

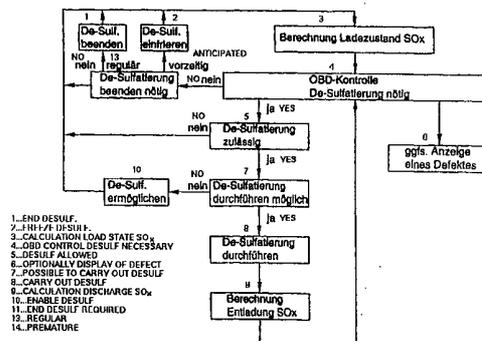
<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>F02D 41/02, F01N 7/00</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/23702</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCI/EP99/07212</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. September 1999 (29.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 47 875.5      16. Oktober 1998 (16.10.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-38436 Wolfsburg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): POTT, Ekkehard [DE/DE]; Westring 33, D-38518 Gifhorn (DE). SPLISTESER, Gunnar [DE/DE]; Gardelegener Strasse 10, D-38442 Wolfsburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT; Brieffach 1770, D-38436 Wolfsburg (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, IN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DESULFURIZING A NO<sub>x</sub> ACCUMULATING CATALYST SYSTEM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DE-SULFATIERUNG EINES NO<sub>x</sub>-SPEICHERKATALYSATORS

(57) Abstract

Disclosed is a method for desulfurizing a NO<sub>x</sub> accumulating catalyst system that is arranged downstream from a lean operated internal combustion engine, whereby the condition in which the catalyst is loaded with sulfur is determined and/or the activity of the catalyst is monitored by means of on board diagnosis. When maximum load acceptance is exceeded or an irregularity occurs in the activity of said catalyst, the acceptability of desulfurization is initially verified by monitoring safety-related components to see if they are operating correctly and by monitoring the driving situation in compliance with certain driving parameters. Subsequently, the possibility of performing desulfurization is verified for compliance with the predetermined driving parameters. If desulfurization is acceptable, the required desulfurization parameters are set and desulfurization occurs. Desulfurization is performed until a predetermined degree of desulfurization is obtained or the actual results of the acceptance test require a premature termination or interruption of said desulfurization. If this is the case, desulfurization is resumed according to the previously obtained degree of desulfurization if the acceptance criteria are present or, as in the case of a normal termination of the desulfurization process, the process is repeated by returning to step one of the above-mentioned method. The inventive method is particularly suitable for common rail diesel engines and an exhaust gas purification device for conducting said method is also described.



### (57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators beschrieben, bei dem der Beladungszustand des Katalysators mit Schwefel bestimmt und/oder die Katalysatoraktivität durch eine On-Board-Diagnose überwacht wird. Bei Überschreitung einer maximal zulässigen Beladung oder beim Auftreten einer Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität wird durch Überprüfung sicherheitsrelevanter Bauteile auf ordnungsgemäße Funktionsweise und/oder der aktuellen Fahrsituation auf Einhaltung vorbestimmter Fahrparameter zunächst die Zulässigkeit einer De-Sulfatierung geprüft. Zudem wird überprüft, ob durch Einhaltung vorbestimmter De-Sulfatierungsparameter die Möglichkeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung gegeben ist. Bei Zulässigkeit einer De-Sulfatierung werden gegebenenfalls die erforderlichen De-Sulfatierungsparameter eingestellt und es wird eine De-Sulfatierung eingeleitet, die solange durchgeführt wird, bis entweder ein vorbestimmter De-Sulfatierungsgrad erreicht ist oder die aktuellen Ergebnisse der Zulässigkeitsprüfung einen vorzeitigen Abbruch oder eine Unterbrechung der De-Sulfatierung erfordern. In diesem Fall wird die De-Sulfatierung in Abhängigkeit von dem bereits erreichten De-Sulfatierungsgrad entweder bei erneutem Vorliegen der Zulässigkeitsvoraussetzungen wieder aufgenommen oder es erfolgt, wie bei einer regulären Beendigung des De-Sulfatierungsvorgangs, durch Rückkehr zu dem erstgenannten Verfahrensschritt eine Wiederholung des Verfahrensablaufs. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für Common-Rail-Dieselmotoren geeignet. Es wird daher auch ein Common-Rail-Dieselmotor und eine Abgasreinigungsvorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens beschrieben.

### 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	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Verfahren und Vorrichtung zur De-Sulfatierung eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur De-Sulfatierung einer einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO<sub>x</sub>-Speichers oder NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators. Sie betrifft zudem einen Common-Rail-Dieselmotor und eine einen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator umfassende Abgasreinigungsvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren bestehen aus einer üblichen 3-Wege-Beschichtung, die um eine NO<sub>x</sub>-Speicherkomponente erweitert wird. Sie lagern Stickoxide durch Nitratbildung im mageren Abgas ein und setzen diese unter reduzierenden Bedingungen im fetten Abgas in unschädliches N<sub>2</sub> um.

Durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel kommt es jedoch neben der erwünschten Nitratbildung an den katalytisch wirksamen Oberflächen stets auch zur unerwünschten Bildung stabiler Sulfate, die zu einer schleichenden Vergiftung des Katalysators führen und dessen NO<sub>x</sub>-Einlagerungsfähigkeit allmählich bis zur völligen Desaktivierung des Katalysators verringern. Im Unterschied zu einer Bleivergiftung bei 3-Wege-Katalysatoren ist eine solche Sulfatvergiftung eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators jedoch vollständig oder zumindest überwiegend reversibel, sofern hinreichend hohe Katalysatortemperaturen von etwas mehr als etwa 550 °C und ein hinreichend hohes Schadstoffangebot bei geringem Restsauerstoffgehalt vorliegen.

Bei NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren wird daher in der Praxis durch Einstellung einer geeigneten Temperatur und Absenkung des Sauerstoffgehaltes bis in den Fetten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine, d. h. Verringerung des Lambda-Wertes auf weniger als 1, in periodischen Abständen eine Entschwefelung oder De-Sulfatierung durchgeführt.

- 2 -

Da Dieselmotoren üblicherweise nicht mit  $\lambda < 1$  laufen, sind bei dieser Art von Brennkraftmaschinen besondere motorische Maßnahmen (u. a. Androsselung ohne Drehmomenteneinbruch) zur De-Sulfatierung erforderlich, die zu einer unerwünschten Veränderung des Fahrverhaltens führen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Schaffung eines Verfahrens zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine, insbesondere einem Common-Rail-Dieselmotor, nachgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators, das durch eine rechtzeitige und wirkungsvolle De-Sulfatierung eine ordnungsgemäße Funktionsweise des Katalysators gewährleistet ohne daß es hierbei zu einer spürbaren Veränderung des Betriebsverhaltens der Brennkraftmaschine kommt. Die Aufgabe besteht zudem in der Schaffung einer einen  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator umfassenden Abgasreiniguvorrichtung und eines zugehörigen Common-Rail-Dieselmotors zur Durchführung dieses Verfahrens.

Diese Aufgabe wird durch ein De-Sulfatierungsverfahren gelöst, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt (Verfahrensschritt a) der Beladungszustand des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators mit Schwefel bestimmt und mit einer gerade noch zulässigen minimalen Katalysatoraktivität entsprechenden vorbestimmten maximal zulässigen Schwefelbeladung verglichen wird, um den optimalen Zeitpunkt zur Entgiftung des Katalysators zu ermitteln.

Zur Feststellung einer Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität erfolgt zudem eine OBD-Kontrolle (OBD = On-Board-Diagnose) des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators (Verfahrensschritt b.).

Bei Feststellung einer Unregelmäßigkeit oder bei Überschreitung der zulässigen Katalysatorbeladung erfolgt dann zunächst eine Überprüfung der Zulässigkeit einer De-Sulfatierung, um unerwünschte oder gar gefährliche Betriebsbedingungen oder Fahrsituationen zu vermeiden. Hierbei werden sicherheitsrelevante Bauteile auf ordnungsgemäße Funktionsweise und/oder die aktuelle Fahrsituation auf Einhaltung vorbestimmter Fahrparameter überprüft (Verfahrensschritt c).

