(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2004-523686
(P2004-523686A)
(43)公表日　平成16年8月5日(2004.8.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
F01N 3/18	F01N 3/18	E	3G091
B01D 53/86	B01J 37/02	301D	4D048
B01D 53/94	B01J 37/02	301L	4G069
B01J 37/02	F01N 3/10	A	
F01N 3/10	F01N 3/22	321B	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 64 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-559154(P2002-559154)
(86)(22)出願日　平成14年1月22日(2002.1.22)
(85)翻訳文提出日　平成15年7月28日(2003.7.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/001850
(87)国際公開番号　WO2002/058825
(87)国際公開日　平成14年8月1日(2002.8.1)
(31)優先権主張番号　09/771,281
(32)優先日　平成13年1月26日(2001.1.26)
(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】気体流れからＮＯｘとＳＯｘを除去するための触媒および方法

(57)【要約】
本発明は、排気ガス流れ、特に硫黄酸化物である汚染物を含有する気体流れに入っている汚染物を減少させようとする時に用いるに有用な方法および触媒複合体に関する。より具体的には、本発明は、気体流れからNO_xおよびSO_x汚染物を除去する方法に関し、この方法は、下流セクションと上流セクションを有する触媒複合体を準備することを含んで成る。前記下流セクションは１番目の支持体と１番目の白金成分とNO_x吸着成分を含んで成る。前記上流セクションは２番目の支持体と２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分を含んで成る。吸着期間中には、NO_xおよびSO_xを含んで成る希薄気体流れを前記上流セクションの中に吸着温度範囲内で通し、それによって、前記SO_x汚染物の少なくともいくらかを吸着させることでSO_xが減少した気体流れを前記上流セクションから出させ、そしてそれを前記下流セクションに入らせる。前記下流セクションが前記気体流れに入っている前記NO_xを吸着して減少させることで、NO_xが減少した気体流れが前記下流セクションから出る。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
気体流れからNO_xおよびSO_x汚染物を除去する方法であって、
（１）下流セクションおよび上流セクション：即ち
（Ａ）（ａ）１番目の支持体
（ｂ）１番目の白金成分、および
（ｃ）NO_x吸着成分、
を含んで成る下流セクション、および
（Ｂ）（ａ）２番目の支持体
（ｂ）２番目の白金成分、および
（ｃ）Ｍｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分、
を含んで成る上流セクション、
を含んで成る触媒複合体を準備し、そして
（２）吸着期間中には、NO_xおよびSO_xを含んで成る希薄気体流れを前記上流セクションの中に吸着温度範囲内で通し、それによって、前記SO_x汚染物の少なくともいくらかを吸着させることでSO_xが減少した気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせ、この下流セクションが前記気体流れに入っている前記NO_xを吸着して減少させることで、NO_xが減少した気体流れを前記下流セクションから出させ、そして
（３）SO_x脱離期間中には、前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度を上昇させて脱離温度範囲内にし、それによって、前記上流セクション内で前記SO_x汚染物を脱離させかつそれの少なくともいくらかを減少させることで、SO_xが豊富な気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせるが、前記脱離温度範囲を前記SO_x汚染物が前記下流セクション内に実質的に吸着されることがないに充分なほど高くする、
段階を含んで成る方法。
【請求項２】
前記１番目および２番目の支持体がシリカ、アルミナおよびチタニア化合物から成る群から独立して選択される化合物である請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記１番目および２番目の支持体がアルミナ、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－セリアから成る群から独立して選択される化合物である請求項１記載の方法。
【請求項４】
前記１番目および２番目の支持体が独立してチタニアまたはアルミナである請求項１記載の方法。
【請求項５】
前記下流セクション内の前記NO_x吸着成分を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成る群から選択する請求項１記載の方法。
【請求項６】
前記NO_x吸着成分をカルシウム、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そしてセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの酸化物から成る群から選択する請求項５記載の方法。
【請求項７】
前記NO_x吸着成分をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの酸化物から成る群から選択する請求項５記載の方法。
【請求項８】
前記NO_x吸着成分をカリウム、ナトリウム、リチウムおよびセシウムの酸化物から成る群から選択する請求項５記載の方法。

【請求項９】
前記NO_x吸着成分をセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの酸化物から成る群から選択する請求項５記載の方法。
【請求項１０】
前記NO_x吸着成分がランタンおよびネオジムから成る群から選択される少なくとも１種の希土類金属成分と少なくとも１種のアルカリ土類金属成分である請求項５記載の方法。
【請求項１１】
前記下流セクションが更に白金以外の１番目の白金族金属成分も含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項１２】
前記１番目の白金族金属成分をパラジウム、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成る群から選択する請求項１１記載の方法。
【請求項１３】
前記１番目の白金族金属成分がパラジウムである請求項１２記載の方法。
【請求項１４】
前記上流セクションが更に白金以外の２番目の白金族金属成分も含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項１５】
前記２番目の白金族金属成分をパラジウム、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成る群から選択する請求項１４記載の方法。
【請求項１６】
前記２番目の白金族金属成分がパラジウムである請求項１５記載の方法。
【請求項１７】
前記下流セクションが前記１番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方フィート含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項１８】
前記上流セクションが前記２番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方フィート含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項１９】
前記SO_x吸着成分がＭｇＯである請求項１記載の方法。
【請求項２０】
（３）における脱離温度範囲を約５００℃より高くする請求項１記載の方法。
【請求項２１】
（３）における脱離温度範囲を約６００℃より高くする請求項２０記載の方法。
【請求項２２】
（３）における脱離温度範囲を約６００℃から約８００℃にする請求項２１記載の方法。
【請求項２３】
（３）における脱離温度範囲を約６２５℃から約７５０℃にする請求項２２記載の方法。
【請求項２４】
NO_x脱離期間中に前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度をこれが脱離温度範囲内になるように上昇させて前記NO_x汚染物の少なくともいくらかに還元を受けさせかつ前記下流セクションから脱離させることでNO_xが豊富な気体流れを前記下流セクションから出させる段階も更に含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項２５】
前記下流セクションが更に下流の基質も含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項２６】
前記上流セクションが更に上流の基質も含んで成る請求項１記載の方法。
【請求項２７】
下流セクションおよび上流セクションを含んで成る触媒複合体を生じさせる方法であって、

（ａ）水溶性もしくは分散性の１番目の白金成分と高い表面積を有する微細な耐火性酸化物であるNO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで１番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、
（ｂ）前記１番目の溶液もしくは分散液の１番目の層を１番目の支持体の上に生じさせ、
（ｃ）前記１番目の支持体の上に位置する前記１番目の層に入っている前記１番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の下流セクションを生じさせ、
（ｄ）水溶性もしくは分散性の２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで２番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、
（ｅ）前記２番目の溶液もしくは分散液の２番目の層を２番目の支持体の上に生じさせ、そして
（ｆ）前記２番目の支持体の上に位置する前記２番目の層に入っている前記２番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の上流セクションを生じさせる、
段階を含んで成る方法。

【請求項２８】
前記１番目および２番目の支持体がシリカ、アルミナおよびチタニア化合物から成る群から独立して選択される化合物である請求項２７記載の方法。

【請求項２９】
前記１番目および２番目の支持体が独立してチタニアまたはアルミナである請求項２８記載の方法。

【請求項３０】
前記下流セクション内の前記NO_x吸着成分を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成る群から選択する請求項２７記載の方法。

【請求項３１】
前記NO_x吸着成分をカルシウム、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そしてセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの酸化物から成る群から選択する請求項３０記載の方法。

【請求項３２】
前記下流セクションが更に白金以外の１番目の白金族金属成分も含んで成る請求項２７記載の方法。

【請求項３３】
前記１番目の白金族金属成分がパラジウムである請求項３２記載の方法。

【請求項３４】
前記上流セクションが更に白金以外の２番目の白金族金属成分も含んで成る請求項２７記載の方法。

【請求項３５】
前記２番目の白金族金属成分がパラジウムである請求項３４記載の方法。

【請求項３６】
前記下流セクションが前記１番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方フィート含んで成る請求項２７記載の方法。

【請求項３７】
前記上流セクションが前記２番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方フィート含んで成る請求項２７記載の方法。

【請求項３８】
前記SO_x吸着成分がＭｇＯである請求項２７記載の方法。

【請求項３９】
前記１番目の白金成分を変化させる段階が前記１番目の層に焼成を受けさせることを含ん

で成りそして前記２番目の白金成分を変化させる段階が前記２番目の層に焼成を受けさせることを含んで成る請求項２７記載の方法。
【請求項４０】
（ｉ）前記水に不溶な１番目の白金成分を１番目のコートスラリーの中で細かく砕くことで前記１番目のスラリーの１番目の層を生じさせそして前記１番目のスラリーを乾燥させ、そして
（ｉｉ）前記水に不溶な２番目の白金成分を２番目のコートスラリーの中で細かく砕くことで前記２番目のスラリーの２番目の層を前記１番目の層の上に生じさせそして前記２番目のスラリーを乾燥させる、
段階も更に含んで成る請求項２７記載の方法。
【請求項４１】
前記細かく砕くことで固体の大部分が約１０ミクロン未満の粒子サイズを示すスラリーを生じさせる請求項２７記載の方法。
【請求項４２】
前記１番目および２番目のスラリーの中の少なくとも一方に酢酸または硝酸を入れる請求項２７記載の方法。
【請求項４３】
前記１番目の白金成分および２番目の白金成分が硝酸白金である請求項２７記載の方法。
【請求項４４】
前記１番目の層および２番目の層をハニカム型基質の上に生じさせる段階も更に含んで成る請求項２７記載の方法。
【請求項４５】
下流セクションと上流セクションを含んで成る触媒複合体であって、
（Ａ）前記下流セクションが
（ａ）１番目の支持体
（ｂ）１番目の白金成分、および
（ｃ）NO_x吸着成分、
を含んで成り、そして
（Ｂ）前記上流セクションが
（ａ）２番目の支持体
（ｂ）２番目の白金成分、および
（ｃ）Ｍｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分、
を含んで成る、
触媒複合体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、排気ガス流れ、特に硫黄酸化物である汚染物を含有する気体流れに入っている汚染物を減少させようとする時に用いるに有用な方法および触媒複合体に関する。より具体的には、本発明は、気体流れからNO_xおよびSO_x汚染物を除去する方法に関し、この方法は、下流セクション（ｄｏｗｎｓｔｒｅａｍ　ｓｅｃｔｉｏｎ）と上流セクションを有する触媒複合体を準備することを含んで成る。前記下流セクションは１番目の支持体と１番目の白金成分とNO_x吸着成分（ｓｏｒｂｅｎｔ　ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ）を含んで成る。前記上流セクションは２番目の支持体と２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分を含んで成る。吸着期間（ｓｏｒｂｉｎｇ　ｐｅｒｉｏｄ）中には、NO_xおよびSO_xを含んで成る希薄気体流れを前記上流セクションの中に吸着温度範囲内で通し、それによって、前記SO_x汚染物の少なくともいくらかを吸着させることでSO_xが減少した気体流れを前記上流セクションから出させ、そしてそれを前記下流セクションに入らせる。前記下流セクションが前記

