

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 605**

51 Int. Cl.:

<b>F01N 3/08</b>	(2006.01) <b>B01J 21/06</b>	(2006.01)
<b>F01N 3/10</b>	(2006.01) <b>F01N 3/36</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01) <b>B01D 53/94</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/42</b>	(2006.01) <b>B01J 35/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/46</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/10</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/04</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/02</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/58</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/63</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010 E 10848626 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2530267**

54 Título: **Método para purificación de gases de escape en sistema de purificación de gases de escape de motor de combustión interna**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.09.2016**

73 Titular/es:

**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (100.0%)**  
**1 Toyota-cho**  
**Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571 , JP**

72 Inventor/es:

**WATANABE, MASAO;**  
**HAYASHI, KOUTAROU;**  
**YOSHIDA, KOHEI;**  
**BISAIJI, YUKI y**  
**UMEMOTO, KAZUHIRO**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 584 605 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).

**MÉTODO PARA PURIFICACIÓN DE GASES DE ESCAPE EN SISTEMA DE PURIFICACIÓN DE GASES DE ESCAPE DE MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA**

**DESCRIPCIÓN**

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para la purificación de gases de escape en un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna.

10 **Técnica anterior**

15 En la técnica se conoce un motor de combustión interna que dispone, en un conducto de escape del motor, un catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> que almacena NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape cuando la relación aire-combustible de los gases de escape entrantes es pobre y que libera el NO<sub>x</sub> almacenado cuando la relación aire-combustible de los gases de escape entrantes pasa a ser rica, que dispone, en el conducto de escape del motor aguas arriba del catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, un catalizador de oxidación que tiene una función de adsorción, y que alimenta hidrocarburos al interior del conducto de escape del motor aguas arriba del catalizador de oxidación para hacer que la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> sea rica cuando se libera NO<sub>x</sub> desde el catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> (por ejemplo, véase la bibliografía de patente 1).

20 En este motor de combustión interna, los hidrocarburos que se alimentan cuando se libera NO<sub>x</sub> desde el catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> se convierten en hidrocarburos gaseosos en el catalizador de oxidación, y los hidrocarburos gaseosos se alimentan al catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub>. Como resultado, el NO<sub>x</sub> que se libera desde el catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> se reduce ampliamente.

**Lista de citas**

30 **Bibliografía basada en documentos de patente**

Bibliografía de patente 1: JP 3969450 A

35 Bibliografía de patente 2: EP 1 371 415 A1

**Sumario de la invención**

**Problema técnico**

40 Sin embargo, existe el problema de que cuando el catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> pasa a estar a alta temperatura, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuye.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la purificación de gases de escape en un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna que pueda obtener una alta tasa de purificación de NO<sub>x</sub> incluso si la temperatura del catalizador de purificación de gases de escape pasa a ser una alta temperatura.

La bibliografía de patente 2 se refiere a un catalizador para la purificación de gases de escape.

50 **Solución al problema**

Según la presente invención, se proporciona un método para la purificación de gases de escape en un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna en el que un catalizador de purificación de gases de escape para hacer reaccionar el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados está dispuesto en el interior de un conducto de escape del motor, el catalizador de purificación de gases de escape está compuesto por una mezcla de un primer catalizador en el que se portan platino y una capa básica sobre un portador y un segundo catalizador en el que se porta rodio sobre zirconia, el catalizador de purificación de gases de escape tiene la propiedad de reducir el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape si la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro de un intervalo predeterminado de amplitud y dentro de un intervalo predeterminado de periodo y tiene la propiedad de aumentar en la cantidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape si el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos se prolonga más que el intervalo predeterminado y, en el momento del funcionamiento del motor, la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro del intervalo predeterminado de amplitud y dentro del intervalo predeterminado de periodo para reducir de ese modo el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape en el catalizador de purificación de gases de escape.

**Breve descripción de los dibujos**

Efectos ventajosos de la invención

- 5 Incluso si la temperatura del catalizador de purificación de gases de escape pasa a ser una temperatura alta, puede obtenerse una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  alta.

**Breve descripción de los dibujos**

- 10 La figura 1 es una vista general de un motor de combustión interna de tipo encendido por compresión.  
La figuras 2A y 2B son vistas que muestran esquemáticamente la parte superficial de un portador de catalizador.  
La figura 3 es una vista para explicar una reacción de oxidación en un catalizador de purificación de gases de escape.
- 15 La figura 4 es una vista que muestra un cambio de una relación aire-combustible de gases de escape que fluyen al interior de un catalizador de purificación de gases de escape.
- 20 La figura 5 es una vista que muestra una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .  
Las figuras 6A y 6B son vistas para explicar una reacción de oxidación-reducción en un catalizador de purificación de gases de escape.
- 25 Las figuras 7A y 7B son vistas para explicar una reacción de oxidación-reducción en un catalizador de purificación de gases de escape.  
La figura 8 es una vista que muestra un cambio de una relación aire-combustible de gases de escape que fluyen al interior de un catalizador de purificación de gases de escape.
- 30 La figura 9 es una vista de una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .  
La figura 10 es un diagrama de tiempo que muestra un cambio de una relación aire-combustible de gases de escape que fluyen al interior de un catalizador de purificación de gases de escape.
- 35 La figura 11 es un diagrama de tiempo que muestra un cambio de una relación aire-combustible de gases de escape que fluyen al interior de un catalizador de purificación de gases de escape.  
La figura 12 es una vista que muestra una relación entre una fuerza de oxidación de un catalizador de purificación de gases de escape y una relación aire-combustible mínima demandada X.
- 40 La figura 13 es una vista que muestra una relación entre una concentración de oxígeno en gases de escape y una amplitud  $\Delta H$  de una concentración de hidrocarburos que aporta la misma tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .
- 45 La figura 14 es una vista que muestra una relación entre una amplitud  $\Delta H$  de una concentración de hidrocarburos y una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .  
La figura 15 es una vista que muestra una relación de un periodo  $\Delta T$  de vibración de una concentración de hidrocarburos y una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .
- 50 La figura 16 es una vista que muestra un mapa de la cantidad W de alimentación de hidrocarburos.  
La figura 17 es una vista que muestra un cambio en la relación aire-combustible de gases de escape que fluyen al catalizador de purificación de gases de escape, etc.
- 55 La figura 18 es una vista que muestra un mapa de una cantidad de  $\text{NO}_x$  que se escapa NOXA.  
La figura 19 es una vista que muestra un tiempo de inyección de combustible.
- 60 La figura 20 es una vista que muestra un mapa de una cantidad WR de alimentación de hidrocarburo.  
La figura 21 es un diagrama de flujo para el control de la purificación de  $\text{NO}_x$ .
- Descripción de realizaciones**
- 65 La figura 1 es una vista general de un motor de combustión interna de tipo encendido por compresión.

Haciendo referencia a la figura 1, 1 indica un cuerpo de motor, 2 una cámara de combustión de cada cilindro, 3 un inyector de combustible controlado electrónicamente para inyectar combustible al interior de cada cámara 2 de combustión, 4 un colector de admisión y 5 un colector de escape. El colector 4 de admisión está conectado a través de un canal 6 de admisión a una salida de un compresor 7a de un turbocompresor 7 de escape, mientras que una entrada del compresor 7a está conectada a través de un detector 8 de cantidad de aire de admisión a un purificador 9 de aire. Dentro del canal 6 de admisión está dispuesta una válvula 10 de mariposa accionada por un motor paso a paso. Además, alrededor del canal 6 de admisión está dispuesto un dispositivo 11 de enfriamiento para enfriar el aire de admisión que fluye a través del interior del canal 6 de admisión. En la realización mostrada en la figura 1, el agua de enfriamiento de motor se guía al interior del dispositivo 11 de enfriamiento en el que el agua de enfriamiento de motor se usa para enfriar el aire de admisión.

Por otro lado, el colector 5 de escape está conectado a una entrada de una turbina 7b de escape del turbocompresor 7 de escape. La salida de la turbina 7b de escape está conectada a través de una tubería 12 de escape a una entrada del catalizador 13 de purificación de gases de escape, mientras que una salida del catalizador 13 de purificación de gases de escape está conectada a un filtro 14 de partículas para atrapar partículas que están contenidas en los gases de escape. Dentro de la tubería 12 de escape aguas arriba del catalizador 13 de purificación de gases de escape, está dispuesta una válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, para alimentar hidrocarburos compuestos por gasóleo u otro combustible usado como combustible para un motor de combustión interna de tipo encendido por compresión. En la realización mostrada en la figura 1, se usa gasóleo como hidrocarburo que se alimenta desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos. Obsérvese que, la presente invención también puede aplicarse a un motor de combustión interna de tipo encendido por chispa en el que el combustible se quema con una relación aire-combustible pobre. En este caso, desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, se alimentan hidrocarburos compuestos por gasolina u otro combustible usado como combustible de un motor de combustión interna de tipo encendido por chispa.

Por otro lado, el colector 5 de escape y el colector 4 de admisión están conectados entre sí a través de un conducto 16 de recirculación de gases de escape (a continuación en el presente documento denominada "EGR"). Dentro del conducto 16 de EGR está dispuesta una válvula 17 de control de EGR controlada electrónicamente. Adicionalmente, alrededor del conducto 16 de EGR está dispuesto un dispositivo 18 de enfriamiento para enfriar el gas de EGR que fluye a través del interior del conducto 16 de EGR. En la realización mostrada en la figura 1, el agua de enfriamiento de motor se guía al interior del dispositivo 18 de enfriamiento en el que el agua de enfriamiento de motor se usa para enfriar el gas de EGR. Por otro lado, cada inyector 3 de combustible está conectado a través de un tubo 19 de alimentación de combustible a un conducto 20 común. Este conducto 20 común está conectado a través de una bomba 21 de combustible de descarga variable controlada electrónicamente a un tanque 22 de combustible. El combustible que está almacenado dentro del tanque 22 de combustible se alimenta mediante la bomba 21 de combustible al interior del conducto 20 común. El combustible que se alimenta al interior del conducto 20 común se alimenta a través de cada tubo 19 de alimentación de combustible al inyector 3 de combustible.

