ins chemische Gleichgewicht gebrachten Gas über Lambda eines aus Luft und einem Kraftstoff der Bruttozusammensetzung C_nH_{2n} gebildeten Verbrennungsabgases. Man findet in diesen Idealkurven potentiometrischer Propensensoren hohe Peaks, die mit abnehmender Propenkonzentration schnell an Breite und Höhe verlieren und bei $\text{Lambda} = 1$ verschwinden. Ähnliche Kurven (Fig. 2) ergeben sich für vier Octan-Restkonzentrationen, die bei der Verbrennung von Octan mit Luft verbleiben; nur die Breite und Höhe der Kurven ist größer, weil je Octan-Molekül 12,5 O_2 -Moleküle statt 4,5 je Propen-Molekül umgesetzt werden. Aus diesen Kurven geht hervor, daß die Signale potentiometrischer Sensoren für Kohlenwasserstoffe außer von deren Art und Konzentration stark von Lambda abhängen. Abgesehen davon, daß diese Idealkurven an isothermen Sensoren nicht in voller Ausprägung erhältlich sind, erscheint die Nutzung für quantitative CH_x -Bestimmungen schwer vorstellbar.

Wenn den gleichen Elektroden Bezugselektroden gegenüberstehen, so daß sich Sauerstoffpartialdrücke ermitteln und Berechnungen von Lambda sowie Lambda-Differenzen möglich sind, erhält man unter ansonsten gleichen Bedingungen für die Lambda-Differenzen

-15-

die Linien in Fig. 1 und 2, die ohne sprunghafte Änderungen verlaufen und nur eine geringfügige Abhängigkeit der Lambda-Differenzen von Lambda anzeigen.

In den Fig. 3 und 4 sind die elektrischen Spannungen und die Lambda-Differenzen zu denselben Sensoren in Abhängigkeit von den Propen- bzw. Octan-Restkonzentrationen im jeweiligen Abgas für verschiedene Lambdawerte aufgetragen. Bei den Lambda-Werten < 1 treten in den Spannungskurven sprunghafte Änderungen auf, bei den Lambda-Werten > 1 nicht. Dagegen steigen die Lambda-Differenzen in jedem Fall gleichförmig mit der Kohlenwasserstoffkonzentration an. Der Anstieg ändert sich zwar erheblich mit der Art des Kohlenwasserstoffs, aber nur wenig mit Lambda. In der Praxis hat man sich zu entscheiden, ob man die Lambda-Differenz selbst als Maß für die Summe der Rest-Kohlenwasserstoffe verwendet oder sie mit dem für einen bestimmten Stoff und zweckmäßig für $\text{Lambda} = 1$ berechneten oder experimentell ermittelten Faktor umrechnet in die Konzentration eines Stoffs, der die Summe der Rest-Kohlenwasserstoffe repräsentieren soll.

Von den vielen Einrichtungen, mit denen sich das Verfahren je nach den Ansprüchen an die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ausführen läßt, können hier nur wenige Beispiele erläutert werden.

Nach Fig. 5 strömt ein Teil des Abgasstroms aus dem Abgaskatalysatorsystem 5 des Kraftfahrzeugs in die durch die Heizvorrichtung 4 auf Betriebstemperatur gehaltene Meßeinrichtung, wo sie in zwei parallele Ströme aufgeteilt wird. Der eine Abgasstrom durch das Rohr 10 trifft direkt auf den resistiven Sensor 1, der andere durch das Rohr 11 durchquert zunächst die Katalysatoranordnung 3, bevor er den resistiven Sensor 2 umspült. Die

von den Sensoren erhaltenen Signale werden in einer elektronischen Vorrichtung 6 in bekannter Weise bis zur Berechnung und Anzeige von Lambda verarbeitet, und durch Mittel 7 wird die Differenz zwischen den beiden Lambda-Werten gebildet und diese direkt zur Anzeige gebracht oder der mit dieser Differenz erhaltene Wert nach Multiplikation mit einem Faktor, der zur Konzentration eines für die Summe der Kohlenwasserstoffreste im Abgas repräsentativen Kohlenwasserstoffgases führt.

Nach Fig. 6 wird das zu untersuchende Abgas direkt aus dem Endstück des Abgaskatalysators 5 in ein Rohr 12 geleitet, das hintereinander den potentiometrischen Sensor 8, die Katalysatoranordnung 3 und den potentiometrischen Sensor 9 enthält. Zu den potentiometrischen Sensoren gehört jeweils eine Meßelektrode im Inneren des Rohrs 12 aus Festelektrolytmaterial und eine Luft-Bezugselektrode auf der Außenseite des Rohrs 12.

Die elektrische Heizvorrichtung 4 hält die Sensoren 8 und 9 sowie die Katalysatoranordnung 3 auf den notwendigen Betriebstemperaturen. Die Signalverarbeitung in 6 ist auf potentiometrische Sensoren eingerichtet und verläuft im übrigen in 6 und 7 wie zu Fig. 5 gesagt.

Fig. 7 zeigt eine spezielle Ausführung der in Fig. 6 dargestellten Sensoranordnung, deren Kernstück in Abgas-Prüfgeräten verwendet werden kann, die mit der in Fig. 7 dargestellten Ausstattung aber auch in das Endstück der Hülse eines Abgaskatalysators (s. 5 in Fig. 6) eingebaut werden kann. Das Festelektrolytrohr 12 besteht aus dünnwandiger temperaturwechselbeständiger ZrO_2 -Keramik, auf dem sich innen die kurzen, mit jeweils einer festgesinterten Drahtschleife gebildeten Meßelektroden 13 und 14 und außen die beiden Luft-Bezugselektroden 15 und 16 befinden. Im Zwischenraum gelagertes poröses körniges Katalysa-

