

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 959**

51 Int. Cl.:

**F01N 3/08** (2006.01)

**F01N 3/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2010 PCT/JP2010/065449**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12029189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10848131 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2610450**

54 Título: **Método de purificación de NOx de un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**UMEMOTO, KAZUHIRO;**  
**YOSHIDA, KOHEI y**  
**INOUE, MIKIO**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 600 959 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 DE PURIFICACIÓN DE NO<sub>x</sub> DE UN SISTEMA DE PURIFICACIÓN DE GASES DE ESCAPE DE UN MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA**

**DESCRIPCIÓN**

5 **Campo técnico**  
La presente invención se refiere a un sistema de purificación de gases de escape de un motor de combustión interna.

10 **Técnica anterior**  
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> del catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> se hacen 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 del catalizador de almacenamiento de NO<sub>x</sub> se reduce bien.

25 Además, la bibliografía de patente 2 da a conocer un motor de combustión interna en cuyo conducto de escape del motor está dispuesto un catalizador de purificación de gases de escape que tiene una función de oxidación y en cuyo conducto de escape del motor aguas arriba del catalizador de purificación de gases de escape están dispuestos un catalizador de oxidación de tamaño pequeño y una válvula de alimentación de combustible para alimentar combustible al catalizador de oxidación de tamaño pequeño. Cuando se activa el catalizador de purificación de gases de escape, el combustible alimentado desde el inyector de combustible se usa para calentar el catalizador de oxidación de tamaño pequeño y cuando el catalizador de purificación de gases de escape aumenta adicionalmente de temperatura, el combustible alimentado desde la válvula de alimentación de combustible aumenta y el combustible reformado se expulsa desde el catalizador de oxidación de tamaño pequeño.

30 Además, la bibliografía de patente 3 describe que en el interior de un conducto de escape del motor, ordenado desde el lado aguas arriba, están dispuestos una válvula de alimentación de hidrocarburos, catalizador de oxidación y catalizador de purificación de gases de escape. Un primer método de purificación de NO<sub>x</sub> que reduce la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape en un periodo predeterminado mientras la mantiene pobre para eliminar el NO<sub>x</sub> sin provocar que el NO<sub>x</sub> se almacene en forma de nitratos y un segundo método de purificación de NO<sub>x</sub> que cambia la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape de pobre a rica en un periodo más largo que el periodo anterior para eliminar el NO<sub>x</sub> se usan de manera selectiva según el estado de funcionamiento del motor.

**Lista de citas**

50 Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: patente japonesa n.º 3969450

Bibliografía de patente 2: solicitud de patente europea n.º EP 2 239 432 A1

55 Bibliografía de patente 3: solicitud de patente europea n.º EP 2 402 572 A1

**Sumario de la invención**

60 Problema técnico

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.

65 Un objeto de la presente invención es proporcionar 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.

#### Solución al problema

5 Según la presente invención, se proporciona un método de purificación de NO<sub>x</sub> de 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 está dispuesto en el interior de un conducto de escape del motor para hacer reaccionar el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados, una superficie de flujo de gases de escape del catalizador de purificación de gases de escape porta un catalizador de metales preciosos y una parte de superficie de flujo de gases de escape básica está formada alrededor del catalizador de metales preciosos, 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 se hace cambiar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 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 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 hace más largo que el intervalo predeterminado y, en el momento del funcionamiento del motor, se realiza una acción principal de cambio de concentración en la que se hace cambiar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador de purificación de gases de escape dentro del intervalo predeterminado de amplitud y dentro del intervalo predeterminado de periodo y además, antes de cada acción principal de cambio de concentración, se realiza una acción auxiliar de cambio de concentración en la que se hace cambiar la concentración de hidrocarburos en una amplitud más pequeña que la amplitud en el momento de cada acción principal de cambio de concentración, en la que, en dicho catalizador de purificación de gases de escape, el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados reaccionan mediante lo cual se produce un producto intermedio reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos y en el que el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos debido a dicha acción principal de cambio de concentración es el periodo de cambio necesario para la producción continua del producto intermedio reductor.

#### Efectos ventajosos de la invención

30 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 NO<sub>x</sub> alta.

#### Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 es una vista general de un motor de combustión interna de tipo encendido por compresión.

La figura 2 es una vista que muestra esquemáticamente una parte superficial de un soporte de catalizador.

La figura 3 es una vista para explicar una reacción de oxidación en un catalizador de purificación de gases de escape.

40 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.

45 La figura 5 es una vista que muestra una tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

Las figuras 6A y 6B son vistas para explicar una reacción de oxidación-reducción en un catalizador de purificación de gases de escape.

50 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.

55 La figura 9 es una vista de una tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

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.

60 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.

65 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  $\text{NO}_x$ .

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  $\text{NO}_x$ .

5 La figura 15 es una vista que muestra una relación de un periodo de vibración  $\Delta T$  de una concentración de hidrocarburos y una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ .

Las figuras 16A y 16B son vistas que muestran mapas de las cantidades de alimentación de hidrógeno WA y WB.

10 Las figuras 17A, 17B y 17C son vistas que muestran el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos etc. en el momento de una acción principal de cambio de concentración.

15 La figura 18 es una vista que muestra un cambio en la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al catalizador de purificación de gases de escape etc.

La figura 19 es una vista que muestra un mapa de una cantidad de  $\text{NO}_x$  que se expulsa NOXA.

20 La figura 20 es una vista que muestra un tiempo de inyección de combustible.

La figura 21 es una vista que muestra un mapa de una cantidad de alimentación de hidrocarburos WR.

La figura 22 es una vista que muestra una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  y tasa de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ .

25 La figura 23 es un diagrama de flujo para el control de purificación de  $\text{NO}_x$ .

### Descripción de realizaciones

30 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 la 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 del catalizador 13 de purificación de gases de escape. En el filtro 14 de partículas está acoplado un sensor 24 de presión diferencial para detectar la presión diferencial antes y después del filtro 14 de partículas. Además, en la parte de recogida del colector 5 de escape, está dispuesto un sensor 25 de relación aire-combustible. Las señales de salida de estos sensor 23 de temperatura, sensor 24 de presión diferencial, el sensor 25 de relación aire-combustible y detector 8 de cantidad de aire de admisión se introducen a través de correspondientes convertidores 37 AD respectivamente al puerto 35 de entrada. 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, un 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.

La figura 2 muestra esquemáticamente un sustrato del catalizador 13 de purificación de gases de escape que porta una parte superficial de un soporte de catalizador. En este catalizador 13 de purificación de gases de escape, tal como se muestra en la figura 2, por ejemplo, se proporciona un soporte 50 de catalizador hecho de alúmina sobre el que se portan catalizadores 51 y 52 de metales preciosos. Además, sobre este soporte 50 de catalizador, se forma una capa 53 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<sub>x</sub>. Los gases de escape fluyen a lo largo de la parte superior del soporte 50 de catalizador, de modo que puede decirse que la superficie de flujo de gases de escape del catalizador 13 de purificación de gases de escape porta los catalizadores 51 y 52 de metales preciosos. Adicionalmente, la superficie de la capa 53 básica presenta basicidad, así que la superficie de la capa 53 básica se denomina la parte 54 superficial de flujo de gases de escape básica.

Por otro lado, en la figura 2, el catalizador 51 de metales preciosos está compuesto por platino Pt, mientras que el catalizador 52 de metales preciosos está compuesto por rodio Rh. Es decir, los catalizadores 51 y 52 de metales preciosos que porta el soporte 50 de catalizador están compuestos por platino Pt y rodio Rh. Obsérvese que, sobre el soporte 50 de catalizador del catalizador 13 de purificación de gases de escape, además de platino Pt y rodio Rh, adicionalmente puede portarse paladio Pd o, en lugar de rodio Rh, puede portarse paladio Pd. Es decir, los catalizadores 51 y 52 de metales preciosos que porta el soporte 50 de catalizador están compuestos por platino Pt y al menos uno de rodio Rh y paladio Pd.

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 catalizador 13 de purificación de gases de escape. En la presente invención, en este momento, los hidrocarburos reformados se usan para eliminar el NO<sub>x</sub> en el catalizador 13 de purificación de gases de escape. La figura 3 muestra esquemáticamente la acción de reformado realizada en el catalizador 13 de purificación de gases de escape 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 por el catalizador 51.

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 carrera de escape, los hidrocarburos se reforman en la cámara 2 de combustión o el catalizador 13 de purificación de gases de escape, y el NO<sub>x</sub> 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 del 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 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 explica 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 auxiliares e hidrocarburos principales 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, el cambio en la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> depende 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)in 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)in, más alta es la concentración de hidrocarburos.

5 La figura 5 muestra la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  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  
 10 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)in 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  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  extremadamente alta incluso en una región de alta temperatura de  $400^\circ\text{C}$  o superior.

15 Además, en este momento, una gran cantidad de producto intermedio reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos continúa estando retenida o adsorbida sobre la superficie de la capa 53 básica, es decir, sobre la parte 54 superficial de flujo de gases de escape básica del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Se aprendió que, este producto intermedio reductor desempeña un papel central en la obtención de una alta tasa de  
 20 purificación de  $\text{NO}_x$ . En este caso, los hidrocarburos principales juegan un papel central en la producción del producto intermedio reductor, mientras los hidrocarburos auxiliares juegan un papel auxiliar para la producción del producto intermedio. Por tanto, en primer lugar, haciendo referencia a las figuras 6A y 6B, se explicará la acción de purificación de  $\text{NO}_x$  mediante los hidrocarburos principales. Obsérvese que estas figuras 6A y 6B muestran esquemáticamente la parte de superficie del soporte 50 de catalizador del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Estas figuras 6A y 6B muestran las reacciones que se cree que se producen cuando la concentración de hidrocarburos principales 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.

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

35 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  $\text{NO}_2$ . A continuación, este  $\text{NO}_2$  se suministra con electrones del platino 51 y pasa a ser  $\text{NO}_2^-$ . Por tanto, se produce una gran cantidad de  $\text{NO}_2^-$  sobre el  
 40 platino 51. Este  $\text{NO}_2^-$  presenta una fuerte actividad. Anteriormente, este  $\text{NO}_2^-$  se denomina  $\text{NO}_2^*$  activo.

Por otro lado, si se alimentan los hidrocarburos principales desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, tal como se muestra en la figura 3, los hidrocarburos principales se reforman dentro del catalizador 13 de purificación de gases de escape y pasan a estar radicalizados. Como resultado, tal como se muestra en la figura 6B, la  
 45 concentración de hidrocarburos alrededor del  $\text{NO}_2^*$  activo pasa a ser más alta. A este respecto, después de producirse el  $\text{NO}_2^*$  activo, si el estado de una alta concentración de oxígeno alrededor del  $\text{NO}_2^*$  activo continúa durante un tiempo predeterminado o más, el  $\text{NO}_2^*$  activo se oxida y se absorbe en la capa 53 básica en forma de iones nitrato  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, si la concentración de hidrocarburos alrededor del  $\text{NO}_2^*$  activo se hace más alta antes de que pase este tiempo predeterminado, tal como se muestra en la figura 6B, el  $\text{NO}_2^*$  activo reacciona sobre el platino 51 con los hidrocarburos HC con radicales mediante lo cual se produce un producto intermedio reductor. Este producto intermedio reductor se adhiere o adsorbe sobre la superficie de la capa 53 básica.