気体流れに入っている前記NO_xを吸着して減少させることで、NO_xが減少した気体流れが前記下流セクションから出る。SO_x脱離期間中には、前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度を上昇させて脱離温度範囲内にし、それによって、前記SO_x汚染物を前記上流セクション内で脱離させかつそれの少なくともいくらかを減少させることで、SO_xが豊富な気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせる。前記脱離温度範囲を前記SO_x汚染物が前記下流セクション内に実質的に吸着されることがないに充分なほど高い範囲にする。

【背景技術】

【０００２】

スリーウエイ変換触媒（ｔｈｒｅｅ－ｗａｙ　ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ　ｃａｔａｌｙｓｔｓ）（「ＴＷＣ」）は数多くの分野で使用されており、そのような使用には、内燃機関、例えば自動車および他のガソリン燃料エンジンなどから出る窒素酸化物（「NO_x」）、一酸化炭素（「ＣＯ」）および炭化水素（「ＨＣ」）などの汚染物を減少させることが含まれる。スリーウエイ変換触媒は多機能である、と言うのは、それらは炭化水素および一酸化炭素の酸化および窒素酸化物の還元に実質的に同時に触媒作用を及ぼす能力を有するからである。いろいろな統治機関が窒素酸化物、一酸化炭素および未燃焼炭化水素である汚染物に関して排出基準を設定しており、例えば新車などはそれに合致させる必要がある。前記基準に合致させる目的で、ＴＷＣ触媒が備わっている触媒コンバーターを内燃機関の排気ガスライン内に位置させることが行われている。これらの触媒は、その排気ガス中で起こる酸素による未燃焼炭化水素および一酸化炭素の酸化および窒素酸化物から窒素への還元を助長する。例えば、希薄（酸素が豊富な）運転期間中にはNO_xを貯蔵しそして濃厚（燃料が相対的に豊富な）運転期間中にはその貯蔵されていたNO_xを放出する触媒／NO_x吸着剤を用いてエンジンの排気を処理することは公知である。濃厚運転期間中、前記触媒／NO_x吸着剤の触媒成分はNO_x（前記NO_x吸着剤から放出されたNO_xを包含）を排気に存在するＨＣ、ＣＯおよび／または水素と反応させてNO_xから窒素を生じさせる還元を助長する。

【０００３】

良好な活性と長い寿命を有するＴＷＣ触媒は１種以上の白金族金属、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などを含んで成る。このような触媒は高い表面積を有する耐火性酸化物である支持体、例えば高い表面積を有するアルミナの被膜などと一緒に用いられる。この支持体は、適切な担体または基質、例えば耐火性セラミックまたは金属製ハニカム（ｈｏｎｅｙｃｏｍｂ）構造を含んで成るモノリス型（ｍｏｎｏｌｉｔｈｉｃ）担体、または耐火性粒子、例えば適切な耐火性材料で出来ている球または押し出し加工短片などの上に担持されている。その担持されている触媒は一般にNO_x貯蔵（吸着）成分と一緒に用いられ、そのような成分には、アルカリ土類金属の酸化物、例えばＣａ、ＳｒおよびＢａなどの酸化物、アルカリ金属の酸化物、例えばＫ、Ｎａ、ＬｉおよびＣｓなどの酸化物、そして希土類金属の酸化物、例えばＣｅ、Ｌａ、ＰｒおよびＮｄなどの酸化物が含まれる（特許文献１を参照）。

【０００４】

排気ガス流れに存在する硫黄酸化物（「SO_x」）である汚染物がＴＷＣ触媒の触媒力を低下させる（ｐｏｉｓｏｎ）ことでそれを不活性にする傾向がある。SO_xはガソリンおよびディーゼル燃料にしばしば見られる不純物である硫黄化合物の酸化で生じることから特に問題である。NO_x貯蔵成分が用いられているＴＷＣ触媒はNO_x捕捉剤（ｔｒａｐｓ）がSO_xによって能力低下（ｐｏｉｓｏｎｉｎｇ）を起こすことが理由で長期の活性が失われると言った欠点を有する傾向がある。NO_x捕捉成分はまたSO_xも捕捉して非常に安定な硫酸塩を生じるが、そのNO_x貯蔵成分が有する捕捉能力を再生させるには極端な条件が要求されかつ燃料の不利益さが高くなってしまう。前記触媒をSO_xから保護する目的で前記ＴＷＣ触媒の前方にガード（ｇｕａｒｄ）またはフィルター（例えばアルミナ）を位置させることは可能であるが、そのようなガードまたはフィルターはしばしばSO_xで飽和状態になってしまう。

【０００５】
このような触媒作用成分の多くで高い表面積を有する耐火性金属酸化物が支持体としてしばしば用いられる。例えば、高い表面積を有するアルミナ材料（これをまた「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」とも呼ぶ）は、典型的に１グラム当たり６０平方メートル（「m^2／ｇ」）を越えるＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ、ＥｍｍｅｔｔおよびＴｅｌｌｅｒ）表面積を有し、これはしばしば約２００m^2／ｇ以上に及ぶ。このような活性アルミナは、通常、ガンマアルミナ相とデルタアルミナ相の混合物であるが、また実質的量でイータ、カッパおよびシータアルミナ相も含有している可能性がある。所定触媒に含まれる触媒成分の少なくともいくらかを担持する支持体として活性アルミナ以外の耐火性金属酸化物を用いることも可能である。例えば、このような使用ではバルクな（ｂｕｌｋ）セリア、ジルコニア、アルファアルミナおよび他の材料が知られている。これらの材料の多くは活性アルミナよりもＢＥＴ表面積がかなり低いと言った欠点を有するが、このような欠点は、結果として得られる触媒が示す耐久性が向上することで相殺される傾向がある。

【０００６】
動いている自動車の排気ガス温度は１０００℃に到達する可能性があり、温度がこのように高くなると、活性アルミナまたは他の支持体材料は、特に蒸気の存在下で、体積収縮を伴う熱劣化を起こし得る。この劣化中、その収縮した支持体媒体の中にその触媒金属が吸蔵され、その結果として触媒の露出表面積が失われ、それに相当して触媒活性が低下する。ジルコニア、チタニア、アルカリ土類金属の酸化物、例えばバリア、カルシアまたはストロンチアなど、或は希土類金属の酸化物、例えばセリア、ランタナなど、そして２種以上の希土類金属酸化物の混合物などの如き材料を用いてアルミナ支持体をそのような熱劣化に対して安定にする方法が特許文献２に開示されている。

【０００７】
ロジウム以外の白金族金属を担持する耐火性酸化物支持体を与える目的でバルク（ｂｕｌｋ）な酸化セリウム（セリア）を用いることが特許文献３、４および５に開示されている。白金の高度に分散した小さい結晶子をセリア粒子の上に生じさせることができ、そしてそれにアルミニウム化合物の溶液による含浸に続く焼成を受けさせることで安定化を受けさせることができる。

【０００８】
選択的酸化および還元反応を助長する触媒が特許文献６に開示されている。その触媒は白金族金属と希土類金属（セリア）とアルミナ成分を含有し、それらを比較的不活性な担体、例えばハニカム（ｈｏｎｅｙｃｏｍｂ）などに担持させてもよい。

【０００９】
バルクなセリアもしくはバルクなセリアの前駆体にアルミニウム化合物を含浸させそしてその含浸させたセリアに焼成を受けさせることでアルミナによる安定化を受けたセリアを生じさせることを包含する材料製造方法が特許文献７に開示されている。

【００１０】
向上した耐久性を示す排気ガス浄化用触媒が特許文献８に開示されており、その触媒は、支持体基質と、この支持体基質の上に形成させた触媒担体層と、その触媒担体層の上に担持されている触媒材料を含んで成る。前記触媒担体層はランタンとセリウムの酸化物を含んで成っており、全希土類原子に対するランタン原子のモル分率は０．０５から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率は０．０５から０．２５である。

【００１１】
スリーウエイ触媒系が特許文献９に開示されており、その触媒系は、耐火性材料で出来ているハニカム構造形態のサブ構造（ｓｕｂｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）を有する担体とこれの表面の上に生じさせた粉末（これは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成る群から選択される少なくとも１種の粉末の混合粉末から成る群から選択される）で出来ている多孔質層とそれの上に担持されている触媒材料（これは酸化セリウムと白金、パラジウムおよびこれら

の混合物から成る群から選択される金属で構成されている）を含んで成る。

【００１２】

高温で安定で基質の上で用いるに適したアルミナ触媒が特許文献１０に開示されている。その安定化用材料はバリウム、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た材料である。酸化バリウム、二酸化ケイ素および希土類（ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムを包含）の酸化物が好適である。そのような安定化用材料を焼成を受けさせておいたアルミナの膜に接触させることで前記焼成アルミナ膜が高い表面積をより高い温度で維持するようにすることができる。

【００１３】

スリーウエイ触媒組成物が特許文献１１、１２および１３に開示されており、それはアルミナ、セリア、アルカリ金属の酸化物である助触媒および貴金属を含んで成る。Ｐｔ／Ｒｈが基になったＴＷＣ系にいろいろな金属酸化物、例えば希土類金属の酸化物、例えばセリアなどおよび卑金属の酸化物、例えばニッケルの酸化物などを混合することでそれの触媒効率を向上させる試みが特許文献１４および１５に記述されている。ランタナ成分、セリア、アルカリ金属酸化物および白金族金属から本質的に成る触媒作用成分とアルミナ支持体を含んで成る触媒が特許文献１６に開示されている。アルミナに担持させた白金族金属触媒が特許文献１７に開示されており、それにランタナまたはランタナが豊富な希土類酸化物による支持体安定化、セリアとアルカリ金属酸化物および場合により酸化ニッケルによる二重助触媒作用（ｄｏｕｂｌｅ　ｐｒｏｍｏｔｉｏｎ）を包含する修飾を受けさせている。

