

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 466**

51 Int. Cl.:
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/90 (2006.01)
B01D 53/79 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03761162 .1**
96 Fecha de presentación: **19.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1513604**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Método y aparato para reducir un óxido de nitrógeno y su control**

30 Prioridad:
19.06.2002 US 389781 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2012

73 Titular/es:
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DELAWARE 19898, US**

72 Inventor/es:
**STEICHEN, JOHN, CARL;
MORRIS, PATRICIA, A. y
BARNES, JOHN JAMES**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 466 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para reducir un óxido de nitrógeno y su control.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a métodos y aparatos para reducir un óxido de nitrógeno. En particular se refiere al uso de un analizador de gases para obtener información referida al contenido composicional de una mezcla multicomponente de gases que contiene un óxido de nitrógeno, con el fin de ayudar en el control de la reducción.

Antecedentes de la técnica

10 Los óxidos de nitrógeno (NO_x) que son emitidos por una fuente de emisión, como las formadas como resultado de una combustión, están incluidos entre las principales causas del problema de la "lluvia ácida", el problema de la niebla fotoquímica y el daño resultante al medio ambiente. Estas sustancias nocivas deberán ser, por lo tanto, eliminadas en la mayor medida posible de los gases emitidos por la fuente de emisión, como por ejemplo los gases de escape de un proceso de combustión, antes de su descarga en la atmósfera.

15 Una fuente de óxidos de nitrógeno, en forma de NO_2 y principalmente de NO , es la combustión de carbón, petróleo, gas, gasolina, combustible diesel u otros combustibles fósiles. La combustión de combustibles fósiles tiene lugar, por ejemplo, en un dispositivo estacionario tal como un horno, que es un dispositivo para la producción o aplicación de calor. Se puede usar un horno junto con una caldera, como por ejemplo un generador de vapor que acciona una turbina de vapor en una planta generadora de electricidad, junto con una operación industrial como por ejemplo en un horno de fusión o un reactor químico, o junto con el suministro de calor para el consumo humano.

20 También se queman combustibles fósiles en un dispositivo móvil, incluyendo un dispositivo que suministre energía interna, como por ejemplo un motor de combustión interna en un vehículo para transporte o recreo, o en una pieza de un equipo de construcción, mantenimiento u operaciones industriales; o en una turbina de gas, que es una turbina accionada por un fluido quemado y comprimido (como por ejemplo aire), tal como en un motor de un avión reactor. Sin embargo, también se han hallado dispositivos emisores de gas, tales como un motor de combustión interna o una turbina de gas, en aplicaciones estacionarias. Los gases de escape emitidos por dispositivos tales como los anteriormente descritos, son una mezcla multicomponente de gases que contiene óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno emitidos por una planta de incineración de residuos industriales o municipales. Además, también por estas fuentes se emite monóxido de carbono e hidrocarburos.

25 Existe un problema con respecto a la necesidad de controlar la inyección de un agente reductor en una mezcla de gases que contiene óxidos de nitrógeno. Hay un deseo de efectuar la reducción de la mayor cantidad posible de los óxidos de nitrógeno presentes en la mezcla de gases. Con este fin, controlar qué cantidades de agente reductor, hasta un exceso estequiométrico, se inyectan con frecuencia en la mezcla de gases y, de esa manera en los óxidos de nitrógeno, en términos de la cantidad de óxidos de nitrógeno presentes. Se emplea un exceso de agente reductor, no tanto por diseño, sino principalmente debido a la falta de disponibilidad de información respecto al contenido composicional de la mezcla gaseosa, suficiente para calcular de forma precisa el equivalente estequiométrico del agente reductor necesario. El contenido composicional de una mezcla de gases que contiene óxidos de nitrógeno varía con frecuencia de una manera extremadamente impredecible a medida que se mueve a través de un conducto desde su fuente de emisión hasta el punto de su destino último, como por ejemplo un punto de descarga a la atmósfera. Como resultado, debido al deseo de obtener la reducción de un gran porcentaje de los óxidos de nitrógeno, se inyecta una cantidad de agente reductor que más tarde se comprueba que está en exceso. Si esto es consecuencia de los cálculos basados en información imprecisa o incompleta, no se sigue la estrategia de empelar un exceso que con toda seguridad va ser demasiado pequeño, o no es completa la reacción de la cantidad, cualquiera que sea ésta, se experimenta la misma consecuencia no deseada – se descarga a la atmósfera agente reductor sin reaccionar, y se convierte él mismo en un contaminante. Cuando el agente reductor es amoníaco, esto se conoce como pérdida de amoníaco. En una mezcla de gases que está sin depurar, o de otra manera contiene óxidos de azufre, el amoníaco sin reaccionar es capaz de reaccionar con los óxidos de azufre para producir depósitos pegajosos y corrosivos de sulfato de amonio y/o sulfato de hidrógeno y amonio que ensucian el mecanismo del conducto.

30 Existe entonces la necesidad de un método y aparatos para la reducción de un óxido de nitrógeno que proporcione el control de la reacción de reducción y, en particular, el control de la inyección de un agente reductor en la mezcla de gases que contiene el óxido de nitrógeno. En particular, hay una necesidad de un método y aparatos que permitan el cálculo de la cantidad de agente reductor que se va a inyectar, en relación con la información acerca del contenido composicional de la mezcla de gases.

35 Esta invención está dirigida a las necesidades de proporcionar un método en el que el análisis de la mezcla de gases se realice para facilitar información relacionada con su contenido composicional. En ciertas realizaciones, el análisis es facilitado por un analizador de gases que se puede situar dentro de un conducto, a través del cual la mezcla de gases es transportada a posiciones que crean una oportunidad de desarrollar información útil sobre la mezcla de gases, y especialmente información relacionada con su contenido de óxido de nitrógeno. En otras realizaciones, para este fin se emplea un analizador de gases que produce una señal relacionada con el contenido,

dentro de la mezcla de gases, de un gas componente individual de la mezcla, y/o el contenido colectivo de un subgrupo de gases que haya en la mezcla. En otras realizaciones, la información está involucrada en la decisión de hacer una rutina o un mapa, y puede usarse para calcular una cantidad deseada de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla de gases y, por eso, en los óxidos de nitrógeno que se van a reducir. Otras realizaciones de la invención son como se describen más concretamente a continuación, o son como sería evidente para el operario a la vista de la descripción que se da más adelante.

El documento EP 0820799 se refiere a un sistema y a un método para quitar los NO_x de los gases de escape emitidos desde un aparato de combustión, como por ejemplo un motor de combustión interna, o similares, haciendo reaccionar los NO_x con NH_3 para producir N_2 y H_2O .

El documento US 5.540.047 proporciona un método con el cual la concentración de los óxidos de nitrógeno, NO_x , en los gases de escape de un motor de combustión interna o de un sistema de encendido, se puede reducir notablemente.

Resumen de la invención

Un aspecto de esta invención proporciona un aparato para reducir un óxido de nitrógeno gaseoso emitido por una fuente de emisiones, que implica (a) un conducto de los gases de escape para transportar el óxido de nitrógeno gaseoso aguas abajo desde la fuente de emisiones; (b) un inyector para inyectar un agente reductor en la mezcla de gases; (c) un catalizador para catalizar la reducción del óxido de nitrógeno; (d) uno o más analizadores de gases situados en el conducto aguas arriba del inyector, en el que al menos un analizador de gases comprende una agrupación de al menos cuatro materiales quimio/electro-activos, del grupo consistente en CeO_x , NbO_x , $\text{Al}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$, $\text{Cr}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Mn}_a\text{Y}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{W}_b\text{O}_x$, $\text{Ni}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Sb}_a\text{Sn}_b\text{O}_x$, $\text{Ta}_a\text{Ti}_b\text{O}_x$, $\text{Ti}_a\text{Zn}_b\text{O}_x$, $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{Ti}_c\text{O}_x$, y $\text{Nb}_a\text{Sr}_b\text{W}_c\text{O}_x$; en los que a, b, y c están, independientemente cada uno de ellos, en el intervalo de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1; y en los que x es un número suficiente para que el oxígeno presente equilibre las cargas de los otros elementos presentes en el material quimio/electro-activo.

Otro aspecto de esta invención, en una mezcla multicomponente de gases que es emitida por una fuente de emisiones y que contiene óxido de nitrógeno, en la que se reduce un óxido de nitrógeno inyectando un agente reductor en la mezcla de gases, proporciona un método para determinar la cantidad de agente reductor que se va a inyectar, o para disminuir la cantidad de desprendimiento de agente reductor sin reaccionar, determinando la información en lo que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases, y controlando la inyección del agente reductor en relación con la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla.

Una realización de este método implica determinar la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases antes de que la mezcla se ponga en contacto con algún catalizador.

Otra realización de este método implica determinar la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases después de que la mezcla de gases se haya puesto en contacto con un catalizador.

Otra realización de este método implica determinar la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases después de que la mezcla de gases se haya puesto en contacto con todo el catalizador.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 describe una agrupación de materiales quimio/electro-activos.

La Figura 2 es una representación esquemática de la plantilla de electrodos interdigitados, revestidos con un revestimiento dieléctrico que forma dieciséis cavidades huecas, en una agrupación de materiales quimio/electro-activos.

La Figura 3 describe la plantilla de electrodos, la plantilla del material dieléctrico, la plantilla del material sensor en una agrupación de materiales quimio/electro-activos.

La Figura 4 es un boceto esquemático del flujo de un gas, como por ejemplo los gases de escape de combustión procedentes de una caldera a través de un sistema SCR.

La Figura 5 es un boceto esquemático del flujo de un gas, como por ejemplo los gases de escape de combustión procedentes de una caldera a través de un sistema SCR.

La Figura 6 muestra el emplazamiento de un catalizador o de un lecho catalizador en un sistema SCR.

La Figura 7 es un boceto esquemático del flujo de un gas, como por ejemplo los gases de escape de combustión procedentes de una caldera a través de un sistema SCR que contiene un analizador de gases.

La Figura 8 es un diagrama esquemático de un motor de combustión interna que muestra el emplazamiento de un analizador de gases.

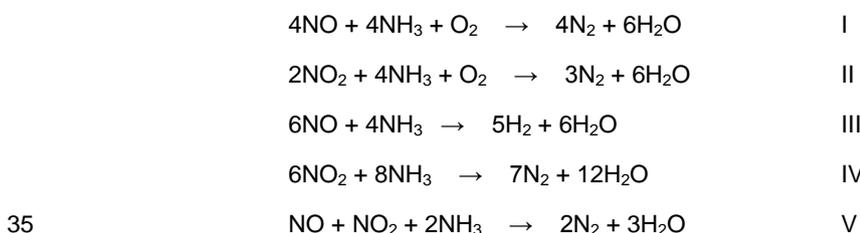
La Figura 9 es un diagrama esquemático de un motor de combustión interna que muestra el emplazamiento de un analizador de gases en conexión con un sistema SCR.

Descripción detallada de la invención

5 Los óxidos de nitrógeno se pueden reducir por contacto con un agente reductor en ausencia de un catalizador, a una temperatura de aproximadamente 850 a aproximadamente 1200°C, preferiblemente de aproximadamente 900 a aproximadamente 1100°C. Esto es denominado normalmente como una reducción selectiva no catalítica. La forma más común de proporcionar una temperatura lo suficientemente alta para realizar la reducción es inyectar el agente reductor en la mezcla de gases que contiene los óxidos de nitrógeno en, o cerca de la fuente, como por ejemplo una fuente de combustión, desde la que se están emitiendo óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno se transforman predominantemente, por la alta temperatura de la fuente de las emisiones, en nitrógeno molecular que es no tóxico. El amoníaco (por ejemplo el amoníaco anhidro) es un agente reductor usado de forma general, pero la urea es una elección alternativa como agente reductor. Si se compara con una reducción catalítica, se requiere de tres a cuatro veces más agente reductor en una reducción no catalítica para conseguir el mismo grado de reducción.

10 Entonces, es más común la reducción catalítica selectiva, en la que la disminución del óxido de nitrógeno emitido por una fuente de emisiones, como por ejemplo una fuente de combustión, tiene lugar a través del contacto del óxido de nitrógeno y el agente reductor con un catalizador. Con el fin de asegurar una utilización óptima del agente reductor necesario, se prefieren procedimientos de reducción catalítica selectiva para la separación de los óxidos de nitrógeno de las fuentes de emisiones, tales como los gases de escape de una combustión, debido al contenido de oxígeno de los gases de escape. Como agente reductor, el propio amoníaco gas ha demostrado que es adecuado debido a que reacciona fácilmente con los óxidos de nitrógeno en presencia de un catalizador apropiado para la reacción, pero únicamente en pequeña medida con el oxígeno presente en el gas.

15 Para la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de escape de combustión, se conoce la introducción bajo presión, en la corriente de los gases de escape, de amoníaco (NH₃) vapor, o de amoníaco disuelto en agua, sin presión, mientras que se hace un esfuerzo, por medio de una sección de mezcla con el sistema apropiado de pantallas de desviación dentro de los pasos de gas del conducto colindante, para conseguir una distribución de amoníaco y de temperaturas exenta de estelas, en el flujo del gas de escape. La mezcla de gases emitida desde el conducto de humos de un horno puede contener, por ejemplo, un 1 – 20 por ciento, en volumen, de O₂; 40 a 2000 ppm, en volumen, de óxidos de nitrógeno; y 10 a 5000 ppm, en volumen, de SO₂ y SO₃. La reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno mediante el uso de amoníaco como agente reductor transcurre por lo general según una o más de estas reacciones:



40 Como se muestra en la Figura 4, en un proceso habitual de combustión, los gases de combustión que emergen del horno (1), pasan a través de un tubo (20) hacia un electrofiltro (2) que opera en caliente, donde son liberados de polvo. Se introduce luego una mezcla de aire/amoníaco a través del inyector (3) para que entre en contacto con los gases y se distribuya homogéneamente en el flujo de los gases de escape aguas abajo del filtro (2). La mezcla se introduce luego a través del tubo (22) en un reactor (4) de reducción catalítica.

45 En la Figura 4 se muestra que el catalizador (7) en el reactor (4) puede ser una agrupación vertical de lechos catalizadores, estando una primera serie (5) de lechos situada encima de una segunda serie (6) de lechos. Es posible, si se desea, situar un analizador de gases entre los lechos catalizadores individuales, o entre la primera y la segunda serie, 5 y 6. El catalizador puede estar, por ejemplo, como catalizadores cerámicos monolíticos en forma de panel, dispuestos uno detrás de otro para obtener la reducción catalítica del óxido de nitrógeno en los gases de escape. Hay un amplio margen para las distancias permisibles entre los catalizadores, o entre los lechos catalizadores individuales, situados en el reactor (4). Se determinaron las dimensiones de la disposición espaciada de los catalizadores o de los lechos catalizadores para asegurar la producción de un movimiento turbulento transversal del gas en el conducto y evitar la mezcla local o la "canalización".

50 Desde el reactor (4) de reducción, la mezcla de gases puede, si se desea, ser transportada a través del tubo 24 a un depurador (8) del óxido de azufre, en el que se hace reaccionar el óxido de azufre con agua o con ácido sulfúrico diluido para formar H₂SO₄ concentrado. Los gases de escape completamente purificados que salen del depurador (8) pueden ser transportados luego por el tubo (26) a la chimenea (9) para su descarga a la atmósfera. En la Figura 4, el gas de escape es emitido desde su fuente, el horno (1), y es transportado a través de un sistema de tubos y otros componentes hasta su destino último, la chimenea (9), para su descarga a la atmósfera. La dirección del flujo desde el horno (1) a la chimenea (9) se considera que va a ser aguas abajo, y la dirección opuesta se considera que

es aguas arriba. El sistema de tubos, y otros componentes, a través de los cuales son transportados los gases de escape, y en los que se produce la reacción de reducción, proporcionan juntos un conducto para el flujo, transporte, manipulación y disposición de la mezcla de gases. Se puede poner un analizador de gases, o un componente suyo sensible a los gases, en cualquier lugar a lo largo de este conducto, sea en un tubo o dentro de un componente, como por ejemplo el catalizador (7), situado en el reactor (4). En el aparato de la Figura 4 se ilustran múltiples lechos catalizadores, y de forma similar, el aparato puede contener también una pluralidad de catalizadores.