Una unidad 30 de control electrónica está compuesta por un ordenador digital dotado de una ROM (memoria de sólo lectura) 32, una RAM (memoria de acceso aleatorio) 33, una CPU (microprocesador) 34, un puerto 35 de entrada y un puerto 36 de salida, que están conectados entre sí mediante un bus 31 bidireccional. Aguas abajo del catalizador 13 de purificación de gases de escape, está acoplado un sensor 23 de temperatura para detectar la temperatura de gases de escape. Las señales de salida de este sensor 23 de temperatura y detector 8 de cantidad de aire de admisión se introducen a través de correspondientes convertidores 37 AD al puerto 35 de entrada respectivamente. Adicionalmente, un pedal 40 del acelerador tiene un sensor 41 de carga conectado al mismo que genera una tensión de salida proporcional a la cantidad de depresión L del pedal 40 del acelerador. La tensión de salida del sensor 41 de carga se introduce a través de un correspondiente convertidor 37 AD al puerto 35 de entrada. Además, en el puerto 35 de entrada está conectado un sensor 42 del ángulo del cigüeñal que genera un impulso de salida cada vez que un árbol de cigüeñal rota, por ejemplo, 15°. Por otro lado, el puerto 36 de salida está conectado a través de correspondientes circuitos 38 de accionamiento a cada inyector 3 de combustible, motor paso a paso para accionar la válvula 10 de mariposa, válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, válvula 17 de control de EGR y bomba 21 de combustible.

El sustrato del catalizador 13 de purificación de gases de escape está compuesto, por ejemplo, por cordierita. Sobre la superficie de este sustrato, se forma una capa de recubrimiento compuesta por una mezcla de un primer catalizador en forma de polvo y un segundo catalizador en forma de polvo. La figura 2A muestra esquemáticamente una parte de superficie del portador de catalizador de este primer catalizador, mientras que la figura 2B muestra esquemáticamente una parte de superficie del portador de catalizador de este segundo catalizador.

El portador 50 de catalizador del primer catalizador mostrado en la figura 2A está formado a partir de alúmina  $Al_2O_3$ . Sobre el portador 50 de catalizador compuesto por esta alúmina, se portan platino 51 Pt y una capa 52 básica que incluye al menos un elemento seleccionado de potasio K, sodio Na, cesio Cs u otro metal alcalino de este tipo, bario Ba, calcio Ca u otro metal alcalinotérreo de este tipo, un lantánido u otra tierra rara de este tipo y plata Ag, cobre Cu, hierro Fe, iridio Ir u otro metal que pueda donar electrones al  $NO_x$ . En la figura 2A, 53 muestra la parte de superficie de la capa 52 básica. La parte 53 de superficie de esta capa 52 básica presenta basicidad.

Obsérvese que, con respecto al primer catalizador, sobre el portador 50 de catalizador, además de platino 51 Pt, puede portarse también paladio Pd. Además, como el portador 50 de catalizador del primer catalizador, tal como se explicó anteriormente, se usa preferiblemente alúmina  $Al_2O_3$ , pero en lugar de alúmina  $Al_2O_3$ , puede usarse también zirconia  $ZrO_2$ .

Por otro lado, el portador 55 de catalizador del segundo catalizador mostrado en la figura 2B está compuesto por zirconia  $ZrO_2$ . Sobre este portador 55 de catalizador, se porta rodio 56 Rh. Como se entenderá a partir de la figura 2B, en este segundo catalizador, sobre el portador 55 de catalizador, no se porta una capa básica tal como la mostrada en la figura 2A.

Si se inyectan hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos al interior de los gases de escape, los hidrocarburos se reforman mediante el primer catalizador. En la presente invención, en este momento, los hidrocarburos reformados se usan para eliminar el  $NO_x$  en el catalizador 13 de purificación de gases de escape. La figura 3 muestra esquemáticamente la acción de reformado realizada en el primer catalizador en este momento. Tal como se muestra en la figura 3, los hidrocarburos HC que se inyectan desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos pasan a ser hidrocarburos HC con radicales con un pequeño número de carbonos debido al platino 51 Pt.

Obsérvese que, incluso si el inyector 3 de combustible inyecta combustible, es decir, hidrocarburos, al interior de la cámara 2 de combustión en la segunda mitad de la carrera de expansión o la carrera de escape, los hidrocarburos se reforman dentro de la cámara 2 de combustión o primer catalizador, y el  $NO_x$  que está contenido en los gases de escape se elimina mediante los hidrocarburos reformados en el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Por tanto, en la presente invención, en lugar de alimentar hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos al interior de un conducto de escape del motor, también es posible alimentar hidrocarburos al interior de la cámara 2 de combustión en la segunda mitad de la carrera de expansión o la carrera de escape. De este modo, en la presente invención, es posible alimentar hidrocarburos al interior de la cámara 2 de combustión, aunque a continuación la presente invención se explicará con referencia al caso de intentar inyectar hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos al interior del conducto de escape del motor

La figura 4 muestra los tiempos de la alimentación de hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos y el cambio en la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Obsérvese que, los cambios en la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> dependen del cambio en la concentración de los hidrocarburos en los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape, de modo que puede decirse que el cambio en la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> mostrado en la figura 4 expresa el cambio en la concentración de los hidrocarburos. Sin embargo, si la concentración de hidrocarburos pasa a ser más alta, la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> pasa a ser más pequeña, de modo que, en la figura 4, cuanto más hacia el lado rico está la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub>, más alta es la concentración de hidrocarburos.

La figura 5 muestra la tasa de purificación de  $NO_x$  por el catalizador 13 de purificación de gases de escape con respecto a las temperaturas de catalizador del catalizador 13 de purificación de gases de escape cuando se hace cambiar periódicamente la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape para, tal como se muestra en la figura 4, hacer que cambie la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape que fluyen al catalizador 13 de purificación de gases de escape. Los inventores se dedicaron a la investigación en relación a la purificación de  $NO_x$  durante mucho tiempo. En el proceso de investigación, aprendieron que si se hace vibrar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro de un intervalo predeterminado de amplitud y dentro de un intervalo predeterminado de periodo, tal como se muestra en la figura 5, se obtiene una tasa de purificación de  $NO_x$  extremadamente alta incluso en una región de alta temperatura de 400°C o superior.

Además, en este momento, una gran cantidad de producto intermedio reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos continúa estando retenida o adsorbida en la parte 53 de superficie de la capa 52 básica del primer catalizador. Se aprendió que, este producto intermedio reductor desempeña un papel central en la obtención de una alta tasa de purificación de  $NO_x$ . A continuación, esto se explicará con referencia a las figuras 6A y 6B. Obsérvese que estas figuras 6A y 6B muestran esquemáticamente partes de superficies de los portadores 50 y 55 de catalizador del primer I catalizador y el segundo II catalizador. Estas figuras 6A y 6B muestran la reacción que se presupone que se produce cuando la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro de un intervalo predeterminado de amplitud y dentro de un intervalo predeterminado de periodo.

La figura 6A muestra cuando la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape es baja, mientras que la figura 6B muestra cuando se alimentan hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos y la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape pasa a ser más alta.

Ahora, tal como se entenderá a partir de la figura 4, la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen

al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se mantiene pobre excepto por un instante, de modo que los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape pasan normalmente a un estado de exceso de oxígeno. Por tanto, el NO que está contenido en los gases de escape, tal como se muestra en la figura 6A, se oxida sobre el platino 51 y pasa a ser NO<sub>2</sub>. A continuación, este NO<sub>2</sub> se suministra con electrones del platino 51 y pasa a ser NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Por tanto, se produce una gran cantidad de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sobre el platino 51. Este NO<sub>2</sub><sup>-</sup> presenta una fuerte actividad. Anteriormente, este NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se denomina NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo.

Por otro lado, si se alimentan hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, tal como se muestra en la figura 3, los hidrocarburos se reforman en el primer catalizador y pasan a estar radicalizados. Como resultado, tal como se muestra en la figura 6B, la concentración de hidrocarburos alrededor del NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo pasa a ser más alta. Por otro lado, en este tiempo, sobre el rodio 56 Rh del segundo II catalizador, tal como se muestra en la figura 6B, se produce hidrógeno H<sub>2</sub> a partir del monóxido de carbono CO y la humedad H<sub>2</sub>O contenida en los gases de escape.

A este respecto, después de producirse el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo, si el estado de una alta concentración de oxígeno alrededor del NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo continúa durante un tiempo predeterminado o más, el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo se oxida y se absorbe en la capa 52 básica en forma de iones nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Sin embargo, si la concentración de hidrocarburos alrededor del NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo se hace más alta antes de que pase este tiempo predeterminado, tal como se muestra en la figura 6B, el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo reacciona sobre el platino 51 con los hidrocarburos HC con radicales y el hidrógeno H<sub>2</sub> producido sobre el rodio 56 Rh del segundo II catalizador, mediante lo cual se produce un producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub>. Este producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> se adhiere o adsorbe sobre la superficie de la capa 52 básica.

De este modo, el hidrógeno H<sub>2</sub> es necesario para la producción del producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub>. Este hidrógeno H<sub>2</sub>, tal como se muestra en la figura 6B, se produce por el rodio 56 Rh a partir de CO y H<sub>2</sub>O que están contenidos en los gases de escape. En este caso, si el portador 55 de catalizador se vuelve más fuerte en basicidad, el rodio 56 Rh cae en la actividad de reducción. Como resultado, ya no puede producirse bien hidrógeno H<sub>2</sub>, por tanto ya no puede producirse bien el producto intermedio reductor. Por tanto, en esta realización según la presente invención, para impedir que el rodio 56 Rh caiga en la actividad de reducción, el portador 55 de catalizador no porta una capa básica tal como en el primer I catalizador.

Por otro lado, tal como se muestra en la figura 6B, si el producto intermedio reductor producido está rodeado por los hidrocarburos HC, el producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> se bloquea por los hidrocarburos HC y la reacción no continuará. En este caso, si la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se reduce y de ese modo la concentración de oxígeno pasa a ser más alta, los hidrocarburos alrededor del producto intermedio reductor se oxidarán. Como resultado, tal como se muestra en la figura 6A, el producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo reaccionarán. En este momento, el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo reacciona con el producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> para formar N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y por consiguiente se elimina el NO<sub>x</sub>.

De este modo, en el catalizador 13 de purificación de gases de escape, al hacer más alta la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape, se produce un producto intermedio reductor. Al hacer más baja la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape y aumentar la concentración de oxígeno, el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo reacciona con el producto intermedio reductor y se elimina el NO<sub>x</sub>. Es decir, para que el catalizador 13 de purificación de gases de escape elimine el NO<sub>x</sub>, la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape ha de cambiarse periódicamente.