【００１４】

高温用途で用いるに有用なパラジウム含有触媒組成物が特許文献１８に開示されている。ランタンとバリウムを組み合わせると触媒成分であるパラジウムを担持するアルミナの優れた熱水安定化が得られることが確認されている。従って、アルミナが高温にさらされた時に相変換が起こって劇的な焼結が起こることが原因でパラジウム金属がアルミナから排除されることが回避される。粒状のバルクな金属酸化物を用いると触媒活性が向上する。そのバルクな金属酸化物を主にセリア含有および／またはセリア－ジルコニア含有粒子で構成させている。このような粒状のバルクな金属酸化物はその安定化を受けたアルミナ粒子とは容易には反応せず、従って、触媒助触媒効果（ｃａｔａｌｙｔｉｃａｌｌｙ　ｐｒｏｍｏｔｉｎｇ　ｅｆｆｅｃｔ）を示す。

【００１５】

触媒コンバーター装備自動車のテールパイプから出る排出物に入っているＨＣ、ＣＯおよびＮＯ$_x$に加えてＨ$_2$Ｓを制御する能力を有する触媒が特許文献１９に開示されている。Ｈ$_2$Ｓを吸収する化合物としてニッケルの酸化物および／または鉄の酸化物を用いることが知られている。

【００１６】

白金とロジウムが入っているＴＷＣ触媒組成物が特許文献２０に開示されており、そこでは、それを、セリウムとジルコニウムと鉄の塩が入っている水溶液をガンマアルミナ担体材料に含浸させるか或はアルミナをそれぞれセリウムとジルコニウムと鉄の酸化物と一緒に混合し、そして次に、この材料に焼成を５００から７００℃の空気中で受けさせた後、この材料に、白金の塩とロジウムの塩が入っている水溶液を含浸させ、乾燥させた後、２５０－６５０℃の温度の水素含有ガス中で処理を受けさせることで得ている。そのアルミナにカルシウム、ストロンチウム、マグネシウムまたはバリウム化合物による熱安定化を受けさせることも可能である。そのセリア－ジルコニア－酸化鉄処理を行った後、その処理した担体材料に白金とロジウムの塩が入っている水溶液を含浸させ、そして次に、この含浸させた材料に焼成を受けさせることが行われている。

【００１７】

セリアおよびアルミナと一緒にバリウム化合物およびジルコニウム化合物を混合すことで貴金属含有ＴＷＣ触媒の熱安定性を向上させ、それによって、アルミナのウオッシュコー

ト（ｗａｓｈｃｏａｔ）が高温暴露時に示す安定性を高める触媒作用部分を生じさせる方法が特許文献２１に開示されている。

【００１８】

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成る触媒組成物が特許文献２２および２３に開示されている。前記特許には、熱に安定なアルミナに担持されているパラジウムが入っているウオッシュコートを生じさせる目的でセリア、ジルコニアと組み合わせてアルカリ土類金属を利用することが提案されている。

【００１９】

高温に耐えるＴＷＣ触媒の製造方法が特許文献２４に開示されている。この方法は、ガンマもしくは活性アルミナの粒子が入っている水性スラリーを生じさせた後、このアルミナに、セリウムと、ジルコニウムと、鉄およびニッケルの少なくとも１種と、白金、パラジウムおよびロジウムの少なくとも１種と、場合によりネオジム、ランタンおよびプラセオジムの少なくとも１種を包含する選択した金属の可溶塩を含浸させることを包含する。その含浸を受けさせたアルミナに焼成を６００℃で受けさせた後、これを水に分散させてスラリーを生じさせ、このスラリーをハニカム担体に被覆した後、乾燥させることで、完成触媒を得ている。

【００２０】

内燃機関の排気ガスに含まれる窒素酸化物に還元を受けさせる目的で酸化ネオジムを用いることが特許文献２５、２６、２７、２８、２９および３０に開示されている。特に、特許文献３０には、焼成を高温で行う場合、活性化と安定化を受けた触媒支持体を生じさせるにはアルミナと一緒にランタニド系列の希土類金属を用いるのが有効であることが開示されている。そのような希土金属にはランタン、セリア、セリウム、プラセオジム、ネオジムなどが含まれると開示されている。

【００２１】

希薄気体流れから窒素酸化物、硫黄酸化物および燐酸化物を除去する方法が特許文献３１に開示されている。その方法は、（ａ）前記気体流れを再生可能吸着剤材料と酸化用触媒を含んで成る触媒含有捕捉剤の中に通すことで吸着され得る成分を前記吸着剤材料に吸着させ、（ｂ）燃焼性成分を前記気体流れの中に前記触媒含有捕捉剤部材の上流で導入して前記燃焼性成分を前記酸化用触媒の存在下で燃焼させることで前記吸着され得る成分を前記吸着剤材料から熱で脱離させそして（ｃ）前記吸着され得る成分が減少した流れを汚染物減少用触媒処理ゾーンに送りかつその吸着され得る成分が豊富な流れを前記触媒処理ゾーンの回りに迂回させることを含んで成る。

【００２２】

耐火性酸化物の層を２層以上と担体を含んで成るＴＷＣ触媒系は開示されている。排気ガス浄化用の触媒支持構造物（ｃａｔａｌｙｓｔ－ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）が特許文献３２に開示されており、これはアルミナもしくはジルコニア含有触媒の層を少なくとも２層と熱絶縁用のセラミック担体を含んで成り、前記アルミナもしくはジルコニア含有触媒層内の触媒は互いに異なっている。

【００２３】

排気ガス浄化用触媒が特許文献３３に開示されており、これは、耐火性金属酸化物で出来ていて各々が含有する白金族金属が異なる少なくとも２つの担体層を含有する。白金族金属を含まない耐火性金属酸化物の層が前記担体層の間および／または前記担体層の外側に位置する。

【００２４】

無機基質を含有しかつこの基質の表面に位置する耐熱性貴金属型の触媒を含有する１番目の多孔質担体層を有しかつこれの上に位置していて貴金属型の触媒を含有する２番目の耐熱性非多孔質粒状担体層を有する触媒が特許文献３４開示されている。前記２番目の担体層を前記１番目の担体層の表面の上に生じさせており、それは触媒力低下（ｃａｔａｌｙｓｔ　ｐｏｉｓｏｎ）に耐える。

【００２５】
排気ガス浄化用触媒が特許文献３５に開示されており、この触媒は、コージライトの如き無機担体基質と、この基質表面上に作られていて希土類金属、例えばランタンおよびセリウムなどと、白金またはパラジウムが上に位置しているアルミナ層と、前記アルミナを基とする１番目の層の上に作られていて上に卑金属、例えば鉄またはニッケルなどと希土類金属、例えばランタンまたはロジウムなどが位置している２番目の層を含んで成る。
【００２６】
一酸化炭素を低温で除去する能力を向上させた排気ガス浄化用触媒が特許文献３６に開示されている。その触媒は、コージライトで構成されている基質およびこの基質の表面に積層されている活性アルミナで出来ている２層を含んで成る。下方のアルミナ層はこれの上に位置する白金もしくはパラジウムを含有しそして上方のアルミナ層はこれの上に位置するロジウムと白金またはロジウムとパラジウムを含有する。
【００２７】
排気ガスの浄化で触媒作用を示す貴金属とハニカム担体を含んで成る排気ガス浄化用触媒が特許文献３７に開示されている。前記担体は内側と外側がアルミナ層で覆われており、その内側層の上に吸着されている貴金属の量の方が前記外側層のそれよりも多い。
【００２８】
多数のセル（ｃｅｌｌｓ）を排気ガス入り口側から排気ガス出口側に向かって含んで成っていて柱の形状を有する排気ガス浄化用モノリス型（ｍｏｎｏｌｉｔｈｉｃ）触媒が特許文献３８に開示されている。前記セル各々の内側壁表面にアルミナ層を生じさせて、このアルミナ層の上に触媒材料を位置させている。前記アルミナ層は内側に１番目のアルミナ層を含有しかつ表面側に２番目のアルミナ層を含有していて、前記１番目のアルミナ層にパラジウムおよびネオジムが入っておりそして前記２番目のアルミナ層に白金およびロジウムが入っている。
【００２９】
白金、パラジウムおよびロジウムから成る群から選択される１種の触媒成分を含有していてこれが触媒担体に担持されている触媒層が特許文献３９に開示されている。前記触媒層の上にアルミナコート層（ｃｏａｔ　ｌａｙｅｒ）が与えられている。このコート層には酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化鉄から成る群から選択される１種の酸化物とランタンおよびネオジムの少なくとも１種の酸化物（１－１０重量％）が入っている。
【００３０】
（ａ）クロム、タングステン、ＩＶＢ族金属およびこれらの混合物の酸化物から成る群から選択される金属酸化物とアルミナと希土類金属酸化物で出来ている触媒活性を示す焼成複合体および（ｂ）前記複合体に焼成を受けさせた後に白金族金属を触媒有効量で添加することで作られた触媒組成物が特許文献４０および４１に開示されている。その希土類金属にはセリウム、ランタンおよびネオジムが含まれる。
【００３１】
内側層にアルミナとセリアと白金が位置しそして外側層にアルミニウムとジルコニウムとロジウムが位置する２層触媒構造物が特許文献４２に開示されている。
【００３２】
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種の成分と、セリアと、セリアがドーパントとして添加されている（ｃｅｒｉａ－ｄｏｐｅｄ）アルミナを含有するアルミナ層が備わっている触媒複合体が特許文献４３に開示されている。２番目の層に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種の成分と、ランタンがドーパントとして添加されているアルミナと、プラセオジム安定化ジルコニウムと、酸化ランタンを含有させている。その２層を触媒担体の上に個別に位置させることで排気ガス浄化用触媒を生じさせている。
【００３３】
自動車用の層状触媒が特許文献４４に開示されており、その底層は、希土類酸化物含有ア

ルミナ支持体の上に分散している白金または白金とロジウムを含んで成り、そしてトップコート（ｔｏｐ　ｃｏａｔ）は、アルミナとジルコニアと希土類酸化物を含んで成る支持体の上に分散しているパラジウムとロジウムを含んで成る。

【００３４】

自動車用の層状触媒が特許文献４５に開示されており、それには、アルミナとランタナと他の希土類酸化物を含有する支持体の上に分散しているパラジウムを含んで成る１番目の層およびアルミナとジルコニアとランタナと希土類酸化物を含有する支持体の上に分散しているロジウムを含んで成る２番目のコートが備わっている。

【００３５】

２種類の触媒成分を含んで成る排気ガス用触媒が特許文献４６に開示されている。１つの成分は耐火性無機酸化物支持体の上に分散している白金を含んで成り、そして２番目の成分は耐火性無機酸化物支持体の上に分散しているパラジウムとロジウムを含んで成る。