Como alternativa, según se muestra en la Figura 5, se puede colocar un filtro (2) de polvo aguas abajo del catalizador (7). En una alternativa más, como se muestra en la Figura 6, una mezcla de gases que se va a desnitrificar puede pasar horizontalmente a través de un reactor 30 que contiene uno o más catalizadores o lechos catalizadores. Como se describió anteriormente, se pueden emplear múltiples catalizadores y/o lechos catalizadores en esta configuración horizontal, y se puede colocar uno o más analizadores de gases entre cada uno de los catalizadores y/o los lechos catalizadores.

En un método que sirve de ejemplo, esencialmente se pueden usar todos los catalizadores que son adecuados para la reducción selectiva del óxido de nitrógeno. Son ejemplos de estos, el carbono activado, o los catalizadores que son mezclas de óxidos de hierro, titanio (por ejemplo TiO_2 basado en manganeso), wolframio, vanadio y molibdeno (véase, por ejemplo, el documento DE 2458888, o catalizadores formados de silicatos de aluminio naturales o sintéticos, por ejemplo zeolitas (ZSM-5), o catalizadores que contienen metales preciosos del grupo del platino. Por ejemplo, se puede hacer pasar una corriente de gases de combustión que contiene óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre a través de un lecho catalizador que contiene un catalizador consistente esencialmente en 3 a 15% en peso de pentóxido de vanadio (V_2O_5) sobre un soporte consistente en dióxido de titanio (TiO_2), sílice (SiO_2) y/o alúmina (Al_2O_3).

El catalizador para la reducción del óxido de nitrógeno puede tener cualquier forma geométrica, como por ejemplo forma de panel monolítico o forma de glóbulos o de partículas. Sin embargo, se prefiere una forma de catalizador que de cómo resultado un gran espacio vacío y con canales de gases paralelos en el lecho catalizador, como por ejemplo un catalizador en forma de panel, ya que el gas del conducto contiene, con frecuencia, cantidades considerables de polvo que, de otra forma, podrían obstruir el lecho catalizador. La forma de panel ofrece una contrapresión inferior y una posibilidad más sencilla de limpiarlo de polvo. Un catalizador de la desnitrificación podía estar hecho, por ejemplo, como un catalizador soporte consistente en cuerpos de mullita en forma de panel, con dimensiones de 150 mm x 150 mm x 150 mm de longitud. Con una densidad de celdas de $16/\text{cm}^2$ y un revestimiento de zeolita del tipo mordenita. Por lo general, se usa un lecho móvil para el carbono activado granular.

El catalizador puede consistir, por completo, en una masa catalíticamente activa (catalizador sólido), o la sustancia catalíticamente activa puede estar depositada sobre un cuerpo metálico o cerámico inerte que, opcionalmente, puede estar revestido, junto con una capa de óxido (catalizador soporte) que agrande la superficie específica. Por ejemplo, el catalizador puede estar en forma de un reactor de lecho sólido con un flujo dirigido, preferiblemente, verticalmente hacia abajo. El reactor puede contener una estructura en forma de panel que tiene un compuesto cristalino de vanadio-titanio como sustancia catalíticamente activa. La pérdida de presión en el reactor de lecho sólido se tiene en cuenta al establecer el tamaño de la soplante de gas del conducto. El flujo dirigido verticalmente hacia abajo, en el reactor, está destinado a combatir el depósito de impurezas sólidas dentro del catalizador o mantenerlas dentro de los márgenes aceptables. La incrustación que se produce se retira de forma discontinua mediante la acción de un chorro de aire comprimido o de vapor.

La reacción catalítica, preferiblemente llevada a cabo en un único reactor, se puede operar en el intervalo de temperatura de aproximadamente 250 – 550°C, preferiblemente aproximadamente 350 – 450°C, y más preferiblemente aproximadamente 380 – 420°C. La temperatura no deberá ser tan alta como para que el agente reductor se degrade (con en la conversión, por ejemplo, del amoníaco en NO_x y agua), o tan baja como para que el agente reductor no reaccione completamente con el NO_x emitido, se libere a la atmósfera y llegue a ser, él mismo, un contaminante. La relación molar de agente reductor respecto a los óxidos de nitrógeno está, por lo general, en el intervalo de aproximadamente 0,6 – 1,8, y preferiblemente aproximadamente 1,0 – 1,4. En el caso de una operación de carga completa en una instalación que contiene una fuente de combustión, tal como una planta generadora de electricidad, se puede alcanzar una temperatura del gas de combustión de 350 – 400°C, y éstas son temperaturas a las cuales se pueden utilizar los catalizadores de la desnitrificación. En el caso de una operación de carga variable, la temperatura del gas de combustión cae, por regla general, por debajo del mínimo requerido para la operación del catalizador en el área de carga parcial, de forma que, por lo general, es necesario un sistema de conexión bypass para la bifurcación del gas de combustión antes del último paso de la retirada calor de la caldera con el fin de mantener la temperatura de reacción.

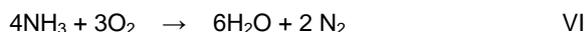
Las operaciones que se llevan a cabo en la zona de alto contenido de polvo conducen, además, a la abrasión del catalizador por la acción del polvo del conducto, y pueden dar lugar a la formación de depósitos y obstruir de ese modo los canales o poros del catalizador. Para prevenir estas complicaciones, se requiere una limpieza soplando, por ejemplo, con vapor caliente a intervalos de tiempo relativamente cortos. Se prefiere, sin embargo, que el paso de la reducción se lleve a cabo usando el gas de escape, el cual tiene poco contenido de polvo o, del que se ha retirado en gran medida el polvo, debido a que la carga mecánica y térmica del catalizador es considerablemente menor. Para la retirada del polvo, está particularmente indicado el uso de un electrofiltro a alta temperatura. Un filtro de este

tipo requiere inversiones ligeramente más altas, en comparación con un electrofiltro que opere en frío, pero se evitan medidas y problemas de recalentamiento conectados con la abrasión del catalizador. Ambas realizaciones tienen además las ventajas de que el polvo retirado no se contamina con el agente reductor.

5 Para obtener una disminución eficaz en el contenido de óxidos de nitrógeno en un gas de combustión, un planteamiento, como el anteriormente indicado, ha sido añadir agente reductor en exceso respecto a la cantidad estequiométrica necesaria según las reacciones I – V. Sin embargo, si el agente reductor no está completamente convertido en la reacción de desnitrificación, y una pequeña cantidad de él (conocida como “pérdida de amoníaco”, si el agente reductor es amoníaco) está presente en el gas de escape después de que se emite a la atmósfera, no se cumplirá el objetivo de limitar el contenido de agente reductor en el gas de combustión tratado en un nivel aceptable, como 5 – 10 ppm, en volumen. La alternativa de utilizar menos de las cantidades estequiométricas de agente reductor, y compensar mediante el uso de volúmenes incrementados de catalizador, aumentará los costes del catalizador. La eficacia del proceso de desnitrificación disminuirá, además, ya que la ausencia de una cantidad estequiométrica de agente reductor será el factor limitante de la reacción, y no se producirá la reducción de los óxidos de nitrógeno en un nivel aceptable. Los métodos y aparatos de esta invención se usan para facilitar información sobre el contenido composicional de la mezcla de gases que está siendo sometida a desnitrificación para hacer posible la determinación de la cantidad correcta de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla, disminuyendo por ello el desprendimiento de agente reductor sin reaccionar.

20 Con el fin de controlar la reacción de desnitrificación, también es deseable evaluar el éxito de la reacción determinando la información acerca del contenido composicional de la mezcla de gases antes de que se emita a la atmósfera. Este tipo de determinación se puede hacer, por ejemplo, en una o más posiciones después de que la mezcla de gases haya pasado el punto de inyección del agente reductor, si la reacción no está catalizada, o después de que la mezcla de gases haya pasado aguas abajo del reactor de reducción, si la reacción está catalizada. Como alternativa, si se proporciona un catalizador de la oxidación para oxidar el agente reductor sin reaccionar, la información relacionada con la composición se puede determinar en una o más posiciones después de que la mezcla de gases haya pasado aguas abajo del catalizador de la oxidación.

25 Cuando se emplea semejante catalizador de la oxidación, y el agente reductor es, por ejemplo, amoníaco, el amoníaco se oxida a nitrógeno y agua, según la siguiente reacción:



30 Los típicos catalizadores de la oxidación, para este fin, están basados en metales de transición, por ejemplo los que contienen óxidos de cobre, cromo, manganeso y/o hierro. Se emplea, de forma ventajosa, un catalizador que consiste esencialmente en aproximadamente 2 a 7%, en peso, de vanadio activado con al menos un metal alcalino, en una relación atómica de vanadio respecto al metal alcalino en el intervalo de aproximadamente 1:2 a 1:5, sobre un soporte de sílice, ya que este catalizador da un alto grado de conversión según la reacción VI. El metal alcalino empleado es, preferiblemente, potasio.

35 Un ejemplo de la manera en la que se pueden usar los métodos y aparatos de esta invención para controlar la reducción de un óxido de nitrógeno, es controlar la inyección del agente reductor en el óxido de nitrógeno, controlando, por ejemplo, la inyección del agente reductor en una mezcla de gases que contiene un óxido de nitrógeno. En el caso de óxido de nitrógeno que es emitido por una fuente de combustión, el control de la reacción de reducción se puede efectuar en términos del contenido composicional de la corriente de gases de escape emitido por la combustión. Se puede obtener información que esté relacionada con el contenido composicional del gas de escape, en puntos y en momentos, tanto antes como después de que se haya inyectado un agente reductor en el óxido de nitrógeno.

45 Se puede obtener información que esté relacionada con el contenido composicional de una mezcla de gases, que contenga un óxido de nitrógeno, de un analizador de gases que esté expuesto a la mezcla de gases. Esto se hace, de forma muy conveniente situando uno o más analizadores de gases en un conducto por el que se transporta la mezcla que contiene óxido de nitrógeno desde su fuente de emisión hasta su destino final, como por ejemplo su descarga a la atmósfera. En el caso del gas de escape emitido desde una fuente de combustión, esto representa un reto, debido a que los gases de escape de la combustión alcanzan altas temperaturas que degradarán los materiales y la instrumentación del que están hechos muchos dispositivos analíticos. Un analizador de gases como el usado en esta invención es uno que no se degrade, o que no se averíe, como resultado de su exposición a un gas o mezcla de gases que tengan una temperatura de aproximadamente 300°C o más. Preferiblemente, el analizador no se degrada, o no se avería, incluso a temperaturas más altas, tales como aproximadamente 400°C o más, aproximadamente 500°C o más, aproximadamente 600°C o más, aproximadamente 700°C o más, aproximadamente 800°C o más, aproximadamente 900°C o más, o aproximadamente 1000°C o más. El analizador de gases usado en esta invención, incluyendo sus componentes reactivos o sensibles a los gases, se puede poner en una mezcla de gases que tenga una temperatura como la anteriormente descrita, y puede por eso estar situado en el mismo conducto en el que se inyecta el agente reductor para efectuar la reacción de reducción. Aunque el analizador, cuando está instalado en el conducto, está conectado a conductores que transmiten salidas de señales del analizador a otra parte para su tratamiento adicional, el único contacto entre el analizador y el óxido de nitrógeno que se va a reducir, o la mezcla de gases que contiene los óxidos de nitrógeno, se produce en el conducto en el que

los óxidos de nitrógeno son transportados desde su fuente hasta su destino final. El analizador no opera sacando gas del conducto para el análisis en una cámara por separado que está fuera del conducto.

Se usa un analizador de gases que está expuesto a una mezcla de gases que contiene un óxido de nitrógeno para proporcionar información relacionada con el contenido composicional de la mezcla de gases con el fin de controlar la reacción de reducción. La información se usa, en particular, para controlar la inyección del agente reductor en el óxido de nitrógeno, por ejemplo controlando la inyección del agente reductor en la mezcla de gases que contiene el óxido de nitrógeno. Se puede usar información como el contenido composicional de la mezcla de gases obtenida antes de que se haya inyectado el agente reductor, o antes de que la mezcla de gases se haya puesto en contacto con un catalizador (si se usa un catalizador), para ayudar en el cálculo de una cantidad estequiométricamente correcta de agente reductor. Esta cantidad "estequiométricamente correcta" es una cantidad que es suficiente para reaccionar con todos los óxidos de nitrógeno presentes en la mezcla sin proporcionar un exceso de agente reductor que sería transportado aguas abajo con la mezcla como un contaminante. Se puede usar información, como el contenido composicional de la mezcla de gases, obtenida después de que haya sido el agente reductor para evaluar de forma precisa el cálculo por el que se determina la cantidad estequiométricamente correcta de agente reductor. Si parece que el cálculo no es preciso porque la mezcla de gases aguas abajo del inyector, y aguas abajo del catalizador si se usa un catalizador, contiene más óxido de nitrógeno del deseado, o más agente reductor del deseado, se pueden hacer ajustes para el cálculo en vista de tal información obtenida aguas abajo de la posición de la reacción de reducción.

La Figura 7 muestra un boceto esquemático de un posible emplazamiento de un analizador de gases, aguas arriba 40 y aguas abajo 42 de la posición de un reactor 44 de reducción en el que se emplea un catalizador, también aguas arriba 46 del punto de inyección del agente reductor. Por los conductores 48, 50 y 52, se introduce información sobre el contenido composicional de la mezcla de gases a un sistema 54 de control del agente reductor. Además de una bomba para inyectar el agente reductor, el sistema de control del agente reductor puede contener una rutina de toma de decisiones y/o un mapa. Se puede introducir información desde un analizador 46 de gases a un sistema 54 de control para ayudar a realizar un primer cálculo de la cantidad de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla de gases. Se puede facilitar información del analizador 40 al sistema 54 de control para evaluar si el agente reductor está en la mezcla de gases en la medida y la distribución deseada y, en vista de lo hallado, ayudar también a realizar los ajustes necesarios sobre el cálculo original de la cantidad de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla de gases. Se puede facilitar información del analizador 42 al sistema 54 de control para evaluar si el óxido de nitrógeno y el agente reductor están, ambos, ausentes de la mezcla de gases en la medida deseada y, en vista de lo hallado, ayudar también a realizar los ajustes necesarios sobre el cálculo original de la cantidad de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla de gases.

La fuente 56 de gases puede ser una fuente estacionaria de combustión, como por ejemplo un horno o una caldera para una turbina de vapor; una fuente de combustión que puede ser estacionaria, móvil o autopropulsada, como por ejemplo una turbina de gas o un motor de combustión interna; o una reacción química que no implique una combustión, como por ejemplo un proceso industrial. Aunque se muestra al amoníaco como el agente reductor, también son útiles otros agentes reductores tales como la urea.

Para controlar la operación del inyector del agente reductor, el sistema de control del agente reductor realiza ciertas rutinas de toma de decisiones sobre diversas características operativas de la reacción de reducción. Los analizadores de gases proporcionan información al sistema de control sobre las características operativas, tales como la cantidad y velocidad de inyección del agente reductor, sobre la presencia del agente reductor en la mezcla de gases antes de que se produzca la reacción, y sobre el éxito de la reacción en términos del grado de presencia de óxido de nitrógeno y/o de agente reductor en la mezcla de gases después de que se haya completado la reacción. El sistema de control del agente reductor controla la inyección de agente reductor calculando una cantidad inicial de agente reductor necesario, en vista de la cantidad de óxido de nitrógeno que se determina que va a estar presente en la mezcla de gases, y ajustando ese cálculo dependiendo de la medida en la que el agente reductor se incorpora con éxito a la mezcla de gases antes de que se produzca la reacción, y dependiendo de la medida en la que el óxido de nitrógeno ha reaccionado fuera de la mezcla de gases sin reducir la pérdida de agente.

La rutina de toma de decisiones en el sistema de control del agente reductor se lleva a cabo mediante un circuito integrado microprocesador, y aplica uno o más algoritmos y/o operaciones matemáticas a esa información para obtener una decisión en forma de un valor que es equivalente a un estado o condición deseada que poseería una característica operativa concreta. Basándose en el resultado de la rutina de toma de decisiones, se dan instrucciones por parte del sistema de control del agente reductor que origina un cambio en la velocidad o en la cantidad de inyección de agente reductor, llevando así a la reacción de reducción tan próxima como sea posible al comportamiento ideal, que se caracteriza por un óxido de nitrógeno residual mínimo y una pérdida de agente reductor mínima. En una realización preferida de esta invención, una mezcla de gases que contiene un óxido de nitrógeno que se reduce está, después de la reacción de reducción, exento o sustancialmente exento de óxido de nitrógeno, y/o está exento o sustancialmente exento de agente reductor.

