(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2006-514198
(P2006-514198A)
(43)公表日　平成18年4月27日(2006.4.27)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
F01N 3/24	(2006.01)	F01N	3/24	ZABC	3G091
B01D 53/86	(2006.01)	B01D	53/36	D	3G301
B01D 53/94	(2006.01)	B01D	53/36	102B	4D048
F01N 3/28	(2006.01)	B01D	53/36	102H	
F02D 41/04	(2006.01)	F01N	3/24	B	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 26 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-568280 (P2004-568280)
(86)(22)出願日　平成15年3月17日 (2003.3.17)
(85)翻訳文提出日　平成17年8月3日 (2005.8.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/008171
(87)国際公開番号　WO2004/071626
(87)国際公開日　平成16年8月26日 (2004.8.26)
(31)優先権主張番号　10/357,773
(32)優先日　平成15年2月4日 (2003.2.4)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　591044371
エンゲルハード・コーポレーション
ＥＮＧＥＬＨＡＲＤ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国ニュージャージイ州０８８３０イセリン・ウツドアベニユー１０１
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　フー，ジチエング
アメリカ合衆国ニユージヤージイ州０８８２０エデイソン・ウツドラフロード３
(72)発明者　バーク，パトリク・エル
アメリカ合衆国ニユージヤージイ州０７７２８フリーホールド・ジユニパードライブ１０４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＮＯｘトラップ性能を増強するためのＳＯｘトラップとその製造および使用方法

(57)【要約】
本発明は、イオウ酸化物汚染物を含有する排気ガス流中の汚染物を低減するのに有用な方法および触媒複合体に関する。ガス流からＳＯｘおよびＮＯｘ汚染物を除去する方法は、下流区分と上流区分を有する触媒複合体を提供することを含んでなる。この下流区分は、第１の担体、第１の白金成分、およびＮＯｘ吸収剤成分を含んでなる。この上流区分は、第２の担体、第２の白金成分、およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を含んでなる。吸収期間においては、ＮＯｘとＳＯｘを含んでなる希薄混合気ガス流は、吸収温度範囲内で上流区分に通されて、ＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を吸収する。この下流区分はガス流中のＮＯｘを吸収、低減する。ＳＯｘ脱着期間においては、このガス流の温度は脱着温度範囲内まで上昇されて、それにより上流区分中のＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着、低減する。この脱着温度範囲は充分に高く、ＳＯｘ汚染物は下流区分中で実質的に吸収されない。ＮＯｘ脱着期間においては、この排気ガスは希薄混合気流から濃厚混合気流に変換されて、下流区分からのＮＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着、低減させる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガス流からＮＯｘおよびＳＯｘ汚染物を除去するための方法であって、
（１）下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体を準備し、
（Ａ）前記下流区分が
（ａ）第１の担体；
（ｂ）第１の白金成分；および
（ｃ）ＮＯｘ吸収剤成分
を含んでなり；そして
（Ｂ）前記上流区分が
（ａ）第２の担体；
（ｂ）第２の白金成分；および
（ｃ）Ｍｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分
を含んでなり；そして
（２）吸収期間においては、ＮＯｘとＳＯｘを含んでなる希薄混合気ガス流を吸収温度範囲内で上流区分に通して、ＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を吸収し、それにより前記上流区分を出てそして前記下流区分に入るＳＯｘの減少したガス流を提供し、ここで前記下流区分は前記ガス流中のＮＯｘを吸収・低減し、それにより前記下流区分を出るＮＯｘの減少したガス流を提供し；
（３）ＳＯｘの脱着期間においては、前記希薄混合気ガス流を濃厚混合気ガス流に転化し、そして前記ガス流の温度を脱着温度範囲内まで上昇させて、それによって前記上流区分中のＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着・低減し、それにより前記上流区分を出て、そして前記下流区分に入るＳＯｘの富化したガス流を提供し、ここで前記脱着温度範囲は充分に高く、前記ＳＯｘ汚染物は前記下流区分において実質的に吸収されず；そして
（４）ＮＯｘの脱着期間においては、前記希薄混合気ガス流を濃厚混合気ガス流に転化して、それにより前記ＮＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着・低減する
段階を含んでなる方法。
【請求項２】
前記第１および第２の担体がシリカ、アルミナ、およびチタニア化合物からなる群から独立に選択される化合物である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記第１および第２の担体がアルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミノシリケート、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－クロミア、およびアルミナ－セリアからなる群から独立に選択される化合物である請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記第１および第２の担体が独立にチタニアまたはアルミナである請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記下流区分中のＮＯｘ吸収剤成分がアルカリ土類金属成分、アルカリ金属成分、および希土類金属成分からなる群から選択される請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記ＮＯｘ吸収剤成分がカルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの酸化物、カリウム、ナトリウム、リチウム、およびセシウムの酸化物、およびセリウム、ランタン、プラセオジム、およびネオジムの酸化物からなる群から選択される請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記ＮＯｘ吸収剤成分がカルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの酸化物からなる群から選択される請求項５に記載の方法。
【請求項８】
前記ＮＯｘ吸収剤成分がカリウム、ナトリウム、リチウム、およびセシウムの酸化物からなる群から選択される請求項５に記載の方法。

【請求項９】
前記ＮＯｘ吸収剤成分がセリウム、ランタン、プラセオジム、およびネオジムの酸化物からなる群から選択される請求項５に記載の方法。
【請求項１０】
前記ＮＯｘ吸収剤成分が少なくとも１つのアルカリ土類金属成分とランタンおよびネオジムからなる群から選択される少なくとも１つの希土類金属成分である請求項５に記載の方法。
【請求項１１】
前記下流区分が白金以外の第１の白金族金属成分を更に含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記第１の白金族金属成分がパラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記第１の白金族金属成分がパラジウムである請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記上流区分が白金以外の第２の白金族金属成分を更に含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
前記第２の白金族金属成分がパラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記第２の白金族金属成分がＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈである請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記下流区分が少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の前記第１の白金成分を含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項１８】
前記上流区分が少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の前記第２の白金成分を含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項１９】
前記ＳＯｘ吸収剤成分がＭｇＯである請求項１に記載の方法。
【請求項２０】
（３）における前記脱着温度範囲が約５００℃以上である請求項１に記載の方法。
【請求項２１】
（３）における前記脱着温度範囲が約６００℃以上である請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
（３）における前記脱着温度範囲が約６００℃～約８００℃である請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
（３）における前記脱着温度範囲が約６２５℃～約７５０℃である請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記ＳＯｘ吸収剤成分がＭｇＯであり、そして前記第２の白金族金属成分がＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈである請求項１に記載の方法。
【請求項２５】
前記下流区分が下流基材を更に含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項２６】
前記上流区分が上流基材を更に含んでなる請求項１に記載の方法。
【請求項２７】

下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体を形成する方法であって、
（ａ）水溶性あるいは分散性の第１の白金成分および微粉砕された高表面積の耐火性酸化物のＮＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、前記液体の本質的にすべてを吸収するのに充分に乾燥した第１の溶液または分散液を形成し；
（ｂ）前記第１の溶液あるいは分散液の第１の層を第１の担体上に形成し；
（ｃ）前記第１の担体上の前記第１の層中の第１の白金成分を水不溶性の形に変換して、前記触媒複合体の下流区分を形成し；
（ｄ）水溶性あるいは分散性の第２の白金成分およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、前記液体の本質的にすべてを吸収するのに充分に乾燥した第２の溶液または分散液を形成し；
（ｅ）前記第２の溶液あるいは分散液の第２の層を第２の担体上に形成し；そして
（ｆ）前記第２の担体上の前記第２の層中の第２の白金成分を水不溶性の形に変換して、前記触媒複合体の上流区分を形成する
段階を含んでなる方法。

【請求項２８】
前記第１および第２の担体がシリカ、アルミナ、およびチタニア化合物からなる群から独立に選択される化合物である請求項２７に記載の方法。

【請求項３０】
前記第１および第２の担体が独立にチタニアまたはアルミナである請求項２８に記載の方法。

【請求項３１】
前記下流区分中のＮＯｘ吸収剤成分がアルカリ土類金属成分、アルカリ金属成分、および希土類金属成分からなる群から選択される請求項２７に記載の方法。

【請求項３２】
前記ＮＯｘ吸収剤成分がカルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの酸化物、カリウム、ナトリウム、リチウム、およびセシウムの酸化物、およびセリウム、ランタン、プラセオジム、およびネオジムの酸化物からなる群から選択される請求項３１に記載の方法。

【請求項３３】
前記下流区分が白金以外の第１の白金族金属成分を更に含んでなる請求項２７に記載の方法。

【請求項３４】
前記第１の白金族金属成分がパラジウムである請求項３３に記載の方法。

【請求項３５】
前記上流区分が白金以外の第２の白金族金属成分を更に含んでなる請求項２７に記載の方法。

【請求項３６】
前記第２の白金族金属成分がＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈである請求項３５に記載の方法。

【請求項３７】
前記下流区分が少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の前記第１の白金成分を含んでなる請求項２７に記載の方法。

【請求項３８】
前記上流区分が少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の前記第２の白金成分を含んでなる請求項２７に記載の方法。

【請求項３９】
前記ＳＯｘ吸収剤成分がＭｇＯである請求項２７に記載の方法。

【請求項４０】
前記第１の白金成分を変換する段階が前記第１の層を仮焼することを含んでなり、そして前記第２の白金成分を変換する段階が前記第２の層を仮焼することを含んでなる請求項