【００３６】

排気ガス浄化用モノリス型スリーウエイ触媒を製造する方法が特許文献４７に開示されている。酸化セリウム含有活性アルミナ粉末をセリア粉末と一緒に分散させることで生じさせたコーティングスリップ（ｃｏａｔｉｎｇ　ｓｌｉｐ）で担体を処理した後、この処理した担体を焼くことによって、モノリス型担体に混合酸化物被膜を与える。次に、熱分解により、その酸化物被膜の上に白金、ロジウムおよび／またはパラジウムを配置する。場合により、前記コーティングスリップにジルコニア粉末を添加してもよい。

【００３７】

特許文献４８は白金族金属と卑金属と希土類金属と耐火性支持体を含有していてもよい触媒組成物に関する。その組成物を比較的不活性な担体、例えばハニカムなどの上に位置させてもよい。排気ガス処理用の触媒組成物が特許文献４９に開示されており、この組成物は、少なくとも１種の酸素貯蔵成分（ｏｘｙｇｅｎ　ｓｔｏｒａｇｅ　ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ）と少なくとも１種の貴金属成分が上に分散しておりそしてその直ぐ上に酸化ランタンを含んで成る上塗り層が分散している１番目の支持体と場合により２番目の支持体を含んで成る。前記触媒層は前記酸化ランタン層から離れて位置している。前記貴金属には白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムが含まれ得る。前記酸素貯蔵成分には鉄、ニッケル、コバルトおよび希土類から成る群の金属の酸化物が含まれ得る。これらの例はセリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジムなどである。

【００３８】

担体の上に個々別々の２つのコートの状態で位置する触媒組成物が特許文献５０に開示されている。１番目のコートには、上に１番目の白金触媒成分とバルクなセリアが分散していて安定化を受けたアルミナ支持体、バルクな酸化鉄、金属酸化物、例えばバルクな酸化ニッケル（これは硫化水素排出量の抑制で効果を示す）そしてこの１番目のコートの全体に渡って熱安定剤として分散しているバリアおよびジルコニアの一方または両方が入っている。２番目のコート（これは前記１番目のコートの上に位置するトップコートを構成していてもよい）には、上に１番目のロジウム触媒成分が分散している共形成（例えば共沈）希土類酸化物－ジルコニア支持体および上に２番目の白金触媒成分が分散している２番目の活性アルミナ支持体が含まれている。この２番目のコートに、また、活性アルミナ支持体上に分散している２番目のロジウム触媒成分および場合により３番目の白金触媒成分を含有させてもよい。

【００３９】

エンジン用排気ガス浄化装置が特許文献５１に開示されている。前記装置はエンジン、排気通路、NO_x吸着剤および硫黄捕捉手段を含んで成る。前記排気通路は上流末端部（エンジンから排気ガスを受け取る）から下流末端部（ここから排気ガスが放出される）に伸びている。この排気通路の中に前記NO_x吸着剤が配置されていて、そのNO_x吸着剤は、このNO_x吸着剤の中に流れ込む排気ガスに入っている酸素の濃度が前以て決めておいた酸素濃度より高くなった時に前記排気ガスに含まれているNO_xを吸着する。そのNO_x吸着剤は、このNO_x吸着剤の中に流れ込む排気ガスに入っている酸素の濃度が前以て

決めておいた酸素濃度より低くなった時にその吸着していたNO_xを放出する。前記排気通路の中に前記硫黄捕捉手段が前記NO_x吸着剤の上流に位置しており、これは前記排気ガスに含まれているSO_xを捕捉し、その捕捉されたSO_xは、この硫黄捕捉手段の中に流れ込む排気ガスに入っている酸素の濃度が前以て決めておいた酸素濃度より低い時には前記硫黄捕捉手段から放出されず、その結果として、SO_xが前記NO_x吸着剤の所に到達してそれに吸着されないようになっている。

【００４０】

内燃機関から出る排気ガスに入っている一酸化炭素、有機化合物および硫黄酸化物の濃度を低くする方法が特許文献５２に開示されている。その方法は、（ａ）１番目の接触ゾーンの中の硫黄酸化物吸着剤に前記排気ガスを接触させて前記排気ガスに入っている硫黄酸化物の少なくとも一部を前記硫黄酸化物吸着剤に吸着させ［ここで、この硫黄酸化物の吸着は、温度が排気ガスの温度に等しいか或はそれ以下の時には実質的に不可逆的である］、（ｂ）前記１番目の接触ゾーンから流出して来たガスを２番目の接触ゾーン内に位置する触媒と接触させることで前記１番目の接触ゾーンから流出して来たガスに入っている一酸化炭素および有機化合物の少なくとも一部を無害な生成物に変化させる変換に触媒作用を及ぼさせそして（ｃ）前記排気ガスの熱を間接的熱交換器で前記２番目の接触ゾーンに伝達することを含んで成る。

【００４１】

内燃機関の排気パイプの中に位置させた排気ガス浄化用装置が特許文献５２に開示されている。前記装置は、貴金属を含んで成っていて低い温度で優れたライトオフ（ｌｉｇｈｔ－ｏｆｆ）性能を示す組成物と電子供与性および二酸化窒素吸収性および放出性の中の少なくとも１つを示す基質および場合により炭化水素吸着性を示す吸着剤を含んで成る。

【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４，７１４，６９４号
【特許文献８】
米国特許第４，８０８，５６４号
【特許文献９】
米国特許第４，３６７，１６２号
【特許文献１０】
米国特許第４，４３８，２１９号
【特許文献１１】
米国特許第４，４７６，２４６号
【特許文献１２】
米国特許第４，５９１，５７８号
【特許文献１３】
米国特許第４，５９１，５８０号
【特許文献１４】
米国特許第３，９９３，５７２号

【特許文献１５】
米国特許第４，１５７，３１６号
【特許文献１６】
米国特許第４，５９１，５１８号
【特許文献１７】
米国特許第４，５９１，５８０号
【特許文献１８】
米国特許第４，６２４，９４０号
【特許文献１９】
米国特許第４，７８０，４４７号
【特許文献２０】
米国特許第４，２９４，７２６号
【特許文献２１】
米国特許第４，９６５，２４３号
【特許文献２２】
Ｊ０１２１００３２
【特許文献２３】
ＡＵ－６１５７２１
【特許文献２４】
米国特許第４，５０４，５９８号
【特許文献２５】
米国特許第３，７８７，５６０号
【特許文献２６】
米国特許第３，６７６，３７０号
【特許文献２７】
米国特許第３，５５２，９１３号
【特許文献２８】
米国特許第３，５４５，９１７号
【特許文献２９】
米国特許第３，５２４，７２１号
【特許文献３０】
米国特許第３，８９９，４４４号
【特許文献３１】
米国特許第５，７９２，４３６号
【特許文献３２】
特開１４５３８１／１９７５
【特許文献３３】
特開１０５２４０／１９８２
【特許文献３４】
特開５２５３０／１９８４
【特許文献３５】
特開１２７６４９／１９８４
【特許文献３６】
特開１９０３６／１９８５
【特許文献３７】
特開３１８２８／１９８５
【特許文献３８】
特開２３２２５３／１９８５
【特許文献３９】
特開７１５３８／８７

【特許文献４０】
米国特許第３，９５６，１８８号
【特許文献４１】
米国特許第４，０２１，１８５号
【特許文献４２】
米国特許第４，８０６，５１９号
【特許文献４３】
特開８８－２４０９４７
【特許文献４４】
特開昭６３－２０５１４１－Ａ
【特許文献４５】
特開昭６３－０７７５４４－Ａ
【特許文献４６】
特開昭６３－００７８９５－Ａ
【特許文献４７】
米国特許第４，５８７，２３１号
【特許文献４８】
米国特許第４，１３４，８６０号
【特許文献４９】
米国特許第４，９２３，８４２号
【特許文献５０】
米国特許第５，０５７，４８３号
【特許文献５１】
米国特許第５，４７２，６７３号
【特許文献５２】
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】
【００４２】
NO_x貯蔵成分が用いられている通常の前記触媒は、実際の用途下でNO_x捕捉剤がSO_xによって能力低下を起こすことが理由で長期の活性が失われることに苦しんでいると言った欠点を有する。その触媒で用いられているNO_x捕捉剤成分はSO_xを捕捉して非常に安定な硫酸塩を形成する傾向があり、そのNO_x貯蔵成分が有する捕捉能力を再生させるには極端な条件が要求されかつ燃料が非常に不利になってしまう。従って、気体流れに存在するSO_xを不可逆的に捕捉することでNO_x捕捉剤がSO_x、即ち硫黄酸化物による能力低下を起こすことがないようにし得るスリーウエイ触媒系を開発することが引き続き存在する目標である。
【課題を解決するための手段】
【００４３】
本発明は、気体流れからNO_xおよびSO_x汚染物を除去する方法に関し、この方法は、
（１）下流セクションおよび上流セクション：即ち
（Ａ）（ａ）１番目の支持体
（ｂ）１番目の白金成分、および
（ｃ）NO_x吸着成分、
を含んで成る下流セクション、および
（Ｂ）（ａ）２番目の支持体
（ｂ）２番目の白金成分、および
（ｃ）Ｍｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分、
を含んで成る上流セクション、