Obviamente, en este caso, es necesario aumentar la concentración de hidrocarburos hasta una concentración suficientemente alta para producir el producto intermedio reductor y es necesario reducir la concentración de hidrocarburos hasta una concentración suficientemente baja para hacer que el producto intermedio reductor producido reaccione con el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo. Es decir, la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape tiene que hacerse que vibre dentro de un intervalo predeterminado de amplitud. Obsérvese que, en este caso, tiene que retenerse una cantidad suficiente de producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> sobre la parte 43 de superficie de la capa 52 básica, hasta que el producto intermedio reductor producido reacciona con el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo. Por este motivo, el primer catalizador I está dotado de la capa 52 básica que presenta basicidad.

Por otro lado, si se prolonga el periodo de alimentación de los hidrocarburos, el tiempo en el que la concentración de oxígeno se hace más alta pasa a ser más largo en el periodo después de alimentarse los hidrocarburos hasta que se alimentan de nuevo los hidrocarburos. Por tanto, el NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> activo se absorbe en la capa 52 básica en forma de nitratos sin producir un producto intermedio reductor. Para evitar esto, es necesario hacer vibrar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro de un intervalo predeterminado de periodo. Por tanto, en esta realización de la presente invención, se hace que el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos sea el periodo de vibración requerido para continuar la producción del producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub>. A este respecto, en el ejemplo mostrado en la figura 4, se hace que el intervalo de inyección sea de 3 segundos.

Si el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos, es decir, el periodo de alimentación de los hidrocarburos HC, se hace más largo que el anterior intervalo predeterminado de periodo, el producto intermedio reductor R-NH<sub>2</sub> desaparece de la superficie de la capa 52 básica. En este momento, el NO<sub>2</sub>\* activo que se produce sobre el platino 51 Pt, tal como se muestra en la figura 7A, difunde en la capa 52 básica del primer catalizador en forma de iones nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y pasa a ser nitratos. Es decir, en este momento, el NO<sub>x</sub> en los gases de escape se absorbe en forma de nitratos dentro de la capa 52 básica del primer catalizador.

Por otro lado, la figura 7B muestra el caso en el que se hace que la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape sea la relación aire-combustible estequiométrica o rica cuando el NO<sub>x</sub> se absorbe en forma de nitratos dentro de la capa 52 básica del primer catalizador. En este caso, la concentración de oxígeno en los gases de escape disminuye, así que la reacción avanza en el sentido opuesto (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>→NO<sub>2</sub>) y por consiguiente los nitratos absorbidos en la capa 52 básica pasan a ser iones nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> uno a uno y, como se muestra en la figura 7B, se liberan de la capa 52 básica en forma de NO<sub>2</sub>. A continuación, el NO<sub>2</sub> liberado se reduce mediante los hidrocarburos HC y CO contenidos en los gases de escape.

La figura 8 muestra el caso de hacer temporalmente rica la relación aire-combustible (A/F)in de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape ligeramente antes de que la capacidad de absorción de NO<sub>x</sub> de la capa 52 básica del primer catalizador pase a ser saturada. Obsérvese que, en el ejemplo mostrado en la figura 8, el intervalo de tiempo de este control por riqueza es de 1 minuto o más. En este caso, el NO<sub>x</sub> que se absorbió en la capa 52 básica cuando la relación aire-combustible (A/F)in de los gases de escape era pobre se libera todo de una vez de la capa 52 básica y se reduce cuando la relación aire-combustible (A/F)in de los gases de escape se hace temporalmente rica. Por tanto, en este caso, la capa 52 básica desempeña el papel de un absorbedor para absorber temporalmente NO<sub>x</sub>.

Obsérvese que, en este momento, en ocasiones la capa 52 básica adsorbe temporalmente el NO<sub>x</sub>. Por tanto, si se usa el término almacenamiento como un término que incluye tanto absorción como adsorción, en este momento, la capa 52 básica desempeña el papel de un agente de almacenamiento de NO<sub>x</sub> para almacenar temporalmente el NO<sub>x</sub>. Es decir, en este caso, si la relación del aire y el combustible (hidrocarburos) que se alimentan al interior del conducto de admisión del motor, las cámaras 2 de combustión y el conducto de escape aguas arriba del catalizador 13 de purificación de gases de escape se denomina relación aire-combustible de los gases de escape, el catalizador 13 de purificación de gases de escape funciona como catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> que almacena el NO<sub>x</sub> cuando la relación aire-combustible de los gases de escape es pobre y libera el NO<sub>x</sub> almacenado cuando la concentración de oxígeno en los gases de escape disminuye.

La figura 9 muestra la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> cuando se hace que el catalizador 13 de purificación de gases de escape funcione como catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de este modo. Obsérvese que el eje de abscisas de la figura 9 muestra la temperatura de catalizador TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Cuando se hace que el catalizador 13 de purificación de gases de escape funcione como catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, como se muestra en la figura 9, cuando la temperatura de catalizador TC es de 300°C a 400°C, se obtiene una tasa de purificación de NO<sub>x</sub> extremadamente alta, pero cuando la temperatura de catalizador TC pasa a ser de 400°C o una temperatura más alta, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuye.

De este modo, cuando la temperatura de catalizador TC pasa a ser de 400°C o más, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuye porque si la temperatura de catalizador TC pasa a ser de 400°C o más, los nitratos se descomponen por el calor y se liberan en forma de NO<sub>2</sub> desde el primer catalizador. Es decir, siempre que se almacene NO<sub>x</sub> en forma de nitratos, cuando la temperatura de catalizador TC es alta, es difícil obtener una alta tasa de purificación de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, en el nuevo método de purificación de NO<sub>x</sub> mostrado de la figura 4 a las figuras 6A y 6B, tal como se entenderá a partir de las figuras 6A y 6B, no se forman nitratos o incluso si se forman, su cantidad es extremadamente pequeña, por consiguiente, como se muestra en la figura 5, incluso cuando la temperatura de catalizador TC es alta, se obtiene una alta tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

Por tanto, en la presente invención, un catalizador 13 de purificación de gases de escape para hacer reaccionar el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados está dispuesto en el interior de un conducto de escape del motor, el catalizador 13 de purificación de gases de escape está compuesto de una mezcla de un primer catalizador en el que se portan platino 51 Pt y una capa 52 básica sobre un portador 50 y un segundo catalizador en el que se porta rodio 56 Rh sobre zirconia 55, el catalizador 13 de purificación de gases de escape tiene la propiedad de reducir el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape si se hace vibrar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro de un intervalo predeterminado de amplitud y dentro de un intervalo predeterminado de periodo y tiene la propiedad de aumentar la cantidad de almacenamiento del NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape si se hace que el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos sea más largo que este intervalo predeterminado y, en el momento del funcionamiento del motor, la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro del intervalo predeterminado de amplitud y dentro del intervalo predeterminado de periodo para reducir de ese modo el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape en el catalizador 13 de purificación de gases de escape.

Es decir, puede decirse que el método de purificación de  $\text{NO}_x$  que se muestra de la figura 4 a las figuras 6A y 6B es un nuevo método de purificación de  $\text{NO}_x$  diseñado para eliminar  $\text{NO}_x$  sin formar casi ningún nitrato en caso de usar un catalizador de purificación de gases de escape que porta un catalizador de metales preciosos y forma una capa básica que puede absorber  $\text{NO}_x$ . En realidad, cuando se usa este nuevo método de purificación de  $\text{NO}_x$ , la cantidad de nitratos que se detecta de la capa 52 básica pasa a ser mucho más pequeña en comparación con el caso en el que se hace funcionar el catalizador 13 de purificación de gases de escape como catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Obsérvese que este nuevo método de purificación de  $\text{NO}_x$  se denominará a continuación como el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$ .

A continuación, haciendo referencia a de la figura 10 a la figura 15, se explicará un poco más en detalle este primer método de purificación.

La figura 10 muestra ampliado el cambio en la relación aire-combustible (A/F)in mostrada en la figura 4. Obsérvese que, tal como se explicó anteriormente, el cambio en la relación aire-combustible (A/F)in de los gases de escape que fluyen al interior de este catalizador 13 de purificación de gases de escape muestra simultáneamente el cambio en la concentración de los hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Obsérvese que, en la figura 10,  $\Delta H$  muestra la amplitud del cambio en la concentración de hidrocarburos HC que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape, mientras que  $\Delta T$  muestra el periodo de vibración de la concentración de los hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape.

Además, en la figura 10, (A/F)b muestra la relación aire-combustible base que muestra la relación aire-combustible del gas de combustión para generar la salida de motor. En otras palabras, esta relación aire-combustible base (A/F)b muestra la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape cuando se detiene la alimentación de hidrocarburos. Por otro lado, en la figura 10, X muestra el límite superior de la relación aire-combustible (A/F)in que se usa para producir el producto intermedio reductor sin que el  $\text{NO}_2^*$  activo producido se almacene en forma de nitratos dentro de la capa 52 básica. Para hacer que el  $\text{NO}_2^*$  activo y los hidrocarburos reformados reaccionen y produzcan el producto intermedio reductor, es necesario hacer que la relación aire-combustible (A/F)in sea inferior al límite superior X de esta relación aire-combustible.

En otras palabras, en la figura 10, X muestra el límite inferior de la concentración de hidrocarburos requerida para hacer que el  $\text{NO}_2^*$  activo y el hidrocarburo reformado reaccionen para producir un producto intermedio reductor. Para producir el producto intermedio reductor, la concentración de hidrocarburos ha de hacerse superior a este límite inferior X. En este caso, se determina si se produce el producto intermedio reductor por la relación de la concentración de oxígeno y la concentración de hidrocarburo alrededor del  $\text{NO}_2^*$  activo, es decir, la relación aire-combustible (A/F)in. El límite superior X de la relación aire-combustible requerida para producir el producto intermedio reductor se denominará a continuación la relación aire-combustible mínima demandada.

En el ejemplo mostrado en la figura 10, la relación aire-combustible mínima demandada X es rica, por tanto, en este caso, para formar el producto intermedio reductor, la relación aire-combustible (A/F)in se hace instantáneamente la relación aire-combustible mínima demandada X o menos, es decir, se hace rica. En contraposición a esto, en el ejemplo mostrado en la figura 11, la relación aire-combustible mínima demandada X es pobre. En este caso, se mantiene la relación aire-combustible (A/F)in pobre y se reduce periódicamente la relación aire-combustible (A/F)in para formar el producto intermedio reductor.

En este caso, si la relación aire-combustible mínima demandada X pasa a ser rica o pasa a ser pobre depende de la fuerza de oxidación del catalizador 13 de purificación de gases de escape. En este caso, el catalizador 13 de purificación de gases de escape, por ejemplo, pasa a ser más fuerte en fuerza de oxidación si se aumenta la cantidad portada del metal 51 Pt precioso y pasa a ser más fuerte en fuerza de oxidación si se refuerza la acidez. Por tanto, la fuerza de oxidación del catalizador 13 de purificación de gases de escape cambia debido a la cantidad portada del metal 51 Pt precioso o la fuerza de la acidez.