Obsérvese que, en este momento, se considera que el primer producto intermedio reductor producido es un nitrocompuesto R- $\text{NO}_2$ . Si se produce este nitrocompuesto R- $\text{NO}_2$ , el resultado pasa a ser un compuesto de nitrilo R-CN, pero este compuesto de nitrilo R-CN sólo puede sobrevivir durante un instante en este estado, así que inmediatamente pasa a ser un compuesto de isocianato R-NCO. Este compuesto de isocianato R-NCO, cuando se hidroliza, pasa a ser un compuesto de amina R- $\text{NH}_2$ . Sin embargo, en este caso, lo que se hidroliza se considera parte del compuesto de isocianato R-NCO. Por tanto, tal como se muestra en la figura 6B, se cree que la mayoría del producto intermedio reductor que se retiene o se adsorbe sobre la superficie de la capa 53 básica es el  
 55 compuesto de isocianato R-NCO y el compuesto de amina R- $\text{NH}_2$ .

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 se bloquea por los hidrocarburos HC y la reacción no continuará. En este caso, si se hace disminuir la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape y debido a ello 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  
 60

figura 6A, el producto intermedio reductor y el  $\text{NO}_2^*$  activo reaccionarán. En este momento, el  $\text{NO}_2^*$  activo reacciona con el producto intermedio reductor R-NCO o 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>.

5 De este modo, en el catalizador 13 de purificación de gases de escape, al hacer más alta la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape, se produce un producto intermedio reductor, mientras que al hacer más baja la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape para aumentar la concentración de oxígeno, el  $\text{NO}_2^*$  activo reacciona con el producto intermedio reductor, entonces se elimina el NO<sub>x</sub>. Es decir, para usar el catalizador 13 de purificación de gases de escape para eliminar el NO<sub>x</sub>, es necesario cambiar periódicamente la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape.

15 Obviamente, en este caso, es necesario aumentar la concentración de hidrocarburos principales hasta una concentración suficientemente alta para producir el producto intermedio reductor, mientras es necesario reducir la concentración de hidrocarburos principales hasta una concentración suficientemente baja para provocar que el producto intermedio reductor producido reaccione con el  $\text{NO}_2^*$  activo. Es decir, es necesario cambiar la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro de un intervalo predeterminado de amplitud. Obsérvese que, en este caso, tiene que retenerse una cantidad suficiente de producto intermedio reductor R-NCO o R-NH<sub>2</sub> sobre la capa 53 básica, es decir, la parte 24 de superficie de flujo de gases de escape básica, hasta que el producto intermedio reductor producido reacciona con el  $\text{NO}_2^*$  activo. Por este motivo, se proporciona la parte 24 de superficie de flujo de gases de escape básica.

25 Por otro lado, si se prolonga el periodo de alimentación de los hidrocarburos principales, en el tiempo desde que se alimentan los hidrocarburos principales hasta que los hidrocarburos principales se alimentan de nuevo, el tiempo durante el que la concentración de oxígeno se hace alta pasa a ser más largo. Por tanto, el  $\text{NO}_2^*$  activo se absorberá en la capa 53 básica en forma de nitratos sin producir un producto intermedio reductor. Para evitar esto, es necesario hacer cambiar la concentración de hidrocarburos principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro de un intervalo predeterminado de periodo.

30 Por tanto, en una realización de la presente invención, para hacer que el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape y los hidrocarburos reformados reaccionen y produzcan el producto intermedio reductor R-NCO o R-NH<sub>2</sub> que contiene nitrógeno e hidrocarburos, la superficie de flujo de gases de escape del catalizador 13 de purificación de gases de escape porta catalizadores 51 y 52 de metales preciosos. Para retener el producto intermedio reductor producido R-NCO o R-NH<sub>2</sub>, dentro del catalizador 13 de purificación de gases de escape, una parte 54 de superficie de flujo de gases de escape básica está formada alrededor de los catalizadores 51 y 52 de metales preciosos. El NO<sub>x</sub> se reduce mediante la acción de reducción del producto intermedio reductor R-NCO o R-NH<sub>2</sub> retenido sobre la parte 54 de superficie de flujo de gases de escape básica, y se hace que el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos principales sea el periodo de cambio requerido para la producción continua del producto intermedio reductor R-NCO o 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.

45 Si el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos principales, es decir, el periodo de alimentación de los hidrocarburos principales HC, se hace más largo que el anterior intervalo predeterminado de periodo, el producto intermedio reductor R-NCO o R-NH<sub>2</sub> desaparece de la superficie de la capa 53 básica. En este momento, el  $\text{NO}_2^*$  activo que se produjo sobre el platino Pt 53, tal como se muestra en la figura 7A, se difunde en la capa 53 básica en forma de iones nitrato  $\text{NO}_3^-$  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 53 básica.

50 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 53 básica. En este caso, la concentración de oxígeno en los gases de escape disminuye, así que la reacción avanza en el sentido opuesto ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ), y por consiguiente los nitratos absorbidos en la capa 53 básica pasan a ser iones nitrato  $\text{NO}_3^-$  uno a uno y, como se muestra en la figura 7B, se liberan de la capa 53 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.

60 La figura 8 muestra el caso de hacer temporalmente rica 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 ligeramente antes de que la capacidad de absorción de NO<sub>x</sub> de la capa 53 básica 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 53 básica cuando la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape era pobre se libera todo de una vez de la capa 53 básica y se reduce cuando la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape se hace temporalmente rica. Por tanto, en este caso, la capa 53 básica desempeña el papel de un absorbedor para absorber temporalmente NO<sub>x</sub>.

Obsérvese que, en este momento, en ocasiones la capa 53 básica adsorbe temporalmente el  $\text{NO}_x$ . Por tanto, si se usa el término almacenamiento como un término que incluye tanto absorción como adsorción, en este momento, la capa 53 básica desempeña el papel de un agente de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  para almacenar temporalmente el  $\text{NO}_x$ . Es decir, en este caso, si la relación del aire y el combustible (hidrocarburos) que se suministran 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  $\text{NO}_x$  que almacena el  $\text{NO}_x$  cuando la relación aire-combustible de los gases de escape es pobre y libera el  $\text{NO}_x$  almacenado cuando la concentración de oxígeno en los gases de escape disminuye.

La figura 9 muestra la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  cuando se hace que el catalizador 13 de purificación de gases de escape funcione como catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$ , como se muestra en la figura 9, cuando la temperatura de catalizador TC es de  $300^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$ , se obtiene una tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  extremadamente alta, pero cuando la temperatura de catalizador TC pasa a ser de  $400^\circ\text{C}$  o una temperatura más alta, la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  disminuye.

De esta manera, cuando la temperatura de catalizador TC pasa a ser de  $400^\circ\text{C}$  o más, la tasa de purificación de  $\text{NO}_x$  disminuye porque si la temperatura de catalizador TC pasa a ser de  $400^\circ\text{C}$  o más, los nitratos se descomponen por el calor y se liberan en forma de  $\text{NO}_2$  desde el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Es decir, siempre que se libere  $\text{NO}_x$  en forma de nitratos, cuando la temperatura de catalizador TC es alta, es difícil obtener una alta tasa de purificación de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, en el nuevo método de purificación de  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$ .

Por tanto, en la presente invención, un catalizador 13 de purificación de gases de escape está dispuesto en el conducto de escape del motor para hacer reaccionar el  $\text{NO}_x$  contenido en los gases de escape y los hidrocarburos reformados, la superficie de flujo de gases de escape del catalizador 13 de purificación de gases de escape porta catalizadores 51 y 52 de metales preciosos., una parte 54 de superficie de flujo de gases de escape básica está formada alrededor de los catalizadores 51 y 52 de metales preciosos, el catalizador 13 de purificación de gases de escape tiene la propiedad de reducir el  $\text{NO}_x$  que está contenido en los gases de escape si se hace cambiar 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 de  $\text{NO}_x$  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 principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace cambiar dentro del intervalo predeterminado de amplitud y dentro del intervalo predeterminado de periodo para reducir, de ese modo, el  $\text{NO}_x$  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 53 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 se denominará a continuación 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 nuevo método de purificación de  $\text{NO}_x$ .

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,  $\Delta\text{HA}$  indica la amplitud del cambio en la concentración de hidrocarburos principales HC que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape, mientras que  $\Delta\text{TA}$  muestra el periodo de cambio de la concentración de los hidrocarburos principales 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)<sub>in</sub> que se usa para producir el producto intermedio reductor sin que el NO<sub>2</sub>\* activo producido se almacene en forma de nitratos dentro de la capa 53 básica en el momento de la alimentación de los hidrocarburos principales. Para hacer que el NO<sub>2</sub>\* activo y los hidrocarburos reformados reaccionen y produzcan el producto intermedio reductor, es necesario hacer que la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> 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 principales requerida para hacer que el NO<sub>2</sub>\* activo y los hidrocarburos principales reformados 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 hidrocarburos principales alrededor del NO<sub>2</sub>\* activo, es decir, la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub>. 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 producir el producto intermedio reductor, la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> en el momento de la alimentación de los hidrocarburos principales se hace instantáneamente la relación aire-combustible mínima demandada X o menos, es decir, 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, en el momento de la alimentación de los hidrocarburos principales, el producto intermedio reductor se forma reduciendo periódicamente la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> mientras se mantiene la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> pobre.

A este respecto, 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 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 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)<sub>in</sub> pobre mientras se hace caer periódicamente la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> en el momento de la alimentación de los hidrocarburos principales, cuando se hace caer la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub>, los hidrocarburos principales acaban oxidándose por completo y, 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 fuerza de oxidación débil, tal como se muestra en la figura 10, si se hace la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> en el momento de la alimentación de los hidrocarburos principales periódicamente rica, cuando la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> se hace rica, los hidrocarburos se oxidarán parcialmente en lugar de oxidarse por completo, es decir, los hidrocarburos principales se reformarán, y 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)<sub>in</sub> pobre mientras se hace caer periódicamente la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> en el momento de la alimentación de los hidrocarburos, los hidrocarburos se oxidarán parcialmente en vez de oxidarse por completo, es decir, los hidrocarburos principales 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 en el momento de la alimentación de los hidrocarburos, se expulsará una gran cantidad de hidrocarburos principales del catalizador 13 de purificación de gases de escape sin oxidarse y por consiguiente la cantidad de hidrocarburos consumidos 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 reducirse 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, usando 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 principales que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape y el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos principales 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 principales pasa a ser más alta, la cantidad de alimentación de hidrocarburos principales necesaria para hacer la relación aire-combustible (A/F) en la relación aire-combustible mínima demandada X o menos aumenta y junto con esto también aumenta el exceso de cantidad de hidrocarburos que no contribuyen 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 es alta antes de que se alimenten los hidrocarburos principales, es necesario aumentar la concentración de oxígeno en los gases de escape después de alimentar los hidrocarburos principales. Es decir, es necesario aumentar la amplitud de la concentración de hidrocarburos principales cuanto mayor es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos.