２７に記載の方法。
【請求項４２】
（ｉ）前記水不溶性の第１の白金成分を第１のコートスラリー中で粉砕し、前記第１のスラリーの第１の層を形成し、そして前記第１のスラリーを乾燥し；そして
（ｉｉ）前記水不溶性の第２の白金成分を第２のコートスラリー中で粉砕し、前記第１の層の上に前記第２のスラリーの第２の層を形成し、そして前記第２のスラリーを乾燥する段階を更に含んでなる請求項２７に記載の方法。
【請求項４３】
前記粉砕が前記固体の大部分が約１０ミクロン未満の粒子サイズを有するスラリーを提供する請求項２７に記載の方法。
【請求項４４】
前記第１および第２のスラリーの少なくとも１つが酢酸または硝酸を含有する請求項２７に記載の方法。
【請求項４５】
前記第１の白金成分および第２の白金成分が硝酸白金である請求項２７に記載の方法。
【請求項４６】
前記第１の層と前記第２の層をハニカム基材上に形成する段階を更に含んでなる請求項２７に記載の方法。
【請求項４７】
下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体であって、
（Ａ）前記下流区分が
（ａ）第１の担体；
（ｂ）第１の白金成分；および
（ｃ）ＮＯｘ吸収剤成分
を含んでなり；そして
（Ｂ）前記上流区分が
（ａ）第２の担体；
（ｂ）第２の白金成分；および
（ｃ）Ｍｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分
を含んでなる触媒複合体。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の相互参照】
【０００１】
これは、２００１年１月２６日出願の親特許出願連続番号０９／７７１，２８１の一部継続出願である。
【技術分野】
【０００２】
本発明は、排気ガス流、特にイオウ酸化物汚染物を含有するガス流中の汚染物を低減するのに有用な方法および触媒複合体に関する。特に、本発明は、下流区分と上流区分を有する触媒複合体を提供することを含んでなるＳＯｘ含有ガス流からＮＯｘ汚染物を除去する方法に関する。この下流区分は、第１の担体、第１の白金成分、およびＮＯｘ吸収剤成分を含んでなる。この上流区分は、第２の担体、第２の白金成分、およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を含んでなる。吸収期間においては、ＮＯｘとＳＯｘを含んでなる希薄混合気ガス流（ｌｅａｎ　ｇａｓｅｏｕｓ　ｓｔｒｅａｍ）は、吸収温度範囲内で上流区分を通過して、ＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を吸収し、それにより上流区分を出てそして下流区分に入るＳＯｘの減少したガス流を提供する。この下流区分は、ガス流中のＮＯｘを吸収・低減し、それにより下流区分を出るＮＯｘの減少したガス流を提供する。ＳＯｘの脱着期間においては、希薄混合気ガス流は濃厚混合気ガス流（ｒｉｃｈ　ｇａｓｅｏｕｓ　ｓｔｒｅａｍ）に転化され、そしてガス流の温度は脱着温度範囲内まで上昇されて、上流区分中のＳＯｘ汚染物の少なくとも一部

を脱着・低減し、それにより上流区分を出てそして下流区分に入るＳＯｘの富化したガス流を提供する。この脱着温度範囲は充分に高く、ＳＯｘ汚染物は下流区分中で実質的に吸収されない。

【背景技術】

【０００３】

三元転化触媒（「ＴＷＣ」）は、自動車および他のガソリンを燃料とするエンジンなどの内燃機関から窒素酸化物（「ＮＯｘ」）、一酸化炭素（「ＣＯ」）、および炭化水素（「ＨＣ」）汚染物質を低減させることを含む多数の分野において有用性を有する。三元転化触媒は、炭化水素と一酸化炭素の酸化および窒素酸化物の還元を実質的に同時に接触する能力を有するために多機能である。窒素酸化物、一酸化炭素、および未燃焼の炭化水素の汚染物に対する排出標準が種々の政府機関により設定されており、新しい自動車はこれらに適合しなければならない。このような標準に適合するためには、ＴＷＣ触媒を含む触媒コンバーターが内燃機関の排気ガスのラインに配置されている。この触媒は、排気ガス中での未燃焼の炭化水素と一酸化炭素の酸素による酸化および窒素酸化物の窒素への還元を促進する。例えば、希薄混合気（酸素リッチ）な運転の期間にはＮＯｘを貯蔵し、そして濃厚混合気（比較的燃料リッチ）な運転の期間には貯蔵ＮＯｘを放出する触媒／ＮＯｘ吸収剤によりエンジンの排出物を処理することが知られている。濃厚混合気運転の期間には、この触媒／ＮＯｘ吸収剤の触媒成分は、排出物中に存在するＮＯｘ（ＮＯｘ吸収剤から放出されるＮＯｘを含めて）とＨＣ、ＣＯ、および／または水素とを反応させることにより、ＮＯｘの窒素への還元を促進する。

【０００４】

良好な活性と長寿命を呈するＴＷＣ触媒は、１つ以上の白金族金属、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、およびイリジウムを含んでなる。これらの触媒は、高表面積のアルミナコーティングなどの高表面積の耐火性酸化物担体と共に使用される。この担体は、耐火性のセラミックあるいは金属のハニカム構造体、または球または好適な耐火性材料の短い、押し出されたセグメント物などの耐火性粒子を含んでなるモノリス支持体などの好適な支持体または基材上に担持される。担持された触媒は、Ｃａ、ＳｒおよびＢａの酸化物などのアルカリ土類金属酸化物、Ｋ、Ｎａ、ＬｉおよびＣｓの酸化物などのアルカリ金属酸化物、およびＣｅ、Ｌａ、ＰｒおよびＮｄの酸化物などの希土類金属酸化物を含むＮＯｘ貯蔵（吸収剤）成分と共に一般に使用される。（特許文献１）を参照のこと。

【０００５】

排気ガス流中に存在するイオウ酸化物（「ＳＯｘ」）汚染物は被毒させる傾向があり、それによりＮＯｘ吸着剤触媒を不活性化する。ＳＯｘは、ガソリンおよびディーゼル燃料中にしばしば見出されるイオウ化合物不純物の酸化により生じるために特別な問題である。ＮＯｘ貯蔵成分を用いるＮＯｘ吸着剤触媒は、ＮＯｘトラップのＳＯｘ被毒のために長期活性の喪失を起こす傾向がある。ＮＯｘトラップ成分はＳＯｘの捕捉も行い、極めて安定な硫酸塩を形成し、ＮＯｘ貯蔵成分の捕捉能力を再生するためには、極端な条件と高燃料不利益を必要とする。ガードまたはフィルター（例えばアルミナ）をＴＷＣ触媒の前に配置して、この触媒をＳＯｘから保護し得るが、これらのガードまたはフィルターはＳＯｘによりしばしば飽和する。

【０００６】

触媒成分の多くのものに対する担体として高表面の耐火性金属酸化物がしばしば使用される。例えば、高表面積アルミナ材料は、「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」とも呼ばれるが、通常、グラム当り６０平方メートル（「m^2／ｇ」）を超え、そしてしばしば約２００m^2／ｇ以上にいたるＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ、Ｅｍｍｅｔｔ、およびＴｅｌｌｅｒ）表面積を呈する。このような活性アルミナは、通常、アルミナのガンマおよびデルタ相の混合物であるが、実質的な量のイータ、カッパおよびシータアルミナ相も含有する。活性アルミナ以外の耐火性金属酸化物は、与えられた触媒中の触媒成分の少なくとも一部に対する担体として使用され得る。例えば、バルクセリア、ジルコニア、アルフ

ァアルミナおよび他の材料がこのような使用に対して知られている。これらの材料の多くは活性アルミナよりも低いＢＥＴ表面積を有するが、この難点は得られる触媒の耐久性が大きいことによって相殺される傾向がある。

【０００７】

排気ガス温度は走行車両においては１０００℃に達し、そしてこのような高い温度によって、活性アルミナまたは他の担体材料は熱劣化を受け、特に水蒸気の存在下で体積収縮を伴う可能性がある。この劣化の間、この触媒金属は収縮した担体媒体中で閉塞状態となり、曝露された触媒表面積を喪失し、そして触媒活性の対応する減少が起こる。（特許文献２）は、ジルコニア、チタニア；バリア、カルシア、またはストロンチアなどのアルカリ土類金属酸化物；またはセリア、ランタナおよび２つ以上の希土類金属酸化物の混合物などの希土類金属酸化物などの材料を使用することにより、このような熱劣化に対してアルミナ担体を安定化させる方法を開示している。

【０００８】

（特許文献３）、（特許文献４）および（特許文献５）は、バルクセリウム酸化物（セリア）を使用して、ロジウム以外の白金族金属に対する耐火性酸化物担体を提供することを開示している。アルミニウム化合物の溶液により含浸し、引き続き仮焼することにより、このセリア粒子上に白金の高分散の小結晶子が形成され、そして安定化され得る。

【０００９】

（特許文献６）は選択的酸化および還元反応を促進するための触媒を開示している。この触媒は白金族金属、希土類金属（セリア）およびアルミナ成分を含有し、ハニカムなどの比較的不活性な支持体上に担持され得る。

【００１０】

（特許文献３）は、バルクセリアあるいはバルクセリアの前駆体をアルミニウム化合物により含浸し、そしてこの含浸したセリアを仮焼して、アルミニウム安定化セリアを提供することを含む、材料を製造する方法を開示している。

【００１１】

（特許文献７）は、担体基材、この担体基材上に形成された触媒支持体層およびこの触媒支持体層上に担持された触媒構成成分を含んでなる改善された耐久性を有する排気ガス浄化用の触媒を開示している。この触媒支持体層は、全希土類原子に対するランタン原子のモル分率が０．０５～０．２０であり、そしてアルミニウム原子数に対する全希土類原子数の比が０．０５～０．２５であるランタンとセリウムの酸化物を含んでなる。

【００１２】

（特許文献８）は、ハニカム構造体の形の耐火性材料の下位構造体とこれらの表面上に形成された、酸化ジルコニウムの粉末および酸化ジルコニウム粉末と少なくともアルミナ、アルミナ－マグネシアスピネルおよび酸化セリウムからなる群から選択される粉末との混合粉末からなる群から選択される粉末の多孔質層を有する支持体、および酸化セリウムと白金、パラジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属からなるその上に担持された触媒構成成分を含んでなる三元触媒系を開示している。

【００１３】

（特許文献９）は基材上で使用するための高温で安定なアルミナ触媒を開示している。この安定化材料は、バリウム、ケイ素、希土類金属、アルカリおよびアルカリ土類金属、ホウ素、トリウム、ハフニウム、およびジルコニウムから誘導される。酸化バリウム、二酸化ケイ素、およびランタン、セリウム、プラセオジム、およびネオジムを含む希土類酸化物が好ましい。この安定化材料を仮焼アルミナ膜と接触させることによって、この仮焼アルミナフィルムが高温で高表面積を保持することが可能となる。

【００１４】

（特許文献１０）、（特許文献１１）および（特許文献１２）は、アルミナ、セリア、アルカリ金属酸化物プロモーター、および貴金属を含んでなる三元触媒組成物を開示している。（特許文献１３）および（特許文献１４）は、種々の金属酸化物、例えばセリアなどの希土類金属酸化物と酸化ニッケルなどの卑金属酸化物を組み込むことにより、Ｐｔ／