Al realizar una rutina de toma de decisiones, el sistema de control del agente reductor puede, y preferiblemente lo hace, emplear un mapa. Un mapa reside en la memoria de sólo-lectura, y es una colección de información electrónica sobre diversas características operativas de la reacción de reducción. En una realización, se puede

exponer un intervalo de valores cuantificados dentro del mapa con respecto a una característica operativa concreta. Esto podría ser, por ejemplo, un intervalo de temperatura entre 350 y 750°C, dividido en incrementos de 25°C. Con respecto a cada valor individual del parámetro o característica operativa en el intervalo expuesto, el mapa puede entonces asociar un valor aceptable para una o más características operativas distintas, o un factor que se va a usar en una rutina de toma de decisiones. Se puede establecer un mapa en forma de una base de datos relacionada, y se puede acceder mediante instrucciones de consulta de un programa de ordenador.

En la ejecución de una rutina de toma de decisiones para controlar la operación de la reacción de reducción de un óxido de nitrógeno, se puede introducir un valor, como por ejemplo el tamaño de una señal eléctrica que es representativa del estado o condición de la característica operativa A, en el sistema de control del agente reductor. En un ejemplo de cómo puede ser utilizada luego la señal por una rutina de toma de decisiones, el circuito integrado microprocesador determina un valor representativo del estado o condición de cada una de las características operativas B y C, y lee el mapa para determinar, en vista de los valores para B y C, un valor resultante D para la característica operativa A. El valor resultante podría ser un valor preseleccionado que esté registrado en el mapa como tal, o podría ser un valor que fuese calculado por el sistema de control del agente reductor mediante una operación matemática registrada en el mapa, haciéndose el cálculo para especificar D únicamente en la ocasión en la que se determinen los valores B y C. Por ejemplo, se puede hacer una determinación del valor absoluto de la diferencia entre A y B, y este valor absoluto, cuando se añade a C, se transforma en el valor resultante D.

El valor de la característica operativa A se compara con el valor resultante D, y si A está en una relación deseada respecto a D, el sistema de control del agente reductor no da instrucciones de que se haga ningún ajuste en las operaciones. Si A no está en una relación deseada con respecto a D, el proceso de toma de decisiones podría, en más realizaciones alternativas, leer el mapa para determinar un valor deseado o un intervalo de valores para A, en términos de valores para las características operativas E y F; o calcular un valor deseado para A leyendo el mapa para determinar coeficientes que se van a usar en la ejecución de una operación matemática sobre E y F. Los valores para E y F se podrían determinar en el momento de la toma de decisiones, o podrían ser valores preseleccionados almacenados en el mapa. En cada caso, una vez que se determina el valor deseado para A, el sistema de control del agente reductor da instrucciones a las características operativas necesarias de la reacción de reducción, para que se ajusten de la manera necesaria con el fin de obtener el valor deseado de A. Esto se puede hacer ajustando la propia característica operativa A, o ajustando otras características operativas que puedan influir en el estado o condición de A. Por ejemplo, la reacción de reducción se puede controlar ajustando la cantidad o la frecuencia de inyección del agente reductor, ajustando el momento de la inyección por inyectores en diferentes posiciones, calentando o enfriando la mezcla de gases o un catalizador de reducción, y/o ajustando la operación de la fuente de emisiones, como por ejemplo ajustando la relación de combustible y aire en una reacción de combustión.

En esta invención, la información sobre el contenido composicional del gas emitido por una reacción química, como por ejemplo un gas de escape de una fuente de combustión, se puede usar como una entrada para la toma de decisiones en el sistema de control del agente reductor. En el ejemplo anteriormente descrito, se podía usar información sobre el gas de escape de combustión como el valor representativo que se introduce con respecto a una cualquiera, o más, de las características operativas A, B, C, E o F, o se podía usar como un coeficiente en una operación que la rutina de toma de decisiones haga que se lleve a cabo. En esta invención, la información sobre la composición del gas se introduce en la rutina de la toma de decisiones en forma de una o más señales que está, o están, relacionadas con la concentración individual, dentro de la corriente de gases emitidos, de un gas componente individual concreto o un subgrupo concreto de alguno, pero no de todos, los gases componentes, o a la vez un componente individual y un subgrupo de gases. La relación puede ser una relación matemática, como por ejemplo una relación monótona, que implique por ejemplo un valor logarítmico, inverso o escalado. Esto se lleva a cabo exponiendo un analizador de gases, como por ejemplo una agrupación de materiales químico/electro-activos, a la corriente de gases emitidos para generar lo que puede ser, por ejemplo, una señal eléctrica u óptica.

La capacidad de facilitar información sobre la concentración individual, dentro de una corriente de gases emitidos, de un gas componente concreto o de un subgrupo de gases, hace posible calibrar un mapa. Cuando se construye un mapa, antes de que una reacción, o dispositivo que se va a controlar, se ponga en servicio, se deben determinar los valores representativos de una diversidad de parámetros o de características operativas, haciendo que la reacción o el dispositivo operen sistemáticamente bajo una muestra suficientemente grande de diferentes condiciones para hacer una aproximación de todas las condiciones esperadas en el servicio real. Se puede usar un analizador de gases, como por ejemplo una agrupación de materiales químico/electro-activos, para analizar la composición de la corriente de gases emitidos para facilitar información basada en la concentración de los componentes individuales o de subgrupos de gases que se va a registrar en el mapa, en relación con los valores de otros parámetros o características operativas medidas bajo las mismas condiciones de operación.

Si se prefiere, sin embargo, esta capacidad de facilitar información relacionada con la concentración de componentes individuales o subgrupos de gases, en una corriente de gases emitidos, se puede usar para calibrar o recalibrar un mapa en tiempo real mientras que la reacción de reducción está en servicio. Por ejemplo, se podría establecer una relación, en un mapa, entre un valor representativo de la concentración de un gas componente individual o un subgrupo de gases, y valores representativos de diversos parámetros o características operativas, con el valor para la concentración de gas que se va a suministrar en tiempo real. Esto podía transformarse en una

rutina de toma de decisiones que implique una operación matemática en la que un valor representativo de la concentración de un gas componente individual o de subgrupo de gases, se use como un factor o coeficiente. El valor representativo de la concentración de un gas componente individual o un subgrupo de gases, se determina y se suministra a la rutina de toma de decisiones únicamente en la ocasión de tomar la decisiones y, por eso, la decisión no necesita estar basada en la información que puede no ser actualmente precisa, en el momento en el que se toma la decisión. Un mapa en el que se relaciona uno o más parámetros o características operativas con la información sobre la concentración de un gas componente individual o subgrupo de gases, facilitándose la información sobre la concentración de gas en tiempo real mientras está en servicio una reacción o un dispositivo, tiene entonces claramente un valor sustancial debido a que es posible recalibrar esencialmente el mapa, de forma continua, en tiempo real.

En esta invención, se puede suministrar información, sobre la composición de un gas emitido, a un mapa desde un analizador de gases que emplea uno o más materiales químio/electro-activos que facilita un análisis de la corriente de gases emitidos. Las respuestas generadas por el analizador de gases se usan luego como entradas, opcionalmente junto con la entrada procedente de otros sensores tales como un sensor de temperatura, en la operación de los algoritmos que controlan la reacción de reducción.

De nuevo, en el caso de un motor, hay varias maneras en las que un analizador de gases, como por ejemplo un aparato que contenga uno o más materiales químio/electro-activos, se puede incorporar en la operación de un sistema de control del agente reductor con el fin de controlar la inyección de agente reductor y controlar, en última instancia, la reacción de reducción. Los materiales químio/electro-activos pueden estar contruidos como una agrupación de sensores que tienen sensibilidad a los componentes gaseosos individuales o a los subgrupos de gases en una mezcla multicomponente de gases, como por ejemplo una corriente de gases de escape. Estos sensores se pueden fabricar a partir de materiales semiconductores que responden de forma única a los gases individuales o a los subgrupos de gases que tienen características comunes, tales como un potencial de oxidación, electronegatividad, o capacidad para formar radicales libres similares. Estas son propiedades de interés al caracterizar la combustión.

Ejemplos típicos de gases individuales y de subgrupos de gases, dentro de una corriente de gases de escape procedentes de una reacción de combustión, incluyen oxígeno, monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de azufre, amoníaco, CO₂, H₂S, metanol, agua, un hidrocarburo (tal como C_nH_{2n+2}, y puede ser saturado e insaturado, u opcionalmente sustituido con heteroátomos; y sus análogos cíclicos y aromáticos), un óxido de nitrógeno (tal como NO, NO₂, N₂O o N₂O₄) o un carbono oxigenado (CO, CO₂ o C₅O₃). Las respuestas de una agrupación de materiales químio/electro-activos a la mezcla multicomponente de tales gases formados por una corriente de gases de escape se puede usar así para determinar qué tipo de control se necesita sobre una reacción de reducción para ejecutar una reacción en la que el contenido de óxido de nitrógeno se disminuye en la mayor medida posible sin generar una pérdida inaceptable de agente reductor.

Como ejemplo, las Figuras 8 y 9 muestran varias ubicaciones posibles de un analizador de gases, como por ejemplo una agrupación de materiales sensores, en el sistema de gases de escape de un motor de combustión interna de un vehículo. El motor en las Figuras 8 y 9 contiene un sensor 60 del flujo másico de aire y de la temperatura exterior, una válvula 62 de aire al ralentí, una válvula 64 de admisión, una válvula 66 para reciclar los gases de escape, un sensor 68 de la temperatura del aire, un sensor 70 de presión, una toma de aire 72, un colector 74 de admisión, inyectores 76 de combustible, bujías 78, un sensor 80 de la posición del cigüeñal, un sensor 82 de posición de levas, un sensor 84 de la temperatura del refrigerante, un convertidor 86 pre-catalítico, un dispositivo 90 para el control de emisiones (tales como un convertidor catalítico y/o un dispositivo para el almacenaje o eliminación de los NO_x), y un sensor 92 de la temperatura. El sensor de temperatura mostrado en las Figuras 8 y 9 no necesita estar situado adyacente al dispositivo 90 de control de emisiones o al catalizador 104 SCR, o los sensores adicionales de temperatura pueden estar situados en otro sitio a lo largo del conducto de los gases de escape. La Figura 8 muestra tres posibles ubicaciones 94, 96, 98, para un analizador de gases, que puede estar aguas arriba o aguas abajo del dispositivo de control de emisiones. Las flechas indican las ubicaciones donde sería posible, si se desea, mantener el flujo de información a/desde una unidad de control del motor a/desde uno o más sensores o accionadores.

Un analizador de gases en la posición 94 está situado cerca del motor y responde directamente a los gases de escape de los cilindros individuales. Debido a su proximidad y rápida respuesta, la agrupación de materiales en esta ubicación se puede usar para obtener información, o controlar la operación, de cada cilindro individual. Una agrupación de materiales en esta ubicación está expuesta a temperaturas muy altas de los gases de escape, para lo cual los materiales sensores semiconductores son muy apropiados. Un sensor de gases en la posición 96 de la Figura 8 hace funcionar el refrigerador y está expuesto a los gases que ya han sido modificados en su composición por el pre-catalizador. Sin embargo, la corriente de gases en este punto contiene todavía mucha información química que puede ser usada para controlar la reducción de los óxidos de nitrógeno. Esta es también una ubicación apropiada para emplear un control de la pre-alimentación usando una agrupación de materiales sensores para controlar la operación del convertidor catalítico, el cual cataliza la conclusión de la oxidación del combustible no quemado. La posición 98 es una ubicación que se puede usar para controlar las emisiones del motor y el estado actual del convertidor catalítico. Basándose en la información procedente del analizador de gases que hay en esta ubicación, el convertidor catalítico se puede regenerar, o si no, controlar a través del control del proceso de retroalimentación.

La Figura 8 muestra un catalizador 104 SCR, y la utilización de los sensores de gases en el sistema de control en el que se inyecta un agente reductor en el conducto de los gases de escape en la posición 110. El agente reductor es suministrado desde un depósito 102 y se hace pasar a través del sistema 100 de control del agente reductor para su inyección en el conducto de los gases de escape. El sistema 100 de control del agente reductor incluye la bomba necesaria para inyectar el agente reductor en el conducto de los gases de escape, y está conectado al circuito integrado microprocesador para el paso de señales a, y desde, el circuito integrado microprocesador para controlar la inyección de agente reductor. El analizador de gases, como por ejemplo un sensor de gases, puede usarse, en esta disposición, para el control de la pre-alimentación (posición 106) como el de la retroalimentación (posición 108). El sensor de gases es sensible a una diversidad de gases que pueden estar presentes en una corriente de gases de escape de una combustión, como por ejemplo amoníaco, óxido de nitrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, hidrocarburos y agua. El sistema de control del agente reductor, y la inyección del agente reductor, pueden estar controlados por la información obtenida de un analizador de gases que está situado aguas arriba y/o aguas abajo del catalizador de la reducción y, opcionalmente, aguas arriba y/o aguas abajo del inyector del agente reductor. Se proporciona información sobre el contenido composicional de la mezcla de gases que contiene óxido de nitrógeno, a una rutina de toma de decisiones y/o un mapa, en el circuito integrado microprocesador, para procesarlo en señales dirigidas a la bomba del agente reductor, al propio motor o a los dispositivos de calentamiento o refrigeración, con el fin de controlar la reacción de reducción.

Se puede usar un motor de combustión interna, en el que la reducción del óxido de nitrógeno está controlada por los métodos y aparatos de esta invención, con muy diferentes fines que incluyen, por ejemplo, cualquier tipo de vehículo para el transporte o el recreo, como por ejemplo un coche, camión, autobús, locomotora, avión, nave espacial, barco, motos acuáticas, vehículos todo-terreno o motos de nieve; en equipos para la construcción, mantenimiento u operaciones industriales tales como bombas, ascensores, montacargas, grúas, generadores, o equipos para demoliciones, movimientos de tierras, excavaciones, prospecciones, minería, conservación de terrenos.

Aunque se ha descrito esta invención con detalle con respecto al control de la reducción de los óxidos de nitrógeno generados por la combustión, es decir, la oxidación de un combustible fósil, es igualmente aplicable a la reducción de los óxidos de nitrógeno que pueden ser hallados en una mezcla de gases generados por cualquier otro tipo de reacción química. También es igualmente aplicable a la reducción de los óxidos de nitrógeno que no están en mezcla con otros gases, donde, por ejemplo, se usa un analizador de gases para determinar la información relacionada con la concentración relativa dentro del grupo de óxidos de nitrógeno de cada óxido de nitrógeno individual. También es igualmente aplicable a agentes reductores además del amoníaco y la urea.

Se verá también que, en diversas realizaciones de esta invención, como puede haber una pluralidad de inyectores de agentes reductores, los analizadores de gases están situados en el conducto aguas arriba y aguas abajo de cada inyector del agente reductor. Si se usa un filtro de polvo, se puede situar aguas arriba de un inyector del agente reductor y/o uno o más analizadores de gases.

El catalizador puede estar situado aguas arriba o aguas abajo de uno o más analizadores de gases. Se puede situar un primer catalizador aguas arriba de uno o más analizadores, y se puede situar un segundo catalizador aguas abajo de uno o más analizadores de gases, en particular donde el catalizador es una pluralidad de lechos catalizadores dispuestos verticalmente. Se puede situar un primer analizador de gases aguas arriba de un catalizador, y se puede situar un segundo gas analizador de gases aguas abajo del catalizador. Se puede situar uno o más analizadores entre el primer y el segundo catalizador. Se puede situar uno o más analizadores de gases en el punto de destino de una corriente de una mezcla de gases que fluye, como por ejemplo en un punto de descarga a la atmósfera.

Si un analizador emite una señal a una rutina de toma de decisiones, un analizador de gases que esté aguas arriba de todos los catalizadores, un analizador de gases que esté aguas abajo de un primer catalizador y aguas arriba de un segundo catalizador, y/o un analizador de gases que esté aguas abajo de todos los catalizadores pueden, cada uno de ellos, emitir una señal a una rutina de toma de decisiones. Un analizador de gases puede emitir al menos una señal que esté relacionada con la concentración individual, dentro de la mezcla de gases, de un óxido de nitrógeno componente individual, y/o puede emitir al menos una señal que está relacionada con la concentración colectiva dentro de la mezcla de gases de todos los óxidos de nitrógeno componentes. El analizador de gases puede emitir también una señal a una rutina de toma de decisiones que controle la inyección del agente reductor, por ejemplo calculando una cantidad de agente reductor que se va a inyectar.