La figura 13 muestra la relación entre la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos principales y la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales 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>, es necesario aumentar la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales cuanto mayor es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de que se alimenten los hidrocarburos. Es decir, para obtener la misma tasa de purificación de NO<sub>x</sub>, es necesario aumentar la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales cuanto más alta pasa a ser la relación aire-combustible base (A/F)<sub>b</sub>. 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  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales.

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  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales 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 en el momento de aceleración. Por tanto, tal como se muestra en la figura 14, si la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales es de 200 ppm o más, puede obtenerse una buena 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  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales 10000 ppm aproximadamente, se obtiene una buena tasa de purificación de NO<sub>x</sub>. Por tanto, en la presente invención, el intervalo predeterminado de la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales se hace de 200 ppm a 10000 ppm.

Además, si el periodo de cambio  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales se hace más largo, en el tiempo desde después de alimentarse los hidrocarburos principales hasta cuando los hidrocarburos principales se alimentan de nuevo, la concentración de oxígeno alrededor del NO<sub>2</sub>\* activo se hace más alta. En este caso, si el periodo de vibración  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales se hace más largo de aproximadamente 5 segundos, el NO<sub>2</sub>\* activo empieza a absorberse en forma de nitratos en la capa 53 básica. Por tanto, tal como se muestra en la figura 15, si el periodo de cambio  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales se hace más largo de aproximadamente 5 segundos, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuirá. Por tanto, el periodo de cambio  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales ha de hacerse de 5 segundos o menos.

Por otro lado, si el periodo de cambio  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales se hace de aproximadamente 0,3 segundos o menos, los hidrocarburos principales alimentados empezarán 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 de cambio  $\Delta TA$  de la concentración de hidrocarburos principales pasa a ser aproximadamente 0,3 segundos o menos, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuye. Por tanto, en la presente invención, el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos principales se hace de desde 0,3 segundos hasta 5 segundos.

Ahora, en la presente invención, al cambiar la cantidad de alimentación y los tiempos de la inyección de hidrocarburos principales desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos, la amplitud  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales y el periodo de alimentación  $\Delta TA$  se controlan a los valores óptimos según el estado de funcionamiento del motor. En este caso, en esta realización de la presente invención, la cantidad de alimentación de hidrocarburos principales WA que permite obtener esta amplitud óptima  $\Delta HA$  de la concentración de hidrocarburos principales que van a obtenerse se almacena como función de la cantidad de inyección Q desde el inyector 3 de combustible y la velocidad de motor N en forma de un mapa tal como se muestra en la figura 16 por adelantado en la ROM 32.

A continuación, se explicará el efecto de la alimentación de los hidrocarburos auxiliares sobre la tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

Tal como se explicó anteriormente, si se alimentan los hidrocarburos principales, los hidrocarburos principales pasan a ser hidrocarburos radicales con un número de carbonos pequeño debido al catalizador 51. Los hidrocarburos radicales reaccionan con el  $\text{NO}_2^*$  activo sobre el catalizador 51 mediante lo cual se produce el producto intermedio reductor R-NCO o R-NH<sub>2</sub>. A continuación, este producto intermedio reductor reacciona con el  $\text{NO}_2^*$  activo y pasa a ser N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O.

A este respecto, cuando se alimentan los hidrocarburos principales, si una gran cantidad de oxígeno permanece en el catalizador 13 de purificación de gases de escape, es decir, en el catalizador 51, el número de partes de superficie de catalizador que provocan una reacción entre los hidrocarburos radicales y  $\text{NO}_2^*$  activo sobre el catalizador 51 disminuye, por tanto la cantidad de producción del producto intermedio reductor disminuye. Si la cantidad de producción del producto intermedio reductor disminuye, la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuye. En este caso, cuanto mayor es la cantidad de oxígeno que permanece en el catalizador 13 de purificación de gases de escape, menor es la tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

De esta manera, para evitar que la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> disminuya, es necesario eliminar el oxígeno que permanece en el catalizador 13 de purificación de gases de escape antes de la alimentación de los hidrocarburos principales. Por tanto, en la presente invención, para eliminar el oxígeno residual en el catalizador 13 de purificación de gases de escape, se alimentan hidrocarburos auxiliares antes de la alimentación de los hidrocarburos principales. De esta manera, si se alimentan hidrocarburos auxiliares antes de la alimentación de los hidrocarburos principales, el oxígeno que permanece en el catalizador 13 de purificación de gases de escape se consume para oxidar los hidrocarburos auxiliares, por tanto cuando se alimentan los hidrocarburos principales, puede reducirse la cantidad de oxígeno que permanece en el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Como resultado, puede garantizarse una alta tasa de purificación de NO<sub>x</sub>.

Es decir, tal como se explicó anteriormente, 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 cambiar la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape dentro del intervalo predeterminado de amplitud y dentro del 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 hace más largo que este intervalo predeterminado. En este caso, en la presente invención, tal como se muestra en las figuras 10 y 11, en el momento del funcionamiento del motor, se realiza una acción principal de cambio de concentración en la que la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace cambiar dentro del intervalo predeterminado de amplitud  $\Delta\text{HA}$  y dentro del intervalo predeterminado de periodo  $\Delta\text{TA}$  y, además, antes de cada acción principal de cambio de concentración, se realiza una acción auxiliar de cambio de concentración en la que la concentración de hidrógeno se cambia en una amplitud  $\Delta\text{HB}$  más pequeña que la amplitud  $\Delta\text{HA}$  en el momento de cada cambio principal de concentración.

En este caso, la acción principal de cambio de concentración se realiza mediante la alimentación de los hidrocarburos principales, mientras que la acción auxiliar de cambio de concentración se realiza mediante la alimentación de los hidrocarburos auxiliares. A este respecto, los hidrocarburos auxiliares experimentan combustión más fácilmente en una atmósfera pobre que en una atmósfera rica. Por tanto, el oxígeno residual en el catalizador 13 de purificación de gases de escape se consume más fácilmente en el momento de una atmósfera pobre. Por tanto, en esta realización según la presente invención, tal como se muestra en la figura 10 y la figura 11, la alimentación de los hidrocarburos auxiliares, es decir, la acción auxiliar de cambio de concentración, se realiza mientras se mantiene la relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape pobre.

Por otro lado, los hidrocarburos auxiliares están destinados principalmente a consumir el oxígeno residual, de modo que la cantidad de alimentación de los hidrocarburos auxiliares es considerablemente más pequeña comparada con la cantidad de alimentación de los hidrocarburos principales. Por tanto, tal como se muestra en las figuras 10 y 11, la amplitud  $\Delta\text{HB}$  de la concentración de hidrocarburos debida a los hidrocarburos auxiliares es considerablemente más pequeña que la amplitud  $\Delta\text{HA}$  de la concentración de hidrocarburos debida a los hidrocarburos principales.

Por otro lado, la figura 13 muestra la relación entre la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de alimentarse los hidrocarburos auxiliares y la amplitud  $\Delta\text{HB}$  de los hidrocarburos auxiliares. A este respecto, cuanto más alta es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de alimentarse los hidrocarburos auxiliares, mayor es la cantidad de oxígeno residual en el catalizador 13 de purificación de gases de escape. Por tanto, cuanto más alta es la concentración de oxígeno en los gases de escape antes de alimentarse los hidrocarburos auxiliares, mayor se hace la amplitud  $\Delta\text{HB}$  de los hidrocarburos auxiliares. En esta realización según la presente invención, la cantidad de alimentación de hidrocarburos WB que permite obtener la amplitud óptima  $\Delta\text{HB}$  de la concentración auxiliar de hidrocarburos se almacena como función de la cantidad de inyección Q desde el inyector 3 de combustible y la velocidad de motor N en forma de un mapa tal como se muestra en la figura 16B por adelantado en la ROM 32.

Obsérvese que, si se alimentan los hidrocarburos auxiliares, el calor de la reacción de oxidación de los hidrocarburos provoca que la temperatura del catalizador 13 de purificación de gases de escape aumente. Es decir, los hidrocarburos auxiliares también tienen la función de aumentar la temperatura del catalizador 13 de purificación de gases de escape.

5 A continuación, haciendo referencia a las figuras 17A a 17C, se explicarán el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos principales y el periodo de alimentación  $\Delta TB$  de los hidrocarburos auxiliares.

10 La figura 17A muestra el tiempo de retención del producto intermedio reductor que se produce en el interior del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Si la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape aumenta, el producto intermedio reductor se desorbe fácilmente del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Por tanto, tal como se muestra en la figura 17A, el tiempo de retención del producto intermedio reductor pasa a ser más corto a medida que la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape pasa a ser más alta. A este respecto, si el tiempo de retención del producto intermedio reductor pasa a ser más corto que el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos principales, se producirá un estado en el que no hay producto intermedio reductor y, como resultado, la tasa de purificación de  $NO_x$  acabará disminuyendo. En este momento, para impedir que la tasa de purificación de  $NO_x$  disminuya, el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos principales tiene que hacerse igual que el tiempo de retención del producto intermedio reductor o tiene que hacerse más pequeño que el tiempo de retención del producto intermedio reductor.

20 Por tanto, en esta realización según la presente invención, tal como se muestra en la figura 17B, el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos principales se hace más corto cuanto más alta es la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape. Es decir, el periodo  $\Delta TA$  en el que se realiza la acción principal de cambio de concentración se hace más corto a medida que la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape pasa a ser más alta. En esta realización según la presente invención, el periodo de alimentación  $\Delta TA$  de los hidrocarburos principales se almacena como función de la cantidad de inyección Q desde el inyector 3 de combustible y la velocidad de motor N en forma de un mapa mostrado en la figura 17C por adelantado en la ROM 32.

30 Por otro lado, tal como se muestra en la figura 10 y 11, la acción de alimentación de los hidrocarburos auxiliares se realiza antes de un tiempo  $\Delta TB$  de la acción de alimentación de los hidrocarburos principales. La alimentación de los hidrocarburos auxiliares, tal como se explicó anteriormente, es principalmente para consumir el oxígeno residual. En este caso, este tiempo  $\Delta TB$  no tiene que cambiarse particularmente según el estado de funcionamiento del motor. Por tanto, en esta realización según la presente invención, la alimentación de los hidrocarburos auxiliares se realiza antes del tiempo constante predeterminado  $\Delta TB$  en el que se realiza la alimentación de los hidrocarburos principales. Es decir, la acción auxiliar de cambio de concentración se realiza antes del tiempo constante predeterminado  $\Delta TB$  en el que se realiza cada acción principal de cambio de concentración.

40 A continuación, haciendo referencia a de la figura 18 a la figura 21, se explicará específicamente un método de purificación de  $NO_x$  en el caso en el que el catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace funcionar como un catalizador de almacenamiento de  $NO_x$ . De esta manera, el método de purificación de  $NO_x$  en el caso en el que el catalizador 13 de purificación de gases de escape se hace funcionar como un catalizador de almacenamiento de  $NO_x$  se denominará a continuación como el segundo método de purificación de  $NO_x$ .