ＲｈベースのＴＷＣ系の触媒効率を改善する試みを述べている。（特許文献１５）は、本質的にランタナ成分、セリア、酸化アルカリ金属、および白金族金属からなる触媒成分と共にアルミナ担体を含んでなる触媒を開示している。（特許文献１２）は、ランタナまたはランタナに富む希土類酸化物による担体安定化、セリアとアルカリ金属酸化物そして場合によっては酸化ニッケルによる二重促進を含むように変成されたアルミナ担持された白金族金属触媒を開示している。

【００１５】

（特許文献１６）は高温用途に有用なパラジウム含有触媒組成物を開示している。ランタンとバリウムの組み合わせは、触媒成分のパラジウムを担持するアルミナの卓越した水熱安定化をもたらすことが判明している。このように、高温曝露時の激しい焼結において遭遇する相変態によるアルミナからパラジウム金属の排除が回避される。粒子状バルク金属酸化物の使用は触媒活性を増進する。このバルク金属酸化物は主としてセリア含有および／またはセリア－ジルコニア含有の粒子からなる。これらの粒子状バルク金属酸化物はこの安定化アルミナ粒子と容易に反応せず、触媒促進効果をもたらす。

【００１６】

（特許文献１７）は、触媒コンバーターを備えた自動車のテールパイプからの排出物中のＨＣ、ＣＯおよびＮＯｘならびにH_2Sを制御する能力のある触媒を開示している。酸化ニッケルおよび／または酸化鉄の使用は化合物のH_2Sゲッターとして知られている。

【００１７】

（特許文献１８）は、ガンマアルミナ支持体材料をセリウム、ジルコニウムおよび鉄塩の水溶液により含浸するか、あるいはこのアルミナをそれぞれセリウム、ジルコニウムおよび鉄の酸化物と混合し、次にこの材料を５００℃～７００℃空気中で仮焼し、その後にこの材料を白金の塩とロジウムの塩の水溶液により含浸、乾燥し、そして水素含有ガス中で２５０℃－６５０℃の温度で引き続いて処理することにより得られる白金とロジウムを含有するＴＷＣ触媒組成物を開示している。このアルミナは、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムあるいはバリウムの化合物により熱安定化され得る。このセリア－ジルコニア－酸化鉄処理の後に、処理した支持体材料を白金とロジウムの塩の水溶液により含浸し、次に含浸した材料を仮焼する。

【００１８】

（特許文献１９）は、バリウム化合物とジルコニウム化合物をセリアとアルミナと一緒に組み込み、触媒部分を形成して、高温への曝露時のこのアルミナウオッシュコートの安定性を高めることにより、貴金属を含有するＴＷＣ触媒の熱安定性を改善する方法を開示している。

【００１９】

（特許文献２０）と（特許文献２１）は、パラジウム、ロジウム、活性アルミナ、セリウム化合物、ストロンチウム化合物およびジルコニウム化合物を含んでなる触媒組成物を開示している。これらの特許は、アルカリ土類金属をセリア、ジルコニアと組み合わせて、熱的に安定なアルミナ担持されたパラジウム含有ウオッシュコートを形成する有用性を示唆している。

【００２０】

（特許文献２２）は高温抵抗性ＴＷＣ触媒を製造するための方法を開示している。この方法は、ガンマアルミナまたは活性アルミナの粒子の水性スラリーを形成し、そしてセリウム、ジルコニウム、鉄とニッケルの少なくとも１つ、および白金、パラジウムおよびロジウムの少なくとも１つ、そして場合によってはネオジム、ランタン、およびプラセオジムの少なくとも１つを含む選択された金属可溶性塩によりこのアルミナを含浸することを含む。この含浸されたアルミナは６００℃で仮焼され、次に水に分散されて、スラリーを作製し、これをハニカム支持体上に被覆し、そして乾燥して、完成した触媒を得る。

【００２１】

（特許文献２３）、（特許文献２４）、（特許文献２５）、（特許文献２６）、（特許文献２７）および（特許文献２８）は、内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物の還元に使用

する酸化ネオジムの使用を開示している。（特許文献２８）は、特に、ランタニド系列の希土類金属がアルミナと共に高温で仮焼する場合に活性化された安定化触媒担体を形成するのに有用であるということを開示している。このような希土類金属は、ランタン、セリア、セリウム、プラセオジム、ネオジムおよびその他を含むことが開示されている。

【００２２】

（特許文献２９）は、リーンガス流から窒素酸化物、イオウ酸化物、およびリン酸化物を除去する方法を開示している。この方法は、（ａ）再生可能な吸収剤材料と酸化触媒を含んでなる触媒付きトラップにガス流を通し、そして吸収性成分を吸収剤材料の中に吸収し、（ｂ）可燃性成分を触媒付きトラップ部材の上流ガス流の中に導入し、そして酸化触媒の存在下で可燃性成分を燃焼させて、吸収剤材料から吸収性成分を熱的に脱着し、そして

（ｃ）この汚染物質を低減するために吸収性成分の減少した流を触媒処理域に通し、そして触媒処理域の周りに吸収性成分の富化された流をバイパスすることを含んでなる。

【００２３】

支持体と耐火性酸化物の２つ以上の層を含んでなるＴＷＣ触媒系が開示されている。（特許文献３０）は、熱絶縁性セラミック支持体と触媒含有アルミナあるいはジルコニアの少なくとも２つの層を含んでなり、触媒含有アルミナあるいはジルコニア層が相互に異なる排気ガス浄化用の触媒担持構造体を開示している。

【００２４】

（特許文献３１）は、各々が異なる白金族金属を含有する耐火性金属酸化物の少なくとも２つの支持体層を含む排気ガス浄化用の触媒を開示している。白金族金属を含まない耐火性金属酸化物の層が支持体層の間に、そして／あるいはこれらの支持体層の外側上に位置する。

【００２５】

（特許文献３２）は、無機基材とこの基材の表面上に堆積された耐熱性の貴金属タイプ触媒から構成される第１の多孔質支持体層およびその上に貴金属タイプ触媒を堆積させた第２の耐熱性非多孔質顆粒状支持体層を有する触媒を開示している。この第２の支持体層はこの第１の支持体層の表面上に形成され、そして触媒毒に対する抵抗性を有する。

【００２６】

（特許文献３３）は、コーディエライトなどの無機支持体基材、この基材の表面上に形成され、そしてランタンおよびセリウムなどの希土類金属と白金またはパラジウムをこの上に堆積したアルミナ層および第１のアルミナベースの層上に形成され、そして鉄またはニッケルなどの卑金属とランタンまたはロジウムなどの希土類金属をこの上に堆積した第２の層を含んでなる排気ガス浄化用の触媒を開示している。

【００２７】

（特許文献３４）は、低温で一酸化炭素を除去する増強された能力を有する排気ガス浄化用の触媒を開示している。この触媒は、コーディエライトとこの基材の表面に積層された２つの層の活性アルミナから構成される基材を含んでなる。下部のアルミナ層はその上に堆積された白金またはバナジウムを含有し、そして上部のアルミナ層はその上に堆積されたロジウムと白金、あるいはロジウムとパラジウムを含有する。

【００２８】

（特許文献３５）は、ハニカム支持体と排気ガスを浄化するための触媒作用を有する貴金属を含んでなる排気ガス浄化用の触媒を開示している。この支持体は内側および外側のアルミナ層により覆われ、内側層は外側層よりもその上に多くの貴金属を吸着している。

【００２９】

（特許文献３６）は、ピラー形状で、そして排気ガス入口側から排気ガス出口側に向かって配設された多数のセルを含んでなる排気ガス浄化用のモノリス触媒を開示している。アルミナ層がセルの各々の内壁表面上に形成され、そして触媒構成成分がアルミナ層上に堆積される。このアルミナ層は、内側上の第１のアルミナ層と表面側上の第２のアルミナ層からなり、第１のアルミナ層はパラジウムとネオジムを有し、そして第２のアルミナ層

は白金とロジウムを有する。

【００３０】

（特許文献３７）は、触媒支持体上に担持され、そして白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選択される１つの触媒成分を含有する触媒層を開示している。アルミナコート層は触媒層上に設けられている。このコート層は、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化鉄およびランタンとネオジムの少なくとも１つの酸化物からなる群から選択される１つの酸化物を含有する（１－１０重量％）。

【００３１】

（特許文献３８）および（特許文献３９）は、（ａ）アルミナ、希土類金属酸化物およびクロム、タングステン、ＩＶＢ族の金属およびこれらの混合物の酸化物からなる群から選択される金属酸化物の触媒活性仮焼複合体、および（ｂ）この複合体を仮焼した後にこれに添加される触媒として有効な量の白金族金属を有する触媒組成物を開示している。この希土類金属はセリウム、ランタンおよびネオジムを含む。

【００３２】

（特許文献４０）は、アルミナ、セリアおよび白金を内層上に、そしてアルミニウム、ジルコニウムおよびロジウムを外層上に有する２層触媒構造体を開示している。

【００３３】

（特許文献４１）は、セリア、セリアドープしたアルミナおよび白金、パラジウムおよびロジウムの群から選択される少なくとも１つの成分を含有するアルミナ層を含む触媒複合体を開示している。第２の層は、ランタンドープしたアルミナ、プラセオジム安定化ジルコニウム、およびランタン酸化物およびパラジウムおよびロジウムの群から選択される少なくとも１つの成分を含有する。この２つの層は触媒支持体上に別々に配置されて、排気ガス浄化用の触媒を形成する。

【００３４】

（特許文献４２）は、底面層が希土類酸化物を含有するアルミナ担体上に分散された白金または白金とロジウム、およびアルミナ、ジルコニアおよび希土類酸化物を含んでなる担体上に分散されたパラジウムとロジウムを含んでなるトップコートを含んでなる層化された自動車触媒を開示している。

【００３５】

（特許文献４３）は、アルミナ、ランタナおよび他の希土類酸化物を含んでなる担体上に分散されたパラジウムを含んでなる第１の層およびアルミナ、ジルコニア、ランタナおよび希土類酸化物を含んでなる担体上に分散されたロジウムを含んでなる第２のコートを有する層化された自動車触媒を開示している。

【００３６】

（特許文献４４）は２つの触媒成分を含んでなる排気ガス触媒を開示している。１つの成分は耐火性の無機酸化物担体上に分散された白金を含んでなり、第２の成分は耐火性の無機酸化物担体上に分散されたパラジウムとロジウムを含んでなる。