-17-

tormaterial 17 reicht bis in den Raum der Meßelektrode 14 hinein, der übrige Raum ist mit körnigem Material 18 aus Sinterkorund gefüllt. Die Leitungen zu den Elektroden sind elektrisch isoliert nach einer Seite zu einem keramischen Sockel 19 geführt, in dem auch das Festelektrolytrohr 12 steckt und das Öffnungen für den Durchgang von Luft sowie axial den Ausgang für das Meßgas enthält. Die andere Seite des Festelektrolytrohrs 12 steckt auf einem Stahlteil 20 mit einer Öffnung für den Eintritt von Meßgas. Das derart montierte Festelektrolytrohr 12 ist außen einschließlich der Bezugselektroden 15 und 16, den (nicht eingezeichneten) Temperaturmeßfühlern an den Festelektrolytzellen und der Leitungen zu diesen Meßelementen mit einer porösen elektrisch isolierenden Schicht 21 umhüllt. Auf dieser Schicht 21 ist die poröse Schicht 22 aus Heizleitermaterial aufgebracht, und zwar mit derartigen Abstufungen des Querschnitts, daß der Katalysator eine höhere Temperatur als die galvanischen Zellen annimmt. Die Heizleiterschicht 22 umschließt einen Gewindeansatz an dem Stahlteil 20, das mit der Schutzhülle 23 verschweißt ist und über das deshalb Heizstrom zugeführt werden kann. Auf der anderen Seite ist die elektrische Kontaktierung 24 für den Heizstrom in das Heizleitermaterial eingebettet. Die Aufbringung einer Isolationsschicht 21 aus Korund und einer Heizleiterschicht 22 aus Lanthan-Strontium-Chromit kann z.B. auf das rotierende Festelektrolytrohr 12 mit Meßelementen und Zuleitungen durch Plasma-Pulverspritzen, erfolgen.

Der Heizstrom wird über die Kontakte d und e geleitet. Die Zellspannung zwischen der katalytisch inaktiven Meßelektrode 13 und der Bezugselektrode 15 ist an den Kontakten a und b, die zwischen der Meßelektrode 14 im Gleichgewichtsgas und der Be-

-18-

zugselektrode 16 an den Kontakten a' und c meßbar. Nicht eingezeichnet sind die Kontakte der Temperaturmeßfühler.

Eine Art der rationellen Fertigung galvanischer Festelektrolytzellen liegt der in Fig. 8 dargestellten Anordnung zugrunde. Eine Keramikfolie 25 trägt eine Heizleiterschicht 26 und ist über eine einen Luftspalt schaffende Keramikfolie 27 mit einer Folie 28 aus stabilisiertem Zirconiumdioxid, die die Luft-Bezugselektroden 29 und 30 trägt, zu einem gasdichten Gebilde zusammengefügt. Den Luft-Bezugselektroden 29 und 30 gegenüber sind außen die katalytisch inaktive Elektrode 31 und die katalytisch aktive Elektrode 32 mit poröser, Katalysatorteilchen enthaltenden Deckschicht 33 auf die Folie 28 aufgebracht. Für genaue Messungen sind (nicht gezeichnete) Temperaturmeßfühler an den beiden galvanischen Zellen notwendig. Vorteilhaft ist eine Heizung, die erlaubt, die galvanische Zelle mit der katalytisch aktiven Elektrode auf eine Temperatur aufzuheizen, die 100 bis 200 K höher liegt als die der anderen Zelle.

Wenn die Einrichtung aber nur anzeigen soll, ob die Schadstoffkonzentration wesentlich unter oder über einem Schwellenwert liegt, können die Luft-Bezugselektroden 29 und 30 vereint auf einer mittleren Temperatur gehalten werden und die Elektroden 31 und 32 entsprechend Fig. 8a nebeneinander angeordnet sein.

In Fig. 9 ist dargestellt, wie ein rationell durch Siebdruck präparierter Sensor mit einer katalytisch inaktiven Elektroden-schicht 34 und einer katalytisch aktiven Elektrodenschicht 35, die mit einer porösen, Katalysatorteilchen enthaltenden Schicht 36 überdeckt ist, durch Zusammenfügen mit einem gasdichten Rohr 37 aus partiell stabilisiertem Zirconiumdioxid mit ebenem Boden 38 und Luft-Bezugselektrode 39 auf die Ermittlung von Lambda

-19-

und Lambda-Differenzen eingerichtet ist. Die Elektrodenschichten 34 und 35 befinden sich auf einer porösen Keramik 40 aus partiell stabilisiertem Zirconiumdioxid. Zur Begünstigung der Einstellung des chemischen Gleichgewichts an der Elektroden-schicht 35 enthält auch der darunter befindliche Teil der Kera-mik 40 Katalysatorteilchen in seinen Poren. Eine Heizleiter-schicht 41 zwischen den elektrisch isolierenden Keramikschich-ten 42 und 43 hält die galvanischen Zellen auf Betriebstempera-tur. Der Boden 38 des Rohrs 37 trägt eine katalytisch inaktive metallische Schicht 44, die von der gleichen Art wie die Elek-trodenschicht 34 sein kann und die mit dieser Schicht 34 elek-trisch leitend verbunden ist. Aus der elektrischen Spannung zwischen a und b ermittelt man Lambda des unbehandelten Abgases und aus der zwischen a und c Lambda des weitgehend ins Gleich-gewicht gebrachten Abgases, womit die Schadstoffe anzeigende Lambda-Differenz zugänglich ist. Über die Kontakte d und e wird der Heizstrom zugeführt, zugleich aber auch der die Temperatur signalisierende elektrische Widerstand gemessen.

Fig. 10 zeigt einen resistiven Sensor 45 auf einem dichten ke-ramischen Träger 46, der direkt dem Meßgas ausgesetzt ist, und einen zweiten resistiven Sensor 47, der in eine elektrisch iso-lierende Masse 48 mit Verbrennungsreaktionen katalysierenden Teilchen eingebettet ist. Durch die Heizung 49 wird die Be-triebstemperatur der Anordnung eingestellt.