Ahora, si se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una gran fuerza de oxidación, tal como se muestra en la figura 11, si se mantiene la relación aire-combustible (A/F)in pobre mientras se disminuye periódicamente la relación aire-combustible (A/F)in, los hidrocarburos acaban oxidándose por completo cuando se reduce la relación aire-combustible (A/F)in. Como resultado, el producto intermedio reductor ya no puede producirse. En contraposición a esto, cuando se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una gran fuerza de oxidación, tal como se muestra en la figura 10, si se hace la relación aire-combustible (A/F)in periódicamente rica, cuando la relación aire-combustible (A/F)in se hace rica, los hidrocarburos se oxidarán parcialmente, sin oxidarse por completo, es decir, los hidrocarburos se reformarán, por consiguiente se producirá el producto intermedio reductor. Por tanto, cuando se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una gran fuerza de oxidación, la relación aire-combustible mínima demandada X ha de hacerse rica.

Por otro lado, cuando se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una fuerza de oxidación débil, tal como se muestra en la figura 11, si se mantiene la relación aire-combustible (A/F)in pobre mientras se disminuye periódicamente la relación aire-combustible (A/F)in, los hidrocarburos se oxidarán parcialmente sin



oxidarse por completo, es decir, los hidrocarburos se reformarán y por consiguiente se producirá el producto intermedio reductor. En contraposición a esto, cuando se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una fuerza de oxidación débil, tal como se muestra en la figura 10, si se hace la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> periódicamente rica, se escapará una gran cantidad de hidrocarburos del catalizador 13 de purificación de gases de escape sin oxidarse y por consiguiente la cantidad de hidrocarburos que se desperdicia aumentará. Por tanto, cuando se usa un catalizador 13 de purificación de gases de escape con una fuerza de oxidación débil, la relación aire-combustible mínima demandada X tiene que hacerse pobre.

Es decir, se aprende que la relación aire-combustible mínima demandada X, tal como se muestra en la figura 12, tiene que ser reducida cuanto más grande es la fuerza de oxidación del catalizador 13 de purificación de gases de escape. De este modo la relación aire-combustible mínima demandada X pasa a ser pobre o rica debido a la fuerza de oxidación del catalizador 13 de purificación de gases de escape. A continuación, tomando como ejemplo el caso en el que la relación aire-combustible mínima demandada X es rica, se explicará la amplitud del cambio en la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape y el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape.

Ahora, si la relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub> pasa a ser más grande, es decir, si la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos pasa a ser más alta, la cantidad de alimentación de hidrocarburos requerida para hacer la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> la relación aire-combustible mínima demandada X o menos aumenta y junto con esto también aumenta el exceso de cantidad de hidrocarburos que no contribuyeron a la producción del producto intermedio reductor. En este caso, para eliminar bien el NO<sub>x</sub>, tal como se explicó anteriormente, es necesario hacer que el exceso de hidrocarburos se oxide. Por tanto, para eliminar el NO<sub>x</sub> bien, cuanto mayor es la cantidad de exceso de hidrocarburos, mayor es la cantidad de oxígeno que se requiere.

En este caso, si se aumenta la concentración de oxígeno en los gases de escape, puede aumentarse la cantidad de oxígeno. Por tanto, para eliminar el NO<sub>x</sub> bien, cuando la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos es alta, es necesario aumentar la concentración de oxígeno en los gases de escape después de alimentar los hidrocarburos. Es decir, cuanto mayor es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos, mayor ha de hacerse la amplitud de la concentración de hidrocarburos.

La figura 13 muestra la relación entre la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos y la amplitud  $\Delta H$  de la concentración de hidrocarburos cuando se obtiene la misma tasa de purificación de NO<sub>x</sub>. A partir de la figura 13, se aprende que para obtener la misma tasa de purificación de NO<sub>x</sub> cuanto mayor es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos, mayor ha de hacerse la amplitud  $\Delta H$  de la concentración de hidrocarburos. Es decir, para obtener la misma tasa de purificación de NO<sub>x</sub>, cuanto mayor es la relación aire-combustible base (A/E)<sub>b</sub>, mayor ha de hacerse la amplitud  $\Delta T$  de la concentración de hidrocarburos. En otras palabras, para eliminar el NO<sub>x</sub> bien, cuanto menor es la relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub>, más puede reducirse la amplitud  $\Delta T$  de la concentración de hidrocarburos.

A este respecto, la relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub> pasa a ser la más baja en el momento de una operación de aceleración. En este momento, si la amplitud  $\Delta H$  de la concentración de hidrocarburos es de aproximadamente 200 ppm, es posible eliminar el NO<sub>x</sub> bien. La relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub> es normalmente más grande que el tiempo de la operación de aceleración. Por tanto, tal como se muestra en la figura 14, si la amplitud  $\Delta H$  de la concentración de hidrocarburos es de 200 ppm o más, puede obtenerse una excelente tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

Por otro lado, se aprende que cuando la relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub> es la más alta, si se hace la amplitud  $\Delta H$  de la concentración de hidrocarburos 10000 ppm aproximadamente, se obtiene una excelente tasa de purificación de NO<sub>x</sub>. Por tanto, en la presente invención, el intervalo predeterminado de la amplitud de la concentración de hidrocarburos se hace de 200 ppm a 10000 ppm.

Además, si el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos se hace más largo, la concentración de oxígeno alrededor del NO<sub>2</sub>\* activo se hace más alta en el tiempo desde después de alimentarse los hidrocarburos hasta cuando los hidrocarburos se alimentan de nuevo. En este caso, si el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos se hace más largo de aproximadamente 5 segundos, el NO<sub>2</sub>\* activo empieza a absorberse en forma de nitratos dentro de la capa 52 básica. Por tanto, tal como se muestra en la figura 15, si el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos se hace más largo de aproximadamente 5 segundos, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> cae. Por tanto, el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos ha de hacerse de 5 segundos o menos.

Por otro lado, si el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos se hace de aproximadamente 0,3 segundos o menos, los hidrocarburos alimentados empiezan a acumularse sobre la superficie de flujo de gases de escape del catalizador 13 de purificación de gases de escape, por tanto, tal como se muestra en la figura 15, si el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos pasa a ser aproximadamente 0,3 segundos o menos,

la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  disminuye. Por tanto, en la presente invención, el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos se hace de desde 0,3 segundos hasta 5 segundos.

Ahora, en la presente invención, la cantidad de alimentación de hidrocarburos y los tiempos de inyección desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos se hacen cambiar para controlar la amplitud  $\Delta H$  y el periodo  $\Delta T$  de vibración de la concentración de hidrocarburos para que sean los valores óptimos según el estado de funcionamiento del motor. En este caso, en esta realización de la presente invención, la cantidad  $W$  de alimentación de hidrocarburos que puede dar la amplitud  $\Delta H$  óptima de la concentración de hidrocarburos se almacena como función de la cantidad  $Q$  de inyección desde el inyector 3 de combustible y la velocidad  $N$  del motor en la forma de un mapa tal como se muestra en la figura 16 antes de la ROM 32. Además, el valor  $\Delta T$  óptimo de amplitud de vibración de la concentración de hidrocarburos, es decir, el periodo  $\Delta T$  de inyección de los hidrocarburos se almacena de manera similar como función de la cantidad  $Q$  de inyección y la velocidad  $N$  del motor en forma de mapa antes de la ROM 32.

A continuación, haciendo referencia a de la figura 17 a la figura 20, se explicará en detalle un método de purificación de  $\text{NO}_x$  en el caso en el que el catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace funcionar como un catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . El método de purificación de  $\text{NO}_x$  en el caso en el que el catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace funcionar como un catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de este modo, se denominará a continuación como el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ .

En este segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ , tal como se muestra en la figura 17, cuando la cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$  que se almacena en la capa 52 básica supera una cantidad permisible predeterminada  $\text{MAX}$ , la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape que fluyen hacia el interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace temporalmente rica. Si la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape se hace rica, el  $\text{NO}_x$  que se absorbió en la capa 52 básica cuando la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape era pobre se libera todo de una vez desde la capa 52 básica y se reduce. Debido a esto, se elimina el  $\text{NO}_x$ .

La cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$  se calcula, por ejemplo, a partir de la cantidad de  $\text{NO}_x$  que se escapa del motor. En esta realización según la presente invención, la cantidad de  $\text{NO}_x$  que se escapa  $\text{NOXA}$  de  $\text{NO}_x$  que se escapa del motor por unidad de tiempo se almacena como función de la cantidad  $Q$  de inyección y la velocidad  $N$  del motor en la forma de un mapa tal como se muestra en la figura 18 antes de la ROM 32. La cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$  se calcula a partir de la cantidad de  $\text{NO}_x$  que se escapa  $\text{NOXA}$ . En este caso, tal como se explicó anteriormente, el periodo durante el cual la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape se hace rica es habitualmente de 1 minuto o más.

En este segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ , tal como se muestra en la figura 19, el inyector 3 de combustible inyecta combustible  $WR$  adicional a la cámara 2 de combustión, además del combustible  $Q$  de uso de combustión de modo que la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape que fluyen hacia el interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace rica. Obsérvese que, en la figura 19, la abscisa indica el ángulo del cigüeñal. Este combustible- $WR$  adicional se inyecta en un tiempo en el que se quemará, pero no aparecerá como salida del motor, es decir, ligeramente antes de  $\text{ATDC } 90^\circ$  después de la compresión del punto muerto superior. Esta cantidad  $WR$  de combustible se almacena como una función de la cantidad  $Q$  de inyección y la velocidad  $N$  del motor en la forma de un mapa tal como se muestra en la figura 20 antes de la ROM 32. Obviamente, en este caso, también es posible hacer que la cantidad de alimentación de hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos aumente para hacer la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape rica.