Se puede determinar información, como el contenido composicional de una mezcla de gases, antes de la inyección del agente reductor, y/o antes de que la mezcla de gases entre en contacto con algún catalizador. También se puede determinar información en cuanto al contenido composicional de una mezcla de gases después de que la mezcla de gases entre en contacto con un primer catalizador, pero antes de que la mezcla de gases entre en contacto con un segundo catalizador, o después de que la mezcla de gases haya entrado en contacto con todos los catalizadores. Por ejemplo, un analizador de gases que esté aguas arriba de todos los catalizadores, y un analizador de gases que esté aguas abajo de todos los catalizadores puede, cada uno de ellos, emitir señales por separado a una rutina de toma de decisiones.

La inyección del agente reductor se puede controlar en relación a una información tal como el contenido composicional de la mezcla de gases, determinando la cantidad de agente reductor que se va a inyectar en la mezcla de gases. La información en lo que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases puede ser una salida de uno o más analizadores de gases, y puede estar relacionada con la concentración individual, dentro de la mezcla de gases, de un gas componente individual (como por ejemplo un óxido de nitrógeno), y/o relacionado con la concentración colectiva dentro de la mezcla de gases de un subgrupo de gases componentes (como por ejemplo los óxidos de nitrógeno).

Se usa una agrupación de materiales quimio/electro-activos para detectar directamente uno o más gases analitos en un sistema multicomponente de gases bajo condicione de temperatura variable. Por "detectar directamente" se entiende que una agrupación de materiales sensibles a los gases estará expuesta a una mezcla de gases que constituye un sistema multicomponente de gases, como por ejemplo en una corriente de gases que fluyen. La agrupación de materiales puede situarse dentro de la mezcla de gases, y más concretamente, si se desea, dentro de la fuente de la mezcla de gases. Como alternativa, aunque no se prefiera, la agrupación de materiales puede residir en una cámara a la que se dirige la mezcla de gases desde su fuente a otra ubicación. Cuando el gas se dirige a una cámara se puede introducir o retirar de la cámara mediante tuberías, conductos o cualquier otro equipo adecuado de transferencia de gases.

Se puede obtener una respuesta con la exposición de los materiales sensibles a los gases a la mezcla multicomponente de gases, y la respuesta será una función de las concentraciones de uno o más de los propios gases analitos en la mezcla de gases. Los materiales sensores estarán expuestos simultáneamente (o sustancialmente simultáneamente) a cada uno de los gases analitos, y un gas analito no se tiene que separar físicamente de la mezcla multicomponente de gases para poder realizar un análisis de la mezcla, y/o de uno o más de sus analitos componentes. Esta invención se puede usar, por ejemplo, para obtener respuestas y, por eso, detectar y/o medir las concentraciones de los gases de combustión, tales como oxígeno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos tales como el butano, CO₂, H₂S, dióxido de azufre, halógenos, hidrógeno, vapor de agua, un gas organofosforoso, y amoníaco, a temperaturas variables en mezclas de gases, como por ejemplo emisiones de automóviles.

Esta invención utiliza una agrupación de materiales sensibles para analizar una mezcla de gases y/o sus componentes para, por ejemplo, obtener una respuesta, detectar la presencia, y/o calcular la concentración de uno o más gases analitos componentes individuales en el sistema. Por "agrupación" se entiende al menos 4 materiales como se define en la reivindicación 1. La agrupación de materiales puede contener 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 materiales sensibles a los gases. Se podría usar un grupo de al menos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 12 sensores para detectar la presencia y/o calcular la concentración de uno o más gases componentes individuales, y/o uno o más subgrupos de gases en la mezcla. Se podrían usar grupos de sensores, que pueden tener o no tener miembros en común, para obtener una respuesta a un analito que es un gas componente individual o un subgrupo de gases en la mezcla. Un subgrupo de gases que es, al igual que el subgrupo, un analito, puede contener o no contener un analito, al ser él mismo un miembro de un gas individual.

Esta invención es útil para detectar aquellos gases que se espera estén presentes en una corriente de gases. Por ejemplo, en un proceso de combustión, los gases que se espera estén presentes incluyen, oxígeno, óxidos de nitrógeno (tales como NO, NO₂, N₂O o N₂O₄), monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos (tales como C_nH_{2n+2}, y pueden ser saturados e insaturados, u opcionalmente estar sustituidos con heteroátomos; y sus análogos cíclicos y aromáticos), amoníaco o sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, CO₂, o metanol. Otros gases de interés pueden incluir vapores de alcoholes, vapores de disolventes, hidrógeno, vapor de agua, y los derivados de hidrocarburos saturados e insaturados, éteres, cetonas, aldehídos, carbonilos, biomoléculas y microorganismos. El componente de una mezcla multicomponente de gases que es un analito de interés, puede ser un gas individual como el monóxido de carbono; puede ser un subgrupo de alguno de, pero no todos, los gases contenidos en la mezcla, como por ejemplo los óxidos de nitrógeno (NO_x) o hidrocarburos; o puede ser una combinación de uno o más gases individuales, y uno o más subgrupos. Cuando un subgrupo de gases es un analito, un material quimio/electro-activo responderá a la concentración colectiva dentro de una mezcla multicomponente de gases de los miembros del subgrupo juntos.

El gas, o los gases, analito contenido en la mezcla a la que se expondrá el material quimio/electro-activo, puede ser un único gas, a un subgrupo de gases juntos, o uno o más gases o subgrupos mezclados con un gas inerte como por ejemplo nitrógeno. Gases concretos de interés son los gases donadores y aceptores. Estos son gases que o bien donan electrones al material semiconductor, como por ejemplo el monóxido de carbono, H₂S e hidrocarburos, o aceptan electrones del material semiconductor, como por ejemplo el O₂, los óxidos de nitrógeno (comúnmente descritos como NO_x), y los halógenos. Cuando se expone a un gas donador, un material semiconductor de tipo n, tendrá una disminución de la resistencia eléctrica, aumentando la corriente y, por lo tanto, mostrará un aumento en la temperatura debido al calentamiento I²R. Cuando se expone a un gas aceptor, un material semiconductor de tipo p, tendrá un aumento de la resistencia eléctrica, disminuyendo la corriente y, por lo tanto, mostrará una disminución de la temperatura debido al calentamiento I²R. En cada caso se produce lo contrario con los materiales semiconductores de tipo p.

La obtención de información relacionada con el contenido composicional de una mezcla de gases usando estos materiales sensores, como por ejemplo la medida de las concentraciones del gas, puede estar basada en un cambio de una propiedad eléctrica, como por ejemplo la impedancia AC, de al menos uno, pero preferiblemente de todos y cada uno de los materiales, tras la exposición de los materiales a una mezcla que contiene uno o más gases analitos. El análisis de una mezcla de gases se puede realizar también en términos del grado de cambio en otras propiedades eléctricas de los materiales sensores, como por ejemplo la capacitancia, voltaje, corriente o resistencia AC o DC. Se puede determinar el cambio en la resistencia DC midiendo, por ejemplo, el cambio de la temperatura a voltaje constante. El cambio en una de estas propiedades ilustrativas de un material sensor es una función de la presión parcial de un gas analito dentro de la mezcla de gases que, a su vez, determina la concentración a la cual la moléculas de los gases analitos se llegan a adsorber sobre la superficie de un material sensor, afectando así a las respuestas eléctricas características de ese material. Usando una agrupación de materiales químico/electro-activos, se puede usar una plantilla de las respectivas respuestas exhibidas por los materiales tras su exposición a una mezcla que contiene uno o más gases analitos para detectar simultánea y directamente la presencia y/o la medida de la concentración de al menos un gas en un sistema multicomponente de gases. La invención, a su vez, se puede usar para determinar la composición del sistema de gases. El concepto se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, y se pone como ejemplo más adelante.

Para ilustrarlo, se considera el siguiente ejemplo teórico de la exposición de un material sensor a la mezcla que contiene un gas analito. Donde se obtiene una respuesta, el caso se describe como positivo (+), y donde no se obtiene respuesta, el caso se describe como negativo (-). El material 1 responde al Gas 1 y el Gas 2, pero no muestra respuesta al Gas 3. El material 2 responde al Gas 1 y al Gas 3, pero no muestra respuesta al Gas 2, y el material 3 responde al Gas 2 y al Gas 3, pero no muestra respuesta al Gas 1.

	Material 1	Material 2	Material 3
Gas 1	+	+	-
Gas 2	+	-	+
Gas 3	-	+	+

Por lo tanto, si un grupo ordenado consistente en los materiales 1, 2, y 3 da la siguiente respuesta a un gas desconocido,

	Material 1	Material 2	Material 3
Gas desconocido	+	-	+

entonces el gas desconocido sería identificado como el Gas 2. La respuesta de cada material sensor sería una función de la presión parcial dentro de la mezcla de, y por eso la concentración de un gas analito o la concentración colectiva de un subgrupo de gases analitos; y la respuesta se podría cuantificar o registrar como un valor que se pueda procesar, como por ejemplo un valor numérico. En tal caso, se pueden usar los valores de una o más respuestas para generar información cuantitativa sobre la presencia dentro de la mezcla de uno o más gases analitos. En un sistema multicomponente de gases, se podrían usar técnicas quimiométricas, redes neuronales artificiales u otras técnicas de reconocimiento de plantillas, para calcular la concentración de uno o más gases analitos en la mezcla del sistema.

Los materiales sensibles usados están definidos en la reivindicación 1, La agrupación de materiales toma la forma de los materiales sensores depositados sobre el sustrato.

El sustrato puede ser un material cerámico multicapas para altas temperaturas, que se prepara a partir de Al_2O_3 , AlN y, en menor medida, BeO y SiC. Sin embargo, el contenido de alúmina es dominante, siendo Al_2O_3 aproximadamente 92 – 96% en peso de la composición. La estructura consiste en muchas capas de material cerámico entre las capas, y orificios a través de las capas para el contacto eléctrico. Una aplicación bien conocida de grandes módulos con muchas capas de material cerámico es el producto pionero de IBM "Thermal Conduction Module" (TCM) (Módulo de conducción térmica) para ordenadores centrales en 1983. El módulo tenía 33 capas, y se montaron 133 circuitos integrados de silicio mediante soldadura de circuitos integrados invertidos.

Este tipo de material cerámico flexible, no sinterizado, consiste en polvo de alúmina, aglomerantes orgánicos y disolventes. El material se extiende desde un recipiente sobre un soporte transportador que está debajo. Se le da el espesor apropiado a la "cinta" cerámica ("lámina verde") sobre el soporte transportador haciendo pasar por debajo una "rasqueta" a una distancia controlada con precisión. La cinta se corta al tamaño correcto, y se perforan orificios y cavidades componentes con una herramienta perforadora, o con una herramienta perforadora permanente, específica de un producto, para un alto volumen de producción de un producto dado. La metalización de los orificios y la fabricación de los conductores se llevan a cabo mediante impresión por serigrafía de wolframio (o molibdeno). Estos son los únicos metales que pueden resistir las altas temperaturas del proceso durante la posterior proceso de

sinterizado. Todas las capas se laminan juntas bajo presión hidrostática (o uniaxial) a temperatura elevada (500 – 600°C) para evaporar el aglomerante y el disolvente. Luego, la estructura completa se sinteriza a 1370 – 1650°C, 30 – 50 horas, en atmósfera de hidrógeno.

- 5 Para circuitos pequeños, se hace muchos módulos sobre un sustrato, y los circuitos individuales se pueden separar rompiendo el sustrato al final del proceso. Luego, los contactos externos se sueldan con soldadura fuerte al sustrato y, finalmente, se pueden chapar con oro sobre la superficie, con níquel como barrera de difusión sobre la parte superior del wolframio. El chapado se hace, preferiblemente, electrolíticamente para conseguir suficiente espesor y buena conductividad si se puede hacer un contacto eléctrico en todas las partes de la plantilla conductora. Si no, se usa un chapado químico.
- 10 Durante el proceso, el material cerámico se contrae aproximadamente un 18%, linealmente. Esto se toma en consideración durante el diseño del circuito, tanto en los laterales como en el espesor, lo que afecta a la impedancia característica. Como la contracción es dependiente del material y del proceso, los circuitos acabados tienen, por regla general, tolerancias en las dimensiones lineales del 0,5 – 1%. Estos sustratos cerámicos tienen bajo TCE, buena adaptación térmica al Si y GaAs, así como a los componentes SMD sin plomo, buen control sobre la
- 15 impedancia característica, y buenas propiedades en alta frecuencia. Son posibles muchas capas con alto rendimiento de producción porque cada capa puede ser inspeccionada antes de la laminación, y las capas defectuosas se pueden descartar. Entre los inconvenientes están la baja conductividad eléctrica en las capas internas (resistividad de la lámina ~ 15 mohm/s), y una alta constante dieléctrica, que da retraso, inferior tiempo de subida del impulso, e incrementada pérdida de potencia e interferencias a frecuencias muy altas.
- 20 Los materiales químico/electro-activos, dados en la reivindicación 1, que contienen más de un metal no tienen que ser un compuesto o solución sólida, pero pueden ser una mezcla física multifásica de metales discretos y/o óxidos metálicos. Como habrá grados variables de difusión en estado sólido por parte de los materiales precursores, a partir de los cuales se forman los materiales químico/electro-activos, los materiales finales pueden exhibir gradientes de composición, y pueden ser cristalinos o amorfos. Los óxidos metálicos adecuados son aquellos que
- 25 i) cuando a una temperatura de aproximadamente 400°C o superior, tienen una resistividad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10^6 ohm-cm, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 10^5 ohm-cm, y más preferiblemente aproximadamente 10 a 10^4 ohm-cm;
- ii) muestran una químico/electro-respuesta al menos a un gas de interés; y
- iii) son estables y tiene integridad mecánica, es decir, son capaces de adherirse al sustrato y no degradarse a
- 30 la temperatura de operación.

Los óxidos metálicos pueden contener también cantidades menores o trazas de hidratación y de elementos presentes en los materiales precursores.

- Los materiales sensores pueden, opcionalmente, contener uno o más aditivos para promover la adherencia a un sustrato, o la modificación de la conductancia, la resistencia o la selectividad del material sensor. Ejemplos de
- 35 aditivos para alterar la conductancia, la resistencia o la sensibilidad del material sensor incluyen Ag, Au, o Pt, así como fritas. Ejemplos de aditivos para promover la adherencia incluyen fritas, que son minerales inorgánicos finamente molidos que se transforman en vidrio o esmalte al calentarlos, o un vidrio rápidamente enfriado que retiene su cualidad amorfa en el estado sólido. Los compuestos precursores de las fritas se funden a alta temperatura y se enfrían rápidamente vertiendo la masa fundida en un fluido como el agua, o vertiendo a través de
- 40 rodillos metálicos giratorios. Los compuestos precursores normalmente son una mezcla mecánica de compuestos sólidos tales como óxidos, nitratos y carbonatos, o se puede co-precipitar o gelificar a partir de una solución. Los materiales precursores adecuados para fritas incluyen alúmino-silicatos y alúmino-boro-silicatos alcalinos y alcalinotérreos, cobre, plomo, fósforo, titanio, cinc y circonio. Se pueden usar fritas como aditivos en cantidades de hasta el 30 por ciento en volumen y, preferiblemente, hasta el 10 por ciento en volumen, del volumen total del
- 45 material químico/electro-activo a partir del cual se hace el sensor.

- Si se desea, los materiales sensores pueden contener también aditivos que, por ejemplo, catalizan la oxidación de un gas de interés o promueven la selectividad para un gas analito concreto; o contienen uno o más dopantes que convierten un semiconductor n en un semiconductor p, o viceversa. Estos aditivos se pueden usar en cantidades de hasta el 30 por ciento en peso, y preferiblemente hasta el 10 por ciento en peso, del material químico/electro-activo a
- 50 partir del cual se hace el sensor.

Algunas fritas u otros aditivos usados, no necesitan estar distribuidos ni uniformemente ni homogéneamente por todo el material según se fabrican, pero pueden estar situados sobre, o cerca de, una superficie concreta, según se desee. Cada material químico/electro-activo puede, si se desea, cubrirse con una capa superior porosa dieléctrica.