【００３７】

（特許文献４５）は、排気ガス浄化用のモノリス三元触媒を製造する方法を開示している。セリウム酸化物を含有する活性アルミナ粉末をセリア粉末と一緒に分散させたコーティングスリップにより支持体を処理し、次にこの処理された支持体を焼くことにより、混合酸化物コーティングがモノリス支持体に塗布される。次に、白金、ロジウムおよび／またはパラジウムが熱分解により酸化物コーティング上に堆積される。場合によっては、ジルコニア粉末がこのコーティングスリップに添加され得る。

【００３８】

（特許文献４６）は白金族金属、卑金属、希土類金属および耐火性担体を含有することができる触媒組成物に関する。この組成物はハニカムなどの比較的不活性な支持体上に堆積可能である。（特許文献４７）は、少なくとも１つの酸素貯蔵成分と少なくとも１つの貴金属成分をその上に分散させ、そして酸化ランタンを含んでなる被覆層をその上に直ちに分散させた第１の担体、そして場合によっては第２の担体を含んでなる排気ガス処理用

の触媒組成物を開示している。触媒の層はこの酸化ランタンから分離している。この貴金属は白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムを含むことができる。この酸素貯蔵成分は鉄、ニッケル、コバルトおよび希土類からなる群からの金属の酸化物を含むことができる。セリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジムなどがこれらの例示である。

【００３９】

（特許文献４８）は支持体上の２つの分離したコート中に配設された触媒組成物を開示している。この第１のコートは、第１の白金触媒成分とバルクセリアを分散させた安定化アルミナ担体、バルク酸化鉄、バルク酸化ニッケル（硫化水素の排出の抑制に有効である）などの金属酸化物、および第１のコート中に熱安定剤として分散されたバリアとジルコニアの一方あるいは両方を含む。この第２のコートは、この第１のコートを被覆するトップコートを含んでなり得るが、第１のロジウム触媒成分をその上に分散させた共形成（例えば共沈澱）希土類酸化物－ジルコニア担体および第２の白金触媒成分をその上に分散させた第２の活性アルミナ担体を含有する。この第２のコートは第２のロジウム触媒成分、そして場合によっては活性アルミナ担体として分散された第３の白金触媒成分も含み得る。

【００４０】

（特許文献４９）はエンジン用の排気ガス浄化装置を開示している。この装置はエンジン、排気路、ＮＯｘ吸収剤、およびイオウ捕捉手段を含んでなる。この排気路は上流端から延び、エンジンから排気ガスを放出する下流端にいたる排気ガスを受ける。このＮＯｘ吸収剤は排気路中に配列され、ここでＮＯｘ吸収剤の中に流入する排気ガス中の酸素濃度が予め定められた酸素濃度以上である場合には、ＮＯｘ吸収剤が排気ガス中に含有されるＮＯｘを吸収する。このＮＯｘ吸収剤の中に流入する排気ガス中の酸素濃度が予め定められた酸素濃度よりも低い場合には、このＮＯｘ吸収剤は吸収されたＮＯｘを放出する。排気ガス中に含有されるＳＯｘを捕捉するためにイオウ捕捉手段がＮＯｘ吸収剤の上流の排気路中に配列され、ここではイオウ捕捉手段の中に流入する排気ガス中の酸素濃度が予め定められた酸素濃度よりも低い場合には、捕捉されたＳＯｘはイオウ捕捉手段から放出されず、ＳＯｘがＮＯｘ吸収剤に到達し、その中に吸収されることが防止される。

【００４１】

（特許文献５０）は、内燃機関からの排気ガス中の一酸化炭素、有機化合物およびイオウ酸化物の濃度を低下させるための方法を開示している。この方法は、（ａ）排気ガスをイオウ酸化物吸収剤と第１の接触域中で接触させ、そしてイオウ酸化物吸収剤により排気ガス中のイオウ酸化物の少なくとも一部を吸収し、ここで排気ガスの温度に等しいか、あるいはそれ以下の温度においてこのイオウ酸化物の吸収は実質的に不可逆であり；（ｂ）第１の接触域からの流出ガスを触媒と第２の接触域中で接触させ、そして第１の接触域からの流出ガス中の一酸化炭素と有機化合物の少なくとも一部の無害な生成物に接触転化し；そして（ｃ）排気ガスからの熱を間接熱交換により第２の接触域に移動させることを含んでなる。

【００４２】

（特許文献５１）は、内燃機関の排気パイプ中に配設される排気ガス浄化用の系を開示している。この系は、貴金属と、電子供与性と二酸化窒素吸着性および放出性の少なくとも一つを有する物質、そして場合によっては炭化水素吸着性を有する吸着剤を含んでなる、低温で優れた着火性能を示す触媒組成物を含んでなる。

【特許文献１】米国特許第５，４７３，８８７号
【特許文献２】米国特許第４、１７１、２８８号
【特許文献３】米国特許第４，７１４，６９４号
【特許文献４】米国特許第４，７２７，０５２号
【特許文献５】米国特許第４，７０８，９４６号
【特許文献６】米国特許第３，９９３，５７２号
【特許文献７】米国特許第４，８０８，５６４号

【特許文献８】米国特許第４，３６７，１６２号
【特許文献９】米国特許第４，４３８，２１９号
【特許文献１０】米国特許第４，４７６，２４６号
【特許文献１１】米国特許第４，５９１，５７８号
【特許文献１２】米国特許第４，５９１，５８０号
【特許文献１３】米国特許第３，９９３，５７２号
【特許文献１４】米国特許第４，１５７，３１６号
【特許文献１５】米国特許第４，５９１，５１８号
【特許文献１６】米国特許第４，６２４，９４０号
【特許文献１７】米国特許第４，７８０，４４７号
【特許文献１８】米国特許第４，２９４，７２６号
【特許文献１９】米国特許第４，９６５，２４３号
【特許文献２０】Ｊ０１２１００３２
【特許文献２１】ＡＵ－６１５７２１
【特許文献２２】米国特許第４，５０４，５９８号
【特許文献２３】米国特許第３，７８７，５６０号
【特許文献２４】米国特許第３，６７６，３７０号
【特許文献２５】米国特許第３，５５２，９１３号
【特許文献２６】米国特許第３，５４５，９１７号
【特許文献２７】米国特許第３，５２４，７２１号
【特許文献２８】米国特許第３，８９９，４４４号
【特許文献２９】米国特許第５，７９２，４３６号
【特許文献３０】日本特許公告第１４５３８１／１９７５号
【特許文献３１】日本特許公告第１０５２４０／１９８２号
【特許文献３２】日本特許公告第５２５３０／１９８４号
【特許文献３３】日本特許公告第１２７６４９／１９８４号
【特許文献３４】日本特許公告第１９０３６／１９８５号
【特許文献３５】日本特許公告第３１８２８／１９８５号
【特許文献３６】日本特許公告第２３２２５３／１９８５号
【特許文献３７】日本特許公開７１５３８／８７
【特許文献３８】米国特許第３，９５６，１８８号
【特許文献３９】米国特許第４，０２１，１８５号
【特許文献４０】米国特許第４，８０６，５１９号
【特許文献４１】ＪＰ－８８－２４０９４７
【特許文献４２】日本特許Ｊ－６３－２０５１４１－Ａ
【特許文献４３】日本特許Ｊ－６３－０７７５４４－Ａ
【特許文献４４】日本特許Ｊ－６３－００７８９５－Ａ
【特許文献４５】米国特許第４，５８７，２３１号
【特許文献４６】米国特許第４，１３４，８６０号
【特許文献４７】米国特許第４，９２３，８４２号
【特許文献４８】米国特許第５，０５７，４８３号
【特許文献４９】米国特許第５，４７２，６７３号
【特許文献５０】米国特許第５，６８７，５６５号
【特許文献５１】米国特許第５，６８７，５６５号
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００４３】
ＮＯｘ貯蔵成分を使用する上述の在来の触媒は、ＮＯｘトラップがＳＯｘ被毒するために長期活性の低下を起こすという実際に適用する場合の難点を有する。この触媒で使用されるＮＯｘトラップ成分はＳＯｘを捕捉し、そして極めて安定な硫酸塩を形成する傾向が

あり、ＮＯｘ貯蔵成分の捕捉能力を再生するには、極端な条件を必要とし、そして高燃料の不利益を引き出す。したがって、ガス流中に存在するＳＯｘを可逆的に捕捉し、それによりＮＯｘトラップのＳＯｘイオウ酸化物被毒を防止することができる三元触媒系を開発することは継続する目標である。

【課題を解決するための手段】

【００４４】

本発明は、ガス流からＮＯｘおよびＳＯｘ汚染物を除去するための方法であって、

（１）下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体を準備し、

（Ａ）この下流区分が

（ａ）第１の担体；

（ｂ）第１の白金成分；および

（ｃ）ＮＯｘ吸収剤成分

を含んでなり；そして

（Ｂ）この上流区分が

（ａ）第２の担体；

（ｂ）第２の白金成分；および

（ｃ）Ｍｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分

を含んでなり；そして

（２）吸収期間においては、ＮＯｘとＳＯｘを含んでなる希薄混合気ガス流を吸収温度範囲内で上流区分に通して、ＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を吸収し、それによりこの上流区分を出てそしてこの下流区分に入るＳＯｘの減少したガス流を提供し、ここでこの下流区分はこのガス流中のＮＯｘを吸収・低減し、それによりこの上流区分を出るＮＯｘの減少したガス流を提供し；そして

（３）ＳＯｘの脱着期間においては、この希薄混合気ガス流を濃厚混合気ガス流に転化し、そしてこのガス流の温度を脱着温度範囲内まで上昇させて、それによってこの上流区分中のＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着・低減し、それによりこの上流区分を出てそしてこの下流区分に入るＳＯｘの富化したガス流を提供し、ここでこの脱着温度範囲は充分に高く、このＳＯｘ汚染物はこの下流区分において実質的に吸収されないことを含んでなる方法に関する。

【００４５】

この方法は、（４）この希薄混合気ガス流を濃厚混合気ガス流に転化して、そしてこのガス流の温度を脱着温度範囲内まで上昇させて、それによってこの下流区分からのＮＯｘ汚染物の少なくとも一部を低減・脱着し、それによりこの下流区分を出るＮＯｘの富化したガス流を提供することを含んでなるＮＯｘの脱着期間を更に場合によっては含み得る。