を含んで成る触媒複合体を準備し、そして
（２）吸着期間（ｓｏｒｂｉｎｇ　ｐｅｒｉｏｄ）中には、NO_xおよびSO_xを含んで成る希薄気体流れを前記上流セクションの中に吸着温度範囲内で通し、それによって、前記SO_x汚染物の少なくともいくらかを吸着させることでSO_xが減少した気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせ、この下流セクションが前記気体流れに入っている前記NO_xを吸着して減少させることで、NO_xが減少した気体流れを前記下流セクションから出させ、そして
（３）SO_x脱離期間中には、前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度を上昇させて脱離温度範囲内にし、それによって、前記上流セクション内で前記SO_x汚染物を脱離させかつそれの少なくともいくらかを減少させることで、SO_xが豊富な気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせるが、前記脱離温度範囲を前記SO_x汚染物が前記下流セクション内に実質的に吸着されることがないに充分なほど高くする、
段階を含んで成る。
【００４４】
本発明は、また、下流セクションおよび上流セクションを含んで成る触媒複合体を生じさせる方法にも関し、この方法は、
（ａ）水溶性もしくは分散性の１番目の白金成分と高い表面積を有する微細な耐火性酸化物であるNO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで１番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、
（ｂ）前記１番目の溶液もしくは分散液の１番目の層を１番目の支持体の上に生じさせ、
（ｃ）前記１番目の支持体の上に位置する前記１番目の層に入っている前記１番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の下流セクションを生じさせ、
（ｄ）水溶性もしくは分散性の２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで２番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、
（ｅ）前記２番目の溶液もしくは分散液の２番目の層を２番目の支持体の上に生じさせ、そして
（ｆ）前記２番目の支持体の上に位置する前記２番目の層に入っている前記２番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の上流セクションを生じさせる、
段階を含んで成る。
【００４５】
前記１番目の白金成分を変化させる段階に前記１番目の層に焼成を受けさせることを含めてもよくそして前記２番目の白金成分を変化させる段階に前記２番目の層に焼成を受けさせることを含めてもよい。本方法に、更に、（ｉ）前記水に不溶な１番目の白金成分を１番目のコートスラリー（ｃｏａｔ　ｓｌｕｒｒｙ）の中で細かく砕くことで前記１番目のスラリーの１番目の層を生じさせそして前記１番目のスラリーを乾燥させ、そして（ｉｉ）前記水に不溶な２番目の白金成分を２番目のコートスラリーの中で細かく砕くことで前記２番目のスラリーの２番目の層を前記１番目の層の上に生じさせそして前記２番目のスラリーを乾燥させる段階を含めてもよい。
【００４６】
そのように細かく砕くことで固体の大部分が好適には約１０ミクロン未満の粒子サイズを示すスラリーを生じさせる。前記１番目および２番目のスラリーの中の少なくとも一方に酢酸または硝酸を入れてもよい。前記１番目の白金成分および２番目の白金成分は硝酸白金であってもよい。本方法に、更に、前記１番目の層および２番目の層をハニカム型基質（ｈｏｎｅｙｃｏｍｂ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）の上に生じさせる段階を含めてもよい。
【００４７】

本発明は、また、下流セクションと上流セクション：即ち
（Ａ）（ａ）１番目の支持体
（ｂ）１番目の白金成分、および
（ｃ）NO_x吸着成分、
を含んで成る下流セクション、および
（Ｂ）（ａ）２番目の支持体
（ｂ）２番目の白金成分、および
（ｃ）Ｍｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分、
を含んで成る上流セクション、
を含んで成る触媒複合体にも関する。

【００４８】

本発明はスリーウエイ変換触媒（ＴＷＣ）として用いるに有用な種類の触媒複合体に向けたものである。本発明のＴＷＣ触媒複合体は排気ガス流れに入っている炭化水素および一酸化炭素の酸化そして窒素酸化物および硫黄酸化物の還元に同時に触媒作用を及ぼす。本発明の触媒複合体は、窒素酸化物を吸収するよりも硫黄酸化物を選択的にかつ可逆的に吸収することで本スリーウエイ変換触媒が硫黄酸化物によって触媒力低下を起こすことがないようにする硫黄酸化物吸収層を有する。

【００４９】

希薄燃焼エンジン、例えばガソリン直接噴射および部分希薄燃焼エンジンなどばかりでなくディーゼルエンジンの排気に由来するNO_xに還元を受けさせるには、希薄エンジン運転条件下でNO_xを捕捉して貯蔵しそして化学量論的もしくは濃厚エンジン運転条件下でNO_xを放出させてこれに還元を受けさせる必要がある。その希薄運転サイクル（ｌｅａｎ　ｏｐｅｒａｔｉｎｇ　ｃｙｃｌｅ）は典型的に１から３分の範囲でありそして濃厚運転サイクルは典型的に燃料の消費をできるだけ抑える目的で短い（１から５秒）。スリーウエイ変換触媒は一般にNO_x捕捉機能と触媒機能を果たすべきである。特別な理論で範囲を限定するものでないが、触媒作用捕捉剤（ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ｔｒａｐｓ）は下記の様式で機能すると考えている。

【００５０】

希薄エンジン運転条件の時には下記の反応が助長される。

NOからNO_2への酸化

$$\xrightarrow{\text{触媒}}$$

$$(a)\ NO + 1/2\,O_2 \rightarrow NO_2$$

NO_xを硝酸塩として貯蔵

$$(b)\ 2NO_2 + MCO_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow M(NO_3)_2 + CO_2$$

反応（ａ）は典型的に金属の酸化物または貴金属、例えば白金および／またはパラジウム触媒成分などによる触媒作用を受ける。反応（ｂ）は典型的に塩基性NO_x吸着剤（MCO_3）［これは一般にナトリウム、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］で助長される。例えば$BaCO_3$がNO_x吸着剤（MCO_3）の場合、$M(NO_3)_2$は$Ba(NO_3)_2$である。

【００５１】

化学量論的もしくは濃厚エンジン運転条件の時には下記の反応が助長され得る。

NO_x放出

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

NO_xからN_2に還元

触媒

(d) $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$

触媒

(e) $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$

反応（ｃ）でNO_xが放出されかつ塩基性のNO_x吸着剤（MCO_3）が生じる。反応（ｄ）および（ｅ）は典型的に金属の酸化物または貴金属、例えば白金および／またはパラジウム触媒成分などによる触媒作用を受ける。反応（ｄ）および（ｅ）では、一酸化炭素に加えてまた未燃焼の炭化水素である汚染物または水素も還元剤として働き得る。

【００５２】

SO_x汚染物が排気ガス流れに存在すると、このSO_x汚染物はNO_xと競合して、塩基性のNO_x吸着剤の能力を低下させる。SO_x汚染物が排気流れに存在すると、下記の反応が助長される。

SO_2からSO_3への酸化

触媒

(f) $SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$

SO_xが硫酸塩として貯蔵

(g) $SO_3 + MCO_3 \rightarrow MCO_4 + CO_2$

反応（ｆ）は反応（ａ）と同様に典型的に金属の酸化物または貴金属による触媒作用を受ける。反応（ｇ）では、SO_xが塩基性NO_x吸着剤（MCO_3）に存在するNO_x貯蔵部位を占めてCO_3またはNO_3に置き換わる。

【００５３】

触媒は、排気ガスが希薄状態の時にNO_xを吸着または捕捉しそして排気流れが濃厚状態の時にその貯蔵していたNO_xを放出する。次に、その放出されたNO_xが同じ触媒によって還元を受けることでN_2が生じる。エンジンにおける濃厚環境は、通常、エンジンの管理でか或は還元剤（例えば燃料またはCOまたはCO/H_2混合物）を排気パイプに注入することで濃厚状態を断続的に生じさせることで実現される。このように断続的に生じさせる濃厚状態の時期および頻度はエンジンから放出されるNO_xの濃度、排気の濃厚度または断続的濃厚状態の時の還元剤の濃度および望まれるNO_x変換率で決定される。通常は、希薄期間が長ければ長いほど断続的濃厚状態を長くする必要がある。断続的濃厚状態の時期をより長くする必要性は、このパルス（ｐｕｌｓｅ）中の還元剤の濃度をより高くすることで補うことができる。全体として、NO_x捕捉剤が捕捉するNO_xの量と断続的濃厚状態の時の還元剤の量を均衡させるべきである。希薄状態で起こさせるNO_x捕捉と濃厚状態で起こさせるNO_x捕捉剤再生は通常のディーゼル運転温度（１５０－４５０℃）で有効に起こる。この温度範囲を超えると、NO_x捕捉触媒の効率があまり有効でなくなる。排気流れに硫黄が入っていると触媒力が硫黄によって低下することから触媒が経時的に失活して来る。このように硫黄で能力が低下したNO_x捕捉剤を再生させるには、通常のディーゼル運転温度より高い温度で断続的濃厚状態（ｒｉｃｈ　ｐｕｌｓｅ）（またはパルス）を適用する必要がある。この再生に要する再生時間は、排気に入っている硫黄の濃度（または燃料の硫黄濃度）および触媒が硫黄含有流れにさらされた時間に依存する。脱硫中に添加する還元剤の量と触媒に捕捉されている硫黄の総量を釣り合わせるべき

である。長いパルスを１回用いるか或は短いパルスを複数回用いるかはエンジンの運転性（ｏｐｅｒａｂｉｌｉｔｙ）で決定されるであろう。

【００５４】

下記の用語を本明細書で用いる場合、これらが単数形または複数形であるかに拘わらず、以下に定義する意味を有する。

【００５５】

用語「触媒金属成分」または「白金金属成分」またはこれを含んで成る金属１種または２種以上の言及は、この金属１種または２種以上が元素形態で存在しているか或は合金として存在しているか或は化合物、例えば酸化物などとして存在しているかに拘わらず、触媒有効形態の金属１種または２種以上を意味する。

【００５６】

NO_x吸着剤に適用する如き用語「成分」または「成分２種以上」は、NO_xを捕捉するに有効な何らかの形態の金属を意味し、例えば酸素含有金属化合物、例えば金属の水酸化物、混合金属酸化物、金属酸化物または金属炭酸塩などを意味する。

【００５７】

用語「分散」をある成分をバルク（ｂｕｌｋ）支持体材料の上に分散させることに適用する場合、これは、バルク支持体材料を当該成分またはこれの前駆体が入っている溶液または他の液状懸濁液に浸けることを意味する。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）が入っている溶液に浸け、この浸けたアルミナ粒子を乾燥させそしてこの粒子を例えば空気中で約４５０℃から約７５０℃の温度に加熱（焼成）して前記硝酸ストロンチウムを支持体材料であるアルミナの上に分散している酸化ストロンチウムに変化させることを通して、吸着剤（ｓｏｒｂｅｎｔ）である酸化ストロンチウムを支持体材料であるアルミナの上に分散させることができる。

【００５８】

用語「気体流れ」または「排気ガス流れ」は気体状成分が入っている流れ、例えば内燃機関の排気などを意味し、これには、気体状でない成分、例えば液滴、固体粒子などが飛沫同伴して入っている可能性がある。

【００５９】

体積単位当たりの重量を記述する目的で用いる用語「ｇ／立方インチ」または「ｇ／立方フィート」は、空隙空間部、例えば気体流路などに起因する体積を包含する触媒もしくは捕捉部材の体積当たりの成分の重量を記述するものである。

【００６０】

用語「希薄」様式または処理操作は、処理を受けさせる気体流れに入っている酸素がこの気体流れに入っている全含有量の還元剤、例えばＨＣ、ＣＯおよびH_2などを酸化させるに必要な化学量論的量の酸素より多いことを意味する。