A este respecto, para usar el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$  para eliminar el  $\text{NO}_x$ , incluso cuando la concentración de  $\text{NO}_x$  en los gases de escape es baja, al menos una cantidad de hidrocarburos determinada tiene que alimentarse en un corto periodo. Por tanto, cuando la concentración de  $\text{NO}_x$  de los gases de escape es baja, la eficacia de purificación de  $\text{NO}_x$  se vuelve pobre. Al contrario de esto, en el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ , cuando la concentración de  $\text{NO}_x$  en los gases de escape es baja, el tiempo hasta que la cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$  alcanza el valor permisible  $\text{MAX}$  se alarga, de manera que el periodo para hacer la relación aire-combustible  $(A/F)_{in}$  de los gases de escape rica simplemente pasa a ser más largo, y por consiguiente, la eficacia de purificación de  $\text{NO}_x$  no empeora particularmente. Por tanto, cuando la concentración de  $\text{NO}_x$  en los gases de escape es baja, puede decirse que es preferible el uso del segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$  en vez del primer método de purificación de  $\text{NO}_x$ . Es decir, el método que debe usarse del primer método de purificación de  $\text{NO}_x$  y el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$  cambia en el estado de funcionamiento del motor.

La figura 21 muestra la rutina de control de purificación de  $\text{NO}_x$ . Esta rutina se ejecuta mediante la interrupción cada un tiempo predeterminado.

Haciendo referencia a la figura 21, en primer lugar, en la etapa 60, se juzga a partir de la señal de salida del sensor 23 de temperatura si la temperatura  $\text{TC}$  del catalizador 13 de purificación de gases de escape supera la temperatura  $\text{TX}$  de activación. Cuando  $\text{TC} \geq \text{TX}$ , es decir, cuando el catalizador 13 de purificación de gases de escape se activa, la

rutina procede a la etapa 61 en la que se calculan la eficacia  $F_1$  de purificación de  $\text{NO}_x$  cuando se usa el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$  y la eficacia  $F_2$  de purificación de  $\text{NO}_x$  cuando se usa el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ . Las eficacias  $F_1$  y  $F_2$  de purificación de  $\text{NO}_x$  expresan las cantidades de consumos de combustible o hidrocarburos por unidad de tiempo requeridas para obtener una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  unitaria. En este caso, la eficacia  $F_1$  de purificación de  $\text{NO}_x$  se calcula a partir de la cantidad  $W$  de alimentación de hidrocarburos que se calcula a partir del mapa de la figura 16, los intervalos de inyección de hidrocarburos y la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  mostrada en la figura 5, mientras que la eficacia  $F_2$  de purificación de  $\text{NO}_x$  se calcula a partir de la cantidad  $WR$  de combustible adicional que se calcula a partir del mapa de la figura 20, el intervalo entre tiempos cuando la relación aire-combustible se hace rica en la figura 17 y la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  mostrada en la figura 9.

A continuación, en la etapa 62, se juzga si la eficacia  $F_1$  de purificación de  $\text{NO}_x$  es mayor que la eficacia  $F_2$  de purificación de  $\text{NO}_x$ . Cuando  $F_1 \geq F_2$ , se juzga que debe usarse el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$ . En este momento, la rutina procede a la etapa 63. En la etapa 63, se realiza el control de alimentación de hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos. En este momento, se realiza la acción de purificación de  $\text{NO}_x$  mediante el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$ .

Al contrario de esto, cuando se juzga en la etapa 60 que  $TC < TX$  o cuando se juzga en la etapa 62 que  $F_1 < F_2$ , se juzga que debe usarse el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$  y la rutina procede a la etapa 64. En la etapa 64, se calcula la cantidad de  $\text{NO}_x$   $\text{NOXA}$  de  $\text{NO}_x$  que se escapa por unidad de tiempo a partir del mapa mostrado en la figura 18. A continuación, en la etapa 65, se incrementa  $\Sigma\text{NOX}$  mediante la cantidad de  $\text{NO}_x$   $\text{NOXA}$  para calcular la cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$ . A continuación, en la etapa 66, se juzga si la cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenada  $\Sigma\text{NOX}$  supera el valor permisible  $\text{MAX}$ . Cuando  $\Sigma\text{NOX} > \text{MAX}$ , la rutina procede a la etapa 67 donde se calcula la cantidad  $WR$  de combustible adicional a partir del mapa mostrado en la figura 20, entonces se realiza la acción de inyección del combustible adicional. A continuación, en la etapa 68, se borra  $\Sigma\text{NOX}$ .

Obsérvese que la acción de radicalización de hidrocarburos mostrada en la figura 3 no se realiza a menos que se active el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Por tanto, el primer método de purificación de  $\text{NO}_x$  no puede usarse a menos que esté activado el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Al contrario de esto, el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$  no es necesariamente alto en cuanto a la eficacia de purificación, pero puede usarse incluso cuando la temperatura  $TC$  del catalizador 13 de purificación de gases de escape es baja. Por tanto, en la rutina mostrada en la figura 21, cuando se juzga en la etapa 60 que  $TC < TX$ , la rutina procede a la etapa 64 donde se realiza la acción de purificación de  $\text{NO}_x$  mediante el segundo método de purificación de  $\text{NO}_x$ .

Obsérvese que, como otra realización, en el conducto de escape del motor aguas arriba del catalizador 13 de purificación de gases de escape, puede disponerse un catalizador de oxidación para reformar los hidrocarburos.

**Lista de números de referencia**

- 4 colector de admisión
- 5 colector de escape
- 7 turbocompresor de escape
- 12 tubería de escape
- 13 catalizador de purificación de gases de escape
- 14 filtro de partículas
- 15 válvula de alimentación de hidrocarburos

## REIVINDICACIONES

1. Método para purificación de gases de escape en un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna en el que un catalizador de purificación de gases de escape para hacer reaccionar el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados está dispuesto en el interior de un conducto de escape de motor, el catalizador de purificación de gases de escape comprende una mezcla de un primer catalizador en el que se portan platino y una capa básica sobre un portador y un segundo catalizador en el que se porta rodio sobre zirconia, caracterizado porque el catalizador de purificación de gases de escape tiene una propiedad de reducir el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape si la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro de un intervalo predeterminado de amplitud y dentro de un intervalo predeterminado de periodo y tiene la propiedad de aumentar la cantidad de almacenamiento del NO<sub>x</sub> que está contenido en gases de escape si se hace que el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos sea más largo que el intervalo predeterminado, y, en el momento del funcionamiento del motor, la concentración de hidrocarburos que fluyen hacia el interior del catalizador de purificación de gases de escape se hace vibrar dentro de dicho intervalo predeterminado de amplitud y dentro de dicho intervalo predeterminado de periodo para, debido a esto, reducir el NO<sub>x</sub> que está contenido en los gases de escape en el catalizador de purificación de gases de escape, en el que en el interior del catalizador de purificación de gases de escape, el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados reacciona para formar un producto intermedio reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos, y dicho periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos es el periodo de vibración requerido para continuar produciendo el producto intermedio reductor.
2. Método para purificación de gases de escape según la reivindicación 1, en el que la capa básica de dicho primer catalizador incluye al menos uno de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, una tierra rara, o un metal que pueda donar electrones al NO<sub>x</sub>.
3. Método para purificación de gases de escape según la reivindicación 2, en el que la zirconia de dicho segundo catalizador no porta una capa básica.
4. Método para purificación de gases de escape según la reivindicación 1, en el que el portador de dicho primer catalizador está compuesto por alúmina.
5. Método para purificación de gases de escape según la reivindicación 1, en el que el portador de dicho primer catalizador porta paladio además de platino.
6. Método para purificación de gases de escape según la reivindicación 1, en el que el periodo de vibración de la concentración de hidrocarburos es de 0,3 segundos a 5 segundos.