Gleichzeitig mit der Zulässigkeitsüberprüfung oder im Anschluß daran erfolgt in einem weiteren Verfahrensschritt (Verfahrensschritt d) eine Überprüfung, ob durch Einhaltung vorbestimmter De-Sulfatierungsparameter aktuellerweise eine Möglichkeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung gegeben ist. Diese Überprüfung kann auch bereits vor der Zulässigkeitsüberprüfung erfolgen.

Gegebenenfalls werden die erforderlichen De-Sulfatierungsparameter eingestellt und die De-Sulfatierung wird eingeleitet. Ansonsten erfolgt eine Wiederholung des Verfahrensschrittes c.) bis zur Zulässigkeit einer De-Sulfatierung. Gegebenenfalls wird auch eine die Durchführung einer De-Sulfatierung behindernde festgestellte Funktionsstörung eines der sicherheitsrelevanten Bauteile angezeigt.

Wenn die De-Sulfatierung sowohl zulässig als auch möglich ist, wird der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator schließlich in einem letzten Verfahrensschritt e.) bis zum Erreichen eines vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades regeneriert. Im Anschluß hieran werden die normalen Betriebsbedingungen wieder eingestellt und es erfolgt eine Rückkehr zum dem Verfahrensschritt a.).

Falls die aktuellen Ergebnisse der auch bei Durchführung der Verfahrensschritte d.) und e.) andauernden Zulässigkeitsüberprüfung des Verfahrensschrittes c.) dies erfordern, erfolgt bei erkannter Unzulässigkeit des De-Sulfatierungsvorgangs jedoch ein vorzeitiger Abbruch oder zumindest eine Unterbrechung der De-Sulfatierung und eine Rückkehr zum Verfahrensschritt a.) oder c.). Gegebenenfalls wird auch eine festgestellte Funktionsstörung eines der sicherheitsrelevanten Bauteile angezeigt.

Die Entscheidung über eine Rückkehr zu dem Verfahrensschritt a.) oder einer Rückkehr zu dem Verfahrensschritt c.) erfolgt vorzugsweise anhand des aktuellerweise bereits erreichten De-Sulfatierungsgrades, der mit einem vorbestimmten De-Sulfatierungsgrad verglichen wird. Bei Unterschreitung dieses Wertes wird von einer nicht ausreichenden Funktionsfähigkeit des Katalysators ausgegangen und es wird durch Rückkehr zu der Zulässigkeitsüberprüfung des Verfahrensschrittes c.) eine Fortsetzung des De-Sulfatierungsvorgangs eingeleitet. Beim Erreichen oder beim Überschreiten des

- 4 -

vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades hingegen ist bereits eine ausreichende hohe katalytische Aktivität gewährleistet und es erfolgt eine Rückkehr zu dem Verfahrensschritt a.) zur Ermittlung des optimalen Zeitpunktes für die nächste De-Sulfatierung. Der erreichte De-Sulfatierungsgrad wird über den Beladungszustand des Katalysators mit Schwefel bestimmt.

Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt die Einstellung der erforderlichen De-Sulfatierungsparameter in dem Verfahrensschritt d.) erst nach Ablauf einer vorbestimmten ersten Zeitspanne und/oder nach Überschreitung zumindest eines zweiten Schwellenwertes für die Schwefelbeladung, um möglichst wenig in das Betriebsverhalten der Brennkraftmaschine eingreifen zu müssen.

Weitere bevorzugte Verfahrensvarianten sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Um das Verfahren bei einem Common-Rail-Dieselmotor anwenden zu können, wird dieser erfindungsgemäß zusätzlich mit einer vor dem Ansaugkrümmer angeordneten Drosselklappe versehen.

Eine erfindungsgemäße Abgasreinigungsvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umfaßt einen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator, dem zur Bestimmung der optimalen De-Sulfatierungstemperatur zumindest je ein Temperaturfühler vorgeschaltet bzw. nachgeschaltet ist, aus deren Meßwerten die eigentlich gewünschte Katalysatortemperatur bestimmt wird. Dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator kann zudem eine Breitbandlambdasonde zur Bestimmung des Lambda-Wertes vorgeschaltet und ein NO<sub>x</sub>-Sensor zur Bestimmung der NO<sub>x</sub>-Emission nachgeschaltet sein.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens ergeben sich nicht nur aus den zugehörigen Ansprüchen - für sich und/oder in Kombination - sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele in Verbindung mit den zugehörigen Zeichnungen. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: ein Flußdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2: eine schematische Darstellung einer einem Common-Rail-Dieselmotor nachgeschalteten erfindungsgemäßen Abgasreinigungsvorrichtung.

Ausgangspunkt für das erfindungsgemäße Verfahren ist die kontinuierliche Bestimmung des Beladungszustandes eines  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators mit Schwefel, der sich einfach über den kumulierten Kraftstoffverbrauch seit der letzten De-Sulfatierung berechnen läßt. Vereinfachend kann nämlich mit einer für die Praxis hinreichenden Genauigkeit von einer hundertprozentigen Effizienz bei der Schwefeleinlagerung und einem zu vernachlässigenden Abbau des eingelagerten Schwefels bei einer  $\text{NO}_x$ -Regeneration ausgegangen werden. Es sind jedoch auch andere Bestimmungsmöglichkeiten denkbar.

Da die katalytische Aktivität und damit die Funktionstüchtigkeit des Katalysators, wie bereits erwähnt wurde, mit steigender Schwefelbeladung allmählich absinkt, wird zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen Funktionsweise des Katalysators bei Überschreitung einer maximal zulässigen Schwefelbeladung bzw. Unterschreiten einer minimal zulässigen Katalysatoraktivität entsprechenden vorbestimmten Schwellenwertes eine De-Sulfatierung als erforderlich erachtet und es werden die hierfür erforderlichen Maßnahmen in Form der nachfolgend beschriebenen Verfahrensschritte ergriffen.

Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen Betriebsweise des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators findet zudem ergänzend zu der Bestimmung des Beladungszustandes eine OBD-Kontrolle (OBD = On-Board-Diagnose) des Katalysators statt, die im wesentlichen aus einer Überwachung der  $\text{NO}_x$ -Speicheraktivität zur Feststellung eventuell auftretender Unregelmäßigkeiten besteht.

Unregelmäßigkeiten der Katalysatoraktivität machen sich im wesentlichen durch zwei Schädigungsbilder bemerkbar, die auch gemeinsam auftreten können:

- Nach einer  $\text{NO}_x$ -Regeneration wird zunächst eine gute  $\text{NO}_x$ -Einlagerung gemessen, die Sättigung setzt jedoch schneller und stärker als berechnet ein.

- Nach einer NO<sub>x</sub>-Regeneration wird ein stärkerer NO<sub>x</sub>-Durchbruch gemessen als nach den Berechnungen zu erwarten ist.

Bei Belegung oder Zerstörung der Edelmetallkomponenten des Katalysators ist neben der abnehmenden NO<sub>x</sub>-Aktivität auch mit einer Minderung der HC, CO und Partikelkonvertierung zu rechnen, so daß ein Abgleich der berechneten mit der gemessenen NO<sub>x</sub>-Speichereffizienz zur Kat-Diagnose ausreicht. Unregelmäßigkeiten der Katalysatoraktivität werden daher durch Bestimmung von NO<sub>x</sub>-Durchbrüchen ermittelt, die in einem vorbestimmten Zeitfenster einen vorbestimmten Schwellenwert überschreiten müssen, der bis zu einer NO<sub>x</sub>-Rohemission von etwa 10 g/h einer Abweichung von etwa 2 g/h zwischen Istwert und Sollwert entspricht, während der bei höheren NO<sub>x</sub>-Rohemissionen einer Abweichung von 20 % entspricht.

Nach Feststellung einer solchen Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität wird zunächst zumindest eine vorgezogene NO<sub>x</sub>-Regeneration durchgeführt. Bei Fortbestehen der Unregelmäßigkeiten wird zudem, wie bei einer zu hohen Schwefelbeladung auch, unter Durchführung der nachfolgenden beschriebenen Verfahrensschritte eine De-Sulfatierung eingeleitet.