45 En este segundo método de purificación de  $NO_x$ , tal como se muestra en la figura 18, cuando la cantidad de  $NO_x$  almacenado  $\Sigma NO_x$  de  $NO_x$  que está almacenado en la capa 53 básica ha superado una cantidad permisible predeterminada MAX, 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 se hace temporalmente rica. Si la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape se hace rica, el  $NO_x$  que estaba almacenado en la capa 53 básica cuando la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape era pobre se libera de la capa 53 básica todo de una vez y se reduce. Debido a esto, se elimina el  $NO_x$ .

55 La cantidad de  $NO_x$  almacenado  $\Sigma NO_x$  se calcula, por ejemplo, a partir de la cantidad de  $NO_x$  que se expulsa del motor. En esta realización según la presente invención, la cantidad de  $NO_x$  que se expulsa NOXA de  $NO_x$  que se expulsa del motor por unidad de tiempo se almacena como función de la cantidad de inyección Q y la velocidad de motor N en forma de un mapa tal como se muestra en la figura 19 por adelantado en la ROM 32. La cantidad de  $NO_x$  almacenado  $\Sigma NO_x$  se calcula a partir de la cantidad de  $NO_x$  expulsada NOXA. En este caso, tal como se explicó anteriormente, el periodo en el que la relación aire-combustible (A/F)<sub>in</sub> de los gases de escape se hace rica es habitualmente de 1 minuto o más.

60 En este segundo método de purificación de  $NO_x$ , tal como se muestra en la figura 20, el inyector 3 de combustible inyecta combustible adicional WR a la cámara 2 de combustión además del combustible para su uso en combustión Q de modo que 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 se hace rica. Obsérvese que, en la figura 20, la abscisa indica el ángulo del cigüeñal. Este combustible adicional WR se inyecta en un tiempo en el que se quemará, pero no aparecerá como

65

salida de motor, es decir, ligeramente antes de ATDC90° después del punto muerto superior de compresión. Esta cantidad de combustible WR se almacena como función de la cantidad de inyección Q y velocidad de motor N en forma de un mapa tal como se muestra en la figura 21 por adelantado en la ROM 32. Evidentemente, en este caso, también es posible hacer aumentar la cantidad de alimentación de hidrocarburos desde la válvula 15 de alimentación de hidrocarburos para hacer la relación aire-combustible (A/F)in de los gases de escape rica.

A continuación, se explicará el control de liberación de NO<sub>x</sub> según la presente invención.

La figura 22 muestra la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> cuando se usa el primer método de purificación de NO<sub>x</sub> para el tratamiento de purificación de NO<sub>x</sub> y la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub> para el catalizador 13 de purificación de gases de escape cuando se usa el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub>. En la presente invención, cuando la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> es más alta que la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, es decir, cuando la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape es relativamente alta, se usa el primer método de purificación de NO<sub>x</sub>, mientras que cuando la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub> es más alta que la tasa de purificación de NO<sub>x</sub>, es decir, cuando la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape es baja, se usa el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub>. Por tanto, en el momento de arranque del motor, se usa normalmente el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub>. Cuando la temperatura TC del catalizador 13 de purificación de gases de escape pasa a ser alta, el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub> se cambia al primer método de purificación de NO<sub>x</sub>.

La figura 23 muestra la rutina de control de purificación de NO<sub>x</sub>. Esta rutina se ejecuta mediante interrupción cada tiempo predeterminado.

Haciendo referencia a la figura 23, en primer lugar, en la etapa 60, se determina si la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub> para el catalizador 13 de purificación de gases de escape cuando se usa el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub> es inferior a la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> cuando se usa el primer método de purificación de NO<sub>x</sub> para el tratamiento de purificación de NO<sub>x</sub>. Cuando la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub> es más alta que la tasa de purificación de NO<sub>x</sub>, la rutina continúa a la etapa 61 en la que se realiza el segundo método de purificación de NO<sub>x</sub>.

Es decir, en la etapa 61, la cantidad de NO<sub>x</sub> NOXA que se expulsa por unidad de tiempo se calcula a partir del mapa mostrado en la figura 19.

A continuación, en la etapa 62, ΣNOX se incrementa en la cantidad de NO<sub>x</sub> que se expulsa NOXA para calcular la cantidad de NO<sub>x</sub> almacenado ΣNOX. A continuación, en la etapa 63, se determina si la cantidad de NO<sub>x</sub> almacenado ΣNOX supera el valor permisible MAX. Cuando ΣNOX > MAX, la rutina continúa a la etapa 64 en la que la cantidad de combustible adicional WR se calcula a partir del mapa mostrado en la figura 21 y se realiza la acción de inyección de combustible adicional. A continuación, en la etapa 65, se borra ΣNOX.

En contraposición a esto, cuando se determina en la etapa 60 que la tasa de purificación de NO<sub>x</sub> es más alta que la tasa de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, la rutina continúa a la etapa 66 en la que se realiza el primer método de purificación de NO<sub>x</sub>. Es decir, en la etapa 66, la cantidad de alimentación WA de los hidrocarburos principales se calcula a partir del mapa mostrado en la figura 16A, a continuación, en la etapa 67, la cantidad de alimentación WB de los hidrocarburos auxiliares se calcula a partir del mapa mostrado en la figura 16B. A continuación, en la etapa 68, el periodo de alimentación ΔTA de los hidrocarburos principales se calcula a partir del mapa mostrado en la figura 17C. A continuación, en la etapa 69, la alimentación de los hidrocarburos auxiliares y los hidrocarburos principales se realiza usando los valores calculados de WA, WBΔ, y TA y el valor de ΔTB.

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 de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna en el que un catalizador (13) de purificación de gases de escape está dispuesto en el interior de un conducto de escape del motor para hacer reaccionar el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados, una superficie de flujo de gases de escape del catalizador (13) de purificación de gases de escape porta un catalizador (51, 52) de metales preciosos y una parte (54) de superficie de flujo de gases de escape básica está formada alrededor del catalizador (51, 52) de metales preciosos, 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 cambiar 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 en 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 hace más largo que el intervalo predeterminado, en el momento del funcionamiento del motor, se realiza una acción principal de cambio de concentración en la que la concentración de hidrocarburos que fluyen al interior del catalizador (13) de purificación de gases de escape se hace cambiar dentro de dicho intervalo predeterminado de amplitud y dentro de dicho intervalo predeterminado de periodo y, además, antes de cada acción principal de cambio de concentración, se realiza una acción auxiliar de cambio de concentración en la que la concentración de hidrocarburos se hace cambiar en una amplitud más pequeña que la amplitud en el momento de cada acción principal de cambio de concentración, en el que en dicho catalizador (13) de purificación de gases de escape, el NO<sub>x</sub> contenido en los gases de escape e hidrocarburos reformados reaccionan mediante lo cual se produce un producto intermedio reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos y en el que el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos debido a dicha acción principal de cambio de concentración es el periodo de cambio necesario para la producción continua del producto intermedio reductor.
2. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que dicha acción auxiliar de cambio de concentración se realiza mientras se mantiene una relación aire-combustible de los gases de escape que fluyen al interior del catalizador (13) de gases de escape pobre.
3. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que dicha acción auxiliar de cambio de concentración se realiza un tiempo constante predeterminado antes de que se realice cada acción principal de cambio de concentración.
4. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que el periodo en el que se realiza dicha acción principal de cambio de concentración se hace más corto cuanto más alta es la temperatura del catalizador (13) de purificación de gases de escape.
5. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que el periodo de cambio de la concentración de hidrocarburos debido a dicha acción principal de cambio de concentración es de 0,3 segundos a 5 segundos.
6. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador (51, 52) de metales preciosos está compuesto por platino Pt y al menos uno de rodio Rh y paladio Pd.
7. Método de purificación de NO<sub>x</sub> de un sistema de purificación de gases de escape de un motor (1) de combustión interna según la reivindicación 1, en el que una capa (53) básica que contiene un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, una tierra rara o un metal que puede donar electrones al NO<sub>x</sub> está formada en la superficie de flujo de gases de escape del catalizador (13) de purificación de gases de escape y en el que la superficie de dicha capa (53) básica forma dicha parte (54) de superficie de flujo de gases de escape básica.