Fig.1

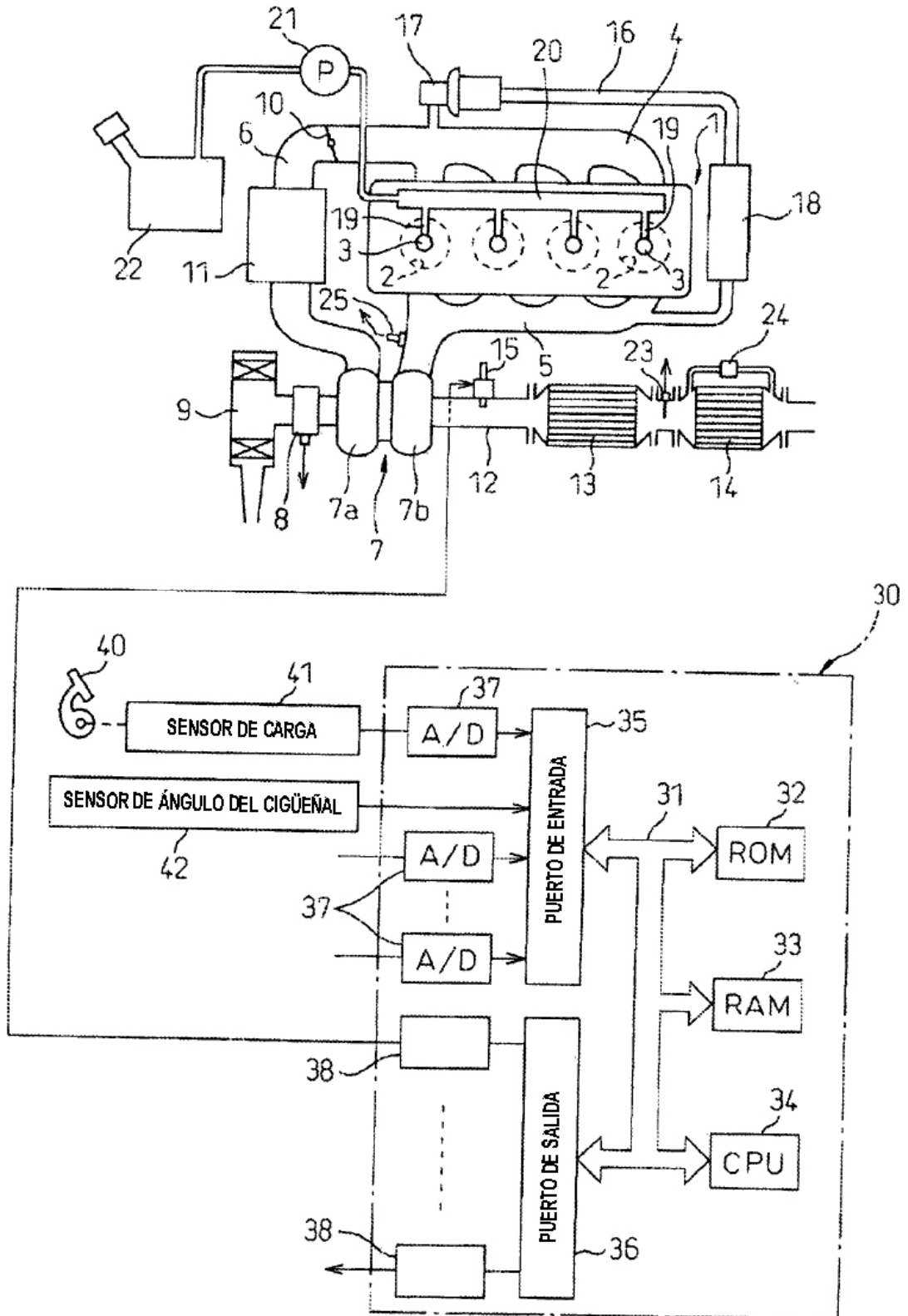


Fig.2A

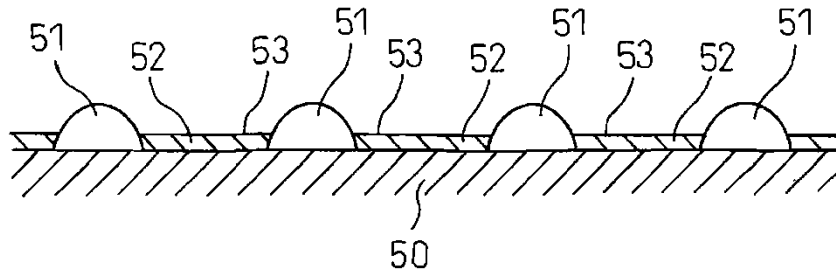


Fig.2B

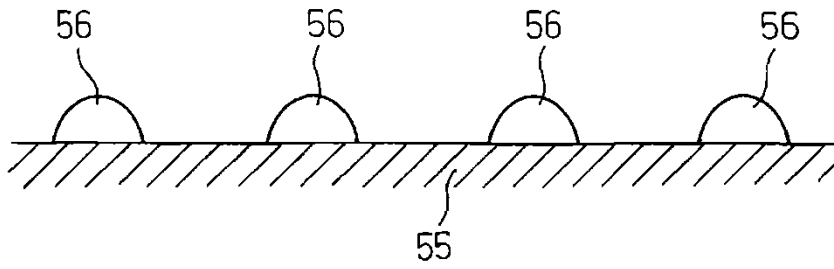


Fig.3

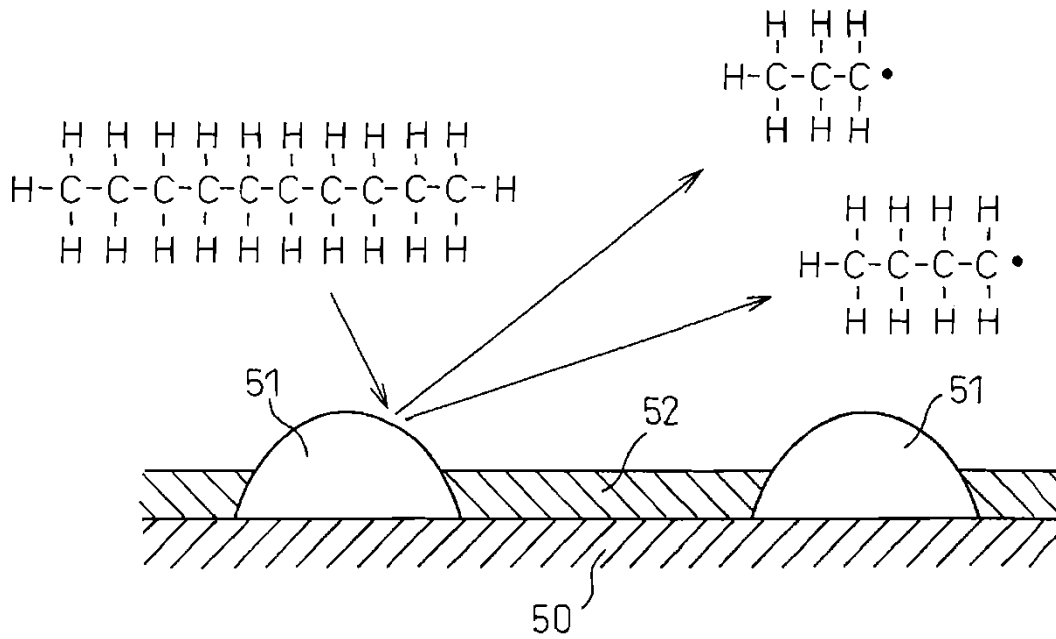


Fig.4

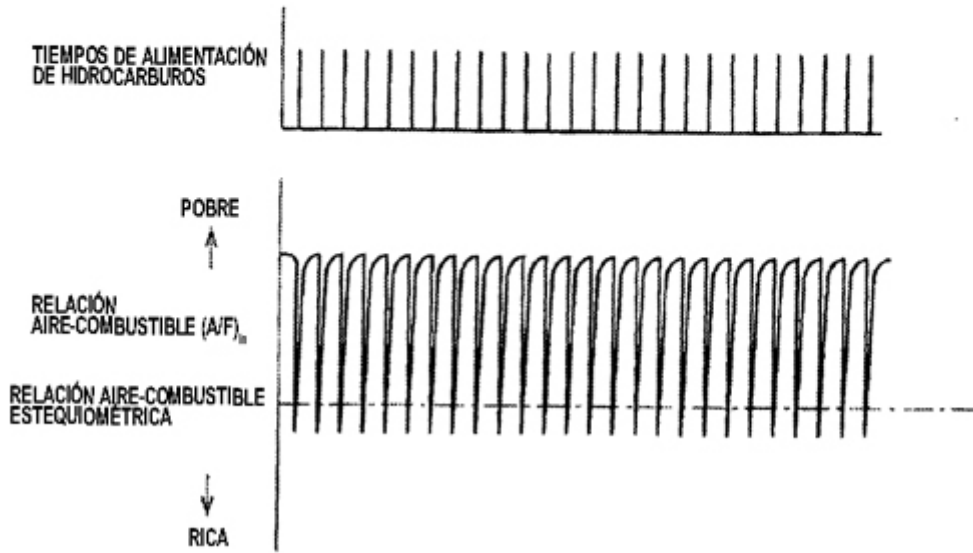


Fig.5

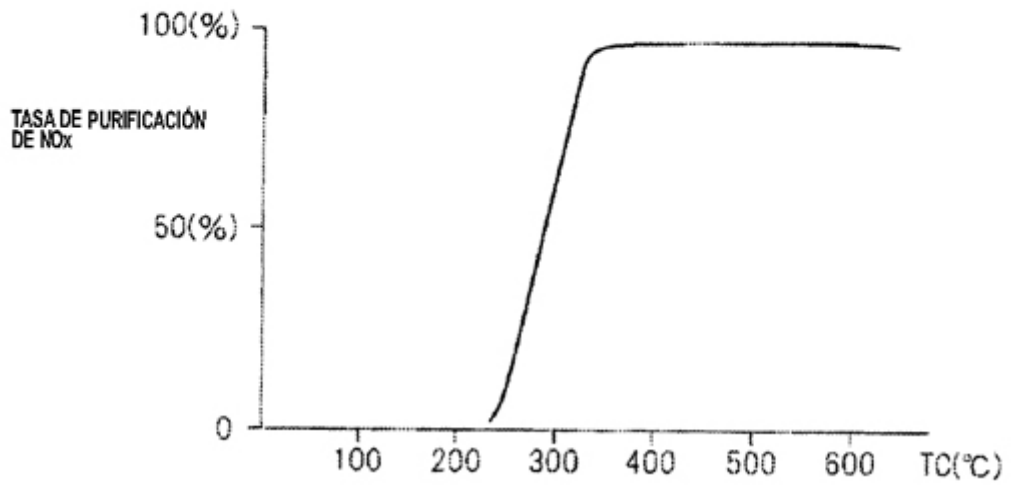


Fig. 6A

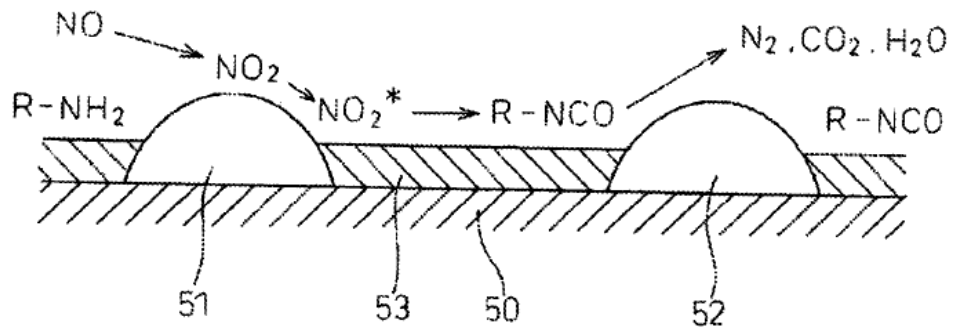


Fig. 6B

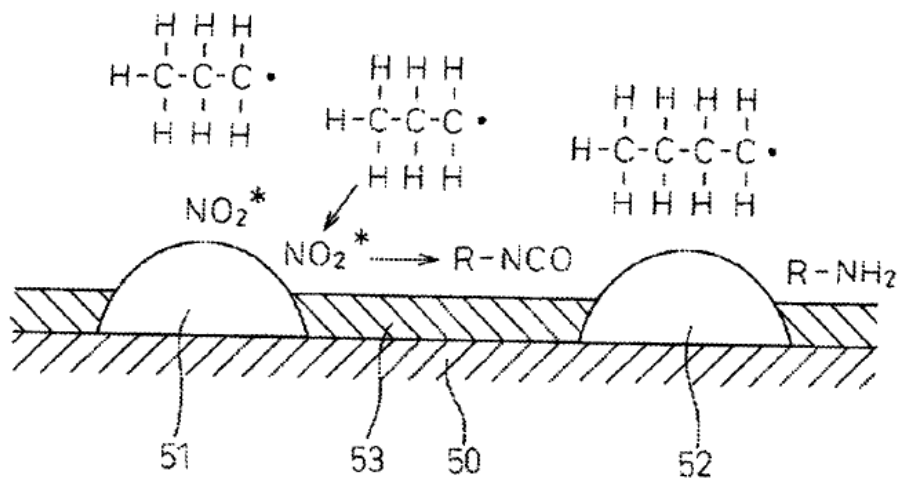