- La presente invención incluye al menos cuatro materiales químico/electro-activos como los definidos en la
- 55 reivindicación 1.

Resulta adecuado cualquier método de deposición del material químico/electro-activo, citado en la reivindicación 1, en un sustrato. Una técnica usada para la deposición es aplicar un material semiconductor sobre un sustrato de alúmina en el que se serigrafían los electrodos. El material semiconductor se puede depositar sobre la parte superior de los electrodos mediante técnicas de pintar a mano los materiales semiconductores sobre el sustrato, pipeteado de materiales en los huecos, deposición de películas delgadas, o impresión de películas gruesas. La mayoría de las técnicas van seguidas de una cocción final para sinterizar los materiales semiconductores.

En las Figuras 2 – 3, se ilustran técnicas para serigrafiar sustratos con los electrodos y los materiales químico/electro-activos. La Figura 2 describe un método de usar electrodos interdigitados revestidos con material dieléctrico, que forman pocillos vacíos en los que se pueden depositar los materiales químico/electro-activos. La Figura 3 describe una plantilla de electrodos en forma de rejilla para una agrupación de 6 materiales que están impresos sobre ambos lados del sustrato para proporcionar un circuito integrado de una agrupación de 12 materiales. Dos de los electrodos están en paralelo, de forma que sostienen únicamente 6 materiales únicos. Contando desde la parte superior de la agrupación mostrada en la Figura 3, a los dos materiales superiores se puede acceder únicamente, de forma simultánea, mediante el electrodo bifurcado con el que han compartido contacto. Debajo de eso está la plantilla para el material dieléctrico, que está serigrafado sobre la parte superior de los electrodos, sobre ambos lados del sustrato, para evitar que se contamine por contacto con la mezcla de gases, como por ejemplo un depósito de hollín que pueda reducir la sensibilidad de un material sensor hacia un gas, u origine un corto. Debajo de esto está la plantilla para los materiales sensores reales. Esto se imprime en los orificios en el material dieléctrico que hay sobre la parte superior de los electrodos. Cuando se usa más de un material en la agrupación, los materiales individuales se imprimen uno cada vez.

La geometría de un material sensor fabricado en una agrupación, que incluye características tales como su espesor, selección de un compuesto, o composición para usarlo como sensor, y el voltaje aplicado a través de la agrupación de materiales, puede variar dependiendo de la sensibilidad requerida. Si se desea, el aparato se puede construir de un tamaño tal que se pueda hacer pasar a través de una abertura que sea del tamaño de un círculo que tiene un diámetro de no más de aproximadamente 150 mm, o no más de aproximadamente 100 mm, o no más de aproximadamente 50 mm, o no más de aproximadamente 25 mm, o no más de aproximadamente 18 mm, según puedan dictar los requisitos de uso. Los materiales sensores están, preferiblemente, conectados en paralelo en un circuito al que se le aplica un voltaje de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 12 voltios a través de los materiales sensores.

Como se indicó, los tipos de respuestas eléctricas características que se pueden medir incluyen resistencia o impedancia AC, capacitancia, voltaje, corriente o resistencia DC. Se prefiere usar la resistencia como la respuesta eléctrica característica de un material sensor que se mide para realizar el análisis de una mezcla de gases y/o un componente suyo. Por ejemplo, un material sensor adecuado puede ser el que, cuando a una temperatura de aproximadamente 400°C o más, tenga una resistividad de al menos aproximadamente 1 ohm-cm, y preferiblemente al menos aproximadamente 10 ohm-cm, e incluso no más de aproximadamente 10^6 ohm-cm, preferiblemente no más de aproximadamente 10^5 ohm-cm, y más preferiblemente no más de aproximadamente 10^4 ohm-cm. Un material sensor semejante se puede caracterizar también como el que exhibe, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 400°C o más, con la exposición a una mezcla de gases, un cambio en la resistencia de al menos aproximadamente el 0,1 por ciento, comparado con la resistencia en ausencia de exposición. Usando este material, se puede generar una señal que sea proporcional a la resistencia exhibida por el material cuando se expone a una mezcla multicomponente de gases.

Sin tener en cuenta el tipo de respuesta característico, que se mide con el fin de analizar una mezcla y/o un componente gaseoso de interés, es deseable que un material sensor que se va a utilizar para el que un valor cuantificado de esa respuesta característica sea estable durante un periodo prolongado de tiempo. Cuando se expone el material sensor a una mezcla que contiene el analito, la concentración del analito que es una función de la composición de la mezcla concreta de gases en la que está contenida, el valor de la respuesta del material sensor permanecerá, preferiblemente, constante o variará en una pequeña medida durante la exposición a la mezcla durante un periodo prolongado de tiempo a temperatura constante. Por ejemplo, el valor de la respuesta, si varía, variará en no más de aproximadamente el veinte por ciento, preferiblemente no más de aproximadamente el diez por ciento, más preferiblemente no más de aproximadamente el cinco por ciento, y muy preferiblemente no más de aproximadamente el uno por ciento, durante un periodo de tiempo de horas, como por ejemplo al menos aproximadamente 1 hora, preferiblemente al menos 10 horas, más preferiblemente al menos aproximadamente 100 horas, y muy preferiblemente al menos aproximadamente 1000 horas. Una de las ventajas de los tipos de materiales sensores anteriormente descritos es que se caracterizan por esta clase de estabilidad de respuesta.

La respuesta eléctrica característica exhibida por un material químico/electro-activo con respecto a una mezcla multicomponente de gases que contiene un gas analito o subgrupo de gases derivados del contacto de la superficie del material químico/electro-activo con la mezcla de gases que contiene el analito o los analitos. La respuesta eléctrica característica es una propiedad eléctrica, tal como la capacitancia, el voltaje, la corriente, la impedancia AC, o la resistencia AC o DC, que está afectada por la exposición del material químico/electro-activo a la mezcla multicomponente de gases. Se puede obtener un valor cuantificado de, o una señal proporcional a, el valor cuantificado de la propiedad eléctrica o un cambio en la propiedad eléctrica, como una medida útil en uno o más momentos mientras que el material está expuesto a la mezcla de gases.

5 Se determina la respuesta eléctrica para cada material químico/electro-activo tras la exposición de la agrupación de materiales a la mezcla de gases, y los medios para determinar la respuesta incluyen conductores que interconectan los materiales sensores. Los conductores están, a su vez, conectados al conjunto de circuitos eléctricos de entrada y salida, que incluye la adquisición de datos y los dispositivos de manipulación apropiados para medir y registrar una respuesta exhibida por un material sensor en forma de una señal eléctrica. El valor de una respuesta, como por ejemplo una medida relacionada con la resistencia, puede estar indicado por el tamaño de la señal. Se puede generar una o más señales por una agrupación de sensores en lo que se refiere a cada componente analito de la mezcla, sea el analito uno o más gases individuales y/o uno o más subgrupos de gases.

10 Se determina una respuesta eléctrica para cada material químico/electro-activo individual, por separado unos de otros los materiales químico/electro-activos. Esto se puede llevar a cabo accediendo a cada material químico/electro-activo secuencialmente con una corriente eléctrica, usando un multiplexor para proporcionar señales diferenciadas entre un material y otro en el dominio de tiempo o el dominio de frecuencias. Por consiguiente, se prefiere que ningún material químico/electro-activo esté unido en un circuito en serie con cualquier otro material semejante. Un electrodo, por el que se hace pasar una corriente a un material químico/electro-activo, se puede no obstante preparar para que
15 esté contacto con más de un material. Un electrodo puede estar en contacto con todos, o con unos pocos de, los materiales químico/electro-activos dispuestos en una agrupación. Por ejemplo, si una agrupación tiene 12 materiales químico/electro-activos, un electrodo puede estar en contacto con cada miembro de un grupo de 2, 3, 4, 5 ó 6 (u, opcionalmente, más en cada caso) de los materiales químico/electro-activos. El electrodo estará preparado preferiblemente para permitir que pase secuencialmente una corriente eléctrica a cada miembro de este grupo de
20 materiales químico/electro-activo.

Se puede usar un conductor, como por ejemplo un circuito impreso, para conectar una fuente de voltaje a un material sensor y, cuando se aplica un voltaje a través del material sensor, se crea la correspondiente corriente a través del material. Aunque el voltaje puede ser AC o DC, la magnitud del voltaje se mantendrá, por lo general, constante. La corriente resultante es proporcional tanto al voltaje apropiado como a la resistencia del material sensor. Se puede determinar una respuesta del material en forma de corriente, voltaje o resistencia, y los medios para hacerlo así incluyen componentes de circuitos analógicos comerciales, tales como resistores de precisión, capacitores filtrantes y amplificadores operacionales (como por ejemplo un OPA4340). Como el voltaje, la corriente, y la resistencia, son cada una de ellas una función conocida de las otras dos propiedades eléctricas, una cantidad conocida de una propiedad se puede convertir fácilmente en la de otra.

30 La resistencia se puede determinar, por ejemplo, en relación a la digitalización de una respuesta eléctrica. Los medios para digitalizar una respuesta eléctrica incluyen un convertidor analógico-digital (A/D), como se conoce en la técnica, y pueden incluir, por ejemplo, componentes eléctricos y conjuntos de circuitos eléctricos que implican la operación de un comparador. Se usa una respuesta eléctrica en forma de una señal de voltaje, derivada, según se describió anteriormente, del resultado de aplicar un voltaje a través de un material sensor, como una entrada a la sección del comparador (como por ejemplo un LM339). La otra entrada al comparador está accionada por una
35 rampa lineal producida cargando un capacitor que usa una fuente de corriente constante configurada a partir de un amplificador operacional (como por ejemplo un LT1014) y un transistor externo (como por ejemplo un PN2007a). La rampa está controlada y registrada por un microcomputador (por ejemplo un T89C51CC01). Una segunda sección del comparador también está accionada por el voltaje en rampa, pero se compara con un voltaje preciso de referencia. El microcomputador captura la cantidad de tiempo desde el comienzo de la rampa hasta la activación de los comparadores para generar una señal basada en el tiempo considerado.

La resistencia del material sensor es calculada luego, o cuantificada como un valor, por la microcomputadora a partir de la relación de la señal del tiempo derivado de la salida de voltaje del material, respecto a una señal de tiempo correspondiente a un voltaje consultado conocido y, en última instancia, respecto a la resistencia que es una función del voltaje consultado. Para esta función se puede usar un circuito integrado microprocesador, como por ejemplo un T89C51CC01. El circuito integrado microprocesador puede servir también como un medio para determinar un cambio en la resistencia de un material sensor comparando una resistencia, como se determinó anteriormente, con un valor de la resistencia previamente determinado.

Se pueden determinar propiedades eléctricas tales como la impedancia o la capacitancia, por ejemplo mediante el uso de componentes de un conjunto de circuitos tales como un medidor de la impedancia, un medidor de capacitancia o un medidor de inductancia.

Los medios para digitalizar la temperatura de una agrupación de materiales químico/electro-activos pueden incluir, por ejemplo, componentes como los anteriormente descritos que convierten una señal representativa de una propiedad física, estado o condición de un dispositivo medidor de la temperatura, en una señal basada en el tiempo considerado.

En una realización, el análisis de una mezcla multicomponente de gases se completa con la generación de una respuesta eléctrica, como por ejemplo una resistencia, de la manera descrita anteriormente. Ya que una medida de la resistencia exhibida por un material sensor, tras su exposición a una mezcla de gases, es una función de la presión parcial dentro de la mezcla de uno o más gases componentes, la resistencia medida proporciona información útil sobre la composición de la mezcla de gases. La información puede, por ejemplo, indicar la presencia

o la ausencia, dentro de la mezcla, de un gas concreto o un subgrupo de gases. En otras realizaciones, sin embargo, se puede preferir manipular, o manipular más, una respuesta eléctrica de la manera necesaria para obtener información relacionada con la concentración dentro de la mezcla de uno o más gases componentes concretos o subgrupos de gases, o calcular la concentración real dentro de la mezcla de uno o más gases o subgrupos componentes.

Los medios para obtener información concerniente a la concentración relativa dentro de la mezcla de uno o más gases componentes individuales y/o uno o más subgrupos de gases, o para detectar la presencia de, o calcular la concentración real de, uno o más gases componentes individuales y/o subgrupos de gases dentro de la mezcla, pueden incluir un algoritmo formador de modelos que incorpore un modelo PLS (Projection onto Latente Systems; (proyección sobre sistemas latentes)), un modelo de red neuronal artificial de retropropagación, o una combinación de los dos, junto con el pretratamiento de la señal y el pretratamiento de la salida. El pretratamiento de la señal incluye, pero no se limita a, operaciones tales como análisis de componentes principales, transformaciones lineales simples y conversión de escala, transformaciones logarítmicas y logarítmicas naturales, diferencias de valores de señales sin procesar (por ejemplo, resistencia), y diferencias de valores logarítmicos. El algoritmo contiene un modelo cuyos parámetros se han determinado previamente, y que empíricamente modela la relación entre la señal de entrada pretratada y la información relativa a la concentración de gases de la especie de interés. El post-tratamiento de la salida incluye, pero no se limita a, todas las operaciones anteriormente listadas, así como sus operaciones inversas.

El modelo se construye usando ecuaciones en las que las constantes, coeficientes y otros factores se derivan de valores característicos predeterminados de una respuesta eléctrica, medida de forma precisa, de un material sensor individual a un gas individual concreto o un subgrupo de gases que se espera que esté presente como un componente en la mezcla que se va a analizar. Las ecuaciones se pueden construir de cualquier manera que tenga en cuenta la temperatura como un valor, por separado y aparte, de las respuestas eléctricas exhibidas por los materiales sensores tras la exposición a una mezcla de gases. Cada material sensor individual en el grupo ordenado difiere de cada uno de los otros sensores en su respuesta a, al menos uno, de los gases componentes o subgrupos de gases en la mezcla, y estas diferentes respuestas de cada uno de los sensores se determinan y se usan para construir las ecuaciones usadas en el modelo.

Un cambio de temperatura en la agrupación de materiales puede estar indicado por un cambio en el valor cuantificado de una respuesta eléctrica característica, por ejemplo la resistencia, de un material sensor. A una presión parcial constante de un gas de interés, en la mezcla, el valor de una respuesta eléctrica característica de un material sensor puede variar con un cambio en la temperatura de la agrupación, y por eso del material. Este cambio en el valor de una respuesta eléctrica característica se puede medir con el fin de determinar o de medir de grado de cambio, y por eso el valor de, la temperatura. La temperatura de la agrupación de materiales será la misma, o sustancialmente la misma, que la temperatura de la mezcla de gases a no ser que la agrupación se esté manteniendo una temperatura preseleccionada mediante un calentador situado sobre el sustrato. Si la agrupación de materiales se está calentando mediante un calentador, la temperatura de la agrupación de materiales estará sustancialmente en el intervalo dentro del cual los ciclos del calentador se activan y se desactivan.

Si no se requiere, pero se prefiere, la medida de la temperatura se hará independientemente de la información relacionada con el contenido composicional de una mezcla de gases. Esto se puede hacer no usando sensores que proporcionen información composicional con el fin adicional de determinar la temperatura y, opcionalmente, conectando el dispositivo que mide la temperatura en circuito paralelo con los materiales sensores, en vez de en serie. Los medios para medir la temperatura incluyen un termopar o un pirómetro incorporado con una agrupación de sensores. Si el dispositivo que determina la temperatura es un termistor que, por lo general, es una material que no es sensible a un gas analito, el termistor está preferiblemente hecho de un material diferente del material a partir del cual está hecho cualquiera de los sensores de los gases. Independientemente del método por el que se determina la temperatura o el cambio de temperatura, un valor de la temperatura o un cambio cuantificado de la temperatura es una entrada deseable, preferiblemente en forma digitalizada, a partir del cual se puede realizar un análisis de una mezcla de gases y/o un componente de la misma.