Fig.1

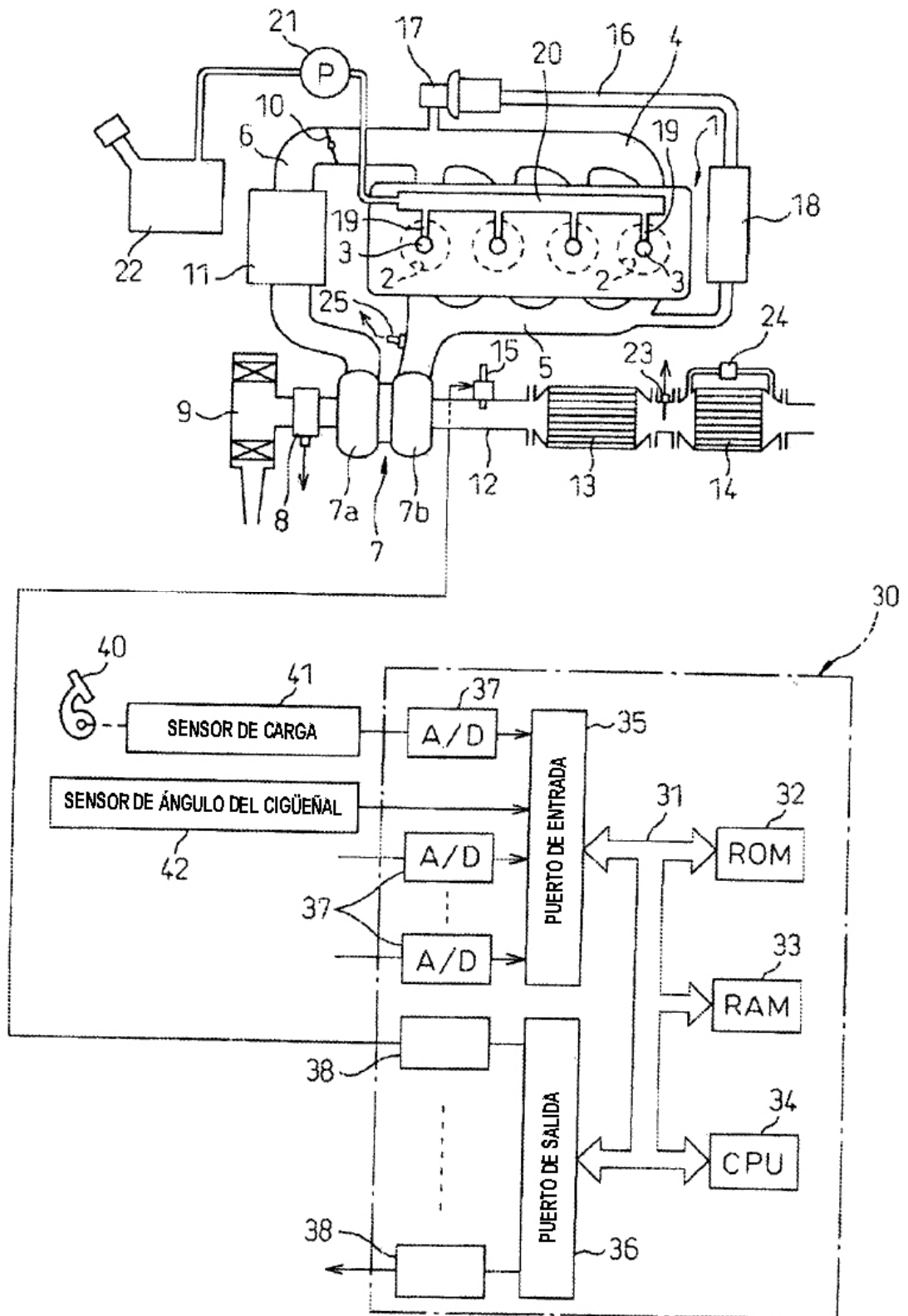


Fig. 2

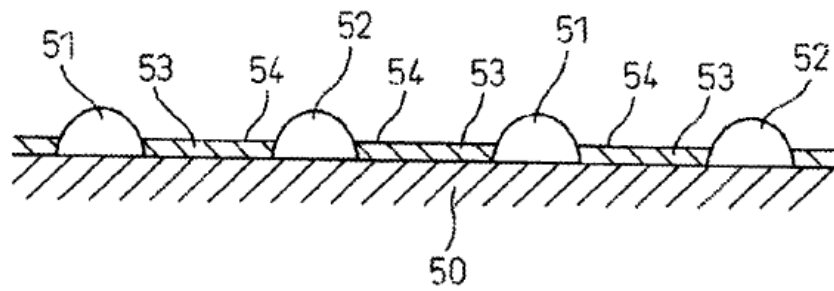


Fig. 3

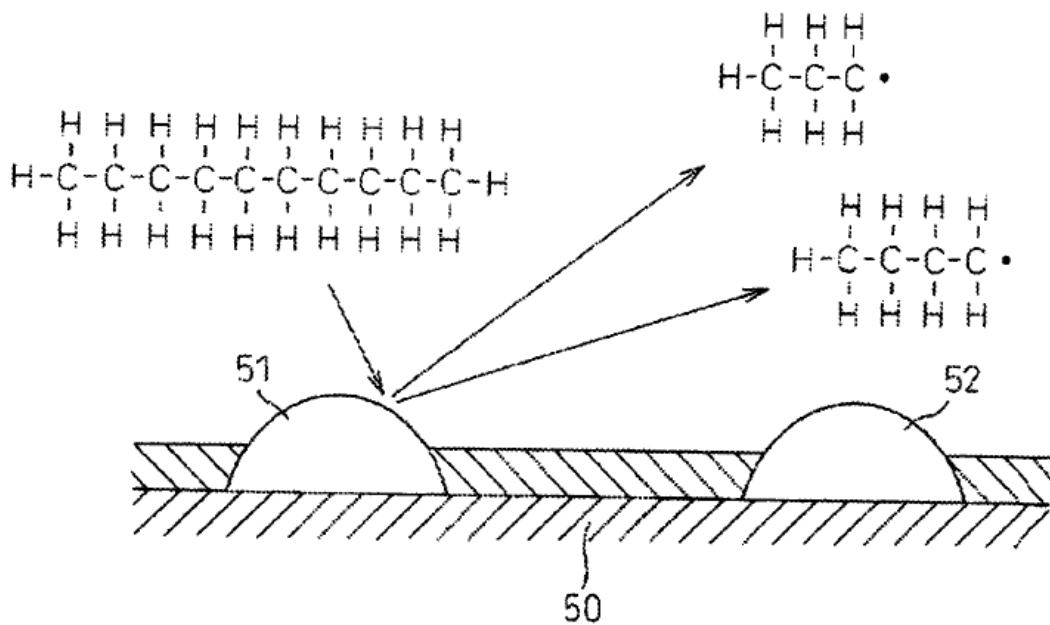




Fig.4

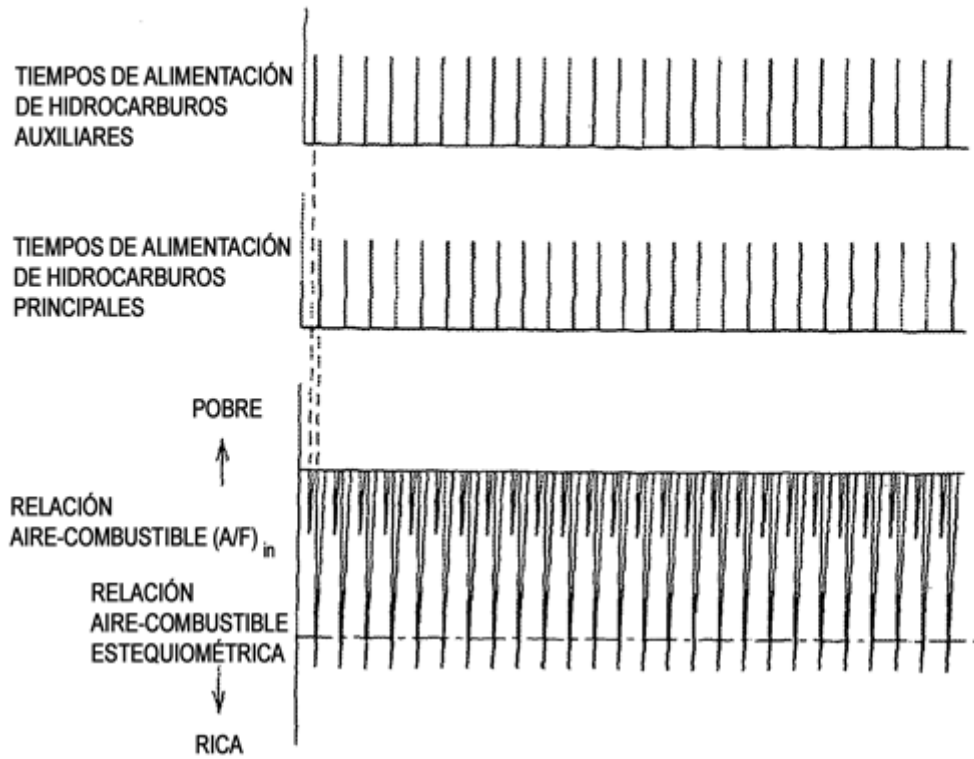


Fig.5

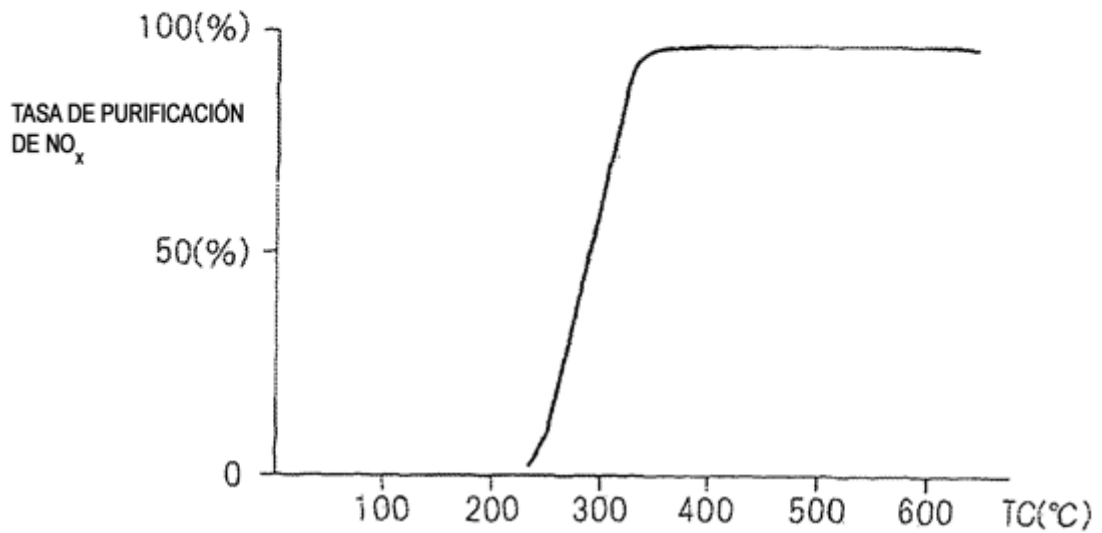


Fig. 6A

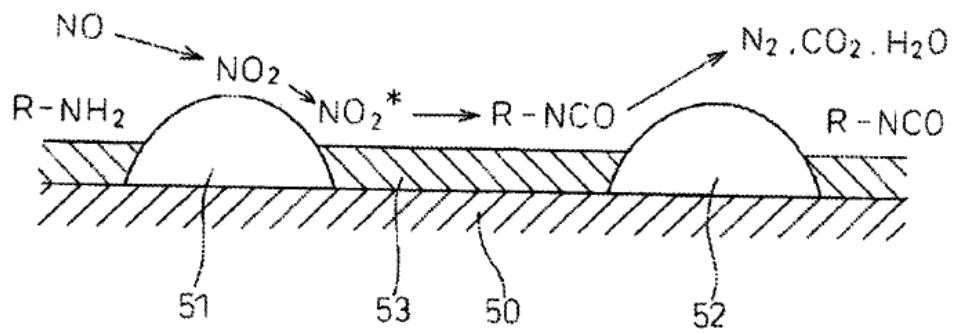


Fig. 6B

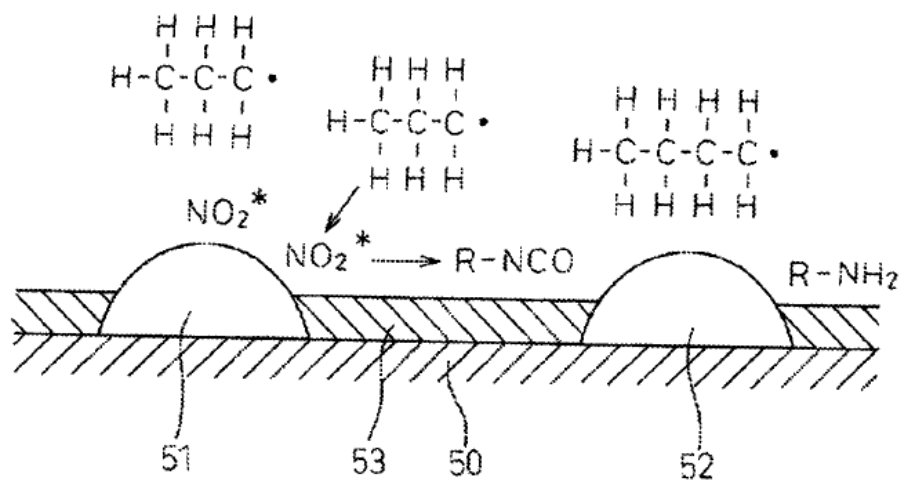