Fig. 7A

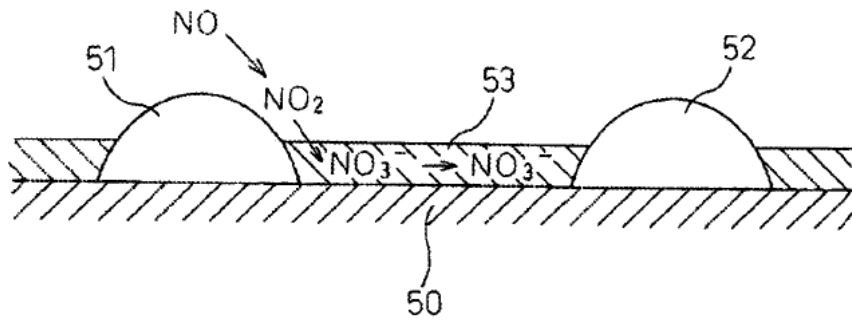


Fig. 7B

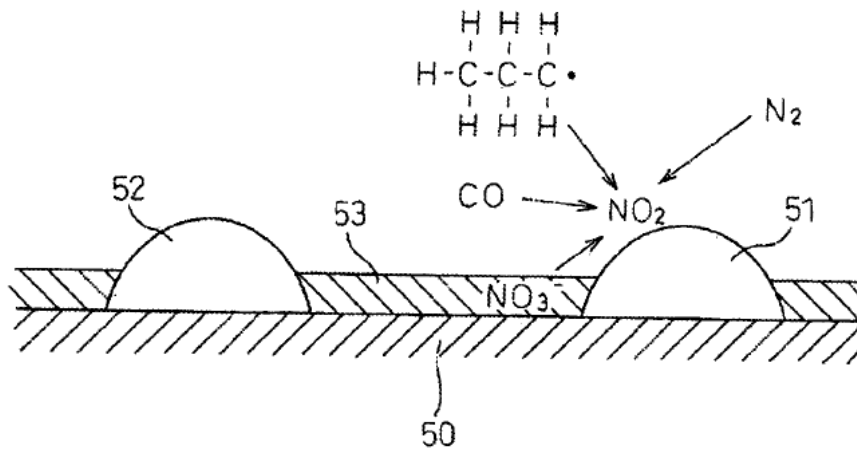


Fig.8

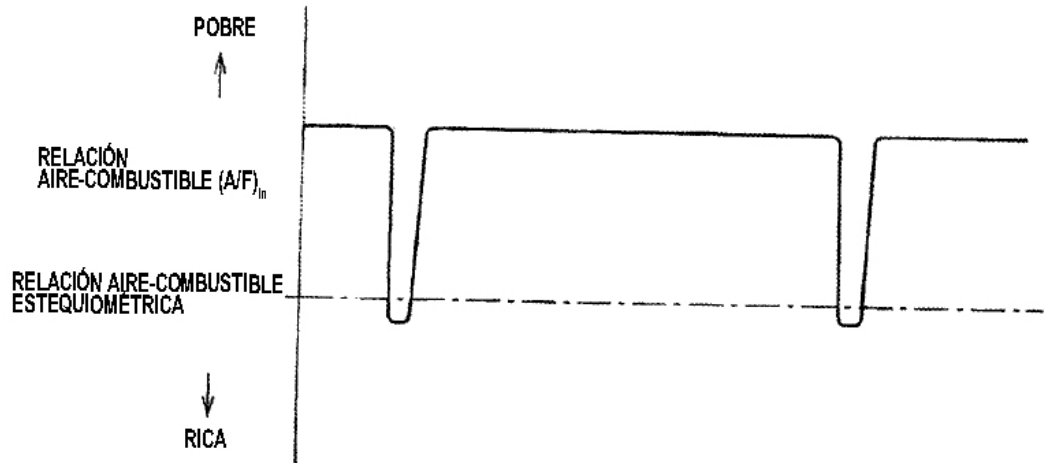


Fig.9

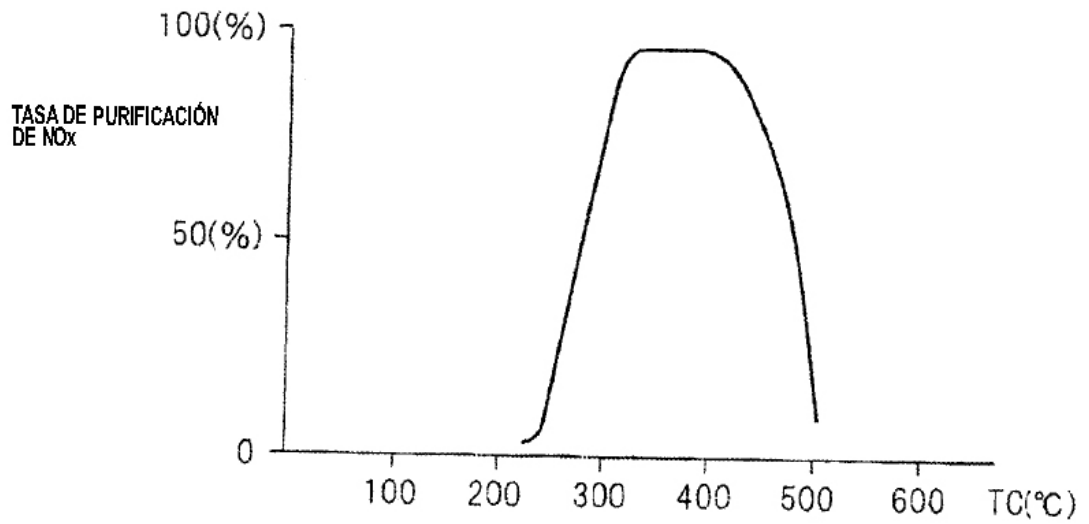


Fig.10

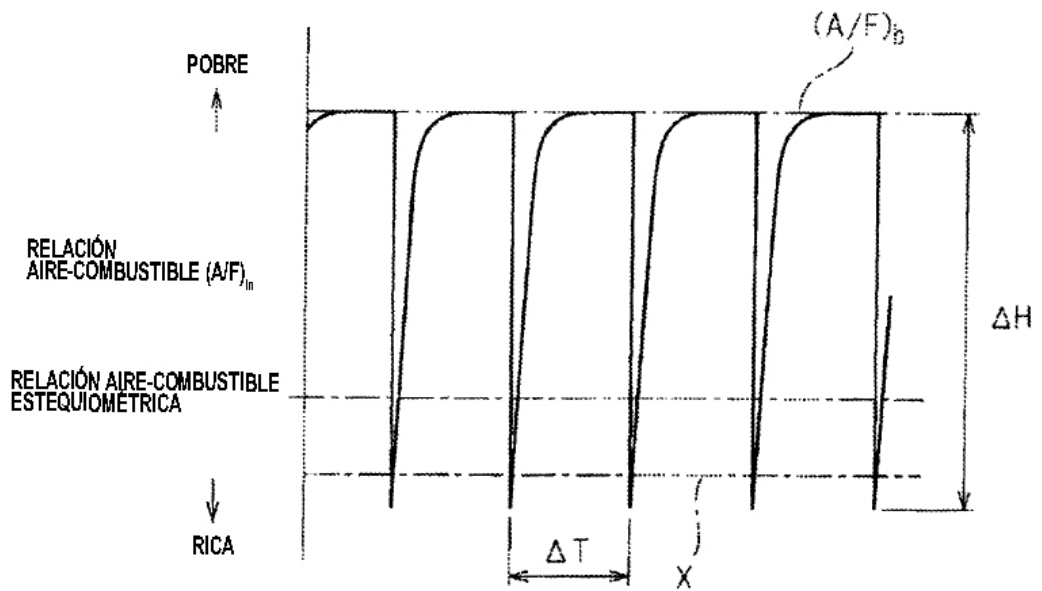


Fig.11

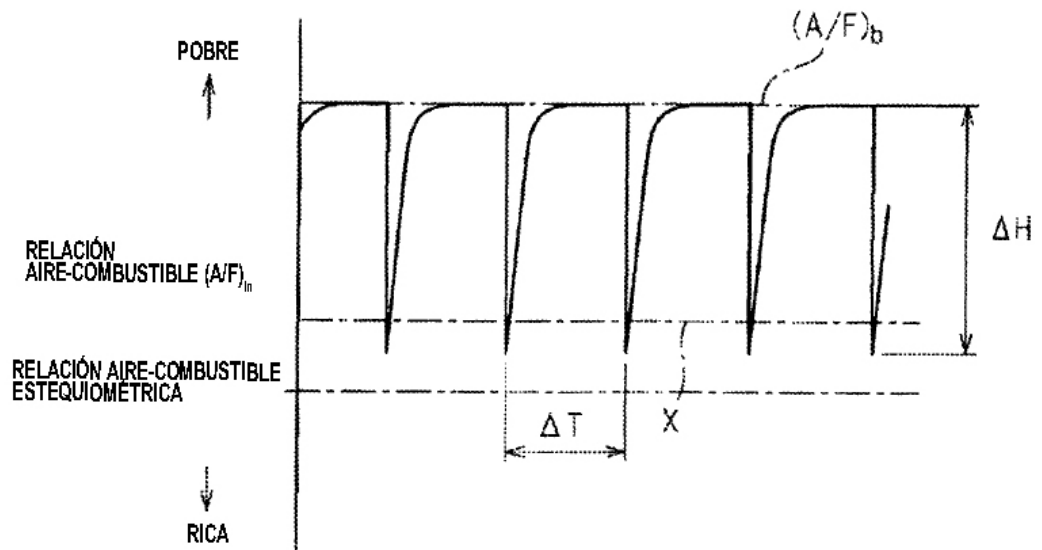


Fig.12

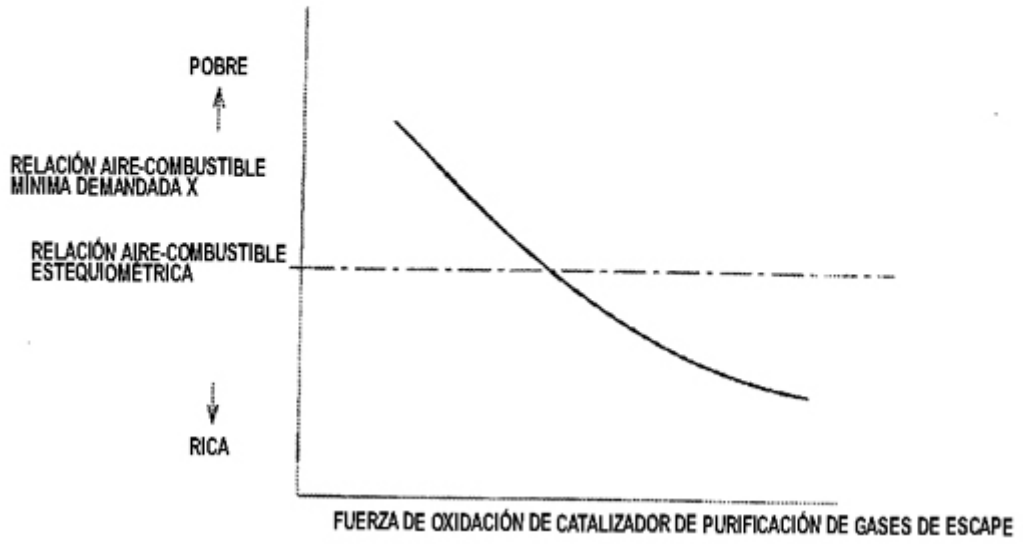


Fig.13