Mit den in Fig. 8 bis 10 dargestellten Anordnungen ist es schwierig, isotherme Sensoren zu verwirklichen und die Einstel-lung vollständigen chemischen Gleichgewichts im Abgas zu errei-chen. Deshalb sind die -damit erzielbaren Ergebnisse nicht sehr zuverlässig. Man muß wiederholt Kalibrierungen vornehmen und mit grober Indikation von Schadstoffen zufrieden sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Prüfung und Regelung des Luft-Kraftstoffgemisches beispielsweise bei Kraftfahrzeugen unter Verwendung eines bekannten Verfahrens zur Ermittlung des Luftfaktors Lambda aus dem Sauerstoffpartialdruck des weitestgehend ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgases bei Kenntnis der mittleren Zusammensetzung des Kraftstoffs, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zum Sauerstoffpartialdruck des weitestgehend ins chemische Gleichgewicht gebrachten Abgases der Sauerstoffpartialdruck in Abgas, das keinen Mitteln zur Einstellung des totalen Gasgleichgewichts ausgesetzt ist, gemessen, aus den beiden Sauerstoffpartialdrücken Lambda ermittelt, die Differenz der Lambda-Werte gebildet und diese als Maß für die Konzentration der Summe der Kohlenwasserstoff-Reste im Abgas verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man für das Verfahren den Anstieg der Differenz der Lambda-Werte mit der Konzentration eines bestimmten repräsentativen Stoffs oder Stoffgemischs in Abgas, das beim Umsatz verwendeter Kraftstoffe mit Luft bis zum totalen chemischen Gleichgewicht entsteht und dann den Lambda-Wert 1 aufweist, rechnerisch ermittelt, damit einen Faktor bildet und diesen zur Umrechnung gemessener Differenzen von Lambda-Werten auf die anzugebende Kon-

zentration des repräsentativen Stoffs oder Stoffgemischs benutzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man in einem weitestgehend ins totale chemische Gleichgewicht gebrachten Abgas mit Lambda-Werte in der Nähe von 1,00 verschiedene Volumenkonzentrationen eines bekannten Kohlenwasserstoffgases oder einer bekannten Kohlenwasserstoff-Gasmischung durch entsprechende Gaszuführung einstellt, bei festgelegten Temperatur- und Strömungsbedingungen an den beiden Sauerstoffsensoren die Lambda-Differenz bestimmt, die Funktion zur Abhängigkeit der Lambda-Differenz von der Volumenkonzentration der bekannten Substanz ermittelt und der Auswertung der Signale zugrundelegt, indem man mit den am Abgas mit unbekannter Mischung von Kohlenwasserstoffverbindungen erhaltenen Signalen die Konzentration der bekannten Substanz, die dieselben Signale erzeugen würde, berechnet und anzeigt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Ergebnisse von eingeführten Geräten zur üblichen HC-Messung an verschiedenen Abgasen vergleicht mit an den gleichen Abgasen gemessenen Lambda-Differenzen und daraus eine Kalibrierkurve berechnet, mit der ermittelte Lambda-Differenzen auf HC-Konzentrationen der bisher üblichen Meßart umgerechnet werden.

5. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit bekannten Mitteln zur weitestgehenden Einstellung des chemischen Gleichgewichts im zu untersuchenden Abgas wie beispielsweise einer mit einer Heizvorrichtung (4) aufgeheizten redoxbeständigen Katalysatoranordnung (3) und zwei Sensoren bekannter Art (1 und 2 oder 8 und 9) zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks sowie Vorrichtungen (6) zur Verarbei-

- 22 -

tung der Signale der Sensoren bis zur Berechnung und Anzeige von Lambda, wobei sich der eine Sensor (2) in dem weitgehend ins chemische Gleichgewicht gebrachten Gas befindet und mit seinem Meßelement räumlich eng mit der Katalysatoranordnung (3) verbunden sein kann, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Meßelement des anderen Sensors (1) in einem Strom des nicht weiter behandelten Abgases eingebaut ist und Mittel (7) zur Bildung der Differenz zwischen den beiden Lambda-Werten, die sich mit den Signalen der beiden Sensoren (1 und 2 oder 8 und 9) ergeben, sowie zur Anzeige dieser Differenz oder der mit rechnerisch oder experimentell ermittelten Faktoren daraus berechneten Konzentration eines repräsentativen Kohlenwasserstoffgases als Maß für die Konzentration der Summe der Kohlenwasserstoff-Reste im Abgas vorgesehen sind.

6. Einrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sensoren (1 und 2 oder 8 und 9) hintereinander im gleichen Meßgasstrom liegen, wobei sich der erste Sensor (1) im unbehandelten Abgas und der zweite Sensor (2) in Abgas nach der durch bekannte Mittel erreichten, mehr oder weniger vollständigen Einstellung chemischen Gleichgewichts befindet.

7. Einrichtung nach Anspruch 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die von Gas durchströmten Rohre (10 bis 12) mit den Sensoren (1 und 2 oder 8 und 9) und der Katalysatoranordnung (3) einschließlich längs der Rohre geführter elektrischer Leitungen zu den Sauerstoffsensoren und Temperaturmeßfühlern mit poröser elektrisch isolierender keramischer Masse (21) umhüllt und direkt auf diese poröse Hülle Schichten aus Heizleitermaterial (22) mit abgestufter Heizleistung aufgebracht sind.

8. Einrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwei potentiometrische Sauerstoffsensoren mit ihren Meßelektro-

- 23 -

den (31 und 32 bzw. 34 und 35) dem Abgas ausgesetzt sind, wobei die eine Meßelektrode (31 bzw. 34) katalytisch inaktiv und die andere katalytisch aktive Meßelektrode (32 bzw. 35) zusätzlich mit einer porösen, Katalysatorteilchen enthaltenden Deckschicht (33 bzw. 36) Verbrennungsreaktionen aktiv katalysierend gestaltet ist.

9. Einrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwei resistive Sauerstoffsensoren (45 und 47) dem Abgas ausgesetzt sind, wobei der eine Sauerstoffsensor (45) auf einem gasdichten keramischen Träger (46) aufgebracht und der andere (47) in eine poröse Masse (48) mit Verbrennungsreaktionen katalysierenden Teilchen eingebettet ist.