En el método y aparato de esta invención, a diferencia de las diversas tecnologías de la técnica anterior, no hay necesidad de separar los gases componentes de una mezcla con fines de realizar el análisis, como por ejemplo una membrana o una celda electrolítica. Tampoco hay necesidad, cuando se realiza un análisis por medio de esta invención, de emplear un gas de referencia externo al sistema con el fin de llevar, por ejemplo una respuesta o un resultado analítico, de vuelta a un valor de la línea base. Un valor representativo de un estado de referencia puede, sin embargo, usarse como un factor en el algoritmo mediante el cual se determina la información relacionada con la composición de la mezcla de gases. Con la excepción de las pruebas preliminares, durante las cuales se determina un valor de respuesta normalizado que se va a asignar a la exposición de cada material sensor individual a cada gas analito individual, los materiales sensores se exponen únicamente a la mezcla en la que está contenido el gas analito y/o el subgrupo de gases. Los materiales sensores no se exponen a ningún otro gas para obtener valores de respuesta para su comparación con los obtenidos de la exposición a la mezcla que contiene un analito. El análisis de la mezcla se realiza, por lo tanto, únicamente a partir de las respuestas eléctricas obtenidas tras la exposición de los materiales químico/electro-activos a la mezcla que contiene el analito. No se deduce ninguna información sobre un

gas analito y/o subgrupo de gases mediante la exposición de los materiales señores a cualquier gas distinto de propio analito contenido dentro de la mezcla.

Esta invención es útil, por lo tanto, a las temperaturas superiores halladas en sistemas de emisión de automóviles, por lo general en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000°C. Además de los motores de combustión interna de gasolina y diesel, hay una diversidad de otros procesos de combustión a los que se podría aplicar esta invención, incluyendo emisiones de apilamientos o de quemadores de toda clase, resultantes de la fabricación de productos químicos, generación de electricidad, incineración de residuos y calentamiento del aire. Estas aplicaciones requieren la detección de gases tales como los óxidos de nitrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, hidrocarburos y oxígeno en niveles de ppm o de tanto por ciento, por lo general en un ambiente muy corrosivo.

Cuando una mezcla multicomponente de gases comprende un óxido de nitrógeno, un hidrocarburo, o ambos, o cualquiera de los otros gases aquí mencionados, el aparato se puede usar para determinar la presencia y/o la concentración de un óxido de nitrógeno y/o un hidrocarburo en la mezcla multicomponente de gases. El aparato también se puede usar para determinar la presencia y/o la concentración de algunos de los otros gases aquí mencionados que pueden estar presentes en una mezcla multicomponente de gases. Para este fin, la respuesta eléctrica en el aparato, de uno o más materiales quimio/electro-activos, citados en la reivindicación 1, puede estar relacionada con la presencia de óxido de nitrógeno dentro de la mezcla de gases, la presencia de un hidrocarburo dentro de la mezcla de gases, la concentración colectiva de todos los óxidos de nitrógeno dentro de la mezcla de gases, y con la concentración de un hidrocarburo dentro de la mezcla de gases.

Esta invención proporciona, por lo tanto, métodos y aparatos para percibir la presencia y/o la concentración de uno o más gases en un sistema multicomponente de gases, que comprende una agrupación de al menos cuatro materiales quimio/electro-activos, como se define en la reivindicación 1, elegidos para detectar gases o subgrupos de gases analitos en una corriente multicomponente de gases. El sistema multicomponente de gases puede estar esencialmente a cualquier temperatura que no sea tan baja o tan alta que los materiales sensores se degraden o que si no el aparato sensor funcione mal. En una realización, el sistema de gases puede estar a una temperatura inferior, como por ejemplo la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) o en otro sitio en el intervalo de aproximadamente 0°C a menos de aproximadamente 100°C, mientras que en otras realizaciones la mezcla de gases puede estar a temperaturas superiores, como por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000°C o más. La mezcla de gases puede, por lo tanto, tener una temperatura que sea de aproximadamente 0°C o más, aproximadamente 100°C o más, aproximadamente 200°C o más, aproximadamente 300°C o más, aproximadamente 400°C o más, aproximadamente 500°C o más, aproximadamente 600°C o más, aproximadamente 700°C o más, o aproximadamente 800°C o más, y con todo es inferior a aproximadamente 1000°C, es inferior a aproximadamente 900°C, es inferior a aproximadamente 800°C, es inferior a aproximadamente 700°C, es inferior a aproximadamente 600°C, es inferior a aproximadamente 500°C, es inferior a aproximadamente 400°C, es inferior a aproximadamente 300°C, es inferior a aproximadamente 200°C, o es inferior a aproximadamente 100°C.

En aplicaciones en las que la mezcla de gases está por encima de 400°C, la temperatura de los materiales sensores y de la agrupación de materiales se pueden determinar sustancialmente únicamente, y preferiblemente se determina exclusivamente, mediante la temperatura de la mezcla de gases en la que está contenido el analito gaseoso. Ésta es por lo general una temperatura variable. Cuando se están analizando gases a temperaturas superiores, puede ser deseable proporcionar un calentador con la agrupación de materiales para llevar a los materiales sensores rápidamente a una temperatura mínima. Sin embargo, una vez que ha comenzado el análisis, el calentador (si se usa) se desconecta, y no se proporciona un método para mantener los materiales sensores a una temperatura preseleccionada. Por eso, la temperatura de los materiales sensores se eleva o cae en la misma medida que lo hace la temperatura del ambiente que lo rodea. La temperatura del ambiente que lo rodea, y por esos los sensores y la agrupación de materiales, se determina por lo general, y sustancialmente, (o como resultado de) sólo por la temperatura de la mezcla de gases a la que la agrupación de materiales está expuesta.

En aplicaciones en las que la mezcla de gases está por debajo de aproximadamente 400°C, se puede preferir mantener los materiales sensores y la agrupación de materiales a una temperatura preseleccionada de aproximadamente 200°C o más, y preferiblemente 400°C o más. Esta temperatura preseleccionada puede ser sustancialmente constante, o preferiblemente es constante. La temperatura preseleccionada también puede ser de aproximadamente 500°C o más, aproximadamente 600°C o más, aproximadamente 700°C o más, aproximadamente 800°C o más, aproximadamente 900°C o más, o aproximadamente 1000°C o más. Esto se puede hacer de forma conveniente con un calentador incorporado con la agrupación de materiales, de la manera como se conoce en la técnica. Si se desea, se puede suministrar un medio microcalentador, por separado, para cada material quimio/electro-activo por separado, y uno cualquiera, o más, de los materiales pueden ser calentados a la misma o a una temperatura diferente. La temperatura de la mezcla de gases puede estar, en tal caso, por debajo de aproximadamente 300°C, por debajo de aproximadamente 200°C, por debajo de aproximadamente 100°C, o por debajo de aproximadamente 50°C. En estas aplicaciones a baja temperatura, el medio para calentar los materiales quimio/electro-activos pueden ser una fuente de voltaje que tenga un voltaje en el intervalo de aproximadamente 10^{-3} a aproximadamente 10^6 voltios. El sustrato sobre el que los materiales están situados, puede estar hecho de un material que se selecciona de uno o más del grupo consistente en silicio, carburo de silicio, nitruro de silicio, y

alúmina que contengan un dopante resistivo. Los dispositivos usados en estas aplicaciones a bajas temperaturas son con frecuencia lo suficientemente pequeños como para sostenerlos en la mano.

5 Esta técnica de calentamiento también es aplicable, sin embargo, al análisis de gases a altas temperaturas. Cuando la temperatura de la mezcla de gases está por encima de aproximadamente 400°C, los materiales sensores pueden mantenerse, no obstante, mediante un calentador a una temperatura constante o sustancialmente constante preseleccionada que sea superior a la temperatura de la mezcla de gases. Esta temperatura preseleccionada puede ser aproximadamente 500°C o más, aproximadamente 600°C o más, aproximadamente 700°C o más, aproximadamente 800°C o más, aproximadamente 900°C o más, o aproximadamente 1000°C o más. La temperatura de la mezcla de gases excederá la temperatura preseleccionada para el calentador, el calentador se puede desconectar durante este tiempo. Un sensor de temperatura se empleará todavía, sin embargo, para medir la temperatura de la mezcla de gases y proporcionar ese valor como una entrada a un algoritmo mediante el cual se determina la información relacionada con la composición de la mezcla de gases.

15 En resumen, se puede ver que esta invención proporciona medios para determinar, medir y registrar las respuestas exhibidas por cada uno de los materiales químico/electro-activos presentes en una agrupación con exposición a una mezcla de gases. Se puede usar cualquier medio que determine, mida, y registre cambios en las propiedades eléctricas, un dispositivo que sea capaz de medir el cambio en la impedancia AC de los materiales en respuesta a la concentración de las moléculas de gas absorbidas en sus superficies. Otros medios para determinar las propiedades eléctricas son dispositivos adecuados para medir, por ejemplo, la capacitancia, el voltaje, la corriente o la resistencia DC. Como alternativa, se puede medir y registrar un cambio en la temperatura del material sensible, El método de sensibilización química y el aparato puede proporcionar además medios para medir y analizar una mezcla y/o los gases detectados, de forma que se identifica la presencia de los gases y/o se miden sus concentraciones. Estos medios pueden incluir instrumentación o un equipo que sea capaz, por ejemplo, de llevar a cabo técnicas quimiométricas, redes neuronales artificiales u otros modelos de reconocimiento. El aparato sensor químico comprenderá además un alojamiento para la agrupación de materiales químico/electro-activos, los medios de detección, y los medios de análisis.

25 El dispositivo incluye un sustrato, una agrupación de al menos cuatro materiales químico/electro-activos elegidos para detectar uno o más gases predeterminados en una corriente multicomponente de gases, y un medio para detectar cambios en las propiedades eléctricas en cada uno de los materiales químico/electro-activos presentes en la exposición al sistema de gases. La agrupación de materiales sensores será capaz de detectar un analito de interés a pesar de las reacciones que tienen lugar por la presencia de los otros diversos componentes de la mezcla multicomponentes. Con este fin, esta invención usa una agrupación o multiplicidad de materiales sensores, como los aquí descritos, cada uno de los cuales tiene una sensibilidad diferente para al menos uno de los componentes de los gases de la mezcla que se va a detectar. Se obtiene un sensor que tiene la sensibilidad necesaria, y que puede operar para generar los tipos de medidas analíticas y resultados descritos anteriormente, mediante la selección de composiciones apropiadas de materiales a partir de los cuales se hace el sensor. Anteriormente se describieron aquí diversos tipos de materiales adecuados para este fin. El número de sensores en la agrupación es, por lo general, superior a, o igual a, el número de componentes individuales del gas que se va a analizar en la mezcla.

35 En el documento US-B-6849239 se puede encontrar una descripción adicional relacionada con el aparato de esta invención, los usos del aparato y los métodos de uso del aparato.

40

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para reducir un óxido de nitrógeno gas en una mezcla de gases emitidos por una fuente de emisiones, que comprende:
 - 5 (a) un conducto (20) de los gases de escape para transportar la mezcla de gases aguas abajo de la fuente de emisiones,
 - (b) un inyector (2) para inyectar un agente reductor en la mezcla de gases;
 - (c) un catalizador (7) para catalizar la reducción del óxido de nitrógeno,
 - (d) uno o más analizadores (40) de gases ubicados en el conducto aguas arriba del inyector;

en el que al menos un analizador de gases comprende una agrupación de al menos cuatro materiales quimio/electro-activos del grupo consistente en CeO_x , NbO_x , $Al_aNi_bO_x$, $Cr_aTi_bO_x$, $Mn_aY_bO_x$, $Nb_aTi_bO_x$, $Nb_aW_bO_x$, $Ni_aZn_bO_x$, $Sb_aSn_bO_x$, $Ta_aTi_bO_x$, $Ti_aZn_bO_x$, $Nb_aSr_bTi_cO_x$, y $Nb_aSr_bW_cO_x$;

en los que a, b, y c están, independientemente cada uno de ellos, en el intervalo de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1; y

en los que x es un número suficiente para que el oxígeno presente equilibre las cargas de los otros elementos presentes en el material quimio/electro-activo.
2. Un aparato según la reivindicación 1, que comprende además un analizador de gases que está aguas abajo del inyector y aguas abajo del catalizador.
3. Un aparato según la reivindicación 1, que comprende además un catalizador de oxidación para oxidar el agente reductor sin reaccionar.
- 20 4. Un aparato según la reivindicación 3, que comprende además un analizador de gases aguas abajo del catalizador de oxidación.
5. Un aparato según la reivindicación 1, que comprende además una rutina de toma de decisiones para controlar la inyección del agente reductor.
- 25 6. Un aparato según la reivindicación 1, en el que (a) un subgrupo de los gases componentes dentro de la mezcla de gases comprende óxido de nitrógeno, (b) un gas componente individual dentro de la mezcla de gases comprende un óxido de nitrógeno, o (c) un gas componente individual dentro de la mezcla de gases comprende un agente reductor.
7. Un aparato según la reivindicación 1 a 6, en el que el agente reductor comprende amoníaco y urea.
8. Un aparato según la reivindicación 1 ó 3, en el que la fuente de emisiones comprende una fuente de combustión estacionaria, un vehículo de recreo o transporte, o un equipo de construcción, de mantenimiento, o industrial.
- 30 9. Un aparato según la reivindicación 8, en el que la fuente de combustión estacionaria comprende una planta generadora de electricidad, un horno, una turbina de vapor, o una turbina de gas.
10. Una mezcla multicomponente de gases que es emitida por una fuente de emisiones y que contiene óxido de nitrógeno, en la que el óxido de nitrógeno se reduce inyectando un agente reductor en una mezcla de gases y poniendo en contacto la mezcla de gases con un catalizador, un método para disminuir la cantidad de desprendimiento de agente reductor sin reaccionar que comprende:
 - 35 (a) determinar, en un aparato según la reivindicación 1, información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases que comprende información relacionada con (i) la concentración individual dentro de la mezcla de gases de un gas componente individual de la mezcla, y/o (ii) la concentración colectiva dentro de la mezcla de gases de un subgrupo de gases componentes de la mezcla; y
 - 40 (b) controlar la inyección del agente reductor en relación con la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases.
- 45 11. Un método según la reivindicación 10, en el que la información que se refiere al contenido composicional de la mezcla de gases se determina (a) antes de la inyección del agente reductor, y/o antes de que la mezcla de gases entre en contacto con algún catalizador, (b) después de la inyección del agente reductor, y/o después de que la mezcla de gases entre en contacto con algún catalizador, o (c) ambos, antes y después de la inyección del agente reductor, y/o de que la mezcla de gases entre en contacto con algún catalizador.

12. Un método según la reivindicación 10, que comprende además transferir la información sobre el contenido composicional de la mezcla de gases a una rutina de toma de decisiones.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que la rutina de toma de decisiones calcula una cantidad de agente reductor que se va a inyectar.
- 5 14. Un método según la reivindicación 10, en el que, en la información determinada sobre el contenido composicional de la mezcla de gases, (a) un subgrupo de los gases componentes, dentro de la mezcla de gases, comprende óxidos de nitrógeno, (b) un gas componente individual, dentro de la mezcla de gases, comprende un óxido de nitrógeno, o (c) un gas componentes individual, dentro de la mezcla de gases, comprende un agente reductor.
- 10 15. Un método según la reivindicación 10, que comprende además analizar la oxidación del agente reductor sin reaccionar.