Hierzu wird zunächst die aktuelle Fahrsituation auf Einhaltung vorbestimmter Fahrparameter überprüft, da eine De-Sulfatierung nicht bei allen Fahr- oder Betriebssituationen zulässig ist. Zur Durchführung einer De-Sulfatierung müssen insbesondere die Drehzahl, die Last, die Laständerung und die Fahrgeschwindigkeit innerhalb vorgegebener Zulässigkeitsgrenzen liegen, die eingehalten werden müssen, damit eine De-Sulfatierung erfolgen kann oder eine bereits begonnene De-Sulfatierung nicht unterbrochen oder abgebrochen wird.

Bei sehr hohen Drehzahlen und Lasten ist eine Anfettung des insbesondere bei Turbomotoren sehr hohen Abgasmassenstroms auf einen Lambda-Wert von weniger als 1, wie er zur Durchführung einer De-Sulfatierung erforderlich ist, nur in Verbindung mit hoher Exothermie im Abgas möglich, so daß bei Drehzahlen von mehr als etwa 3600 min<sup>-1</sup> keine De-Sulfatierung erfolgt. Auch bei Drehzahlen von weniger als etwa

1200 min<sup>-1</sup> wird eine De-Sulfatierung unterdrückt, da diese nur während des Fahrbetriebs mit entsprechend hohen Drehzahlen erfolgen soll, um akustische Einflüsse durch die erforderliche Teillandrosselung in Fahrphasen mit höheren Abroll- und Windgeräuschen, d. h. höhere Geschwindigkeiten, zu verlagern und um eventuell auftretende, unerwünschte geruchsintensive Reaktionsprodukte nicht im Stillstand oder bei zu geringer Fahrgeschwindigkeit zu emittieren. Aus diesem Grund wird auch die zulässige Mindestgeschwindigkeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung auf etwa 30 km/h begrenzt.

Zur Vermeidung gefährlicher Fahrsituationen wird auch bei abrupten Laständerungswünschen keine De-Sulfatierung zugelassen. Als Maß für die Laständerungswünsche dient hierbei eine zeitliche Veränderung des Pedalwertgebers PWG oder die PWG-Geschwindigkeit, die beispielsweise einen Wert von etwa 100 %/s nicht überschreiten darf.

Die Zulässigkeit einer De-Sulfatierung bei einer vorgegebenen Fahrsituation kann auch aus Schwellenwerten für die Einspritzmenge den Drehzahlgradienten oder ein Schuberkennungs- oder Bremssignal abgeleitet werden, wobei beispielsweise die Einspritzmenge in Abhängigkeit vom verwendeten Motortyp 10 - 90 % des Maximalwertes betragen sollten. Falls eine oder mehrere dieser Möglichkeiten nicht benötigt werden, so können diese durch entsprechende Wahl der Schwellenwerte oder Zulässigkeitsgrenzen oder durch soft- oder hardwaremäßige Schalter außer Betrieb genommen werden.

Der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator benötigt nach einer vollständig verlaufenen oder aus den nachstehend noch dargelegten Gründen unterbrochenen oder vorzeitig abgebrochenen De-Sulfatierung stets eine Abkühl- oder Erholungspause bis zu einer erneuten De-Sulfatierung, deren Dauer abhängig ist von der zum Erreichen des De-Sulfatierungszustandes erforderlichen Vorbereitungszeit und der eigentlichen De-Sulfatierungsdauer. Typische Zeiten liegen zwischen 10 und 170 min, insbesondere jedoch zwischen 30 und 100 min. Nach Beendigung einer De-Sulfatierung wird daher durch ein entsprechendes Abbruch- oder Endsignal eine Zeitfunktion gestartet, die in Abhängigkeit von der Vorbereitungs- und De-Sulfatierungszeit eine variable

Erholungszeit errechnet, in der keine De-Sulfatierung zugelassen wird. Vor dem Einleiten einer De-Sulfatierung wird daher als weitere Zulässigkeitsvoraussetzung auch die Einhaltung der erforderlichen Erholungsdauer überprüft.

Da die erforderliche Anfettung des Abgasstroms auf  $\lambda \leq 1$  zu einer Anhebung der gesamten eingespritzten Kraftstoffmenge und damit zu einer Leistungszunahme führen kann, werden zudem die sicherheitsrelevanten Bauteile, wie das Einspritzsystem, die Drosselklappe und der EGR-/Ladedrucksteller, auf ordnungsgemäße Funktionsweise überprüft und eine Regeneration nur zugelassen, wenn von diesen Bauteilen keine Fehlermeldungen kommen.

Gleichzeitig mit dieser Zulässigkeitsprüfung oder im Anschluß daran wird geprüft, ob durch Einhaltung vorbestimmter De-Sulfatierungsparameter die Möglichkeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung gegeben ist. Gegebenenfalls kann diese Überprüfung auch bereits vor der Zulässigkeitsüberprüfung erfolgen.

Zur Gewährleistung einer erfolgreichen De-Sulfatierung muß insbesondere die Katalysatortemperatur zwischen 500 und 850 °C, vorzugsweise jedoch zwischen 600 und 700 °C liegen. Die Einhaltung dieser Grenzen wird über die gemessenen oder berechneten Abgastemperaturen vor und nach dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator überwacht, wobei gegebenenfalls auch bereits einer dieser beiden Werte ausreicht.

Bei Zulässigkeit einer De-Sulfatierung werden nun gegebenenfalls die erforderlichen De-Sulfatierungsparameter eingestellt und die De-Sulfatierung des Katalysators wird eingeleitet. Da die Katalysatortemperatur insbesondere bei Dieselfahrzeugen, üblicherweise erheblich zu niedrig für die Durchführung einer De-Sulfatierung ist, bedeutet dies insbesondere, daß zunächst die Katalysatortemperatur durch motorische Maßnahmen und durch eine Nacheinspritzung angehoben werden muß. Zur Begrenzung der Katalysatortemperatur nach oben oder unten können hierbei die EGR-Rate (Abgasrückführungsrate) die Stellung der Drosselklappe, der Ladedrucksteller, die Nacheinspritzmenge, der Nacheinspritzzeitpunkt und der Spritzbeginn der Haupteinspritzung variiert werden.

Als Haupteingangsdaten für die kennfeldmäßige Berechnung der Parameteränderungen dient der Betriebspunkt (Drehzahl  $n$ , aktuelle Einspritzmenge  $M_E$ ). Die Abgastemperaturen vor und nach dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator, die Kühlmitteltemperatur und der Atmosphärendruck bilden hierbei über Kennlinien Korrekturwerte, die multiplikativ in die Berechnung der Parameteränderungen eingehen.

Bei der Nacheinspritzmenge als Hauptenergielieferant ist zur beschleunigten Aufheizung eine zweistufige Vorgehensweise erforderlich. Zunächst wird dem Abgas eine hohe Energiemenge zugesetzt, um nach der Konvertierung an einem Vorkatalysator mit der über der Mindest-Desulfatierungstemperatur liegenden Abgastemperatur den Katalysator schnell hochzuheizen. Bei Annäherung der Temperatur nach dem Katalysator an die Mindest-Desulfatierungstemperatur kann die Nacheinspritzmenge zur Vermeidung von Überhitzungsschäden zurückgenommen werden, so daß die mittlere Temperatur des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators etwa auf dem Niveau der Mindest-Desulfatierungstemperatur gehalten wird und nicht mehr nennenswert zunimmt. Die Kennlinien sollten so ausgelegt sein, daß bei stationärer Ansteuerung des Systems ein Sicherheitsabstand von zumindest 30 °C zur maximal zulässigen De-Sulfatierungstemperatur eingehalten wird.

Die Nacheinspritzmenge wird hierbei für 20 - 200 s, insbesondere jedoch für 30 - 60 s, auf einem reduzierten Wert „eingefroren“, der 20 - 70 %, vorzugsweise jedoch 50 %, der zum Halten der Mindest-Abgastemperatur von etwa 220 °C erforderlichen Nacheinspritzmenge entspricht.

Eine zusätzliche Kontrolle erfolgt über ein Lambdasignal, das zur Gewährleistung einer hinreichend schnellen Oxidationsreaktion auf dem Vorkatalysator und dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator einen vorbestimmten Schwellenwert nicht überschreiten darf, die dem durch motorische Maßnahmen einzustellenden Lambda-Wert bei der De-Sulfatierung entspricht.