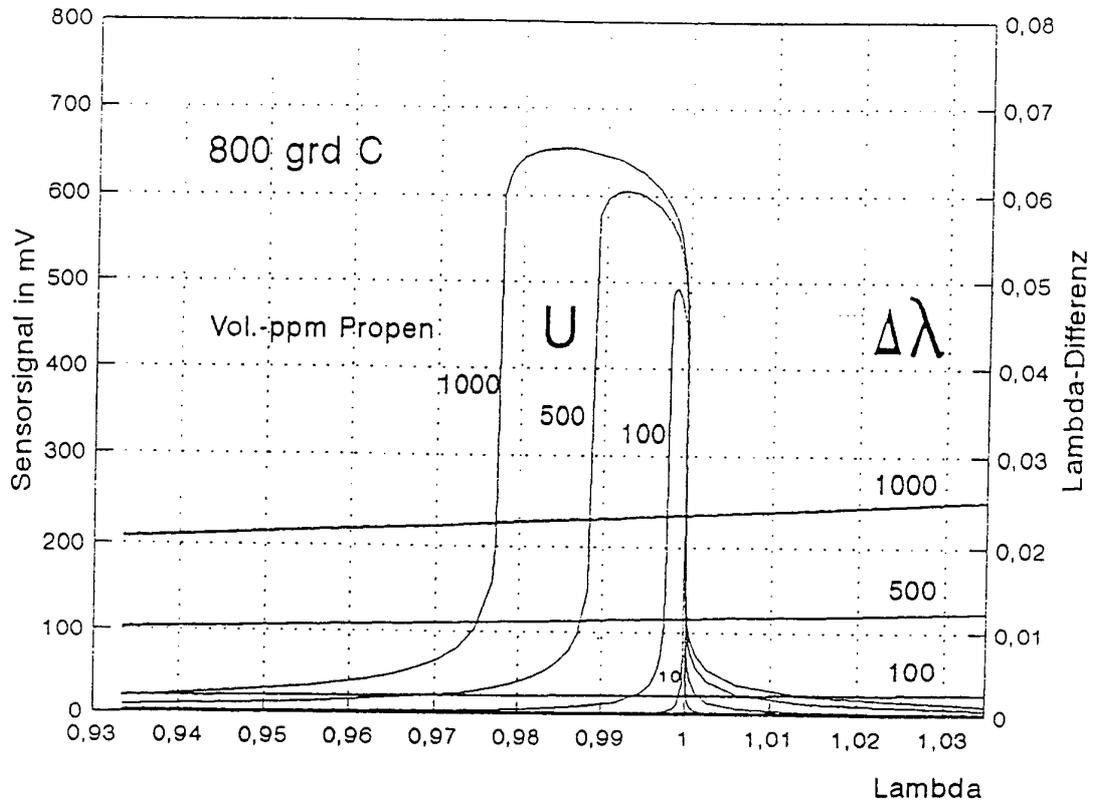


Fig. 1

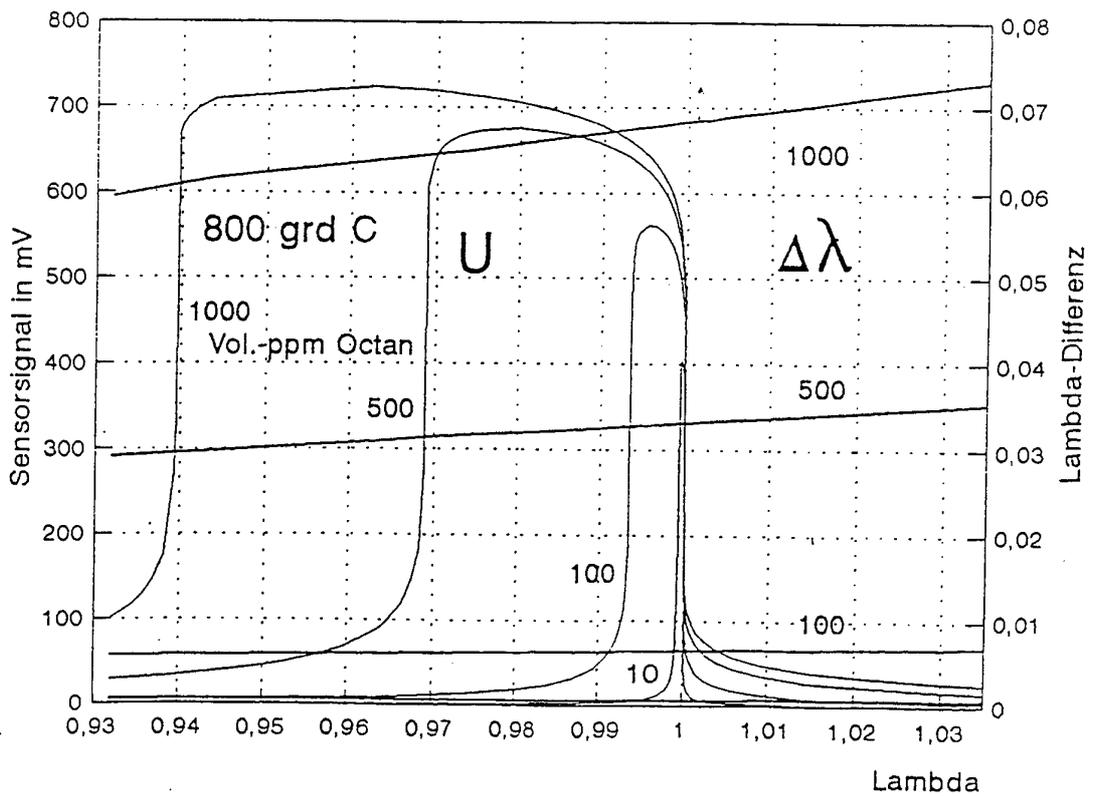


Fig. 2