【００４６】

本発明は、また、下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体を形成する方法であって、

（ａ）水溶性あるいは分散性の第１の白金成分および微粉砕された高表面積の耐火性酸化物のＮＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、この液体の本質的にすべてを吸収するのに充分乾燥した第１の溶液または分散液を形成し；

（ｂ）この第１の溶液あるいは分散液の第１の層を第１の担体上に形成し；

（ｃ）この第１の担体上のこの第１の層中の第１の白金成分を水不溶性の形に変換して、この触媒複合体の下流区分を形成し；

（ｄ）水溶性あるいは分散性の第２の白金成分およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、前記液体の本質的にすべてを吸収するのに充分乾燥した第２の溶液または分散液を形成し；

（ｅ）この第２の溶液あるいは分散液の第２の層を第２の担体上に形成し；そして

（ｆ）この第２の担体上のこの第２の層中の第２の白金成分を水不溶性の形に変換して、この触媒複合体の上流区分を形成する

段階を含んでなる方法にも関する。

【００４７】
この第１の白金成分を変換する段階は、この第１の層を仮焼することを含んでなり得、そしてこの第２の白金成分を変換する段階はこの第２の層を仮焼することを含んでなり得る。この方法は、（ｉ）この水不溶性の第１の白金成分を第１のコートスラリー中で粉砕し、この第１のスラリーの第１の層を形成し、そしてこの第１のスラリーを乾燥し；そして（ｉｉ）この水不溶性の第２の白金成分を第２のコートスラリー中で粉砕し、この第２のスラリーの第２の層をこの第１の層上に形成し、そしてこの第２のスラリーを乾燥する段階を更に含んでなり得る。　この粉砕は、好ましくはこの固体の大部分が約１０ミクロン未満の粒子サイズを有するスラリーを提供する。この第１および第２のスラリーの少なくとも１つは酢酸または硝酸を含有し得る。この第１の白金成分およびこの第２の白金成分は硝酸白金であり得る。この方法は、ハニカム基材上にこの第１の層とこの第２の層を形成する段階を更に含んでなり得る。
【００４８】
本発明は、また、下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体であって、
（Ａ）この下流区分が
（ａ）第１の担体；
（ｂ）第１の白金成分；および
（ｃ）ＮＯｘ吸収剤成分
を含んでなり；そして
（Ｂ）この上流区分が
（ａ）第２の担体；
（ｂ）第２の白金成分；および
（ｃ）Ｍｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分
を含んでなる触媒複合体にも関する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００４９】
希薄混合気燃焼エンジン排出物の還元のためには、ＮＯｘ吸着剤が一般に使用されて、ＮＯｘ排出を低減する。しかしながら、ＮＯｘ吸着剤は排気ガス中のイオウにより被毒され、そしてＮＯｘ排出を低減する能力を徐々に喪失する。このＮＯｘ吸着剤を再生するためには、高温の脱硫酸化処理が必要とされる。Ｋおよび／またはＣｓを用いる先進のＮＯｘ吸着剤に対しては７５０℃での脱硫酸が必要とされる。通常の排ガス温度は４００℃であるので、排ガス温度を４００℃から７５０℃まで上昇させて、脱硫酸を可能とするためには、著しい量の燃料が必要とされる。このように、脱硫酸は燃料効率の実質的な不利益を生じる。
【００５０】
ＳＯｘトラップ剤は６５０℃における硫酸塩形成のΔＧを用いてＳＯｘ吸着強度により３つのカテゴリーに区分可能である。
（１）低温ＳＯｘトラップ剤は約１５～約２７ｋｃａｌ／モルの範囲のΔＧを有し、そして遷移金属酸化物、例えばＺｎ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、およびＭｎを含む。
（２）中温ＳＯｘトラップ剤は約３０～約８６ｋｃａｌ／モルの範囲のΔＧを有し、そしてＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、およびＬｉを含む。
（３）高温ＳＯｘトラップ剤は約１２１～約１４９ｋｃａｌ／モルの範囲のΔＧを有し、そしてアルカリ金属酸化物、例えばＮａ、Ｋ、Ｒｂ、およびＣｓを含む。
【００５１】
ＳＯｘが高温ＳＯｘトラップ剤中で極めて強く捕捉される場合には、このＳＯｘトラップを再生するためには、ＮＯｘトラップの脱硝酸温度ほどに高く、それによりＳＯｘトラップの目的を損なうかもしれない高い脱硫酸温度が必要とされる。高温ＳＯｘトラップ剤も高い燃料不利益を生じる。ＳＯｘが低温ＳＯｘトラップ剤中で極めて弱く捕捉される場合には、低い脱硫酸温度しか必要とされず、脱硫酸の制御の低下と下流のＮＯｘ吸着剤の被毒を生じる。中温ＳＯｘトラップ剤（Ｍｇ／Ｓｒ／Ｂａ）は、ＳＯｘを捕捉する強度が

最適であるために最良のＳＯｘトラップ剤である。６００℃においてＳＯｘは制御された還元環境下で中温ＳＯｘトラップ剤から放出され、そして下流のＮＯｘ吸着剤によるＳＯｘの再吸着が最少となる。ＬｉはＰｔ／ＲｈおよびＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈ触媒と不利な相互作用を行って、三元触媒の高温での安定性を著じるしく低下させ、そして三元転化系の効率を低下させるために、好ましいＳＯｘトラップ剤でない。

【００５２】

脱硫酸の段階に関連する燃料の不利益を調整するために、本発明は、ＮＯｘ吸着剤の上流にＳＯｘ吸着剤を設ける方法を提供する。この好ましいＳＯｘトラップ剤は、Ｐｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈを含有するＳＯｘ吸着剤触媒中で使用されるＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａである。Ｍｇ／Ｓｒ／ＢａをＳＯｘトラップ剤として使用することにより、この触媒系の脱硫酸温度は実質的に低下可能であり、そして脱硫酸と関連する燃料の不利益は最少となる。例えば、ＫをＳＯｘトラップ剤として使用するＳＯｘ吸着剤に対する脱硫酸温度は７５０℃と高いが、ＢａをＳＯｘトラップ剤として使用するＳＯｘ吸着剤に対する脱硫酸温度は６５０℃まで低下し、そしてＭｇをＳＯｘトラップ剤として使用する場合には６００℃以下に低下する。

【００５３】

最適な系は、Ｐｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈを含有する上流のＳＯｘ吸着剤およびＭｇ／Ｃａ／Ｓｒ／Ｂａから選択される少なくとも１つのＳＯｘトラップ剤、それに続くＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈを含有する下流のＮＯｘ吸着剤およびＫ／Ｃｓ／Ｂａから選択される少なくとも１つのＮＯｘトラップ剤である。好ましくは、ＳＯｘ吸収剤成分はＭｇＯであり、第２の白金族金属成分はＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈである。

【００５４】

ＳＯｘ吸着剤中でＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈを使用することにより、ＳＯｘ吸着剤触媒は、厳しい排出規制に適合するように設計された低コスト系で要求される基本的な特徴である高性能の点で三元触媒として充分に機能することができる。例えば、Ｐｔ触媒は９００℃でエージングした後５００℃以下の温度で約５０％の炭化水素を転化するのみである。Ｐｔ／ＲｈあるいはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈ触媒は３００℃という低温で更に高い炭化水素転化率を達成することができる。

【００５５】

本発明は三元転化触媒（ＴＷＣ）として有用なタイプの触媒複合体を指向する。本発明のＴＷＣ触媒複合体は、ガス排出流中の炭化水素と一酸化炭素の酸化および窒素酸化物とイオウ酸化物の還元を同時に接触する。本発明の触媒複合体は、窒素酸化物を超えて選択的および可逆的にイオウ酸化物を吸収し、それにより三元転化触媒のイオウ酸化物被毒を防止するイオウ酸化物吸収層を有する。

【００５６】

ガソリン直接噴射と部分的希薄混合気燃焼エンジンなどの希薄混合気燃焼エンジンの排出からの、ならびにディーゼルエンジンからのＮＯｘの還元は、希薄混合気エンジン運転条件下でＮＯｘを捕捉し貯蔵すること、および化学量論的あるいは濃厚混合気エンジン運転条件下でＮＯｘを放出および還元することを必要とする。希薄混合気運転サイクルは通常１分と３分の間であり、そしてできるだけ多くの燃料を保存するために濃厚混合気運転サイクルは通常短かい（１～５秒）。ＮＯｘ吸着剤触媒は一般にＮＯｘトラップ機能と触媒機能を提供しなければならない。特別な理論により拘束されるのを望むのでないが、触媒トラップは次のように機能すると考えられる。

【００５７】

希薄混合気エンジン運転条件においては、次の反応が促進される。

ＮＯのＮＯ$_2$への酸化

触媒

（ａ）ＮＯ＋１／２Ｏ$_2$－－－→ＮＯ$_2$

ＮＯｘの硝酸塩としての貯蔵

（ｂ）２ＮＯ$_2$＋ＭＣＯ$_3$＋１／２Ｏ$_2$－－－→Ｍ（ＮＯ$_3$）$_2$＋ＣＯ$_2$

反応（ａ）は、通常、金属酸化物または白金そして／あるいはパラジウムの触媒成分などの貴金属により触媒される。反応（ｂ）は、通常、一般にナトリウム、カリウム、ストロンチウム、バリウムなどの炭酸塩または酸化物である塩基性ＮＯｘ吸収剤（MCO_3）により促進される。例えば、$BaCO_3$がＮＯｘ吸収剤（MCO_3）である場合には、Ｍ（NO_3）２はＢａ（NO_3）$_2$である。

【００５８】

化学量論的あるいは濃厚混合気エンジン運転条件においては、次の反応が促進される。

ＮＯｘの放出

（ｃ）$M(NO_3)_2 + 2CO \longrightarrow MCO_3 + NO_2 + NO + CO_2$

ＮＯｘのN_2への還元

（ｄ）$NO_2 + CO \xrightarrow{\text{触媒}} NO + CO_2$

（ｅ）$2NO + 2CO \xrightarrow{\text{触媒}} N_2 + 2CO_2$

反応（ｃ）はＮＯｘを放出し、そして塩基性ＮＯｘ吸収剤（MCO_3）を再生する。反応（ｄ）および（ｅ）は、金属酸化物または白金および／またはパラジウム触媒成分などの貴金属により通常触媒される。反応（ｄ）および（ｅ）における一酸化炭素に加えて、未燃焼の炭化水素汚染物または水素も還元剤として作用し得る。