In Abhängigkeit von dem vor Einleitung der motorischen Maßnahmen vorliegenden Lambda-Wert kann die Vorbereitung der De-Sulfatierung zunächst bis zu einer Lambdaschwelle von etwa 1,3 - 1,6 schnell eingeleitet werden. Mit Annäherung an den De-Sulfatierungs-Lambda-Wert von etwa 0,95 - 0,99 wird dann die

- 10 -

Verstellgeschwindigkeit der Aktuatoren zunehmend verlangsamt, um eine annähernd drehmomentneutrale Anpassung der Haupteinspritzung zu ermöglichen. Der Lambda-Wert bei der De-Sulfatierung wird über die PWG-Geschwindigkeit dynamikkorrigiert und kann zusätzlich über den zeitlichen Verlauf der De-Sulfatierung moduliert werden.

Da die De-Sulfatierung überwiegend mit CO als Regenerationsmittel abläuft, wird in der dritten Stufe die Voreinspritzmenge betriebspunktabhängig und gedämpft angehoben und gleichzeitig die Haupteinspritzmenge betriebspunktabhängig und gedämpft zurückgenommen. Der Voreinspritzzeitpunkt liegt hierbei vor Zündbeginn im Ansaugtakt oder in der ersten Phase des Verdichtungstaktes.

Um das Fahrverhalten möglichst wenig zu beeinflussen, kann die Einstellung der erforderlichen De-Sulfatierungsparameter auch erst nach Ablauf einer vorbestimmten Zeitspanne oder nach Überschreitung eines zweiten Schwellenwertes für die Schwefelbeladung erfolgen, der beispielsweise einer Beladung entspricht, bei der eine De-Sulfatierung oder Regeneration dringend erforderlich ist. In diesem Fall wird der Beladungszustand des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators durch die Schwellenwerte in drei charakteristische Bereiche unterteilt, in denen eine „De-Sulfatierung nicht nötig“, eine „De-Sulfatierung nötig“ oder eine „De-Sulfatierung dringend nötig“ ist. Es ist auch eine Kombination beider Verfahren oder auch eine feinere Unterteilung des Beladungszustandes durch Verwendung weitere Schwellenwerte denkbar.

Im Zustand „De-Sulfatierung nötig“ findet dann eine De-Sulfatierung des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators nur statt, wenn sowohl die Betriebssituation eine De-Sulfatierung erlaubt, d. h., wenn die angegebenen Zulässigkeitsvoraussetzungen erfüllt sind, als auch die erforderlichen Betriebsparameter eingestellt sind und eine De-Sulfatierung ermöglichen. Andernfalls wird mit einer De-Sulfatierung so lange gewartet, bis der Zustand „De-Sulfatierung dringend nötig“ erreicht ist. Dann wird jedoch beim Vorliegen der Zulässigkeitsvoraussetzungen durch verschiedene motorische Maßnahmen der genannten Art, die einzeln oder in Kombination erfolgen, auf die Betriebsparameter derart Einfluß genommen, daß eine De-Sulfatierung durchgeführt werden kann. Durch diese zweistufige Vorgehensweise wird das Betriebsverhalten der Brennkraftmaschine so wenig wie möglich beeinflußt.

Vor Einsetzen der De-Sulfatierung muß zunächst der im  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator lagernde Restsauerstoff verbraucht werden. Anschließend werden die gespeicherten Stickoxide mit dem Reduktionsmittelüberschuß umgesetzt. Die Reaktion läuft nicht vollkommen stöchiometrisch ab, sondern wird über den Lambda-Wert, den Abgasmassenstrom und die Abgastemperatur vor und nach dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator korrigiert.

Die eigentliche De-Sulfatierung wird durch eine Teilandrosselung des Motors, eine Erhöhung der EGR-Rate, eine Senkung des Ladedrucks, eine Anhebung der Voreinspritzmenge, eine Anhebung der Nacheinspritzmenge und/oder eine Senkung der Haupteinspritzmenge gesteuert.

Vorteilhaft wird zunächst ein Brennverlauf mit  $\lambda = 1,2 - 1,5$  eingestellt und die Abgasanfettung auf  $\lambda \leq 1$  erfolgt über die Nacheinspritzung. Zusätzlich wird vorzugsweise die Voreinspritzmenge mit dem Ziel der CO-Bildung als Haupt-Desulfatierungs-Reagens angehoben und die Haupteinspritzmenge abgesenkt.

Insbesondere durch die Teilandrosselung ist mit einer Momentenänderung zu rechnen, die durch Anpassung der Haupteinspritzmenge korrigiert werden muß, ohne daß der Fahrer eine Änderung des Fahrverhaltens bemerkt. Die Korrektur der Momentenänderung kann hierbei auch erst nach Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes erfolgen.

Zur Korrektur wird zunächst per Kennfeld ein Sollmoment abgerufen. Momentenänderungen als Folge eines Motoreingriffs ergeben sich durch Abweichungen bei der Ladungswechselarbeit und durch eine Verbrennungsverschiebung infolge anderer Drosselklappen- und EGR- und Ladedruckeinstellungen. Daneben führt eine unvollständige Verbrennung bei sehr niedrigen Lambda-Werten als Folge von Androsselung/Ladedrucksenkung/Anhebung der EGR-Rate zu einer Korrektur des Sollmomentes. Bei sehr hohen Nacheinspritzmengen verbleiben Kraftstoffreste im Zylinder, die erst im nächsten Takt mit verbrennen und somit ebenfalls momentenbeeinflussend sind. Nur zur Applikationserleichterung wird abschließend bei

der Ermittlung des tatsächlichen Momentes ein weiteres Korrekturfeld additiv eingeschleift.

Eine Änderung der Haupteinspritzmenge wird erst freigegeben, wenn ein vorbestimmter Schwellenwert der Momentenabweichung überschritten wird.

Im Unterschied zu einer NO<sub>x</sub>-Regeneration ist die im fetten Abgas ( $\lambda < 1$ ) anschließend pro Zeiteinheit mögliche absolute Schwefelentladung des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators nur in geringem Maße vom verfügbaren Reduktionsmittelangebot abhängig. In diesem Fall ist eine deutlich überstöchiometrische Reduktionsmittelzugabe erforderlich. Sofern eine durch die Voreinspritz-Verstellung sichergestellte Mindest-CO-Menge zur Verfügung steht, läßt sich die Schwefelentladung formelmäßig aus der Katalysortemperatur, dem Lambda-Wert und dem Rest-Beladungszustand bestimmen. Die Entschwefelung wird jedoch nur bei einer bestimmten CO-Minstdurchströmung berechnet, die mindestens 50 g/h CO, vorzugsweise jedoch 300 g/h CO beträgt. Wegen der langen De-Sulfatierungszeiten im Vergleich zu einer NO<sub>x</sub>-Regeneration kann auf die Berücksichtigung des O<sub>2</sub>-Restgehaltes verzichtet werden.

Die De-Sulfatierung wird üblicherweise bis zum Erreichen eines vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades durchgeführt. Anschließend werden wieder normale Betriebsbedingungen eingestellt und es wird erneut mit der eingangs beschriebenen Bestimmung des Beladungszustandes begonnen, um den Zeitpunkt für die nächste De-Sulfatierung zu ermitteln.

Bei dieser regulären Beendigung der De-Sulfatierung werden zunächst die Nacheinspritzmenge und der Zeitpunkt der Nacheinspritzung sofort wieder auf den regulären Wert eingestellt. Anschließend wird die Voreinspritzmenge zeitgesteuert rampenförmig auf den Normalwert zurückgeführt, wobei jedoch die Änderungsgeschwindigkeit größer ist als bei der Durchführung der De-Sulfatierung. Zudem werden die Drosselklappe, der EGR-Steller und der Ladedruckregler mit einer vom Lambda-Wert und vom Betriebspunkt (Drehzahl  $n$ , aktuelle Einspritzmenge  $M_E$ ) abhängiger Verstellgeschwindigkeit auf die Normalwerte zurückgeführt.

In manchen Fällen kann es jedoch auch zu einem vorzeitigen Abbruch oder zumindest zu einer Unterbrechung eines bereits begonnenen De-Sulfatierungsvorgangs kommen, falls dieser aufgrund der aktuellen Ergebnisse der bereits beschriebenen Zulässigkeitsüberprüfung unzulässig sein sollte.