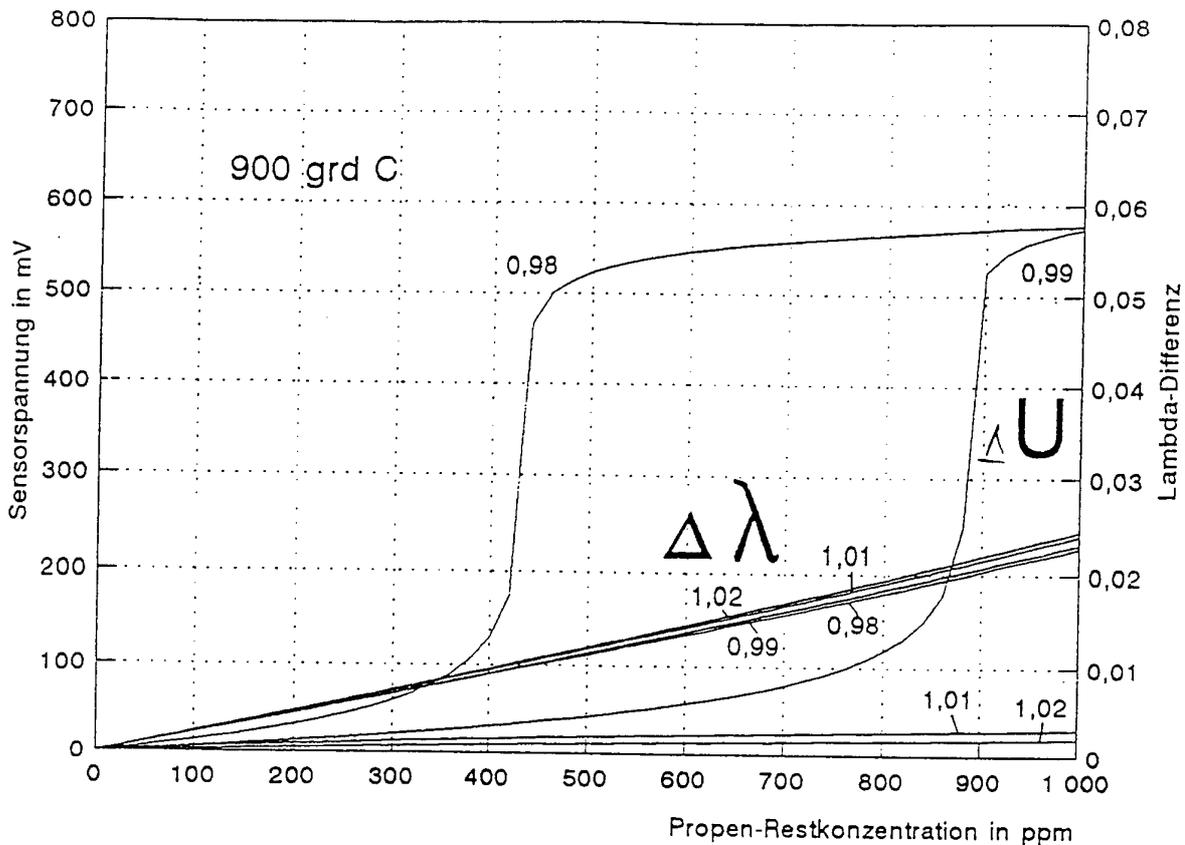


Fig. 3

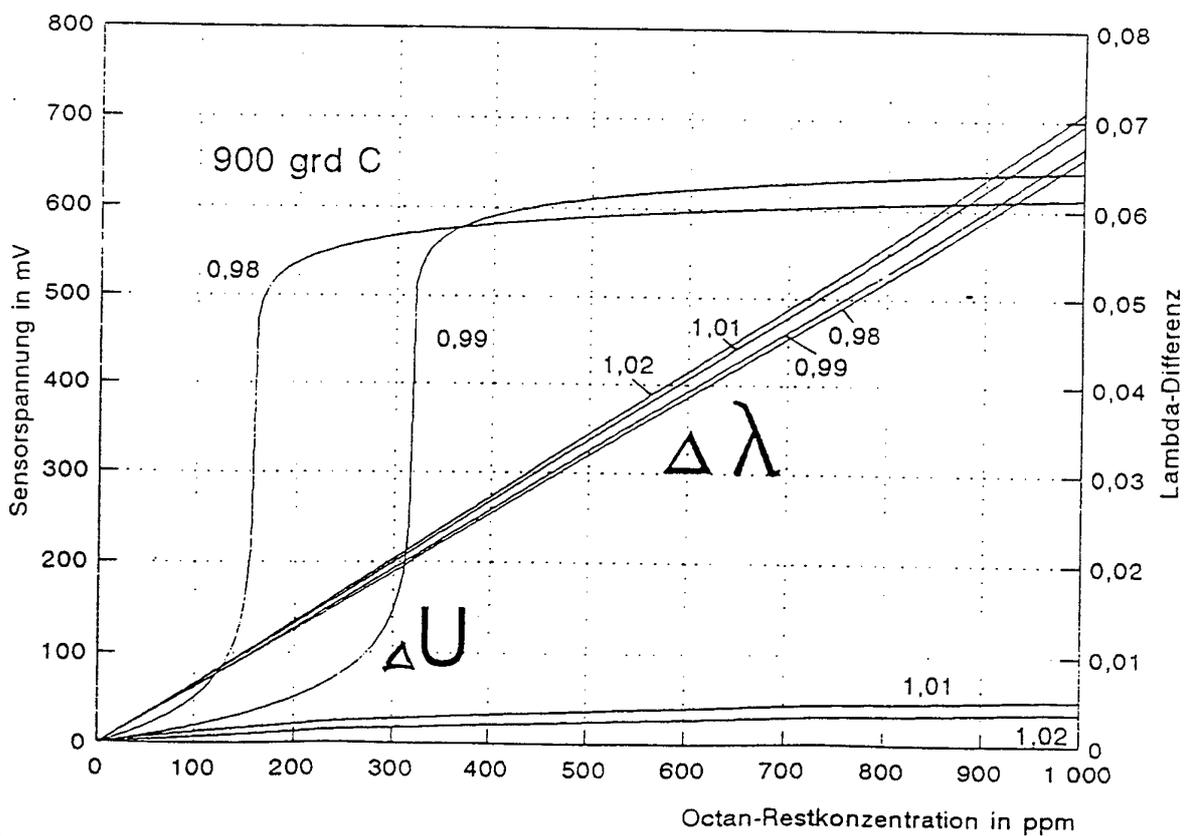


Fig. 4

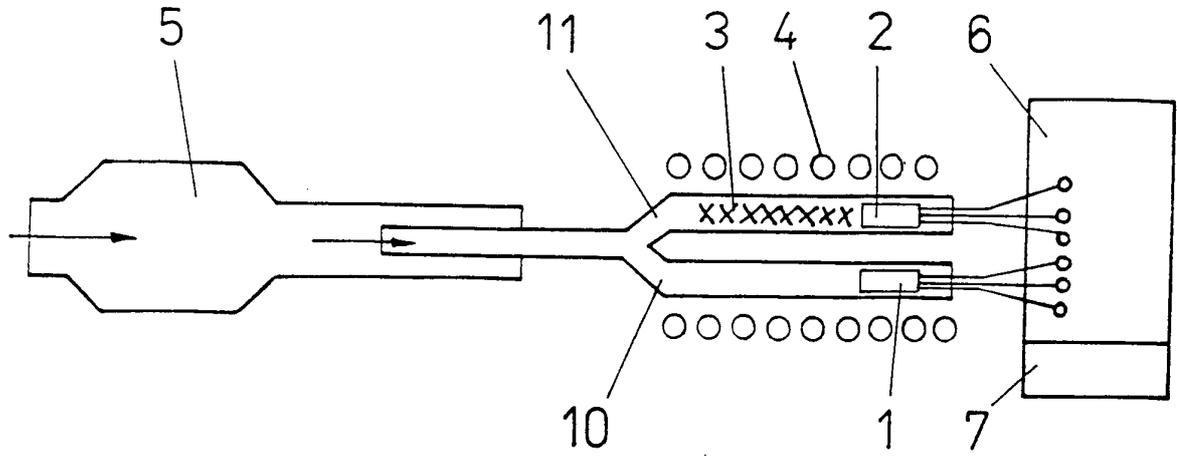