Fig. 7A

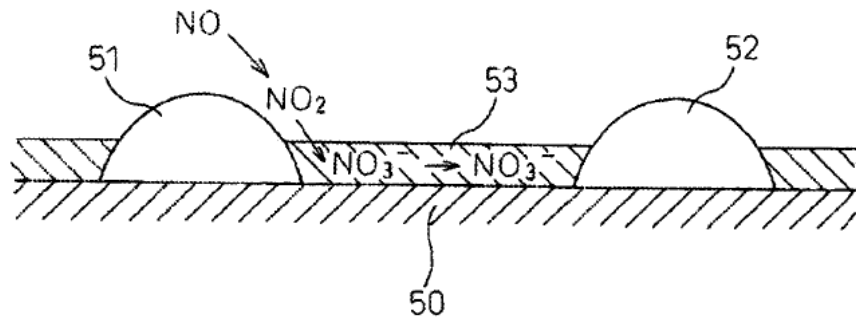


Fig. 7B

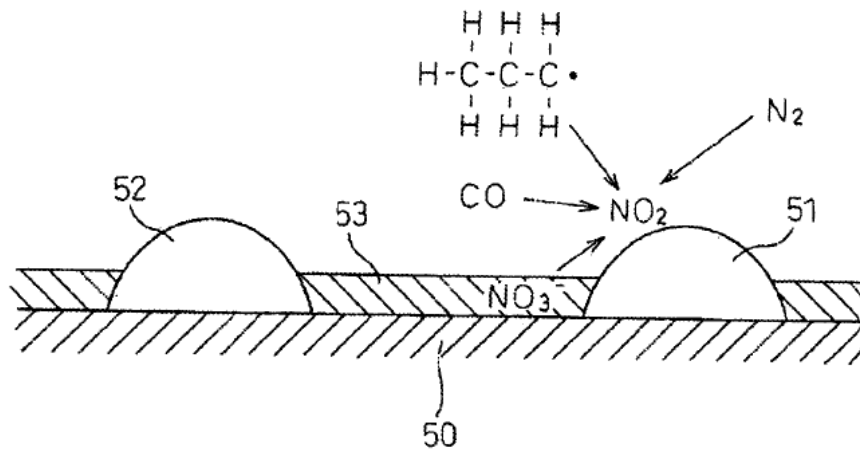


Fig.8

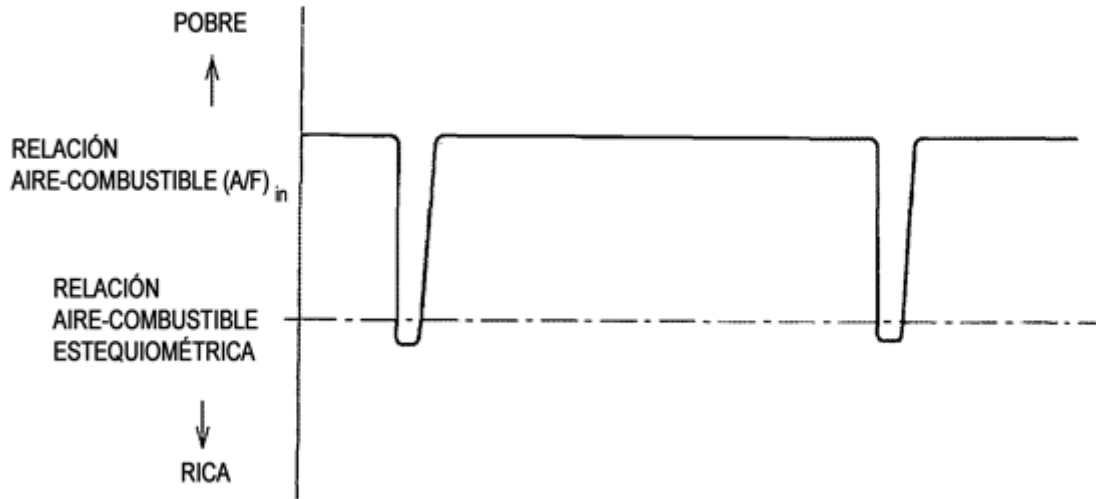


Fig.9

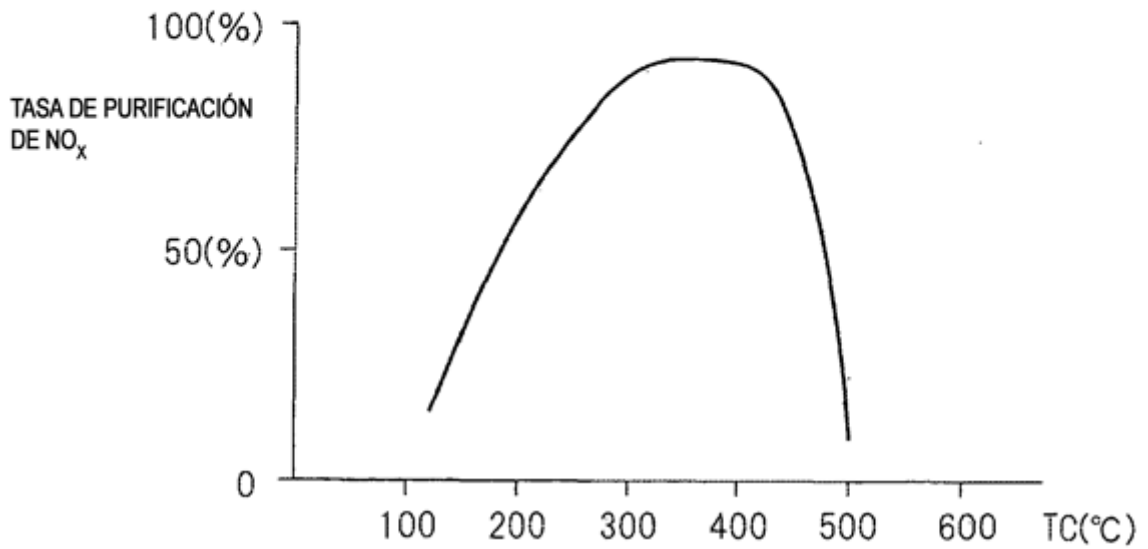


Fig.10

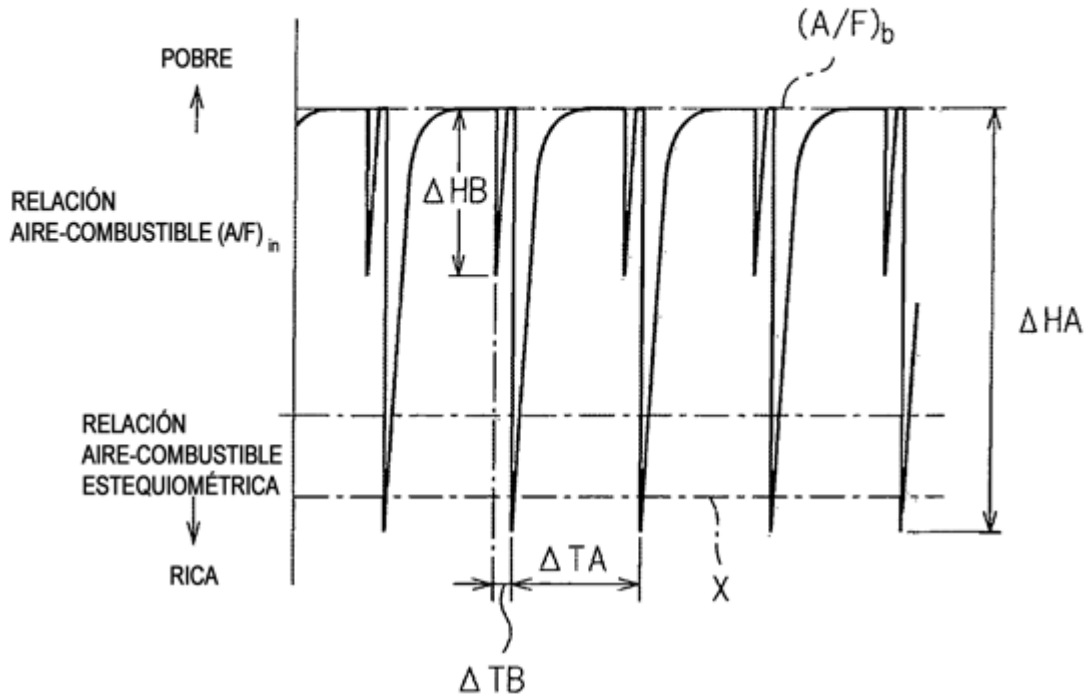


Fig.11

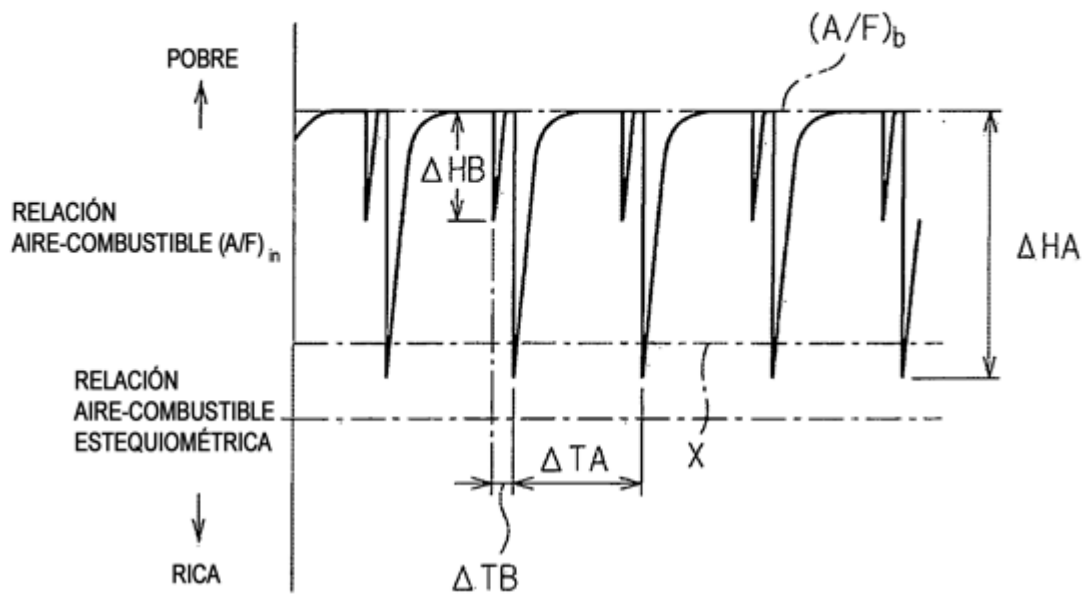


Fig.12

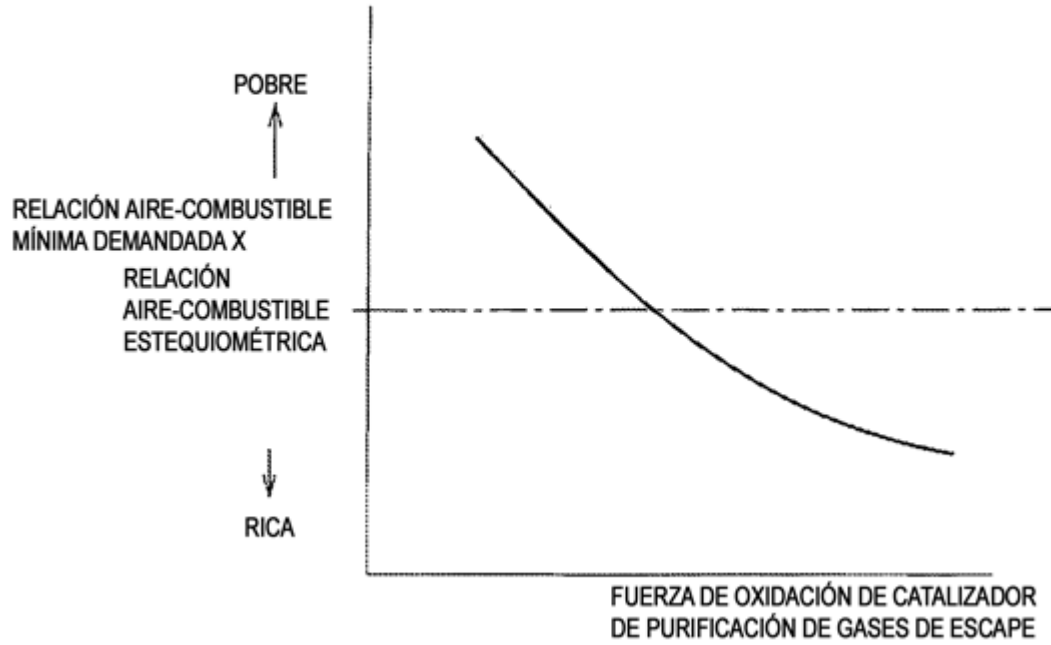