Eine andere Möglichkeit für eine plötzliche Unzulässigkeit des De-Sulfatierungsvorgangs besteht in einer zu hohen thermischen Belastung des NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators durch Überschreitung eines Schwellenwertes für die De-Sulfatierungs-Gesamtzeit, die sich aus der zum Umschalten vom normalen Betriebszustand in den De-Sulfatierungszustand erforderlichen Vorbereitungs- oder Aufheizzeit und aus der zur Durchführung einer De-Sulfatierung erforderlichen eigentlichen De-Sulfatierungszeit zusammensetzt. Alternativ hierzu können auch Schwellenwerte für die Einzelzeiten verwendet werden. Die zulässige Vorbereitungszeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung und die zulässige De-Sulfatierungsdauer betragen hierbei jeweils maximal 200 - 300 s, wobei jeweils der untere Wert zu bevorzugen ist.

In diesen Fällen ist ein vollständiger Abbruch des De-Sulfatierungsvorgangs, obgleich er prinzipiell möglich ist, üblicherweise nicht sinnvoll, da dann die zum Aufheizen des Katalysators eingesetzte Energie verloren wäre. Sinnvoller ist es vielmehr die Katalysatortemperatur innerhalb eines vorbestimmten Beobachtungszeitraums durch abgeschwächte temperaturerhaltende Maßnahmen zunächst beizubehalten und erst nach Fortbestehen der Unzulässigkeit nach Ablauf dieses Zeitraums auf normale Betriebswerte abzusenken. In dem Beobachtungszeitraum werden daher zunächst die motorischen Maßnahmen wie bei einer regulären Beendigung der De-Sulfatierung auf die Normalfunktion zurückgeführt, während man die Nacheinspritzung zum Halten der Katalysatortemperatur weiterlaufen läßt. Hierdurch wird die De-Sulfatierung sozusagen „eingefroren“. Erst wenn innerhalb des Beobachtungszeitraums der Status „De-Sulfatierung zulässig“ nicht wieder erreicht wird, wird auch die Nacheinspritzung auf die Normalfunktion gesetzt. Zudem wird gegebenenfalls eine festgestellte Funktionsstörung eines der sicherheitsrelevanten Bauteile angezeigt.

- 14 -

Im Falle einer zu geringen Fahrgeschwindigkeit erfolgt das „Einfrieren“ für etwa 60 - 600 s, insbesondere jedoch für etwa 300 s, mit einer Begrenzung der Nacheinspritzmenge auf etwa 0,2 - 0,3 kg/h, wobei ein Wert von etwa 0,25 kg/h zu bevorzugen ist. Aus sonstigen Gründen erfolgt das „Einfrieren“ für etwa 30 - 300 s, insbesondere jedoch für etwa 150 s.

Auch nach Ablauf des Beobachtungszeitraums wird kontinuierlich die Zulässigkeit einer De-Sulfatierung, sowie die Möglichkeit zu deren Durchführung weiter überprüft, um den abgebrochenen De-Sulfatierungsvorgang durch Weiterführung so bald wie möglich zu beenden und damit die volle Funktionsfähigkeit des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators wieder herstellen zu können.

Ein sofortiger vollständiger Abbruch des De-Sulfatierungsvorgangs erfolgt jedoch dann, wenn der bis zu diesem Zeitpunkt bereits erreichte De-Sulfatierungsgrad einen vorbestimmten De-Sulfatierungsgrad überschreitet, d. h. eine vorbestimmte Schwefelbeladung unterschreitet, die etwa einer Restbeladung von 5 - 15 % bezogen auf den Beladungszustand bei Einleitung der De-Sulfatierung entspricht. In diesem Fall ist der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator durch die vorangegangene De-Sulfatierung bereits ausreichend gut regeneriert, um eine ordnungsgemäße Funktionsweise gewährleisten zu können.

Nach dem vorzeitigen Abbruch oder einer Unterbrechung eines De-Sulfatierungsvorgangs wird daher die Schwefelbeladung des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators und damit dessen De-Sulfatierungsgrad bestimmt und mit der angegebenen maximal zulässigen Restbeladung verglichen. Bei Unterschreitung dieses Wertes wird der De-Sulfatierungsvorgang wegen ausreichender Funktionstüchtigkeit des Katalysators ohne Durchführung der oben erwähnten temperaturerhaltenden Maßnahmen endgültig abgebrochen und es wird statt dessen durch Rückkehr zu der Anfangs beschriebenen kontinuierlichen Bestimmung des Beladungszustandes der Zeitpunkt für die nächste reguläre De-Sulfatierung bestimmt. Beim Erreichen oder Überschreiten dieses Wertes hingegen wird die De-Sulfatierung innerhalb des Beobachtungszeitraums auf die beschriebene Art und Weise „eingefroren“, um die zum Aufheizen des Katalysators eingesetzte Energie möglichst optimal nutzen zu können.

Die De-Sulfatierung gilt als beendet, wenn die Abweichung des Ist-Lambda-Wertes vom Normal-Lambda-Wert unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes liegt, wobei der Lambda-Wert sowohl durch eine Messung mittels eines Lambda-Sensors als auch über eine Berechnung bestimmt werden kann.

Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen Funktionsweise des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators wird nach einer vorgezogenen De-Sulfatierung auf Grund einer durch die OBD-Kontrolle ermittelten Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität die Anzahl der nachfolgend durchgeführten NO<sub>x</sub>-Regenerationen bestimmt und mit einer vorbestimmten Mindestanzahl aufeinanderfolgender NO<sub>x</sub>-Regenerationen verglichen, die 10 - 100, vorzugsweise jedoch etwa 20 beträgt. Beim Auftreten einer erneuten Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität vor Erreichung dieser Mindestanzahl wird von einem Katalysatordefekt ausgegangen, der durch eine ansprechende Anzeigeeinrichtung angezeigt wird.

Fig. 2 zeigt in schematischer Darstellung einen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Common-Rail-Dieselmotor 10 mit einem vorgeschalteten Saugrohr 12 und einer darin eingebauten Drosselklappe 14, die hinter nicht dargestellten Ladedruck- und Temperatursensoren aber vor einer EGR-Einleitung 16 angeordnet ist und zur Reduzierung des Luft-Kraftstoffverhältnisses Lambda ohne Drehmomenteneinbrüche dient. Die Ansteuerung der Drosselklappe 14 erfolgt entweder durch ein pulweitenmoduliertes Signal mit fester Frequenz, welches sich aus dem Tastverhältnis der Ansteuerung ergibt, oder durch eine CAN-Botschaft, die prozentual die Stellung der Drosselklappe 14 beschreibt. Die Ruhestellung der Drosselklappe 14 ist grundsätzlich in Stellung „offen“. Die Definition, welcher Wert des Ansteuersignals welcher Drosselklappenstellung entspricht, ist per Software einstellbar.

Das Abgas des Dieselmotors 10 gelangt über eine Abgasleitung 18 mit einem Abgasturbolader 20 in eine Abgasreinigungsvorrichtung mit einem Vorkatalysator 22 und einem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator 24. Dem Vorkatalysator 22 ist eine Breitbandlambdasonde 26 zur Messung des Lambda-Wertes vorgeschaltet, die zusätzlich oder alternativ zu einer Berechnung des Lambda-Wertes erfolgt.

Vor dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator 24 und nach dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator 24 ist jeweils ein Temperaturfühler 28 bzw. 30 zur Überwachung der minimal bzw. maximal zulässigen De-Sulfatierungstemperatur angeordnet. Die Temperaturfühler 28, 30 dienen zudem zur Überwachung der für eine NO<sub>x</sub>-Regeneration erforderlichen Mindesttemperatur sowie zur Steuerung der optimalen NO<sub>x</sub>-Einlagerung. Durch Vergleich der Ausgangstemperatur mit der Eingangstemperatur kann die katalytische Aktivität des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators 24 überwacht werden.

Dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator 24 ist ein NO<sub>x</sub>-Sensor 38 zur Messung der Stickoxidemission nachgeschaltet, der zur Bestimmung von Unregelmäßigkeiten der Katalysatoraktivität dient.