【００６１】

用語「混合金属酸化物」は、２種類の金属または多種類の金属の酸素化合物、例えばBa_2SrWO_6などを意味し、このような化合物は真の化合物であり、これに２種以上の個々の金属酸化物の単なる混合物、例えばＳｒＯとＢａＯの混合物などを包含させないことを意図する。

【００６２】

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。

【００６３】

用語「吸着する（ｓｏｒｂ）」は吸着を行うことを意味する。

【００６４】

用語「化学量論的／濃厚」様式または処理操作は、処理を受けさせる気体流れが集合的に化学量論的および濃厚運転状態（ｒｉｃｈ　ｏｐｅｒａｔｉｎｇ　ｃｏｎｄｉｔｉｉｏｎｓ）の気体流れであることを指すことを意味する。

【００６５】

省略形「ＴＯＳ」は稼働時間を意味する。

【００６６】

用語「ウォッシュコート」は、耐火性担体材料、例えばハニカム型担体部材（これは処理を受けさせる気体流れが中を通るに充分な間隙を有する）などに塗布された触媒材料または他の材料の薄い接着性被膜の意味（本技術分野で通常の）を有する。

【００６７】

省略形「ＨＴ」はヒドロタルサイト（ｈｙｄｒｏｔａｌｃｉｔｅ）を表す。

【００６８】

本発明に従い、気体流れからNO_xおよびSO_x汚染物を除去する方法を提供する。この方法は、下流セクションと上流セクションを有する触媒複合体を準備することを含んで成る。前記下流セクションは１番目の支持体と１番目の白金成分とNO_x吸着成分を含んで成る。前記上流セクションは２番目の支持体と２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分を含んで成る。吸着期間中には、NO_xおよびSO_xを含んで成る希薄気体流れを前記上流セクションの中に吸着温度範囲内で通し、それによって、前記SO_x汚染物の少なくともいくらかを吸着させることでSO_xが減少した気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせる。この下流セクションが前記気体流れに入っている前記NO_xを吸着して減少させることで、NO_xが減少した気体流れが前記下流セクションから出る。SO_x脱離期間中には、前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度を上昇させて脱離温度範囲内にし、それによって、前記上流セクション内で前記SO_x汚染物を脱離させかつそれの少なくともいくらかを減少させることで、SO_xが豊富な気体流れを前記上流セクションから出させて前記下流セクションに入らせる。前記脱離温度範囲を前記SO_x汚染物が前記下流セクション内に実質的に吸着されることがないに充分なほど高くする。

【００６９】

前記１番目および２番目の支持体は同一もしくは異なっていてもよく、シリカ、アルミナおよびチタニア化合物から成る群から選択される化合物であってもよい。前記１番目および２番目の支持体を好適にはアルミナ、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－セリアから成る群から選択する。より好適には、前記１番目および２番目の支持体はチタニアまたはシリカ－アルミン酸塩である。最も好適には、前記１番目および２番目の支持体は独立してチタニアまたはアルミナである。

【００７０】

前記下流セクションに入れるNO_x吸着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成る群から選択可能である。好適には、このNO_x吸着成分をカルシウム、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そしてセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの酸化物から成る群から選択する。このNO_x吸着成分をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの酸化物から成る群から選択してもよい。このNO_x吸着成分をカリウム、ナトリウム、リチウムおよびセシウムの酸化物から成る群から選択してもよい。このNO_x吸着成分をセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの酸化物から成る群から選択してもよい。具体的な態様では、このNO_x吸着成分はランタンおよびネオジムから成る群から選択される少なくとも１種の希土類金属成分と少なくとも１種のアルカリ土類金属成分である。

【００７１】

前記下流セクションに更に白金以外の１番目の白金族金属成分を含めてもよい。好適には、この１番目の白金族金属成分をパラジウム、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成る群から選択する。より好適には、この１番目の白金族金属成分はパラジウムである。

【００７２】

前記上流セクションに更に白金以外の２番目の白金族金属成分を含めてもよい。好適には、この２番目の白金族金属成分をパラジウム、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成る群から選択する。より好適には、この２番目の白金族金属成分はパラジウムである。好適には、前記下流セクションに前記１番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方インチ含有させそして前記上流セクションに前記２番目の白金成分を少なくとも約１ｇ／立方インチ含有させる。前記下流セクションまたは上流セクションに更にジルコニウム成分を含めてもよい。

【００７３】

この上に挙げたように、前記SO_x吸着成分はＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択可能である。このSO_x吸着成分は好適にはＭｇＯである。

【００７４】

前記脱離温度範囲を約５００℃より高くしてもよく、好適には約６００℃より高くしてもよく、より好適には約６００℃から約８００℃にしてもよく、最も好適には約６２５℃から約７５０℃にしてもよい。本方法に、更に、NO_x脱離期間中に前記希薄気体流れを濃厚気体流れに変化させかつ前記気体流れの温度をこれが脱離温度範囲内になるように上昇させて前記NO_x汚染物の少なくともいくらかに還元を受けさせかつ前記下流セクションから脱離させることでNO_xが豊富な気体流れを前記下流セクションから出させる段階を含めてもよい。前記下流セクションに更に下流の基質を含有させてもよくそして前記上流セクションに更に上流の基質を含有させてもよい。

【００７５】

使用時、本発明の触媒複合体に接触させる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物および硫黄酸化物を含んで成る排気ガス流れが希薄操作期間と化学量論的／濃厚操作期間を交互に持つように希薄操作状態と化学量論的／濃厚操作状態の間で交互に調整する。この処理を受けさせる排気ガスを発生するエンジンに供給する空気と燃料の比率を調整するか或は還元剤を本触媒の上流の気体流れの中に定期的に注入することで排気ガス流れを選択的に希薄状態または化学量論的／濃厚状態にしてもよい。ある程度希薄状態で燃焼するエンジン、例えばある程度希薄状態で燃焼するガソリンエンジンの場合には、これらが間欠的に短時間の濃厚もしくは化学量論的状態を伴って希薄状態で作動するような制御を伴わせた設計にする。実際、本耐硫黄性NO_x捕捉触媒複合体は希薄様式運転（１００℃から５００℃）中には入って来るSO_xを吸収しそして濃厚様式運転（約５００℃以上、好適には約６００℃以上、より好適には約６００℃から約８００℃、最も好適には約６２５℃から約７５０℃）中にはSO_xを脱離する（再生する）。この排気ガスの温度が希薄様式運転（１００℃から５００℃）に戻ると、その再生した耐硫黄性NO_x捕捉触媒複合体がその入って来るSO_xを再び選択的に吸収し得る。そのような希薄様式の期間を、本耐硫黄性NO_x捕捉触媒複合体がSO_xで飽和状態にならないように制御してもよい。

【００７６】

本組成物をモノリス型担体基質（ｍｏｎｏｌｉｔｈｉｃ　ｃａｒｒｉｅｒ　ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）に薄い被膜として塗布する時、これの材料の比率を通常は触媒および基質１立方インチ当たりの材料のグラム（ｇ／立方インチ）として表す。この尺度はモノリス型担体基質が異なった時に気体流路のセル（ｃｅｌｌ）の大きさが異なっても受け入れられる。白金族金属成分は白金族金属の重量を基にする。

【００７７】

本触媒複合体の構成をこの上に挙げた特定の構成にすると、結果として、存在する汚染物である硫黄酸化物を可逆的に捕捉する有効な触媒がもたらされ、それによって、本NO_x捕捉触媒をエンジンで用いた時に汚染物である硫黄酸化物がそれの触媒力を低下させることは起こらない。本触媒複合体は自己支持型（ｓｅｌｆ－ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ）製品、例えばペレットなどの形態であってもよく、より好適には、本耐硫黄性NO_x捕捉触媒複合体を担体（また基質とも呼ぶ）、好適にはハニカム型基質に担持させる。典型的ないわゆるハニカム型担体部材は、コージライトなどの如き材料で出来ている「ブリック（ｂｒｉｃｋ）」を含んで成り、これは担体部材の前部から後部に向かって伸びる微細な気体流路

を多数有する。このような微細な気体流路［これの数は面積１平方インチ当たり約１００から９００個の通路またはセル（「ｃｐｓｉ」）であり得る］の壁を触媒作用捕捉剤材料（ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ｔｒａｐ　ｍａｔｅｒｉａｌ）で覆う。

【００７８】

本発明は排気ガス流れを処理する方法を包含し、この方法は、一酸化炭素および／または炭化水素、窒素酸化物および硫黄酸化物を含んで成る気体流れをこの上に挙げた触媒複合体に接触させる段階を含んで成る。本発明はまた排気ガス流れを処理する方法も包含し、この方法は、この流れをこの上に挙げた触媒複合体に希薄運転期間と化学量論的もしくは濃厚運転期間が交互に存在する運転下で接触させる段階を含んで成る。接触を、排気ガス流れに入っているSO_xの少なくともいくらかが希薄運転期間中に本触媒作用材料に捕捉されそして化学量論的または濃厚運転期間中に放出されて還元を受けるような条件下で実施する。

【００７９】

本発明は、また、本発明の触媒複合体を生じさせる方法も包含する。具体的な態様において、本発明は、下流セクションおよび上流セクションを含んで成る触媒複合体を生じさせる方法に関し、この方法は、

（ａ）水溶性もしくは分散性の１番目の白金成分と高い表面積を有する微細な耐火性酸化物であるNO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで１番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、

（ｂ）前記１番目の溶液もしくは分散液の１番目の層を１番目の支持体の上に生じさせ、

（ｃ）前記１番目の支持体の上に位置する前記１番目の層に入っている前記１番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の下流セクションを生じさせ、

（ｄ）水溶性もしくは分散性の２番目の白金成分とＭｇ、Ｚｎ、Ｍｎ、ＦｅおよびＮｉの酸化物から成る群から選択されるSO_x吸着成分と水性液を一緒にすることで２番目の溶液もしくは分散液を生じさせるが、それらをそれらが前記液の実質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥させておき、

（ｅ）前記２番目の溶液もしくは分散液の２番目の層を２番目の支持体の上に生じさせ、そして

（ｆ）前記２番目の支持体の上に位置する前記２番目の層に入っている前記２番目の白金成分を水に不溶な形態に変化させることで前記触媒複合体の上流セクションを生じさせる、