【００５９】

ＳＯｘ汚染物が排気ガス流中に存在する場合には、ＳＯｘ汚染物はＮＯｘと競合し、そして塩基性ＮＯｘ吸収剤を被毒する。ＳＯｘ汚染物が排気流中に存在する場合には、次の反応が促進される。

SO_2のSO_3への酸化

（ｆ）$SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{触媒}} SO_3$

ＳＯｘの硫酸塩としての貯蔵

（ｇ）$SO_3 + MCO_3 \longrightarrow MSO_4 + CO_2$

反応（ｆ）は、反応（ａ）と同様に、金属酸化物または貴金属により通常触媒される。反応（ｇ）においては、ＳＯｘは塩基性ＮＯｘ吸収剤（MCO_3）中のＮＯｘ貯蔵用の部位を占め、そしてCO_3またはNO_3を置換する。

【００６０】

触媒は、排気ガスが希薄混合気である場合にはＮＯｘを吸着あるいは捕捉し、そして排気流が濃厚混合気である場合には、貯蔵したＮＯｘを放出する。この放出されたＮＯｘは引き続いて同一触媒の上でN_2に還元される。エンジン中の濃厚混合気環境は、エンジン制御または排気パイプの中への還元剤（燃料、またはＣＯあるいはCO/H_2混合物などの）の噴射のいずれかにより生成される濃厚混合気パルスにより通常実現される。濃厚混合気パルスのタイミングと頻度は、エンジンから放出されるＮＯｘレベル、排出物の濃厚さ、または濃厚混合気パルス中の還元剤の濃度および所望のＮＯｘ転化率により決定される。通常、希薄混合気期間が長いほど、必要とされる濃厚混合気パルスが長い。長い濃厚混合気パルスタイミングに対する必要性は、パルス中の還元剤の濃度を高くすることにより補償され得る。全体として、ＮＯｘトラップにより捕捉されるＮＯｘの量は、濃厚混合気パルス中の還元剤の量によりバランスされなければならない。希薄混合気ＮＯｘの捕捉と濃厚混合気ＮＯｘトラップの再生は通常の運転温度（１５０－４５０℃）で作動する。この温度窓以上では、ＮＯｘトラップ触媒の効率は低効率となる。

【００６１】

イオウ含有排気流中では、この触媒はイオウ被毒により経時的に不活性となる。イオウ被毒されたＮＯｘトラップを再生するためには、濃厚混合気パルスが通常の運転温度よりも高い温度で加えられる必要がある。この再生の再生時間は、排気中のイオウ濃度（または燃料イオウ濃度）と触媒がイオウ含有流に曝露された長さに依存する。脱硫酸時に添加される還元剤の量は、触媒中で捕捉されるイオウの全量に釣り合うものでなければならな

い。エンジン運転性が単一の長いパルスまたは多数の短いパルスのいずれを使用するかを決定する。

【００６２】

本明細書で使用されるように、次の用語は、単数あるいは複数の形で使用されるものであれ下記に定義する意味を有する。

【００６３】

用語「触媒金属成分」、あるいは「白金金属成分」、または金属またはこれを含んでなる金属への言及は、金属が元素の形で存在するか、あるいは合金または化合物、例えば酸化物として存在するかに拘らず金属の触媒として有効な形を意味する。

【００６４】

ＮＯｘ吸収剤に適用される用語「成分」は、金属の任意の有効なＮＯｘ捕捉形、例えば酸素化金属化合物、例えば金属水酸化物、混合金属酸化物、金属酸化物または金属炭酸塩を意味する。

【００６５】

用語「分散された」は、バルク担体材料上に分散される成分に適用される場合、バルク担体材料を成分またはこれらの前駆体の溶液または他の液体懸濁物の中に浸漬することを意味する。例えば、バルクアルミナを硝酸ストロンチウム（ストロンチアの前駆体）の溶液中に含浸し、この含浸したアルミナ粒子を乾燥し、そして例えば空気中約４５０℃～約７５０℃の温度でこの粒子を加熱（仮焼）して、この硝酸ストロンチウムをアルミナ担体材料上に分散された酸化ストロンチウムに転化することにより、吸収剤のストロンチウム酸化物がアルミナ担体材料上に分散され得る。

【００６６】

用語「ガス流」あるいは「排気ガス流」は、内燃機関の排気などのガス成分流を意味し、液滴、固体粒子状物質などの同伴非ガス成分を含有し得る。

【００６７】

単位体積当りの重量を記述する用語「ｇ／ｉｎ^3」または「ｇ／ｆｔ^3」は、ガス流路などの隙間に帰属される体積を含む触媒またはトラップ部材の体積当りの成分の重量を記述する。

【００６８】

用語「希薄混合気」処理のモードまたは運転は、処理されるガス流がこのガス流の全体の還元剤含量、例えばＨＣ、ＣＯおよびH_2を酸化するのに必要とされる酸素の化学量論量以上の酸素を含有するということを意味する。

【００６９】

用語「混合金属酸化物」は、真の化合物であるBa_2SrWO_6などの二元金属あるいは多元金属の酸素化合物を意味し、そしてＳｒＯとＢａＯの混合物などの２つ以上の個別の金属酸化物の単なる混合物を包含するようには意図されていない。

【００７０】

用語「白金族金属」は白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、およびオスミウムを意味する。

【００７１】

用語「吸収する」は吸収を行うことを意味する。

【００７２】

用語「化学量論的／濃厚混合気」処理のモードまたは運転は、処理されるガス流がガス流の化学量論的および濃厚混合気運転条件を総体的に指すことを意味する。

【００７３】

略語「ＴＯＳ」は流れている時間を意味する。

【００７４】

用語「ウオッシュコート」は、充分多孔質であって、処理対象のガス流の通過が可能であるハニカムタイプの支持体部材などの耐火性支持体材料に塗布される触媒または他の材料の薄い付着性のコーティングの当業界における普通の意味を有する。

【００７５】
略語「ＨＴ」はハイドロタルサイトを表す。
【００７６】
本発明によれば、ＮＯｘおよびＳＯｘ汚染物をガス流から除去するための方法が提供される。この方法は下流区分と上流区分を有する触媒複合体を提供することを含んでなる。この下流区分は第１の担体、第１の白金成分、およびＮＯｘ吸収剤成分を含んでなる。この上流区分は第２の担体、第２の白金成分、およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を含んでなる。吸収期間においては、ＮＯｘとＳＯｘを含んでなる希薄混合気ガス流は吸収温度範囲内で上流区分に通され、ＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を吸収し、それにより上流区分を出てそして下流区分に入るＳＯｘの減少したガス流を提供する。この下流区分はガス流中のＮＯｘを吸収・低減し、それにより下流区分を出るＮＯｘの減少したガス流を提供する。ＳＯｘの脱着期間においては、希薄混合気ガス流は濃厚混合気ガス流に転化され、そしてこのガス流の温度は脱着温度範囲内まで上昇され、それによってこの上流区分中のＳＯｘ汚染物の少なくとも一部を脱着・低減し、それにより上流区分を出てそして下流区分に入るＳＯｘの富化したガス流を提供する。この脱着温度範囲は充分に高く、ＳＯｘ汚染物は下流区分において実質的に吸収されない。ＮＯｘの脱着期間においては、この希薄混合気ガス流は濃厚混合気ガス流に転化され、それによりＮＯｘを脱着し、チッ素に還元する。
【００７７】
この第１および第２の担体は同一であるか異なってもよく、そしてシリカ、アルミナ、およびチタニア化合物からなる群から選択される化合物であり得る。好ましくは、第１および第２の担体は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミノシリケート、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－クロミア、およびアルミナ－セリアからなる群から選択される。更に好ましくは、この第１および第２の担体はチタニアまたはシリカ－アルミネートである。最も好ましくは、この第１および第２の担体は独立にチタニアまたはアルミナである。
【００７８】
下流区分中のＮＯｘ吸収剤成分は、アルカリ土類金属成分、アルカリ金属成分、および希土類金属成分からなる群から選択され得る。好ましくは、このＮＯｘ吸収剤成分は、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの酸化物、カリウム、ナトリウム、リチウム、およびセシウムの酸化物、およびセリウム、ランタン、プラセオジム、およびネオジムの酸化物からなる群から選択される。このＮＯｘ吸収剤成分は、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの酸化物からなる群から選択され得る。このＮＯｘ吸収剤成分は、カリウム、ナトリウム、リチウム、およびセシウムの酸化物からなる群から選択され得る。このＮＯｘ吸収剤成分は、セリウム、ランタン、プラセオジム、およびネオジムの酸化物からなる群から選択され得る。特定の態様においては、このＮＯｘ吸収剤成分は少なくとも１つのアルカリ土類金属成分とランタンとネオジムからなる群から選択される少なくとも１つの希土類金属成分である。
【００７９】
この下流区分は白金以外の第１の白金族金属成分を更に含んでなり得る。好ましくは、この第１の白金族金属成分は、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される。更に好ましくは、この第１の白金族金属成分はパラジウムである。
【００８０】
この上流区分は白金以外の第２の白金族金属成分を更に含んでなり得る。好ましくは、この第２の白金族金属成分は、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される。更に好ましくは、この第２の白金族金属成分はパラジウムである。最も好ましくは、この第２の白金族金属成分はＰｔ／ＲｈまたはＰｔ／Ｐｄ／Ｒｈである。好ましくは、この下流区分は、少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の第１の白金成分を含んでなり、そしてこの上流区分は少なくとも約１ｇ／ｆｔ^{3}の第２の白金

成分を含んでなる。この下流区分またはこの上流区分はジルコニウム成分を更に含んでなり得る。

【００８１】

上記に示したように、このＳＯｘ吸収剤成分はＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択され得る。好ましくは、このＳＯｘ吸収剤成分はＭｇＯである。

【００８２】

この脱着温度範囲は約５００℃以上、好ましくは約６００℃以上、更に好ましくは約６００℃～約８００℃、そして最も好ましくは約６２５℃～約７５０℃であり得る。この方法は、ＮＯｘの脱着期間においては希薄混合気ガス流を濃厚混合気ガス流に転化して、そしてこのガス流の温度を脱着温度範囲内まで上昇させて、それによって下流区分からのＮＯｘ汚染物の少なくとも一部を低減・脱着し、それにより下流区分を出るＮＯｘの富化したガス流を提供することを更に含んでなり得る。この下流区分は下流基材を更に含んでなり、そしてこの上流区分は上流基材を更に含んでなり得る。