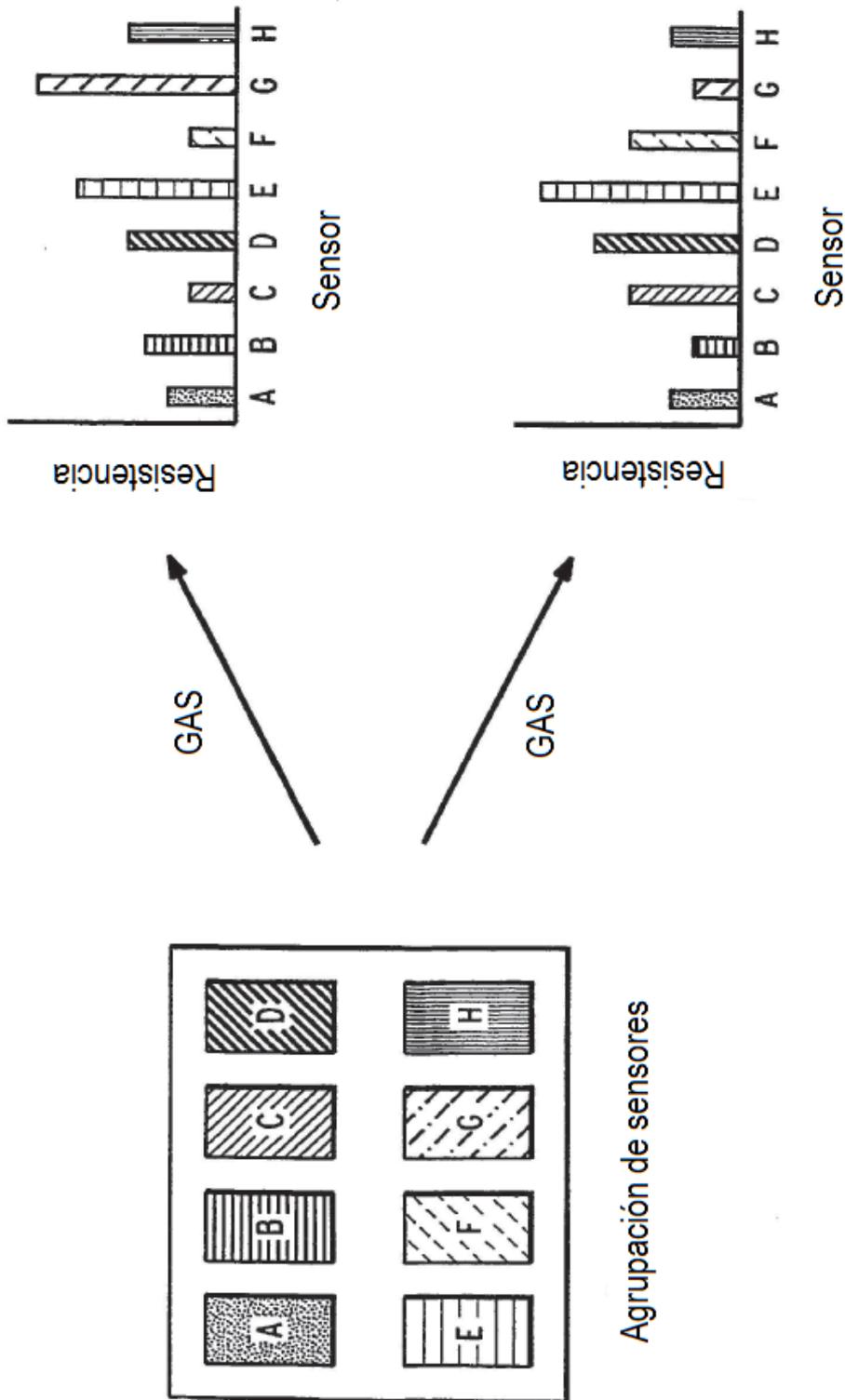


FIG. 1

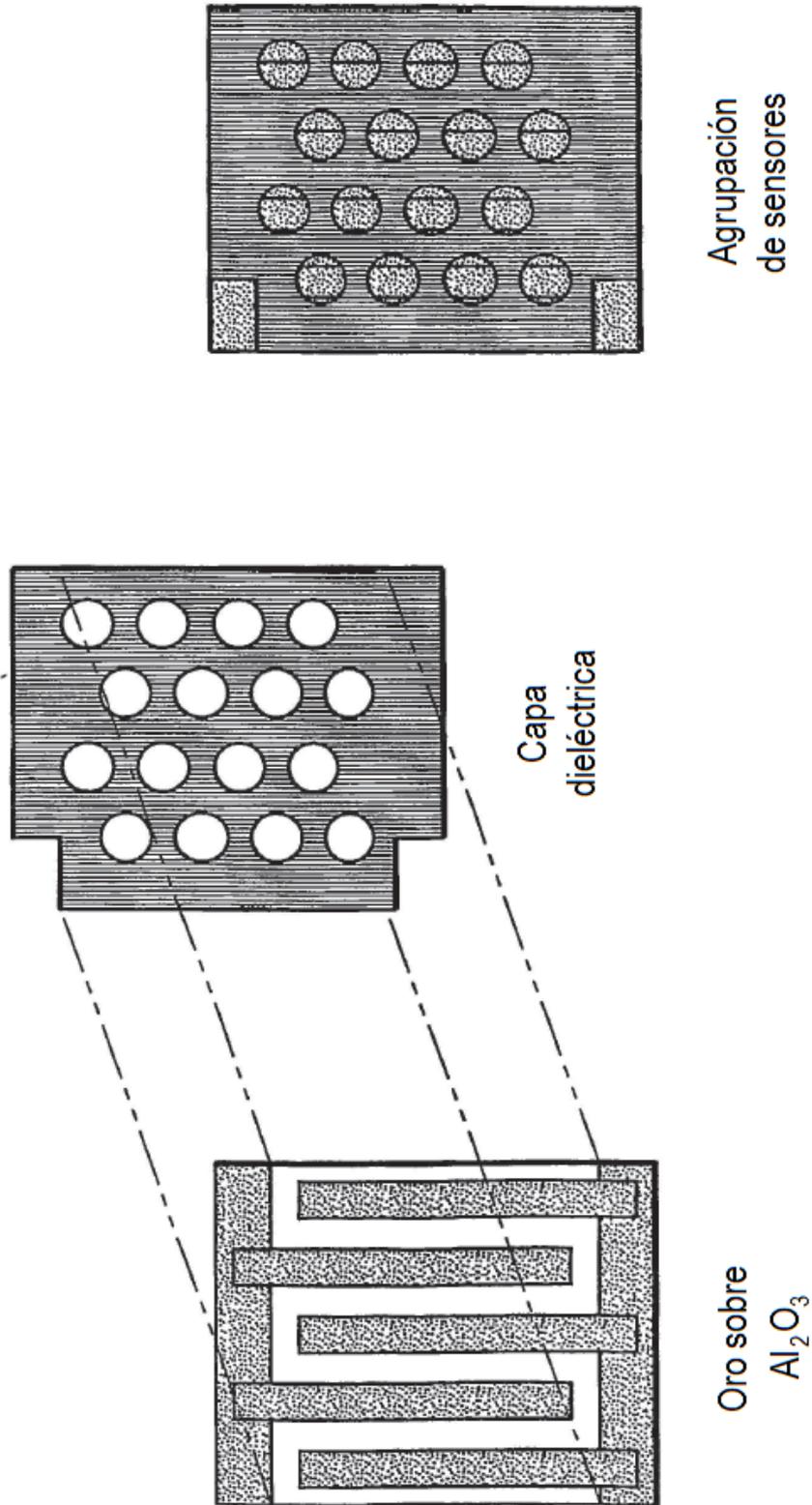
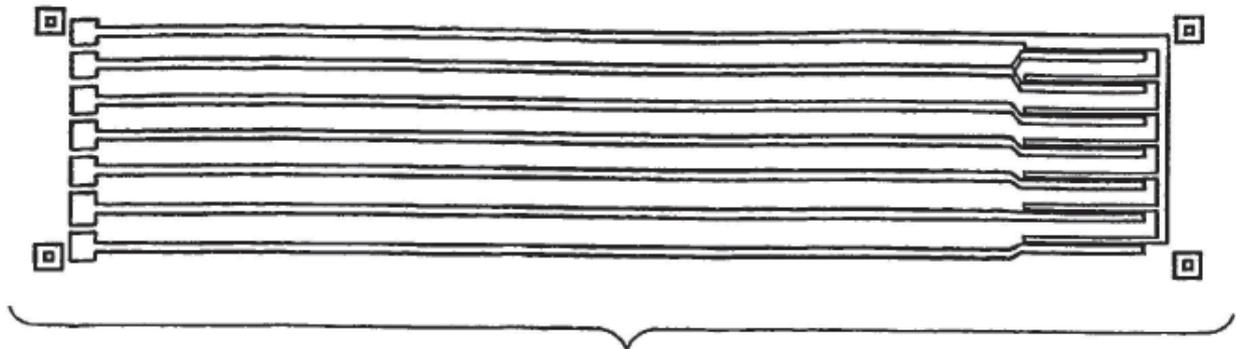
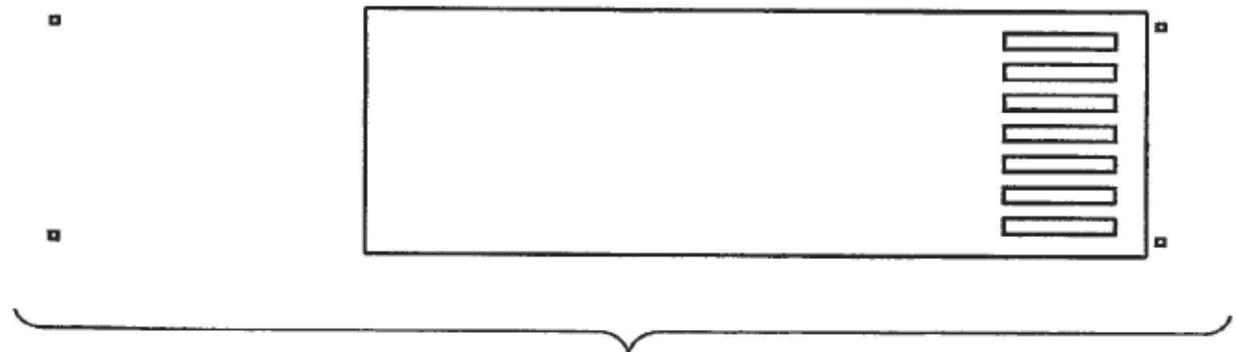