Fig. 5

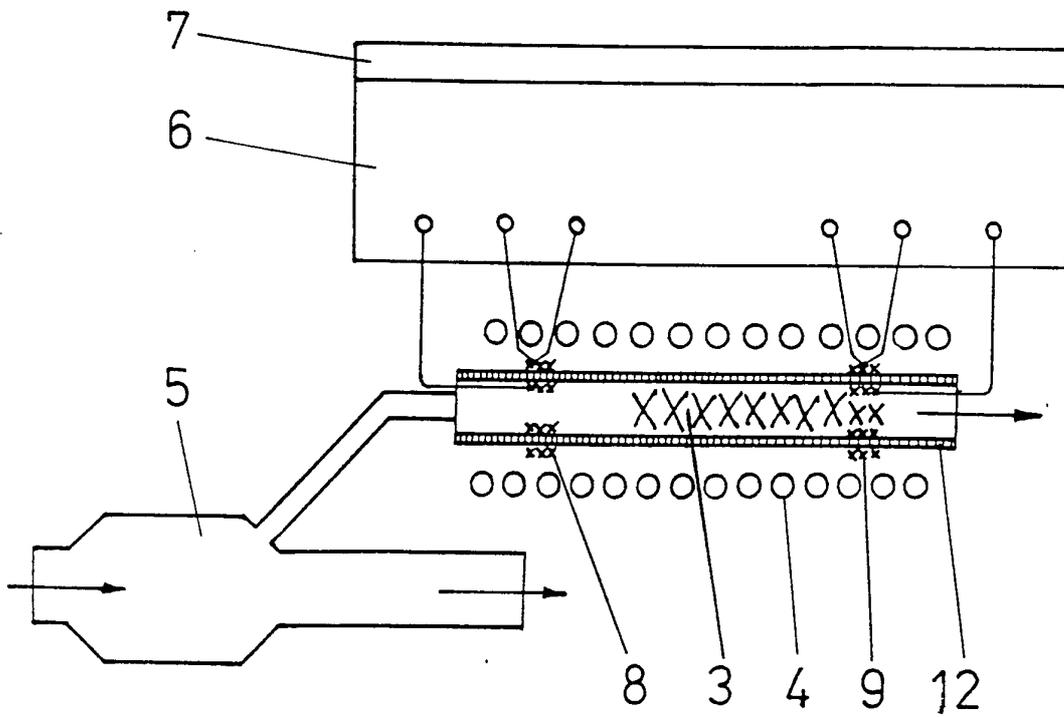


Fig. 6

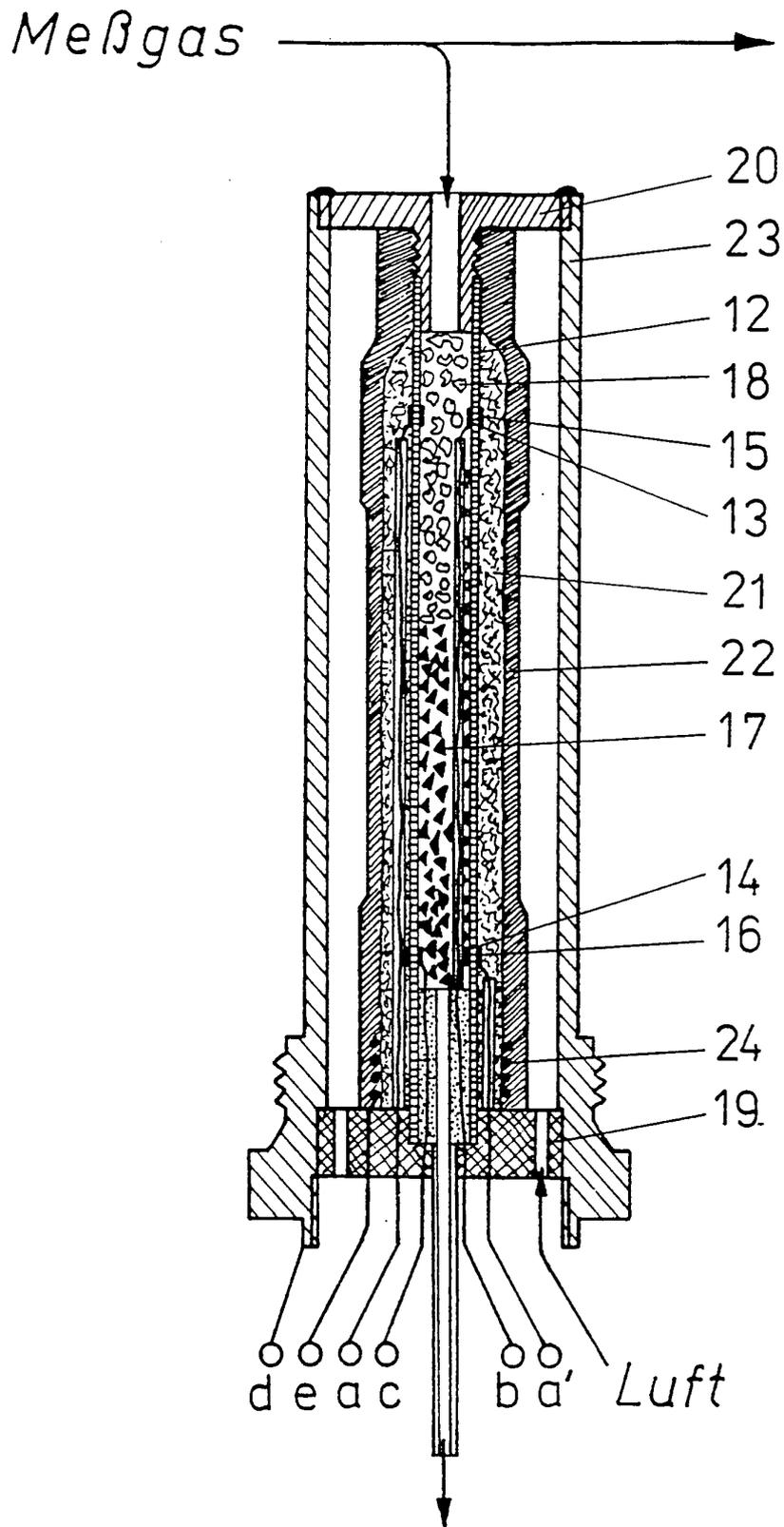


Fig. 7

Meßgas