Die Meßsignale der Breitbandlambdasonde 26, der Temperaturfühler 28, 30 und des NO<sub>x</sub>-Sensors 38 liegen über Leitungen 32, 34, 40 an einer zugehörigen Steuereinrichtung 36 zur Steuerung des Motors 10 an.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine (10) nachgeschalteten NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) mit folgenden Verfahrensschritten:
  - a.) Bestimmung des Beladungszustandes des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) mit Schwefel und Vergleich der ermittelten Beladungswerte mit einem vorbestimmten ersten Schwellenwert für eine maximal zulässige Schwefelbeladung und/oder
  - b.) OBD-Kontrolle des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) zur Überwachung der Katalysatoraktivität;
  - c.) bei Überschreitung des Schwellenwertes oder bei Feststellung einer Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität Überprüfung der Zulässigkeit einer De-Sulfatierung durch Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktionsweise sicherheitsrelevanter Bauteile und/oder Überprüfung der aktuellen Fahrsituation auf Einhaltung vorbestimmter Fahrparameter;
  - d.) Überprüfung, ob durch Einhaltung vorbestimmter De-Sulfatierungsparameter die Möglichkeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung gegeben ist, gegebenenfalls Einstellung der erforderlichen De-Sulfatierungsparameter und Einleitung der De-Sulfatierung bei Zulässigkeit einer solchen Maßnahme, ansonsten Wiederholung des Verfahrensschrittes c.) und/oder gegebenenfalls Signalisierung einer festgestellten Funktionsstörung eines der sicherheitsrelevanten Bauteile; und

- 18 -

- e.) Durchführung der De-Sulfatierung bis zum Erreichen eines vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades, Einstellung normaler Betriebsbedingungen und Rückkehr zu dem Verfahrensschritt a.) oder vorzeitiger Abbruch oder Unterbrechung der De-Sulfatierung, falls die aktuellen Ergebnisse der Zulässigkeitsprüfung des Verfahrensschrittes c.) dies erfordern, Rückkehr zu dem Verfahrensschritt a.) oder c.) und/oder gegebenenfalls Signalisierung einer festgestellten Funktionsstörung eines der sicherheitsrelevanten Bauteile.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einstellung der erforderlichen De-Sulfatierungsparameter bei dem Verfahrensschritt d.) erst nach Ablauf einer vorbestimmten ersten Zeitspanne und/oder nach Überschreitung zumindest eines zweiten Schwellenwertes für die Schwefelbeladung erfolgt.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach dem vorzeitigen Abbruch oder der Unterbrechung der De-Sulfatierung der Beladungszustand der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) mit Schwefel bestimmt und bei Unterschreitung eines vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades, d. h. bei Überschreitung einer vorbestimmten Schwefelbeladung, durch Rückkehr zu dem Verfahrensschritt c.) eine erneute De-Sulfatierung eingeleitet wird, während beim Erreichen oder bei einer Überschreitung des vorbestimmten De-Sulfatierungsgrades eine Rückkehr zu dem Verfahrensschritt a.) erfolgt.
  4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorbestimmte De-Sulfatierungsgrad weniger als 5 - 15 % Restbeladung bezogen auf den Beladungszustand bei Einleitung der De-Sulfatierung beträgt.
  5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Brennkraftmaschine (10) ein Common-Rail-Dieselmotor verwendet wird.
  6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als sicherheitsrelevante Bauteile das Einspritzsystem und/oder die Drosselklappe (14) und/oder der EGR-/Ladedrucksteller überprüft werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fahrsituation aus einem Schwellenwert für den Pedalwertgeber PWG und/oder der Einspritzmenge und/oder der Drehzahl und/oder einem Schubererkennungssignal und/oder einem Bremssignal und/oder einem Drehzahlgradienten abgeleitet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine De-Sulfatierung nur bei Überschreitung einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mindestgeschwindigkeit 30 km/h beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß nur in einem bestimmten Drehzahl- oder Lastbereich und in einem bestimmten Bereich von Laständerungswünschen oder der PWG-Geschwindigkeit eine De-Sulfatierung durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Drehzahlbereich  $1200 - 3600 \text{ min}^{-1}$  beträgt, während die maximale PWG-Geschwindigkeit  $< 100 \text{ \%}/\text{s}$  ist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine De-Sulfatierung nur durchgeführt wird, wenn die Einspritzmenge 10 - 90 % des Maximalwertes beträgt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einhaltung der erforderlichen De-Sulfatierungstemperatur durch Bestimmung der Abgastemperatur vor und/oder nach dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator (24) überwacht wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Durchführung einer De-Sulfatierung eine Abgastemperatur von 500 - 850 °C eingestellt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Abgastemperatur von 600 - 700 °C eingestellt wird.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgas- oder Katalysatortemperatur durch Einstellung der EGR-Rate und/oder des Ladedruckstellers, und/oder der Nacheinspritzmenge und/oder des Zeitpunktes der Nacheinspritzung und/oder des Spritzbeginns der Haupteinspritzung gesteuert wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zum Einstellen des De-Sulfatierungszustandes erforderliche Vorbereitungs- oder Aufheizzeit und die zur Durchführung einer De-Sulfatierung erforderliche De-Sulfatierungsdauer bestimmt werden und daß die De-Sulfatierung nach Überschreitung einer vorbestimmten maximal zulässigen Vorbereitungszeit und/oder De-Sulfatierungsdauer unterbrochen oder vorzeitig abgebrochen wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximal zulässige De-Sulfatierungsdauer 200 - 300 s beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximal zulässige Vorbereitungszeit zur Durchführung einer De-Sulfatierung 200 - 300 s beträgt.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß innerhalb einer vorbestimmten minimalen Erholungszeit nach einer ordnungsgemäßen Beendigung oder einem vorzeitigen Abbruch bzw. einer Unterbrechung einer De-Sulfatierung keine erneute De-Sulfatierung durchgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die minimale Erholungszeit in Abhängigkeit von der zur Einstellung des De-Sulfatierungszustandes erforderlichen Vorbereitungszeit und der eigentlichen De-Sulfatierungsdauer variabel gewählt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die minimale Erholungszeit 10 - 170 min beträgt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die minimale Erholungszeit 30 - 100 min beträgt.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Katalysatortemperatur nach einer Unterbrechung oder einem vorzeitigen Abbruch der De-Sulfatierung durch abschwächende temperaturerhaltende Maßnahmen beibehalten und erst nach Ablauf einer vorbestimmten zweiten Zeitspanne auf normale Betriebswerte abgesenkt wird.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schwefelbeladung des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) über den kumulierten Kraftstoffverbrauch sein der letzten De-Sulfatierung bestimmt wird.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die De-Sulfatierung durch Teilandrosselung der Brennkraftmaschine (10) und/oder Erhöhung der EGR-Rate und/oder Senkung des Ladedrucks und/oder Anhebung der Voreinspritzmenge und/oder Anhebung der Nacheinspritzmenge und/oder Senkung der Haupteinspritzmenge gesteuert wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lambda-Wert in einer ersten Stufe durch Teilandrosselung der Brennkraftmaschine (10) und/oder Erhöhung der EGR-Rate und/oder Senkung des Ladedrucks zunächst auf einen vorbestimmten ersten Lambda-Schwellwert abgesenkt und dann in einer zweiten Stufe durch Steuerung der Nacheinspritzung auf den endgültigen Regeneration-Lambda-Wert eingestellt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorbestimmte Lambda-Schwellwert 1,1 - 1,6 beträgt.

- 22 -

29. Verfahren nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorbestimmte Lambda-Schwellwert 1,3 - 1,5 beträgt.
30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Regeneration bei einem Lambda-Wert 0,85 - 1 erfolgt.
31. Verfahren nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Regenerations-Lambda-Wert 0,95 - 0,995 beträgt.
32. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Voreinspritzmenge in einer dritten Stufe auf bis zu 50 % der Haupteinspritzmenge angehoben wird.
33. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Voreinspritzmenge auf 5 - 20 % der Haupteinspritzmenge angehoben wird.
34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß auftretende Momentenänderungen durch Steuerung der Haupteinspritzmenge korrigiert werden.
35. Verfahren nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Momentenänderungen erst nach Überschreitung eines bestimmten Schwellenwertes korrigiert werden.
36. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Unregelmäßigkeiten der Katalysatoraktivität durch Bestimmung von NO<sub>x</sub>-Durchbrüchen ermittelt werden.
37. Verfahren nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NO<sub>x</sub>-Durchbrüche in einem bestimmten Zeitfenster einen bestimmten Schwellenwert überschreiten müssen.