Fig.13

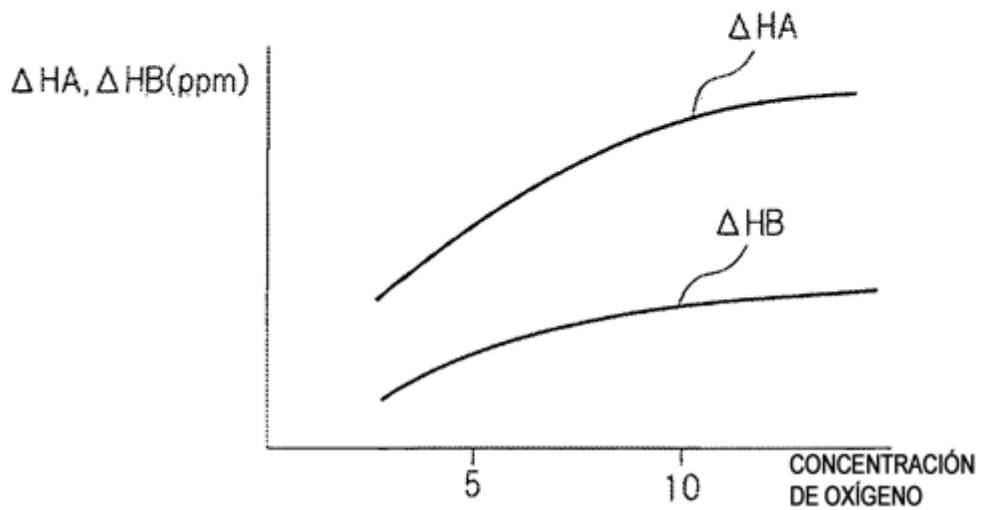


Fig.14

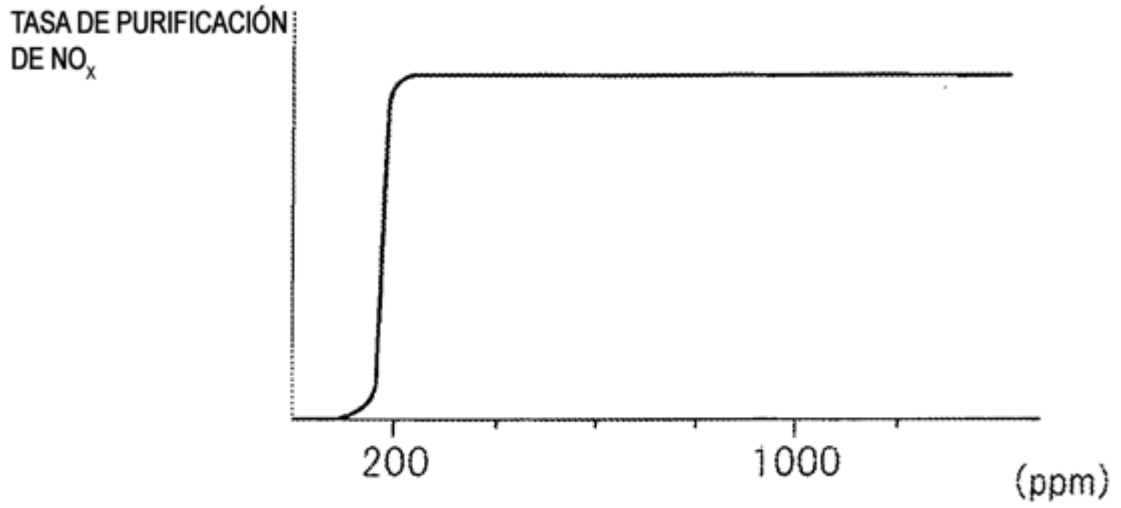


Fig.15

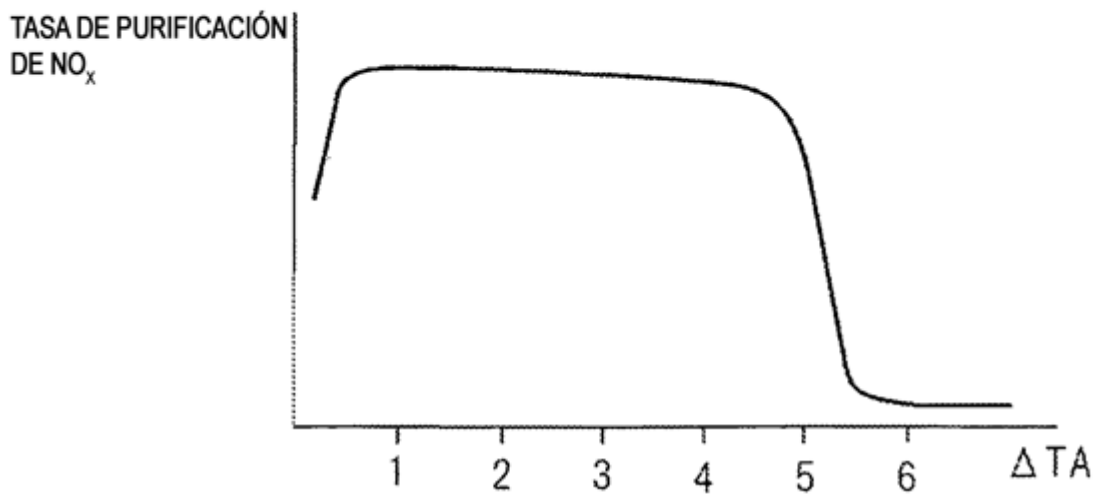


Fig.16A

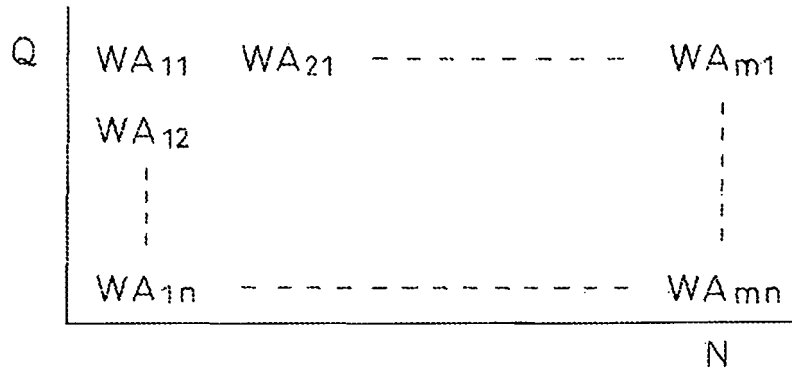


Fig.16B

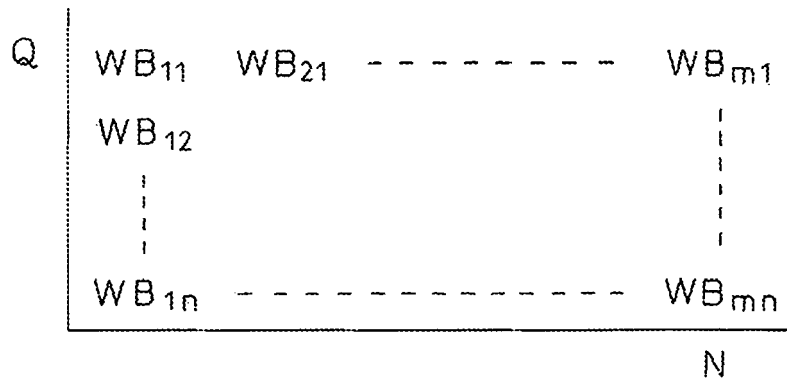




Fig.17A

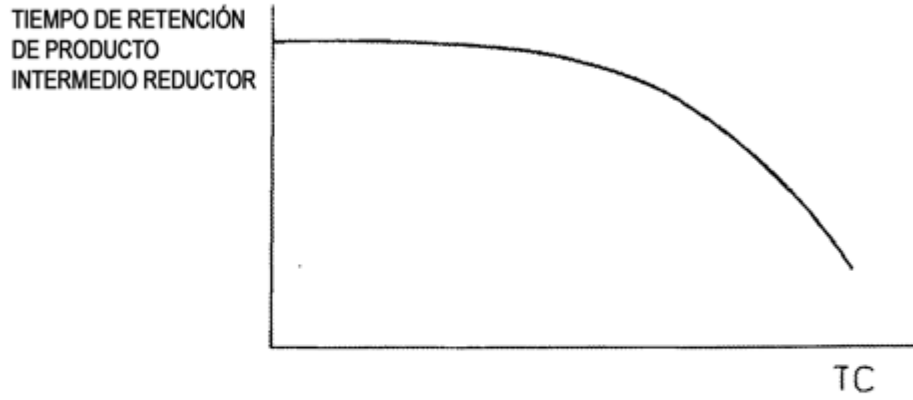


Fig.17B