【００８３】

使用時には、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、およびイオウ酸化物を含んでなり、そして本発明の触媒複合体と接触される排気ガス流は、希薄混合気と化学量論的／濃厚混合気の間の運転条件で交互に調整されて、交互する希薄混合気運転期間と化学量論的／濃厚混合気運転期間を提供する。排気物を発生するエンジンに供給される空気－対－燃料比を調整するか、あるいは触媒の上流でガス流の中に還元剤を周期的に噴射することにより、処理対象の排気ガス流は希薄混合気あるいは化学量論的／濃厚混合気を選択的になし得る。部分的希薄混合気燃焼ガソリンエンジンなどの部分的希薄混合気燃焼エンジンは、短い、間歇的な濃厚混合気あるいは化学量論的条件と共にエンジンを希薄混合気で運転させる制御によって設計される。実際には、このイオウ耐性のＮＯｘトラップ触媒複合体は希薄混合気モード運転（１００℃～５００℃）時に流入ＳＯｘを吸収し、そして濃厚混合気モード運転（約５００℃以上、好ましくは約６００℃以上、更に好ましくは約６００℃～約８００℃、そして最も好ましくは約６２５℃～約７５０℃）時にＳＯｘを脱着（再生）する。排気ガス温度が希薄混合気モード運転（１００℃～５００℃）に戻ると、再生されたイオウ耐性のＮＯｘトラップ触媒複合体は流入ＳＯｘを再度選択的に吸収することができる。この希薄混合気モードの期間は、イオウ耐性のＮＯｘトラップ触媒複合体がＳＯｘにより飽和されないように制御され得る。

【００８４】

この組成物を薄いコーティングとしてモノリス支持体基材に塗布する場合、構成成分の比率は、触媒と基材の立方インチ（ｇ／ｉｎ^3）当りの材料のグラムとして慣例的に表現される。この尺度は異なるモノリス支持体基材中の異なるガス流路セルサイズに適合する。白金族金属成分は白金族金属の重量を基準とする。

【００８５】

上記に示した触媒複合体の特定の構造は、存在するイオウ酸化物汚染物を可逆的に捕捉し、それによりイオウ酸化物汚染物がエンジンで使用するＮＯｘトラップ触媒を被毒しないようにする有効な触媒を生じる。この触媒複合体はペレットなどの自己支持型物品の形のものであることができ、そして更に好ましくはイオウ耐性のＮＯｘトラップ触媒複合体は、基材、好ましくはハニカム基材とも呼ばれる支持体上に支持されている。典型的ないわゆるハニカムタイプの支持体部材は、支持体部材の前面部から背面部に延びる複数の微細なガス流路を有するコーディエライトなどの材料の「レンガ」を含んでなる。これらの微細なガス流路は、面領域の平方インチ当り約１００～９００の通路またはセル（「ｃｐｓｉ」）の数であり得るが、これらの壁上に被覆された触媒トラップ材料を有する。

【００８６】

本発明は、一酸化炭素および／または炭化水素、窒素酸化物、およびイオウ酸化物を含んでなるガス流を上記に示した触媒複合体と接触させる段階を含んでなる排気ガス流を処理するための方法を含む。本発明は、また、希薄混合気および化学量論的あるいは濃厚混合気運転の交互する期間の下でこの流を上記に示した触媒複合体と接触させる段階を含ん

でなる排気ガス流を処理する方法も含む。排気ガス流中のＳＯｘの少なくとも一部は希薄混合気運転期間時にはこの触媒材料中で捕捉され、そして化学量論的あるいは濃厚混合気運転期間時には放出され、低減する条件下で接触が行われる。

【００８７】

本発明は、また、本発明の触媒複合体を製造するための方法も含む。特定の態様においては、本発明は、下流区分と上流区分を含んでなる触媒複合体を形成する方法に関するものであって、

（ａ）水溶性あるいは分散性の第１の白金成分および微粉砕された高表面積の耐火性酸化物のＮＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、前記液体の本質的にすべてを吸収するのに充分に乾燥した第１の溶液または分散液を形成し；

（ｂ）この第１の溶液あるいは分散液の第１の層をこの第１の担体上に形成し；

（ｃ）この第１の担体上のこの第１の層中の第１の白金成分を水不溶性の形に変換して、触媒複合体の下流区分を形成し；

（ｄ）水溶性あるいは分散性の第２の白金成分およびＭｇ、Ｓｒ、およびＢａの酸化物からなる群から選択されるＳＯｘ吸収剤成分を水性液体と合体して、この液体の本質的にすべてを吸収するのに充分に乾燥した第２の溶液または分散液を形成し；

（ｅ）この第２の溶液あるいは分散液の第２の層を第２の担体上に形成し；そして

（ｆ）この第２の担体上のこの第２の層中の第２の白金成分を水不溶性の形に変換して、触媒複合体の上流区分を形成する

段階を含んでなる方法に関する。

【００８８】

このイオウ耐性の触媒複合体は当業界で既知の在来の成分を場合によっては含んでなり得る。

【００８９】

このイオウ耐性のＮＯｘトラップ触媒複合体は、この組成物を安定化させると考えられるアルカリ土類金属を場合によっては含んでなり得る。このアルカリ土類金属は、マグネシウム、バリウム、カルシウムおよびストロンチウム、好ましくはストロンチウムおよびバリウムからなる群から選択され得る。最も好ましくは、このアルカリ土類金属成分は酸化バリウムあるいは酸化ストロンチウムを含んでなる。安定化は、各層の触媒組成物の転化効率が高温で長時間維持されるということを意味する。アルミナなどの安定化された担体と貴金属などの触媒成分は、高温曝露による劣化に対してより耐久性であり、それにより良好な全転化効率を維持する。安定剤または安定剤の組み合わせ物を使用することによって、活性アルミナなどの担体材料が熱安定化されて、ガンマからアルファへの高温での望ましくないアルミナ相変態を遅延することができるということが米国特許第４，７２７，０５２号から知られる。このアルカリ土類金属は可溶性の形で塗布可能であり、仮焼時に酸化物となる。可溶性バリウムは硝酸バリウム、酢酸バリウムまたは水酸化バリウムとして提供され、そして可溶性ストロンチウムは硝酸ストロンチウムまたは酢酸ストロンチウムとして提供され、これらはすべて仮焼時に酸化物となるので好ましい。

【００９０】

本発明のイオウ耐性の触媒複合体はいかなる好適な方法によっても製造可能である。好ましい方法は、少なくとも１つの水溶性あるいは分散性の白金成分および充分に乾燥していて、この溶液の本質的にすべてを吸収する微粉砕した高表面積の耐火性酸化物の溶液の混合物を形成することを含んでなる。使用する場合には、白金以外の白金族金属成分が白金成分と同一のあるいは異なる耐火性の酸化物粒子上に支持可能である。次に、この担持白金と他の成分は水に添加され、そして好ましくは粉砕されて、第１のコート（層）のスラリーを形成する。白金以外の支持された白金族成分は、支持された白金成分と共にあるいは別々にそして他の成分と合体して、粉砕されて、コートスラリーを形成する。特に好ましい態様においては、このコートスラリーは粉砕されて、この固体の実質的に全部が平均直径で１０マイクロメートル未満の粒子サイズを有する結果となる。このコートスラリーは層に形成可能であり、乾燥される。この層中の生成混合物中の白金成分と白金以外の

随意的な白金族金属成分は、化学的にあるいは仮焼により水不溶性の形に変換される。この層は好ましくは少なくとも２５０℃の温度で好ましくは仮焼される。別法としては、本発明の複合体のイオウ耐性の触媒複合体は、米国特許第４，１３４，８６０号（引用により組み込まれている）に開示されている方法によっても製造可能である。

【００９１】

マクロサイズの支持体上にこのコートスラリーを堆積するために、１つ以上の粉砕されたスラリーは任意の所望のやり方によって支持体に塗布される。このように、適切な量のスラリーが支持体上に塗布されるまで、支持体は所望ならば間歇的な乾燥と共にこのスラリー中に１回以上浸漬され得る。触媒促進性金属成分－高面積担体の複合体をこの支持体上に堆積する場合に使用されるスラリーは、約２０％～６０重量％の、好ましくは約２５％～５５重量％の微粉砕固体をしばしば含有する。

【００９２】

本発明のイオウ耐性の触媒複合体は製造され、そして好適な基材、好ましくは金属あるいはセラミックのハニカム支持体に塗布可能であるか、あるいは自己圧縮され得る。この粉砕された触媒促進性金属成分－高表面積担体の複合体は、支持体上に所望の量で堆積可能であり、例えばこの複合体は、約２％～４０重量％の被覆された支持体を含んでなり得、そして好ましくは典型的なセラミックハニカム構造体に対して約５％～３０重量％である。この支持体上に堆積される複合体は、一般に、全部でなくとも接触される支持体の表面の大部分にわたってコーティングとして形成される。この合体された構造体は、好ましくは少なくとも約２５０℃の、しかし与えられた状況において所望されない限り耐火性酸化物担体の高表面を不当に破壊するほど高くない温度で乾燥、仮焼され得る。

【００９３】

本発明により製造される触媒に有用な支持体は、性状として金属であり、そして１つ以上金属または金属合金から構成され得る。この金属支持体は波型シートなどの種々の形状のもの、あるいはモノリス形のものであり得る。好ましい金属担体は耐熱性の卑金属合金、特に鉄が実質的あるいは主要な成分であるものを含む。このような合金は、ニッケル、クロム、およびアルミニウムの１つ以上を含有し得、そしてこれらの金属の合計は有利にはこの合金の少なくとも約１５重量％、例えば約１０％～２５重量％のクロム、約３％～８重量％のアルミニウムおよび約２０重量％までのニッケル、例えばいくらかでもあるいは痕跡以上の量が存在するならば、少なくとも約１重量％のニッケルを含んでなり得る。この好ましい合金は、少量あるいは痕跡量の１つ以上他の金属、例えばマンガン、銅、バナジウム、チタンなどを含有し得る。かなり高温で、例えば少なくとも約１０００℃で酸化されて、厚さとして室温での酸化から生じるものよりも大きく、そして高表面積である酸化物層を支持体の表面上に形成することにより、この金属支持体の表面はこの合金の耐食性を改善し得る。高温の酸化によりこの合金支持体上に酸化されたあるいは拡張された表面を設けることによって、耐火性酸化物担体と触媒促進性金属成分の支持体への付着性が増強され得る。