38. Verfahren nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schwellenwert für mehr als 30 s überschritten werden muß.
39. Verfahren nach Anspruch 37 oder 38, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schwellenwert bis zu einer NO<sub>x</sub>-Rohemission von 10 g/h einer Abweichung von 2 g/h zwischen Istwert und Sollwert entspricht, während er bei höheren NO<sub>x</sub>-Rohemissionen einer Abweichung von 20 % entspricht.
40. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach Feststellung einer Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität zumindest eine vorgezogene NO<sub>x</sub>-Regeneration durchgeführt wird.
41. Verfahren nach Anspruch 40, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zumindest noch eine De-Sulfatierung durchgeführt und bei Fortbestehen der Unregelmäßigkeit ein Katalysatordefekt signalisiert wird.
42. Verfahren nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anzahl der nach einer vorgezogenen De-Sulfatierung durchgeführten regulären NO<sub>x</sub>-Regenerationen bestimmt und mit einer vorbestimmten Mindestanzahl aufeinanderfolgender NO<sub>x</sub>-Regenerationen verglichen wird und daß beim Auftreten einer erneuten Unregelmäßigkeit der Katalysatoraktivität vor Erreichung dieser Mindestanzahl ein Katalysatordefekt signalisiert wird.
43. Verfahren nach Anspruch 42, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mindestanzahl aufeinanderfolgender regulärer NO<sub>x</sub>-Regenerationen 10 - 100 beträgt.
44. Verfahren nach Anspruch 43, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mindestanzahl aufeinanderfolgender regulärer NO<sub>x</sub>-Regenerationen 20 beträgt.
45. Common-Rail-Dieselmotor (10), **dadurch gekennzeichnet**, daß zur De-Sulfatierung eines nachgeschalteten NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators (24) nach einem der vorhergehenden Ansprüche vor dem Ansaugkrümmer eine Drosselklappe (14) angeordnet ist.

46. Abgasreinigungsvorrichtung für eine Brennkraftmaschine (10) mit einem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (24), **dadurch gekennzeichnet**, daß dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator zumindest je ein Temperaturfühler (28, 30) vorgeschaltet bzw. nachgeschaltet ist und/oder daß dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (24) eine Breitbandlambdasonde (26) vorgeschaltet und/oder ein NO<sub>x</sub>-Speicher-Sensor (38) nachgeschaltet ist.