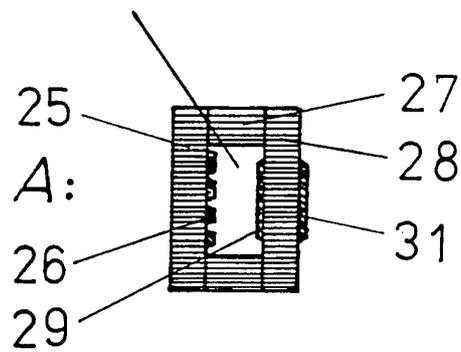
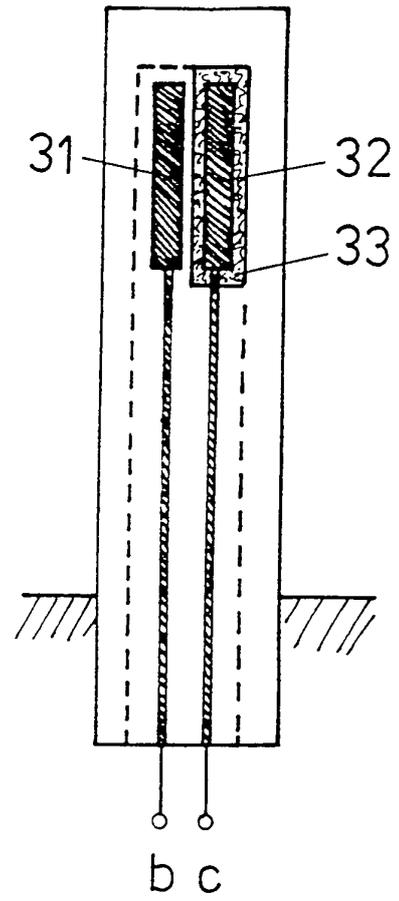
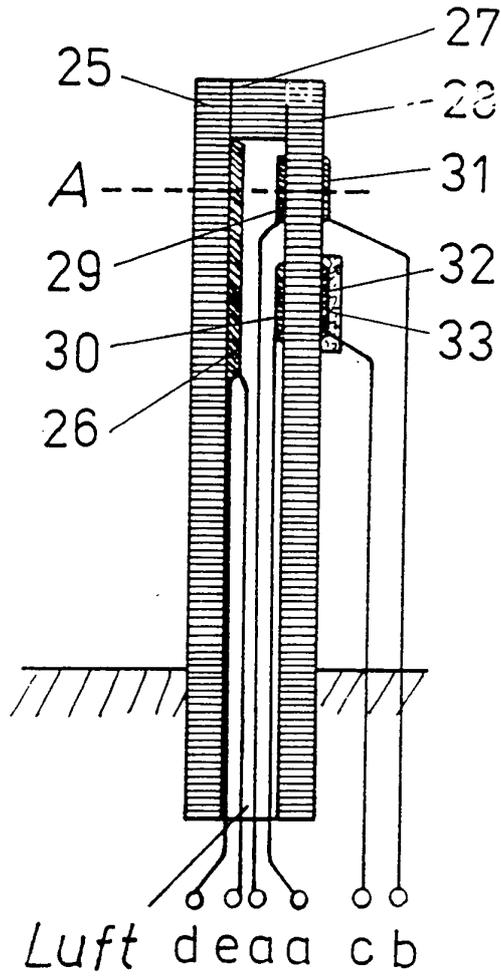