【００９４】

支持体の入口あるいは出口面からその中を延びて、通路が流体の流れに対して開いている複数の微細な平行なガス流路を有するタイプのモノリス支持体などのいかなる好適な支持体も使用され得る。この流路は、流体入口から流体出口まで本質的に真っ直ぐであるが、壁により規定され、通路を流れるガスが触媒材料と接触するように、触媒材料が「ウオッシュコート」としてその上に被覆される。このモノリス支持体の流路は薄壁のチャンネルであり、これらは台形、直方形、正方形、正弦波形、六角形、卵形、および円形などのいかなる好適な断面形状とサイズのものであることができる。このような構造体は、断面の平方インチ当り約６０～約６００あるいはそれ以上のガス入口開口（「セル」）を含み得る。このセラミック支持体は、いかなる好適な耐火性材料からも、例えばコーディエライト、コーディエライト－アルファアルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジュメン、アルミナ－シリカマグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト、アルファアルミナおよびアルミノシリケートからも製造され

得る。この金属ハニカムはステンレススチールまたは他の好適な鉄ベースの耐食性合金などの耐火性金属から製造され得る。

【００９５】

この基材は入口から出口まで延びる複数の平行なチャンネルを含んでなるモノリスハニカムを含んでなることができる。このモノリスはセラミックモノリスおよび金属モノリスの群から選択可能である。このハニカムは流通モノリスおよび壁流れモノリスを含んでなる群から選択可能である。このようなモノリス支持体は、更に少数が使用されてもよいが、断面の平方インチ当り約７００までのあるいはそれ以上の流れチャンネル（「セル」）を含み得る。例えば、この支持体は平方インチ当り約６０～６００の、更に通常には約２００～４００のセル（「ｃｐｓｉ」）を有し得る。このイオウ耐性の触媒複合体は、概ね、モノリス基材上に層として被覆可能であり、モノリスの体積当りの組成物のグラム基準で約０．５０ｇ／ｉｎ^3～約６．０ｇ／ｉｎ^3、好ましくは約１．０ｇ／ｉｎ^3～約５．０ｇ／ｉｎ^{3}の触媒組成物を含んでなることができる。

【００９６】

本発明は、入口端コーティング組成物を含んでなる入口端流体を上記に述べた基材の中に通すことを含んでなる方法を含む。本発明の目的には、流体は、液体、スラリー、溶液、懸濁物などを含む。この水性液体はチャンネル入口の中を通り、そして入口端から出口端までの長さの少なくとも一部の間延びて、入口端層コーティングを形成し、少なくとも１つの入口端コーティングは入口端から出口端までの長さの一部のみの間延びる。入口端からのチャンネルにガス流を圧入しながら、各入口端コーティングの形成の後に真空が各入口層コーティングの長さを著しく変えずに出口端に印加される。少なくとも１つの出口端コーティング組成物を含んでなる少なくとも１つの出口端水性流体が基材出口端におけるチャンネル出口の少なくとも一部から基材の中に通される。この水性液体はチャンネルの中を通り、そして出口端から入口端にむかう長さの少なくとも一部の間延びて、少なくとも１つの出口端層コーティングを形成する。この方法は、各出口端コーティングの形成の後出口端からチャンネルにガス流を圧入しながら、各出口層コーティングの長さを著しく変えずに真空を入口端に印加することを更に含んでなることができる。

【００９７】

この方法は、入口層の入口貴金属成分と出口層の出口貴金属成分から選択される貴金属成分を入口耐火性酸化物および入口希土類金属酸化物成分と出口耐火性酸化物および出口希土類金属酸化物成分から選択される入口あるいは出口のそれぞれの成分に固定する段階を更に含んでなることができる。この固定は入口および出口の層を被覆する前に実施可能である。固定の段階は、それぞれの耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物上に貴金属成分を化学的に固定することを含んでなることができる。別法としては、固定の段階は、それぞれの耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物上の貴金属成分を熱処理することを含んでなることができる。固定の段階は、それぞれの耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物上の貴金属成分を仮焼することを含んでなる。仮焼の段階は、２００℃、好ましくは２５０℃～９００℃、０．１～１０時間で実施可能である。各層を熱的に固定する段階は被覆後と以降の層の被覆の前に好ましくは実施される。基材を熱処理する段階は、２００℃～４００℃、１～１０秒ですべての層を被覆するのを完了した時である。仮焼の段階は好ましくはすべての層を被覆することを完了した時に行われる。仮焼の段階は２５０℃～９００℃、０．１～１０時間で行われる。

【００９８】

好ましくは、貴金属は担体上に予備固定可能である。別法としては、この方法は、層中の１つの貴金属成分などの可溶性成分を耐火性酸化物または希土類金属酸化物成分の１つに固定し、この固定が層の被覆の前に行われることを更に含んでなる。固定の段階はそれぞれの耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物上に貴金属成分を化学的に固定することを含んでなることができる。更に好ましくは、固定の段階は、耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物上の貴金属成分を熱処理することを含んでなる。基材を熱処理する段階は、２００℃～４００℃、１～１０秒で、好ましくは２～６秒で１つ以上の層を被

覆するのを完了した時である。熱は２００℃～４００℃まで加熱されたガス流、好ましくは空気を圧入することにより提供される。この温度範囲は貴金属成分などの可溶性成分を実質的に固定することが見出された。ガス流の流量と温度の組み合わせは、コーティング層を加熱し、そして好ましくは最少の熱を下地の基材に供給して、以降の層を塗布する前に以降の冷却段階において迅速な冷却を可能にするのに充分なものでなければならない。好ましくは、各層を熱的に固定し、好ましくは引き続き外周空気により冷却する段階は、被覆の後および以降の層の被覆の前に実施される。この冷却段階は、外周空気を通常５℃～４０℃、２～２０秒で、好ましくは４～１０秒で好適な流量で使用して好ましくは行われる。ガス流の外周空気流量および温度の組み合わせは、コーティング層を冷却するのに充分なものでなければならない。この方法によって、基材上に複数の層を連続コーティングして、本発明の上記に述べた物品を形成することが可能となる。好ましい方法は、耐火性酸化物と希土類金属酸化物成分に貴金属成分を固定し、この固定が第１および第２の層を被覆する前に行われる段階を含んでなる。

【００９９】

更に別の態様においては、この方法は、予め指示された距離までチャンネルの各々の中にコーティング媒体を浴から上方に引き上げるのに充分な強さおよび時間で部分的に浸漬された基材に真空を印加して、各浸漬段階に対して均一なコーティングプロフィールをその中に形成する段階を含んでなる。場合によってはそして好ましくは、この基材が逆さにされて、反対側の端からコーティング工程を繰り返すことができる。この被覆された基材は、層の形成後に熱的に固定されなければならない。

【０１００】

この方法は最終の仮焼段階を含むことができる。これは、コーティング層の被覆の間、あるいはすべての層の基材上への被覆が完結した後に炉中で行われ得る。仮焼は、２５０℃～９００℃、０．１～１０時間で、好ましくは４５０℃～７５０℃、０．５～２時間で行われ得る。すべての層のコーティングが完結した後、この基材は仮焼可能である。

【０１０１】

本発明の方法の局面は、最初に存在する有害成分の各々の少なくとも一部を水、二酸化炭素および窒素などの無害物質に変換することにより、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物の１つ以上を含んでなる有害成分を含有するガスを処理するための方法を提供する。この方法は、転化条件（例えば、入口ガスないしは触媒組成物の約１００℃～９５０℃の温度）下でこのガスを上述の触媒組成物と接触させる段階を含んでなる。

【０１０２】

本発明をこの特定の態様に関して詳細に述べたが、このような態様は例示的なものであり、そして本発明の範囲は添付の特許請求の範囲において定義されている。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/08171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/86 B01D53/94

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/103078 A1 (ZHICHENG, HU ET AL) 1 August 2002 (2002-08-01) claims 1-47	1,27,45
A	US 6 145 303 A (STREHLAU WOLFGANG ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 7, line 19 -column 9, line 29	1
A	DE 197 53 573 A (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG) 10 June 1999 (1999-06-10) column 1, line 66 -column 3, line 6	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 November 2003	04/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Clement, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/08171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002103078 A1	01-08-2002	EP 1353743 A2	22-10-2003
		WO 02058825 A2	01-08-2002
		US 2003175192 A1	18-09-2003
US 6145303 A	14-11-2000	DE 19813654 A1	30-09-1999
		AT 229618 T	15-12-2002
		AU 735504 B2	12-07-2001
		AU 2249899 A	07-10-1999
		BR 9901346 A	18-04-2000
		CN 1234473 A ,B	10-11-1999
		DE 59903707 D1	23-01-2003
		EP 0945608 A2	29-09-1999
		JP 11350945 A	21-12-1999
		PL 332227 A1	11-10-1999
		TR 9900707 A2	21-10-1999
		TW 402660 B	21-08-2000
		ZA 9902321 A	30-09-1999
DE 19753573 A	10-06-1999	DE 19753573 A1	10-06-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		テーマコード（参考）
F01N 3/10		***(2006.01)***	Ｆ０１Ｎ 3/28	Ｑ	
F01N 3/20		***(2006.01)***	Ｆ０１Ｎ 3/24	Ｕ	
			Ｆ０２Ｄ 41/04	３０５Ａ	
			Ｆ０１Ｎ 3/10	Ａ	
			Ｆ０１Ｎ 3/20	Ｅ	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チエン，シヨーリン・エフ
アメリカ合衆国ニユージヤージイ州０８８５４ピスカタウエイ・アンブローズバリーレーン１２

Ｆターム(参考) 3G091 AB06 AB11 BA11 BA14 CB03 FB10 FB12 GB01X GB03Y GB04Y GB05W GB06W GB07W GB10W
3G301 HA01 HA02 JA25 MA01 ND02
4D048 AA02 AA06 AB07 BA01Y BA02Y BA03Y BA06Y BA07Y BA11Y BA14Y BA15Y BA18Y BA19Y BA25Y BA30Y BA31Y BA32Y BA33Y BA41Y BA42Y BB02 BB17 CC32 CC44 DA01 DA03 DA06 DA08 DA11 DA20 EA04