FIG. 2



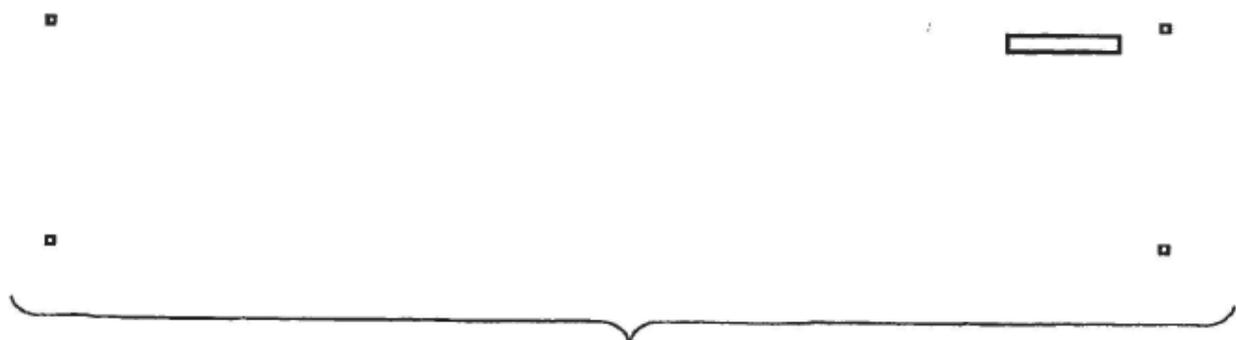
Plantilla de electrodos

FIG. 3A



Plantilla de material dieléctrico

FIG. 3B



Plantilla de material sensor

FIG. 3C

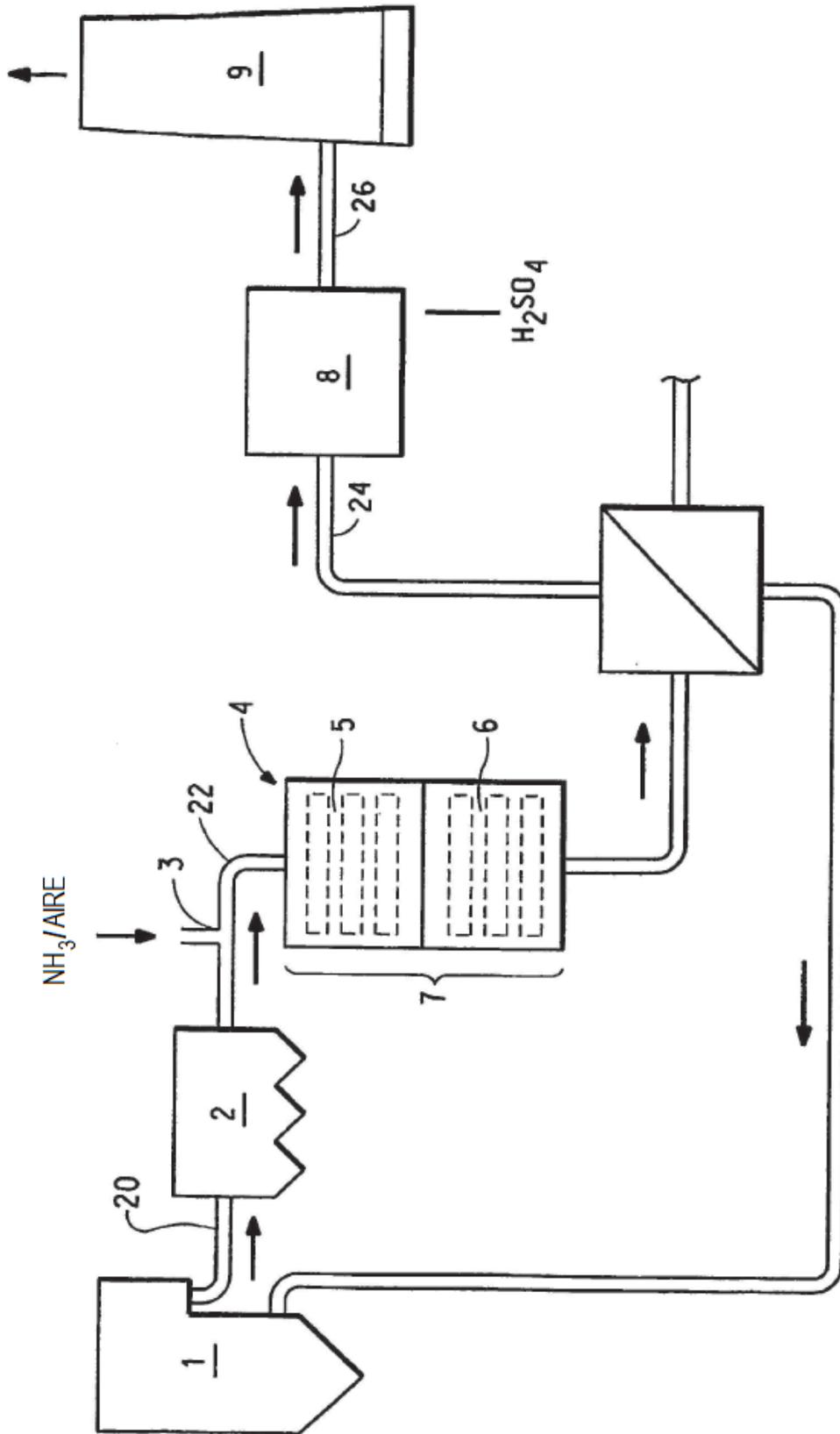


FIG. 4

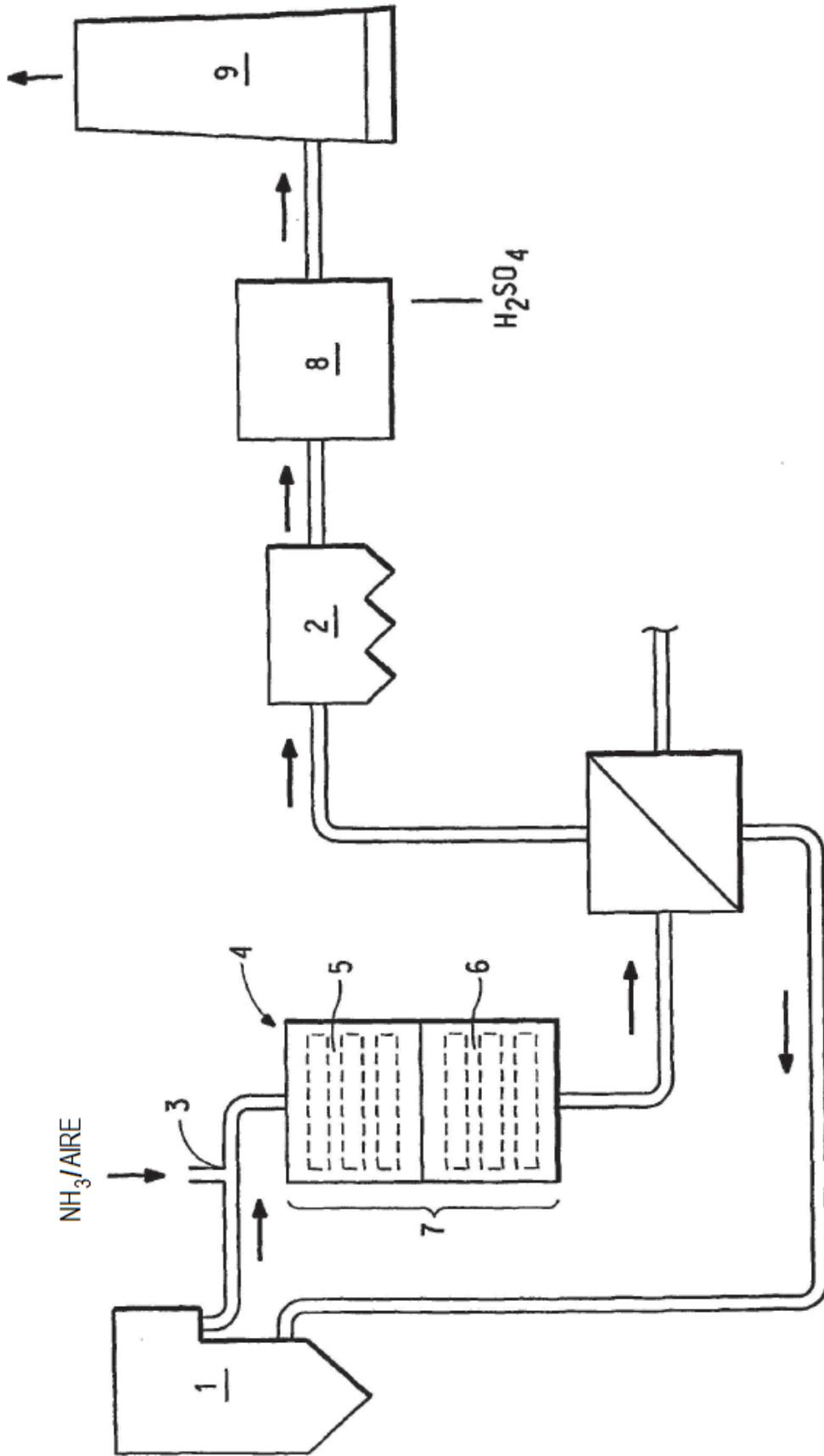


FIG. 5

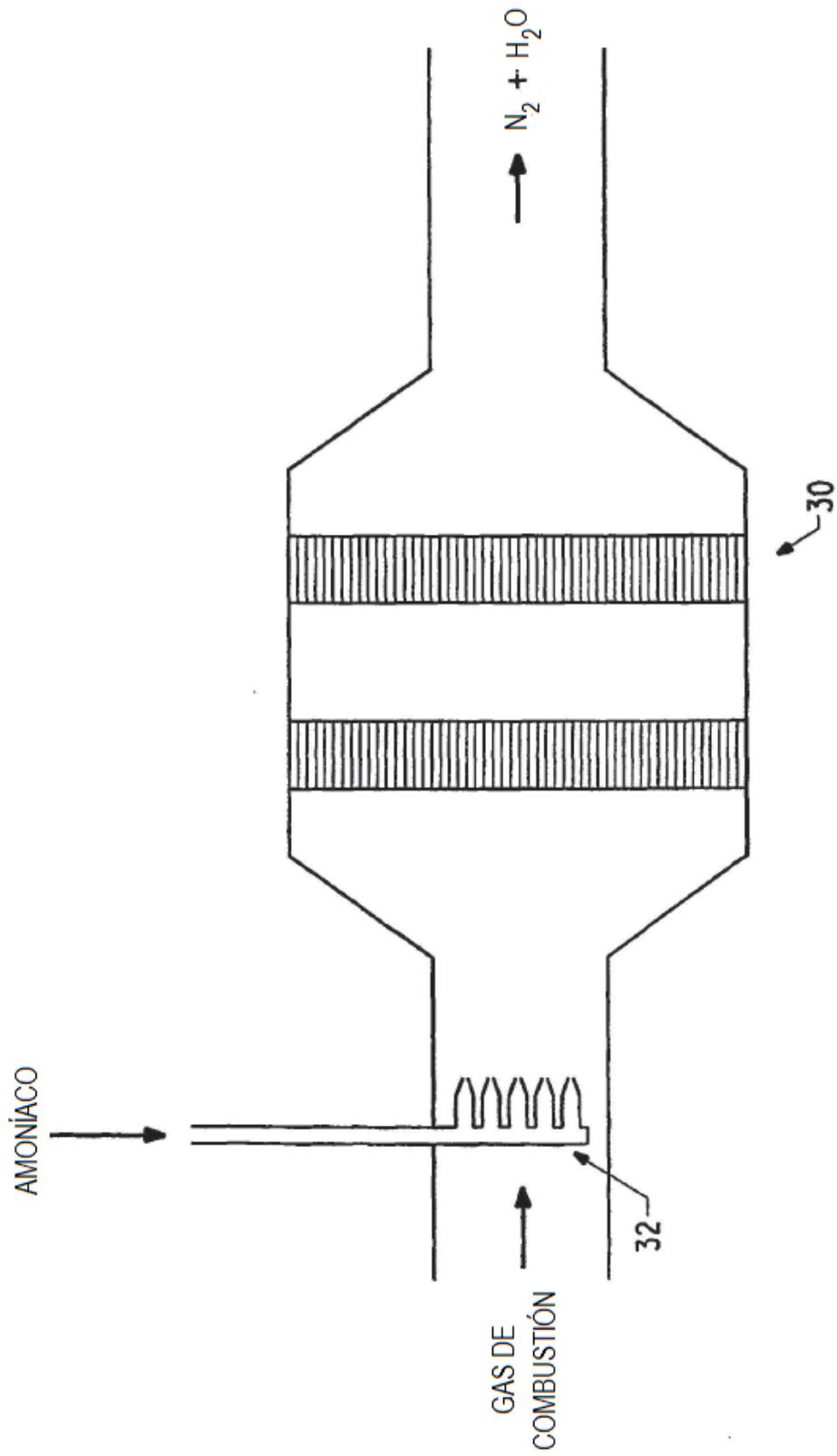


FIG. 6

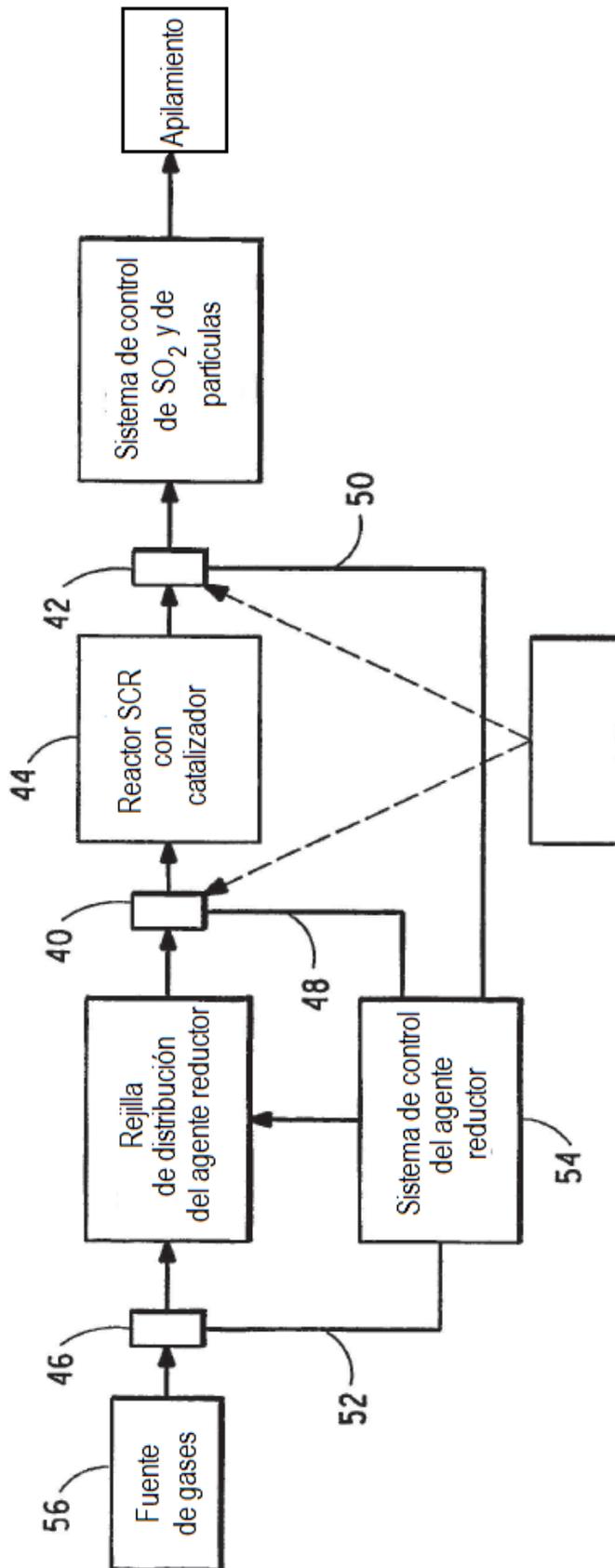


FIG. 7

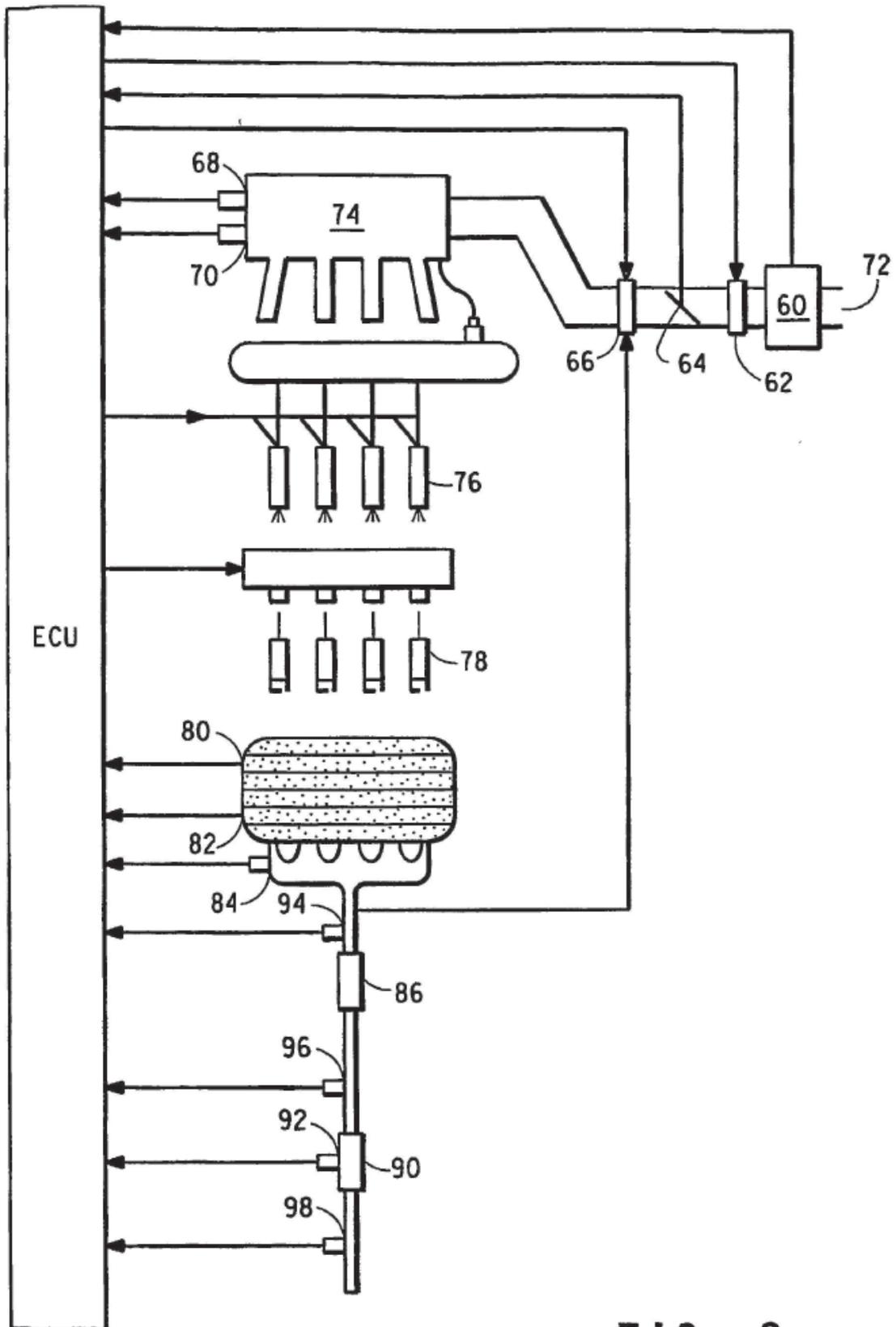


FIG. 8

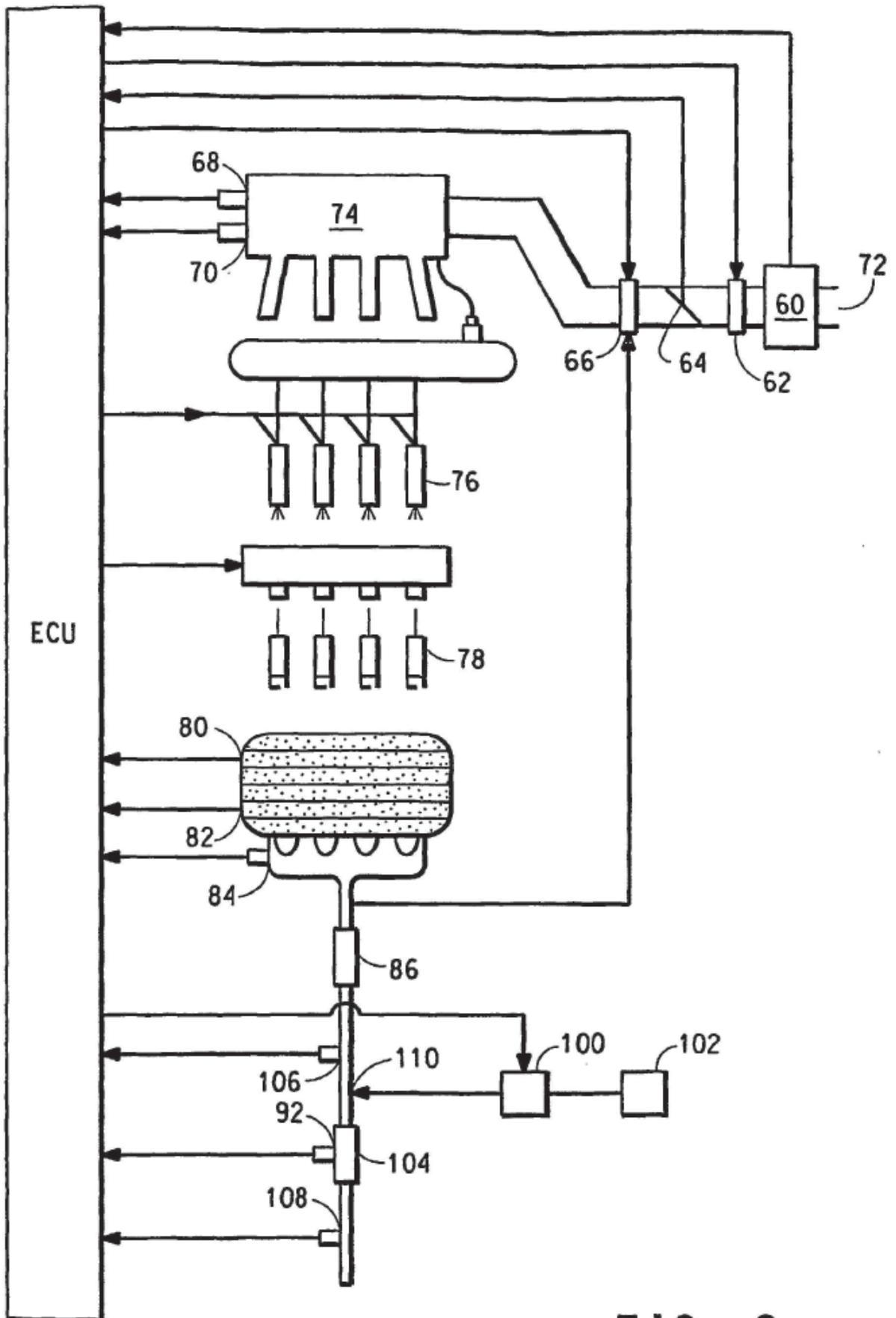


FIG. 9