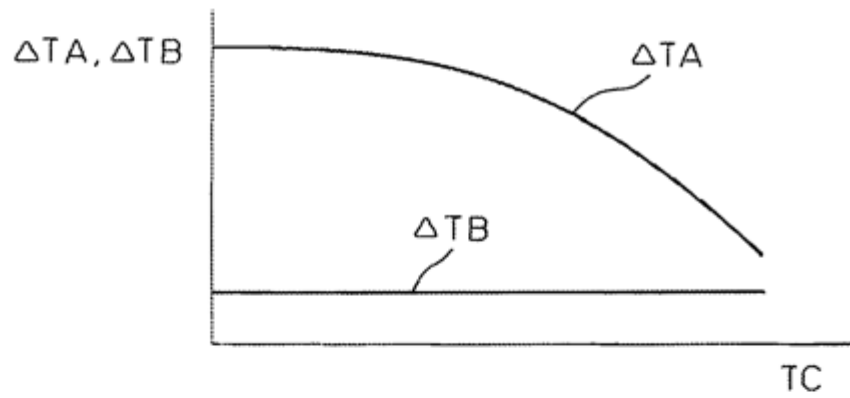


Fig.17C

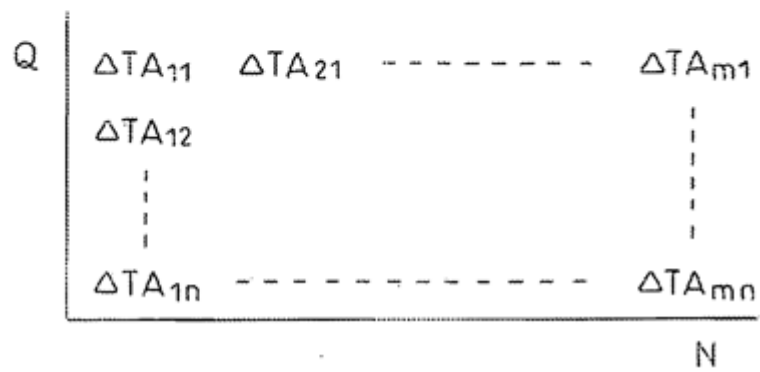


Fig.18

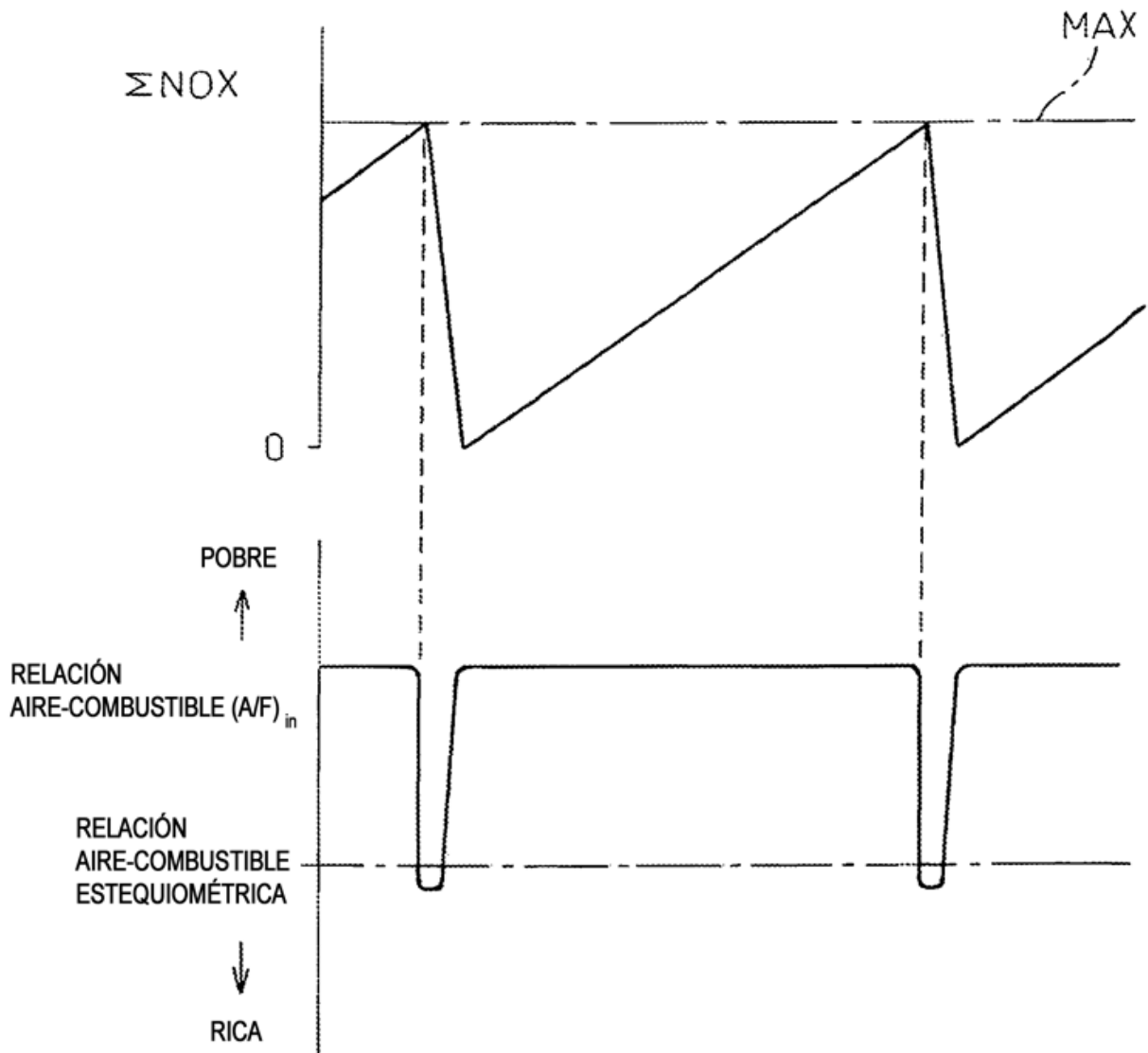


Fig.19

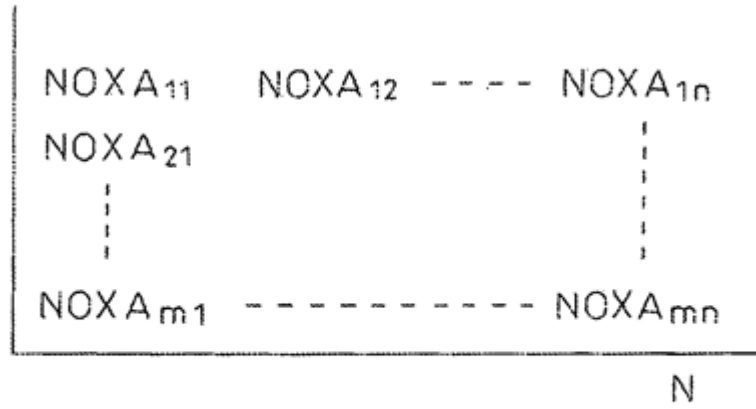


Fig.20

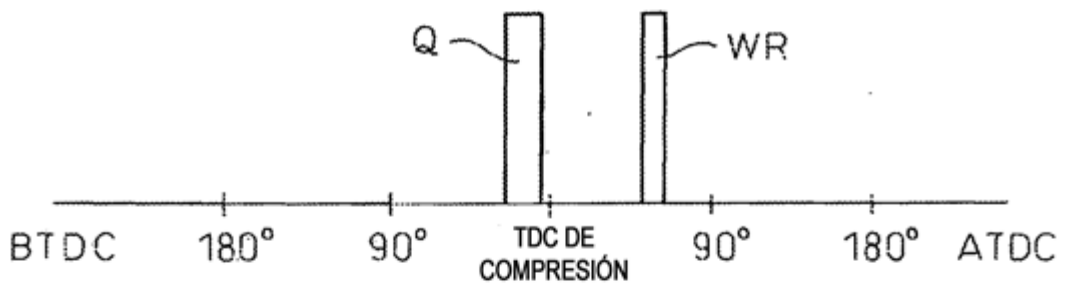


Fig.21

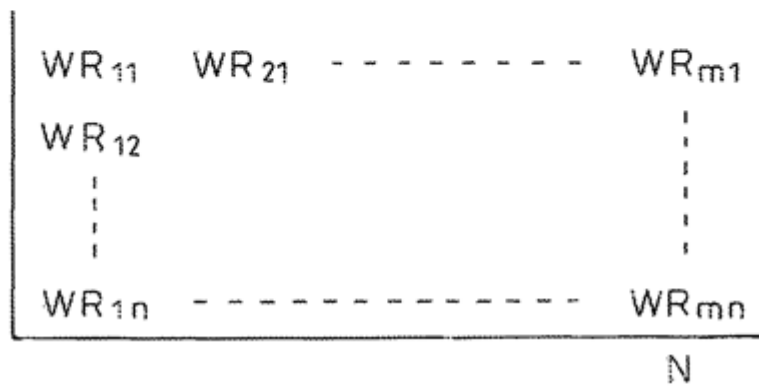


Fig.22

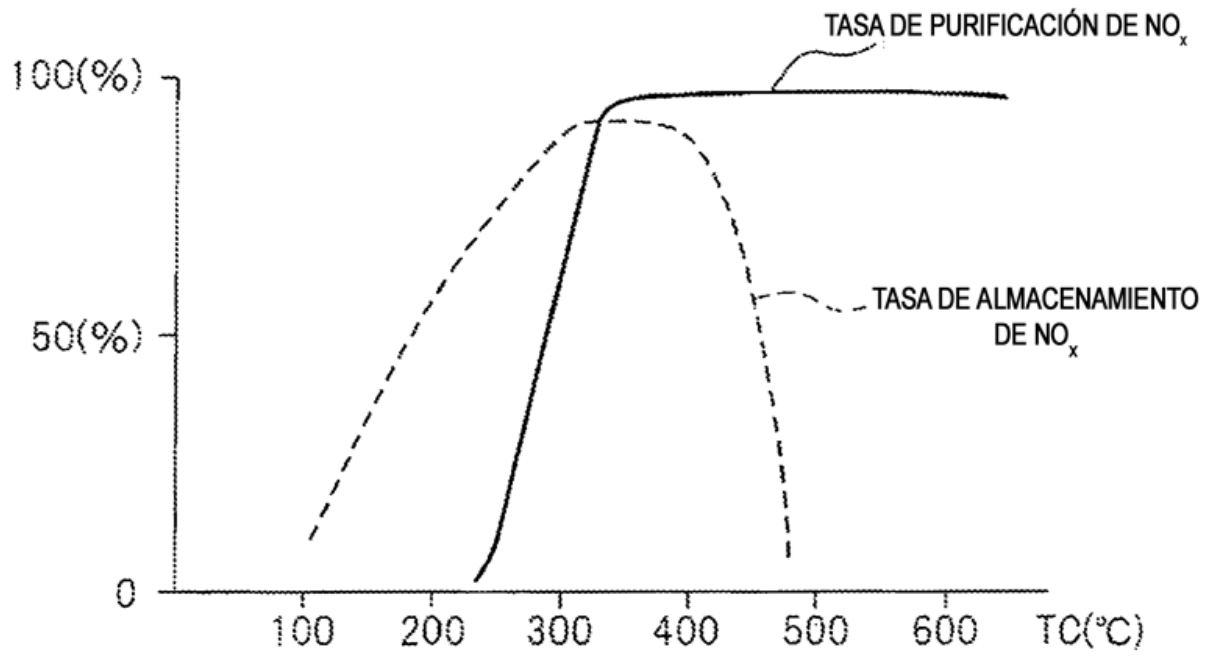


Fig.23