段階を含んで成る。

【００８０】

本耐硫黄性触媒複合体に場合により本技術分野で公知の通常の成分を含有させてもよい。

【００８１】

本耐硫黄性NO_x捕捉触媒複合体に場合によりアルカリ土類金属（これは本組成物を安定にすると考えている）を含有させてもよい。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、好適にはストロンチウムおよびバリウムから成る群から選択可能である。このアルカリ土類金属成分に最も好適には酸化バリウムまたは酸化ストロンチウムを含める。安定化は、各層の触媒組成物の変換効率が高温でより長い期間に渡って維持されることを意味する。安定化を受けた支持体、例えばアルミナなど、および触媒作用成分、例えば貴金属などは高温にさらされても劣化に対してより高い耐性を示すことで、全体としてより良好な変換効率を維持する。支持体材料、例えば活性アルミナなどに熱安定化を安定剤または安定剤組み合わせを用いて受けさせておくとアルミナが高温で望ましくなくガンマからアルファに相変換を起こす速度が遅くなり得ることは米国特許第４，７２７，０５２号から公知である。このようなアルカリ土類金属を可溶形態で塗布した後、これに焼成を受けさせると、これは酸化物になる。そのような可溶バリウムを硝酸バリウム、酢酸バリウムまたは水酸化バリウムとして供給しそしてそのような可溶ストロンチウムを硝酸ストロンチウムまたは酢酸ストロンチウムとして供給するのが好

適であり、これらは全部、焼成時に酸化物になる。

【００８２】

本発明の耐硫黄性触媒複合体は適切な如何なる方法で製造されてもよい。好適な方法は、少なくとも１種の水溶性もしくは分散性白金成分の溶液とこの溶液の本質的に全部を吸収するに充分なほど乾燥している微細で高表面積の耐火性酸化物の混合物を生じさせることを含んで成る。白金以外の白金族金属成分を用いる場合、これを白金成分の場合と同じか或は異なる耐火性酸化物粒子に担持させてもよい。次に、この担持させた白金および他の成分を水に添加して、好適には粉砕することで、１番目のコート（層）スラリーを生じさせる。白金以外のその担持させた白金族成分をその担持させた白金成分と一緒に粉砕するか、或はそれを個別に粉砕した後に他の成分と一緒にすることで、そのようなコートスラリーを生じさせてもよい。特に好適な態様では、このコートスラリーに粉砕を結果として固体の実質的に全部が平均直径が１０ミクロメートル未満であると言った粒子サイズを有するようになるまで受けさせる。このコートスラリーを層に成形した後、乾燥させる。その結果として生じた層に入っている混合物中の白金成分および白金以外の任意の白金族金属成分を化学的にか或は焼成で水に不溶な形態に変化させる。好適には、この層に焼成を好適には少なくとも２５０℃の温度で受けさせる。別法として、また、米国特許第４，１３４，８６０号（引用することによって本明細書に組み入れられる）に開示されている方法を用いて本複合体の耐硫黄性触媒複合体を生じさせることも可能である。

【００８３】

このコートスラリーを巨大サイズ（ｍａｃｒｏｓｉｚｅｄ）の担体に付着させる時、その粉砕を受けさせたスラリーを前記担体に所望の任意様式で１回以上塗布する。このように、この担体に前記スラリーが適切な量で付着するまで前記担体を前記スラリーに１回以上浸漬してもよく、望まれるならば、それに中間的乾燥を伴わせてもよい。この触媒－助触媒金属成分－高表面積支持体複合体（ｃａｔａｌｙｔｉｃａｌｌｙ－ｐｒｏｍｏｔｉｎｇ　ｍｅｔａｌ　ｃｏｍｐｏｎｅｎｔ－ｈｉｇｈ　ａｒｅａ　ｓｕｐｐｏｒｔ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ）を担体に付着させる時に用いるスラリーの微細固体含有量をしばしば約２０から６０重量％、好適には約２５から５５重量％にする。

【００８４】

本発明の耐硫黄性触媒複合体を調製した後、適切な基質、好適には金属またはセラミック製ハニカム型担体に塗布してもよいか、或は自己圧縮型（ｓｅｌｆ－ｃｏｍｐｒｅｓｓｅｄ）にしてもよい。その粉砕を受けさせた触媒－助触媒金属成分－高表面積支持体複合体を前記担体に所望量で付着させてもよく、例えばこの複合体が被覆担体（ｃｏａｔｅｄ　ｃａｒｒｉｅｒ）の約２から４０重量％を構成するようにしてもよく、典型的なセラミック製ハニカム型構造物の場合には、それが好適には約５から３０重量％になるようにする。この担体に付着させた本複合体は、一般に、その接触させた担体の表面のほとんど（全部でなくても）を覆う被膜として生じる。この一緒にした構造物に乾燥および焼成を好適には少なくとも約２５０℃の温度であるが前記耐火性酸化物である支持体の高い表面積が過度に壊れるほどには高くない温度（所定状況下でそれが望まれる以外は）で受けさせてもよい。

【００８５】

本発明で生じさせる触媒で用いるに有用な担体は現実に金属製であってもよく、これを１種以上の金属または金属合金で構成させてもよい。このような金属製担体の形状は多様であり、例えば波形シートまたはモノリス（ｍｏｎｏｌｉｔｈｉｃ）形態であってもよい。好適な金属製支持体には、耐熱性卑金属合金、特に鉄が実質的または主要成分である合金が含まれる。そ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種以上を含有していて、これらの金属の総量が有利には合金の少なくとも約１５重量％を構成するようにしてもよく、例えば、これはクロムを約１０から２５重量％、アルミニウムを約３から８重量％およびニッケルを約２０重量％以下、即ちニッケルをいくらかまたは痕跡量より多い量で存在させる場合にはニッケルを少なくとも約１重量％含有していてもよい。好適な合金は他の１種以上の金属、例えばマンガン、銅、バナジウム、チタンなどを少量または

痕跡量含有し得る。このような金属担体の表面に酸化を極めて高い温度、例えば少なくとも約１０００℃で受けさせて、この担体の表面に酸化物層を生じさせることで前記合金の耐食性を向上させてもよく、そのようにすると、酸化を周囲温度で受けさせた場合の結果に比べて厚みが厚くなりかつ表面積が大きくなる。そのように担体である合金に高温による酸化を受けさせることで表面を酸化させる、即ち表面積を大きくすると、この担体への耐火性酸化物である支持体および触媒－助触媒金属成分の接着力が向上し得る。

【００８６】

適切な如何なる担体も使用可能であり、例えば通路がこれの中を流れる流体に開放されているように担体の入り口もしくは出口面から全体を通って伸びる複数の平行な微細気体流路を有する種類のモノリス型担体などを用いることができる。その通路はこれの流体入り口から流体出口に向かって本質的に真っすぐであり、これは壁で限定されており、この壁を本触媒作用材料で「ウォッシュコート」として覆い、結果として、その通路を通って流れる気体が本触媒作用材料に接触するようにする。このモノリス型担体の流路は薄壁通路であり、この通路の断面形状および大きさは適切な如何なる形状および大きさであってもよく、例えば台形、長方形、正方形、正弦形、六角形、楕円形、円形などであってもよい。そのような構造物は気体流入開口部（「セル」）を断面１平方インチ当たり約６０から約６００個またはそれ以上含んでいてもよい。セラミック製担体は適切な如何なる耐火性材料で作られていてもよく、例えばコージライト、コージライト－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などで作られていてもよい。金属製ハニカムは耐火性金属、例えばステンレス鋼または鉄が基になった他の適切な耐食性合金などで作られていてもよい。

【００８７】

このような基質は入り口から出口に向かって伸びる多数の平行な通路を含んで成るモノリス型ハニカムを構成していてもよい。このモノリスをセラミック製モノリスおよび金属製モノリスの群から選択してもよい。ハニカムをフロースルーモノリス（ｆｌｏｗ　ｔｈｒｏｕｇｈ　ｍｏｎｏｌｉｔｈｓ）およびウォールフロー（ｗａｌｌ　ｆｌｏｗ）モノリスを包含する群から選択してもよい。そのようなモノリス型担体は流れ通路（「セル」）を断面１平方インチ当たり約７００個またはそれ以上の数で含んでいてもよいが、ずっと少ない数も使用可能である。例えば、この担体はセルを１平方インチ当たり約６０から６００、より通常には約２００から４００個（「ｃｐｓｉ」）持っていてもよい。本耐硫黄性触媒複合体をモノリス型基質の上に層の状態で被覆してもよく、それによって、このモノリス型基質が本触媒作用組成物をモノリス体積当たりの組成物のグラムを基にして一般に約０．５０ｇ／立方インチから約６．０ｇ／立方インチ、好適には約１．０ｇ／立方インチから約５．０ｇ／立方インチの量で含有するようにしてもよい。

【００８８】

本発明は、入り口末端部被覆用組成物（ｉｎｌｅｔ　ｅｎｄ　ｃｏａｔｉｎｇ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）を含んで成る入り口末端部用流体をこの上に示した如き基質の中に流し込むことを含んで成る方法を包含する。本発明の目的で、流体は液体、スラリー、溶液、懸濁液などを包含する。このような水性液を通路入り口の中に流し込んで、入り口末端部から出口末端部に向かう長さの少なくとも一部分に渡って広がらせることで入り口末端部の層被膜を生じさせ、それによって、少なくとも一方の入り口末端部の被膜が入り口末端部から出口末端部に向かう長さの一部のみに広がるようにする。各入り口末端部の被膜を生じさせた後、気体流れを前記通路の中に入り口末端部から強制的に流れ込ませながら真空を出口末端部にかけるが、これを、入り口層被膜の各々の長さが大きく変化しないようにして行う。少なくとも１種の出口末端部被覆用組成物を含んで成る少なくとも１種の出口末端部用水性流体を前記基質の出口末端部の所から前記基質の中に通路出口の少なくともいくらかに通して流し込む。この水性液を前記通路の中に流し込んで、出口末端部から入り口末端部に向かう長さの少なくとも一部分に渡って広がらせることで、出口末端部の層被膜を少なくとも１層生じさせる。この方法に、更に、各出口末端部の被膜を生じさせ

た後に気体流れを前記通路の中に出口末端部から強制的に流れ込ませながら真空を入り口末端部にかけることを含めてもよく、これを、出口層被膜の各々の長さが大きく変化しないようにして行う。