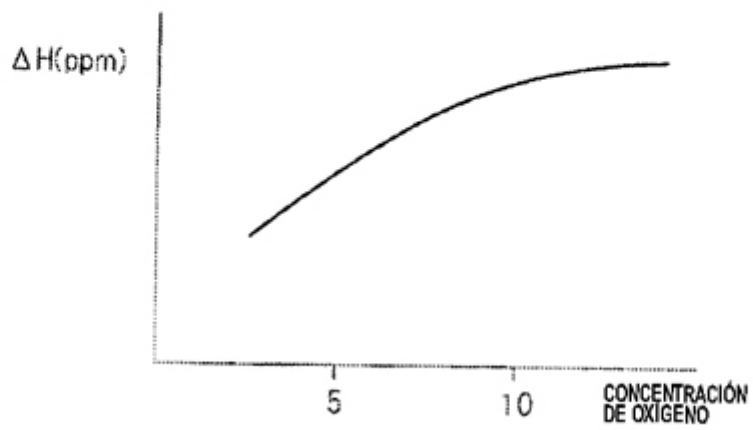


Fig.14

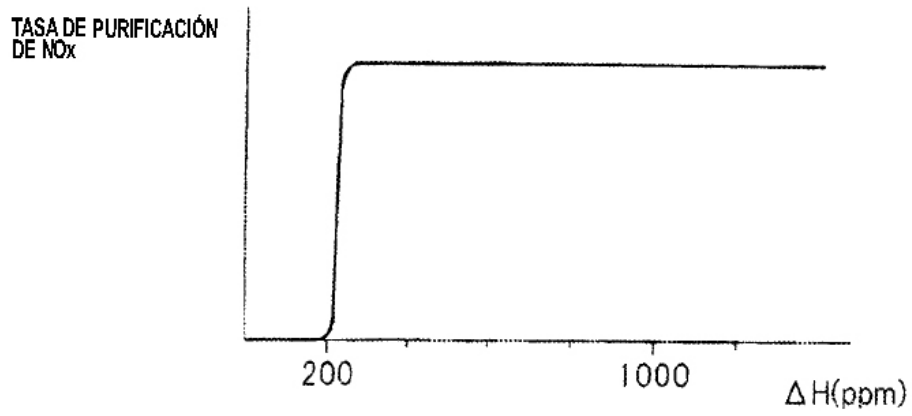


Fig.15

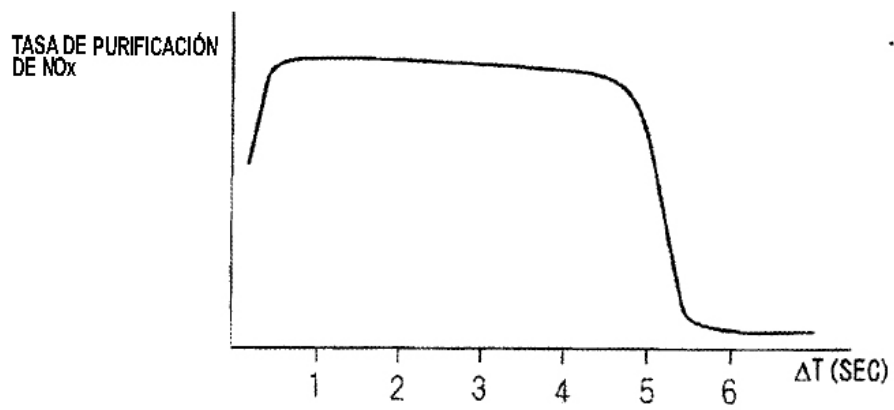


Fig.16

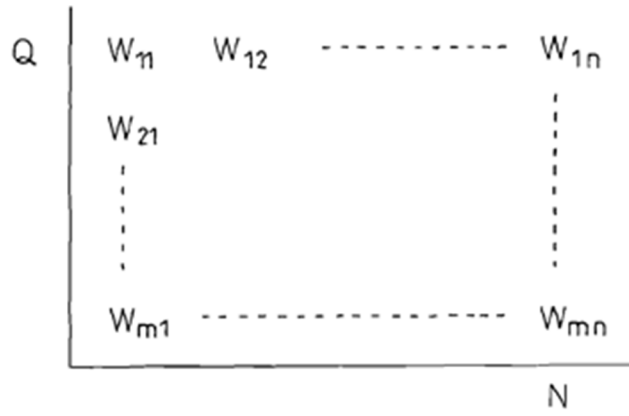


Fig.17

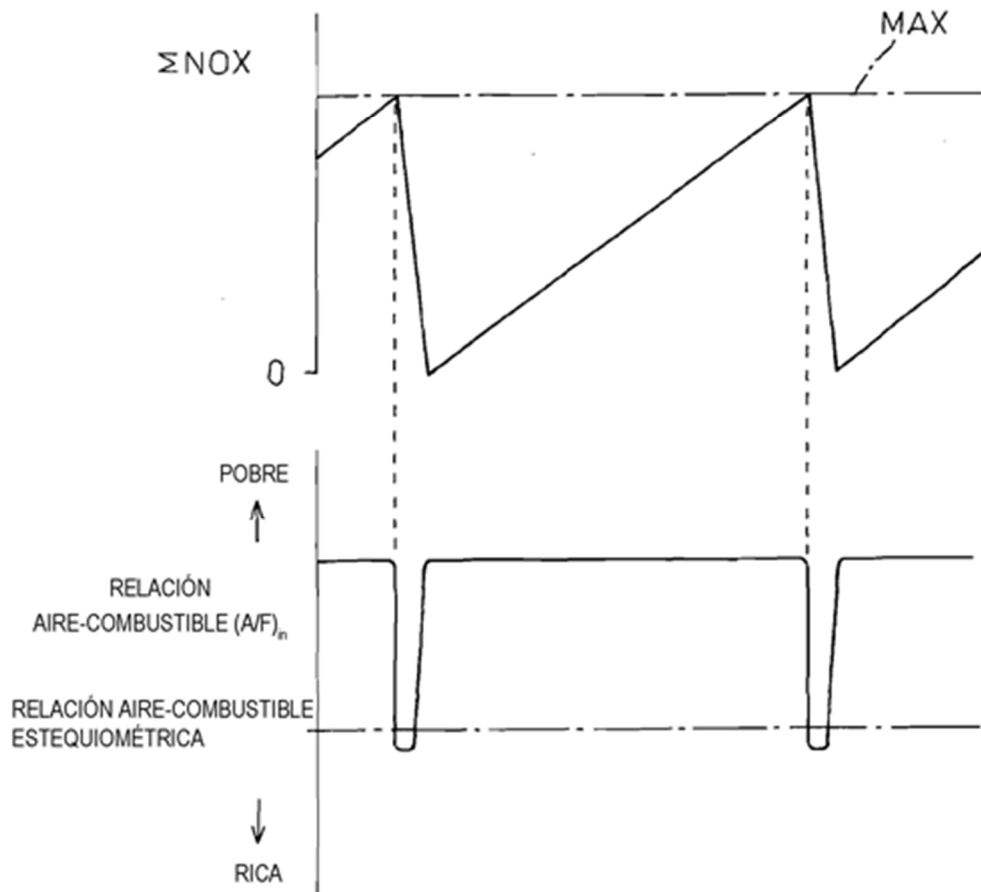


Fig.18

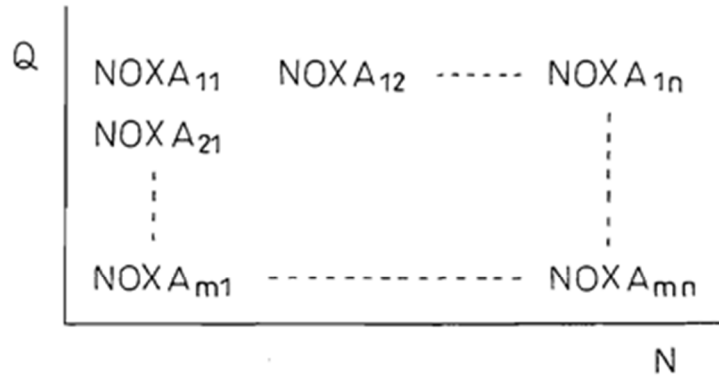


Fig. 19

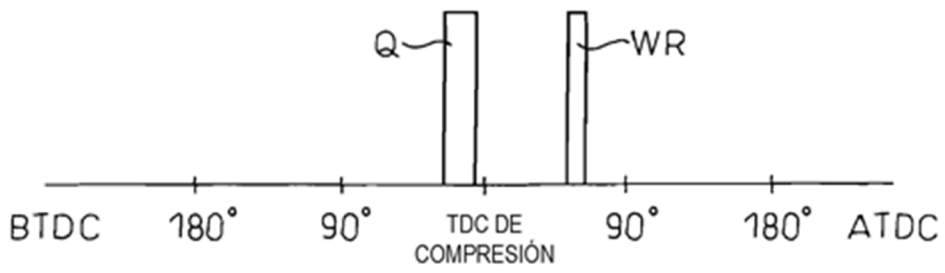


Fig.20

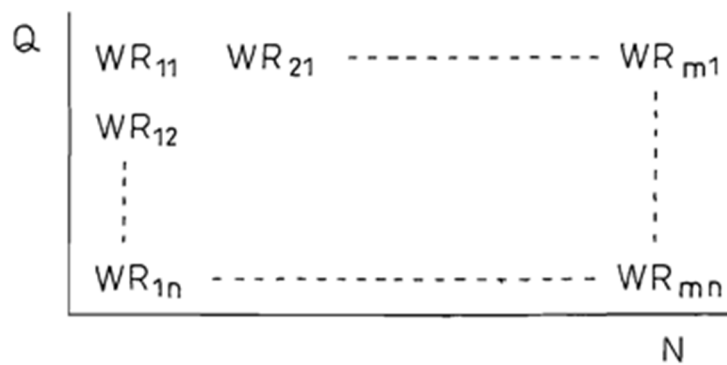


Fig.21