Fig. 8

Fig. 8 a

Meßgas

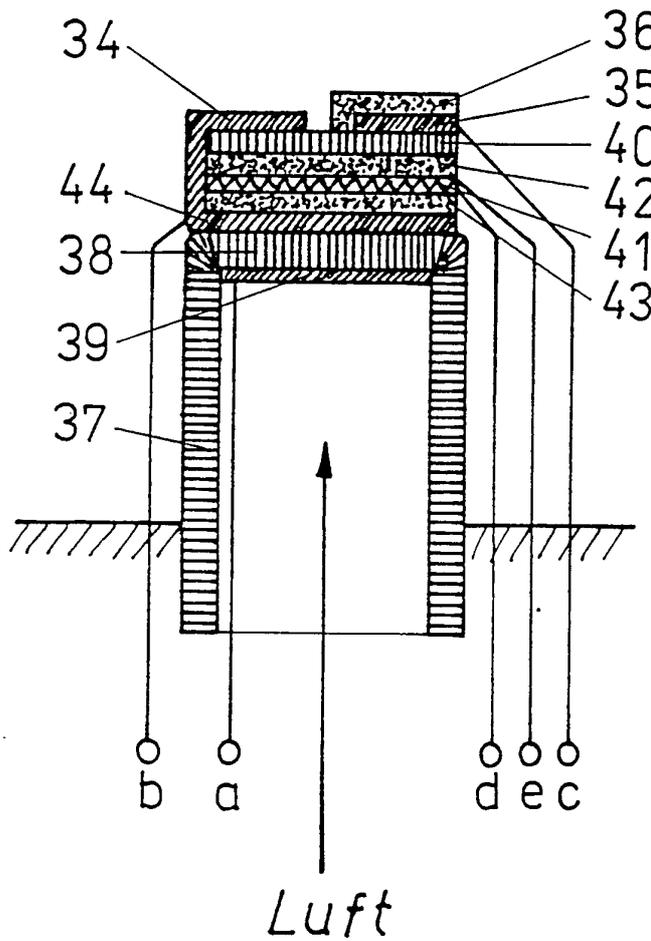


Fig. 9

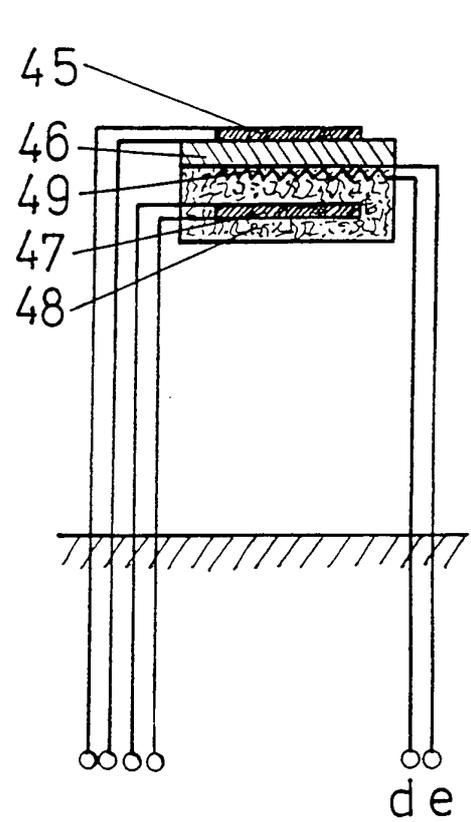


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati. Application No

PCT/EP 94/04040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 F01N3/20 F02D41/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 F01N F02D G01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 157 921 (ITO ET AL) 27 December 1992 see column 1, line 45 - column 3, line 35 see column 4, line 33 - column 6, line 17; figures ---	1-6
A	WO,A,93 03358 (FORD MOTOR COMPANY) 18 February 1993 see the whole document ---	1-9
A	DE,A,38 30 515 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG) 22 March 1990 see the whole document ---	1
A	US,A,5 265 417 (VISSER AT AL.) 30 November 1993 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 1995

Date of mailing of the international search report

06.04.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Moualed, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 94/04040	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5157921	27-10-92	JP-A- 3293544	25-12-91
WO-A-9303358	18-02-93	US-A- 5363091	08-11-94
		CA-A- 2114787	18-02-93
		EP-A- 0598785	01-06-94
		JP-T- 6509644	27-10-94
		US-A- 5365216	15-11-94
DE-A-3830515	22-03-90	NONE	
US-A-5265417	30-11-93	DE-A- 4342035	14-07-94
		GB-A- 2274169	13-07-94
		JP-A- 6235709	23-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/04040

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 F01N3/20 F02D41/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)
 IPK 6 F01N F02D G01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 157 921 (ITO ET AL) 27. Dezember 1992 siehe Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 3, Zeile 35 siehe Spalte 4, Zeile 33 - Spalte 6, Zeile 17; Abbildungen	1-6
A	WO,A,93 03358 (FORD MOTOR COMPANY) 18. Februar 1993 siehe das ganze Dokument	1-9
A	DE,A,38 30 515 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG) 22. März 1990 siehe das ganze Dokument	1
A	US,A,5 265 417 (VISSER AT AL.) 30. November 1993	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. März 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.04.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Moualed, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/04040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5157921	27-10-92	JP-A- 3293544	25-12-91
WO-A-9303358	18-02-93	US-A- 5363091	08-11-94
		CA-A- 2114787	18-02-93
		EP-A- 0598785	01-06-94
		JP-T- 6509644	27-10-94
		US-A- 5365216	15-11-94
DE-A-3830515	22-03-90	KEINE	
US-A-5265417	30-11-93	DE-A- 4342035	14-07-94
		GB-A- 2274169	13-07-94
		JP-A- 6235709	23-08-94