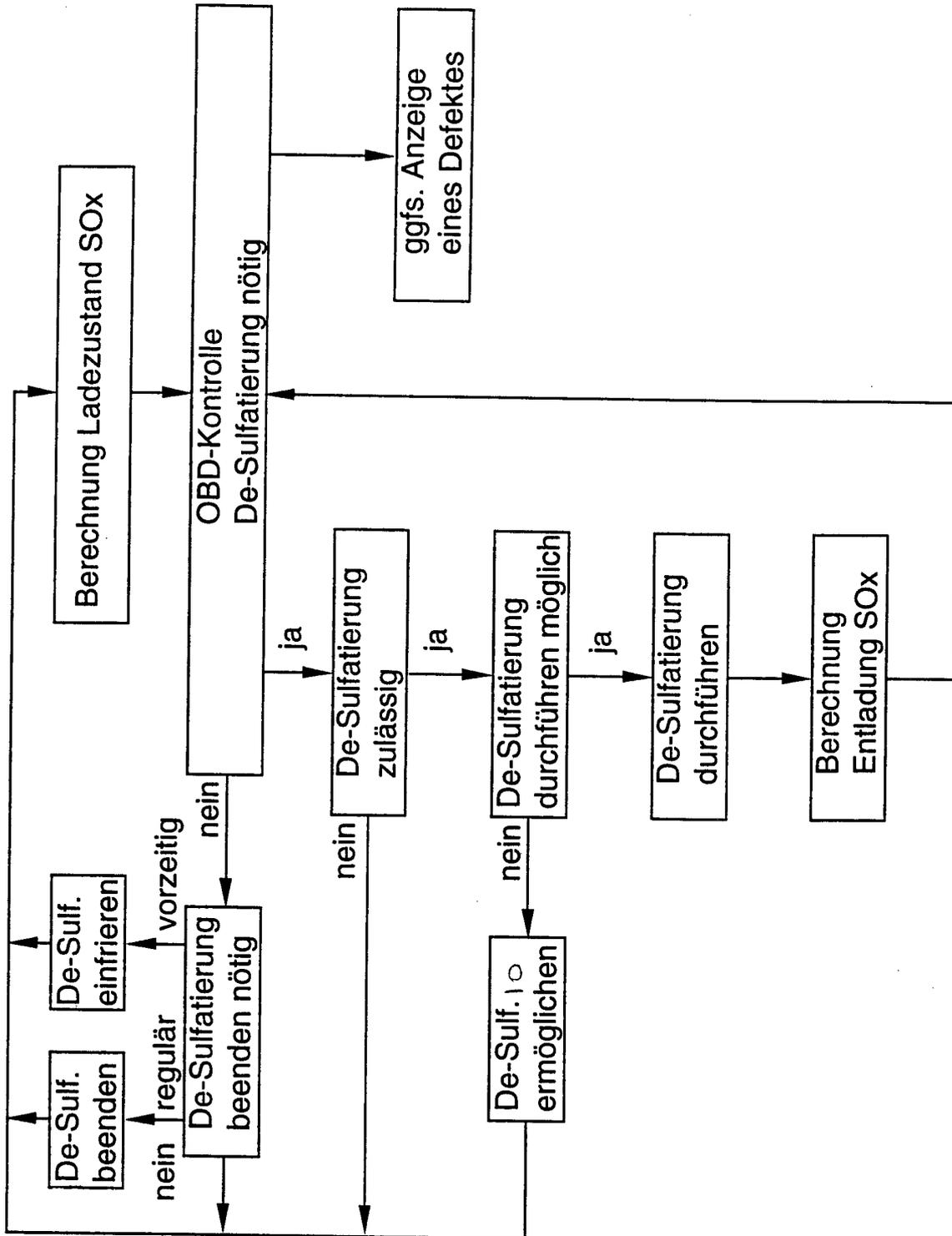


FIG. 1

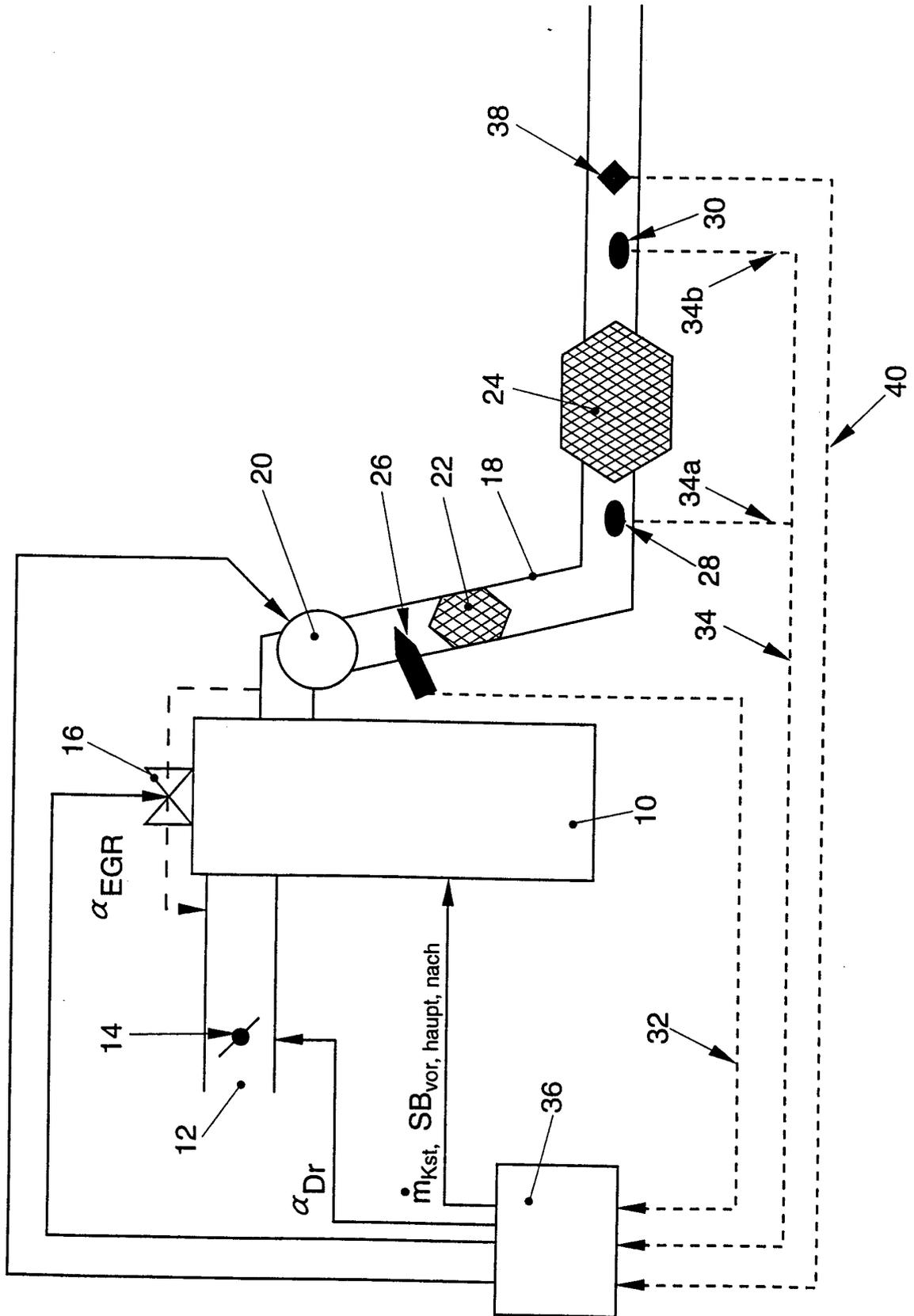


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/EP 99/07212

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 F02D41/02 F01N7/00

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 7 F01N F02D

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.
A	WO 98 27322 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); MARSHALL ROBERT A (GB); FORD MOTO) 25 June 1998 (1998-06-25) page 2, line 27 -page 5, line 24; figure 1 ---	1, 14, 15
A	EP 0 860 595 A (FORD GLOBAL TECH INC) 26 August 1998 (1998-08-26) the whole document ---	1
A	EP 0 869 263 A (FORD GLOBAL TECH INC) 7 October 1998 (1998-10-07) the whole document ---	1
A	GB 2 324 052 A (FORD MOTOR CO) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, line 5 -page 5, line 11 ---	1
	-/--	

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 December 1999

Date of mailing of the international search report

13/01/2000

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

Tatus, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 99/07212

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 758 493 A (ASIK JOSEPH R ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) abstract ----	1
A	EP 0 636 770 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 1 February 1995 (1995-02-01) column 31, line 4 -column 34, line 30 ----	1,18
A	EP 0 580 389 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26 January 1994 (1994-01-26) column 4, line 55 -column 5, line 43 ----	1
A	EP 0 862 941 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9 September 1998 (1998-09-09) column 4, line 28 -column 4, line 52 ----	1
A	WO 96 03571 A (CANALE SILVIO ;FIAT RICERCHE (IT); ROSSI SEBASTIANO GIOVANNI MARI) 8 February 1996 (1996-02-08) abstract ----	1,5,26, 27
A	US 4 747 264 A (SANTIAGO ENRIQUE ET AL) 31 May 1988 (1988-05-31) claims 1,2; figure 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: <input type="checkbox"/>	Application No
PCT/EP 99/07212	

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9827322	A	25-06-1998	NONE	
EP 0860595	A	26-08-1998	DE 19706608 A	27-08-1998
EP 0869263	A	07-10-1998	US 5832722 A JP 11006422 A	10-11-1998 12-01-1999
GB 2324052	A	14-10-1998	WO 9846868 A	22-10-1998
US 5758493	A	02-06-1998	NONE	
EP 0636770	A	01-02-1995	DE 69420488 D US 5483795 A WO 9417291 A JP 2692380 B	14-10-1999 16-01-1996 04-08-1994 17-12-1997
EP 0580389	A	26-01-1994	JP 2605586 B JP 6088518 A DE 69300512 D DE 69300512 T US 5402641 A	30-04-1997 29-03-1994 26-10-1995 14-03-1996 04-04-1994
EP 0862941	A	09-09-1998	JP 10306717 A US 5974791 A	17-11-1998 02-11-1999
WO 9603571	A	08-02-1996	IT T0940606 A DE 69502624 D DE 69502624 T EP 0784738 A ES 2116755 T JP 10503254 T US 5826425 A	22-01-1996 25-06-1998 17-12-1998 23-07-1997 16-07-1998 24-03-1998 27-10-1998
US 4747264	A	31-05-1988	AT 46938 T WO 8604641 A EP 0211877 A	15-10-1989 14-08-1986 04-03-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07212

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 F02D41/02 F01N7/00

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

**B. RECHERCHIERTER GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F01N F02D

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.
A	WO 98 27322 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); MARSHALL ROBERT A (GB); FORD MOTO) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Seite 2, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 24; Abbildung 1 ---	1, 14, 15
A	EP 0 860 595 A (FORD GLOBAL TECH INC) 26. August 1998 (1998-08-26) das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 869 263 A (FORD GLOBAL TECH INC) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) das ganze Dokument ---	1
A	GB 2 324 052 A (FORD MOTOR CO) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) Seite 2, Zeile 5 -Seite 5, Zeile 11 ---	1
	-/--	

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. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Tatus, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 99/07212

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 758 493 A (ASIK JOSEPH R ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) Zusammenfassung ----	1
A	EP 0 636 770 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 1. Februar 1995 (1995-02-01) Spalte 31, Zeile 4 -Spalte 34, Zeile 30 ----	1,18
A	EP 0 580 389 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26. Januar 1994 (1994-01-26) Spalte 4, Zeile 55 -Spalte 5, Zeile 43 ----	1
A	EP 0 862 941 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9. September 1998 (1998-09-09) Spalte 4, Zeile 28 -Spalte 4, Zeile 52 ----	1
A	WO 96 03571 A (CANALE SILVIO ;FIAT RICERCHE (IT); ROSSI SEBASTIANO GIOVANNI MARI) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Zusammenfassung ----	1,5,26, 27
A	US 4 747 264 A (SANTIAGO ENRIQUE ET AL) 31. Mai 1988 (1988-05-31) Ansprüche 1,2; Abbildung 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

intern: les Aktenzeichen

PCT/EP 99/07212

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9827322	A	25-06-1998	KEINE	
EP 0860595	A	26-08-1998	DE 19706608 A	27-08-1998
EP 0869263	A	07-10-1998	US 5832722 A	10-11-1998
			JP 11006422 A	12-01-1999
GB 2324052	A	14-10-1998	WO 9846868 A	22-10-1998
US 5758493	A	02-06-1998	KEINE	
EP 0636770	A	01-02-1995	DE 69420488 D	14-10-1999
			US 5483795 A	16-01-1996
			WO 9417291 A	04-08-1994
			JP 2692380 B	17-12-1997
EP 0580389	A	26-01-1994	JP 2605586 B	30-04-1997
			JP 6088518 A	29-03-1994
			DE 69300512 D	26-10-1995
			DE 69300512 T	14-03-1996
			US 5402641 A	04-04-1994
EP 0862941	A	09-09-1998	JP 10306717 A	17-11-1998
			US 5974791 A	02-11-1999
WO 9603571	A	08-02-1996	IT T0940606 A	22-01-1996
			DE 69502624 D	25-06-1998
			DE 69502624 T	17-12-1998
			EP 0784738 A	23-07-1997
			ES 2116755 T	16-07-1998
			JP 10503254 T	24-03-1998
			US 5826425 A	27-10-1998
US 4747264	A	31-05-1988	AT 46938 T	15-10-1989
			WO 8604641 A	14-08-1986
			EP 0211877 A	04-03-1987