【００８９】

この方法に、更に、入り口層の入り口用貴金属成分および出口層の出口用貴金属成分から選択される貴金属成分を入り口用耐火性酸化物および入り口用希土類金属酸化物成分および出口用耐火性酸化物および出口用希土類金属酸化物成分から選択される個々の入り口もしくは出口構成要素に固着させる段階を含めてもよい。この固着は前記入り口層および出口層の被覆を行う前に実施可能である。この固着段階に前記貴金属成分を個々の耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物に化学的に固着させることを含めてもよい。別法として、この固着段階に、前記個々の耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物の上で前記貴金属成分に熱処理を受けさせることを含めてもよい。この固着段階に前記貴金属成分に焼成を個々の耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物の上で受けさせることを含める。この焼成段階は２００℃（好適には２５０℃）から９００℃で０．１から１０時間実施可能である。このように各層を熱で固着させる段階を、好適には、被覆後であるが次の層を被覆する前に実施する。層全部の被覆が終了した後に基質の熱処理段階を２００℃から４００℃で１から１０秒間実施してもよい。この基質の焼成段階を、好適には、あらゆる層の被覆が終了した時点で実施する。この焼成段階を２５０℃から９００℃で０．１から１０時間実施する。

【００９０】

好適には、貴金属を支持体に前以て固着させておいてもよい。別法として、この方法に、更に、可溶成分、例えばある種の貴金属成分などを耐火性酸化物または希土類金属酸化物成分の中の１つに層として固着させることも含め、この固着を層被覆前に実施してもよい。この固着段階に貴金属を個々の耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物の上に化学的に固着させることを含めてもよい。この固着段階に、より好適には、貴金属に熱処理を耐火性酸化物および／または希土類金属酸化物の上で受けさせることを含める。１層以上の層の被覆が完了した後に行う前記基質の熱処理段階を２００℃から４００℃で１から１０、好適には2から6秒間実施する。２００℃から４００℃に加熱しておいた気体流れ、好適には空気を強制的に送り込むことで熱を供給する。このような範囲の温度にすると可溶成分、例えば貴金属成分などの実質的な固着が起こることを確認した。この気体流れの流量と温度の組み合わせは前記被膜層を熱するに充分でなければならず、好適には次の層を付着させる前に行う次の冷却段階で冷却が迅速に起こり得ることで下に位置する基質にかかる熱が最低限であるような組み合わせでなければならない。好適には、各層を熱で固着させた後に好適には周囲の空気で冷却する段階を、被覆後であるが次の層を被覆する前に行う。この冷却段階を、好適には、典型的には５℃から４０℃の周囲空気を適切な流量で２から２０、好適には４から１０秒間用いて行う。この周囲空気の流量と気体流れの温度の組み合わせは、その被覆層を冷却するに充分でなければならない。この方法では、この上に記述した本発明の製品が生じるように基質を複数の層で連続的に覆ってもよい。好適な方法は、貴金属成分を耐火性酸化物および希土類金属酸化物成分に固着させる段階を含んで成り、この固着を１番目の層および２番目の層の被覆を行う前に実施する。

【００９１】

更に別の態様では、この方法に、その部分的に浸漬した基質に真空をコーティング媒体（ｃｏａｔｉｎｇ　ｍｅｄｉａ）がその浴から通路の各々の中に前以て指定しておいた距離だけ上方に向かって引き込まれるに充分な強度で充分な時間かけることで各浸漬段階毎に均一な被膜プロファイル（ｃｏａｔｉｎｇ　ｐｒｏｆｉｌｅ）をその中に生じさせる段階を含める。場合によるが好適には、その基質をひっくり返して反対末端部から被覆過程を繰り返してもよい。この被覆を受けさせた基質に熱による固着を層形成後に受けさせるべきである。

【００９２】

この方法に最終的な焼成段階を含めてもよい。これはオーブンを用いて層被覆と層被覆の

間にか或は基質へのあらゆる層の被覆が完了した後に実施可能である。この焼成は２５０℃から９００℃で０．１から１０時間、好適には４５０℃から７５０℃で０．５から２時間実施可能である。あらゆる層の被覆が完了した後の基質に焼成を受けさせてもよい。

【００９３】

本発明の方法の面では、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物の１種以上を包含する有害な成分を含有する気体を処理する方法を提供し、この方法では、その最初に存在していた有害な成分の各々の少なくともいくらかを無害な物質、例えば水、二酸化炭素および窒素に変化させることで処理を行う。この方法に、前記気体をこの上に記述した触媒組成物に変換条件（例えば本触媒組成物に流入する気体の温度が約１００℃から９５０℃）で接触させる段階を含める。

【００９４】

本発明を本発明の具体的な態様に関して詳細に記述してきたが、そのような態様は説明的であり、本発明の範囲を添付請求の範囲で限定する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/058825 A2

(51) International Patent Classification⁷: B01D 53/94, F01N 3/08

(21) International Application Number: PCT/US02/01850

(22) International Filing Date: 22 January 2002 (22.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/771,281 26 January 2001 (26.01.2001) US

(71) Applicant: **ENGELHARD CORPORATION** [US/US]; 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(72) Inventors: **HU, Zhicheng**; 3 Woodruff Road, Edison, NJ 08820 (US). **BURK, Patrick, L.**; 104 Juniper Drive, Freehold, NJ 07728 (US). **CHEN, Shau-Lin, F.**; 12 Ambrose Valley Lane, Piscataway, NJ 08854 (US).

(74) Agents: **MILLER, Stephen, I.** et al.; Engelhard Corporation, 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(81) Designated States *(national)*: 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SO_X TRAP FOR ENHANCING NO_X TRAP PERFORMANCE AND METHODS OF MAKING AND USING THE SAME

(57) Abstract: The present invention relates to a method and a catalyst composite useful for reducing contaminants in exhaust gas streams, especially gaseous streams containing sulfur oxide contaminants. More specifically, the present invention is concerned with a method for removing NO_X and SO_X contaminants from a gaseous stream comprising providing a catalyst composite having a downstream section and upstream section. The downstreams section comprises a first support, a first platinum component, and a NO_X sorbent component. The upstream section comprises a second support, a second platinum component, and a SO_X sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni. In a sorbing period, a lean gaseous stream comprising NO_X and SO_X is passed within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_X contaminants and thereby provide a SO_X depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The downstream section sorbs and abates the NO_X in the gaseous stream and thereby provides a NO_X depleted gaseous stream exiting the downstream section. In a SO_X desorbing period, the lean gaseous stream is converted to a rich gaseous stream and the temperature of the gaseous stream is raised to within a desorbing temperature range to thereby desorb and abate at least some of the SO_X contaminants in the upstream section and thereby provide a SO_X enriched gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The desorbing temperature range is sufficiently high such that the SO_X contaminant are substantially not sorbed in the downstream section.

WO 02/058825 A2

SO_X TRAP FOR ENHANCING NO_X TRAP PERFORMANCE AND METHODS OF MAKING AND USING THE SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

The present invention relates to a method and a catalyst composite useful for reducing contaminants in exhaust gas streams, especially gaseous streams containing sulfur oxide contaminants. More specifically, the present invention is concerned with a method for removing NO_X and SO_X contaminants from a gaseous stream comprising providing a catalyst composite having a downstream section and an upstream section. The downstream section comprises a first support, a first platinum component, and a NOx sorbent component. The upstream section comprises a second support, a second platinum component, and a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni. In a sorbing period, a lean gaseous stream comprising NO_X and SO_X is passed within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_X contaminants and thereby provide a SO_X depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The downstream section sorbs and abates the NO_X in the gaseous stream and thereby provides a NO_X depleted gaseous stream exiting the downstream section. In a SO_X desorbing period, the lean gaseous stream is converted to a rich gaseous stream and the temperature of the gaseous stream is raised to within a desorbing temperature range to thereby desorb and abate at least some of the SO_X contaminants in the upstream section and thereby provide a SO_X enriched gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The desorbing temperature range is sufficiently high such that the SO_X contaminants are substantially not sorbed in the downstream section.

Related Art

Three-way conversion catalysts ("TWC") have utility in a number of fields including the abatement of nitrogen oxides ("NO_X"), carbon monoxide ("CO"), and hydrocarbon ("HC") pollutants from internal combustion engines, such as automobile and other gasoline-fueled engines. Three-way conversion catalysts are polyfunctional because they have the ability to substantially simultaneously catalyze

the oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide and the reduction of nitrogen oxides. Emissions standards for nitrogen oxides, carbon monoxide, and unburned hydrocarbon contaminants have been set by various government agencies and must be met by new automobiles. In order to meet such standards, catalytic converters containing a TWC catalyst are located in the exhaust gas line of internal combustion engines. The catalysts promote the oxidation by oxygen in the exhaust gas of the unburned hydrocarbons and carbon monoxide and the reduction of nitrogen oxides to nitrogen. For example, it is known to treat the exhaust of engines with a catalyst/NO_X sorbent which stores NO_X during periods of lean (oxygen-rich) operation, and releases the stored NO_X during the rich (relatively fuel-rich) periods of operation. During periods of rich operation, the catalyst component of the catalyst/NO_X sorbent promotes the reduction of NO_X to nitrogen by reaction of NO_X (including NO_X released from the NO_X sorbent) with HC, CO, and/or hydrogen present in the exhaust.

TWC catalysts exhibiting good activity and long life comprise one or more platinum group metals, e.g., platinum, palladium, rhodium, ruthenium, and iridium. These catalysts are employed with a high surface area, refractory oxide support such as a high surface area alumina coating. The support is carried on a suitable carrier or substrate such as a monolithic carrier comprising a refractory ceramic or metal honeycomb structure, or refractory particles such as spheres or short, extruded segments of a suitable refractory material. The supported catalyst is generally used with a NO_X storage (sorbent) component including alkaline earth metal oxides, such as oxides of Ca, Sr and Ba, alkali metal oxides such as oxides of K, Na, Li and Cs, and rare earth metal oxides such as oxides of Ce, La, Pr and Nd, see United States Patent No. 5,473,887.

Sulfur oxide ("SO_X") contaminants present in an exhaust gaseous stream tend to poison and thereby inactivate TWC catalysts. SO_X is a particular problem because it is generated by the oxidation of sulfur compound impurities often found in gasoline and diesel fuel. TWC catalysts employing NO_X storage components tend to suffer from loss of long-term activity because of SO_X poisoning of the NO_X traps. NO_X trap components also trap SO_X and form very stable sulfates which require extreme conditions and a high fuel penalty to regenerate the trapping capacity of the NO_X storage component. A guard or filter (e.g., alumina) may be placed before the TWC catalyst to protect the catalyst from SO_X but these guards or filters often become saturated with SO_X.

High surface refractory metal oxides are often employed as a support for many of the catalytic components. For example, high surface area alumina materials, also referred to as "gamma alumina" or "activated alumina" typically exhibit a BET (Brunauer, Emmett, and Teller) surface area in excess of 60 square meters per gram ("m^2/g"), and often up to about 200 m^2/g or more. Such activated alumina is usually a mixture of the gamma and delta phases of alumina, but may also contain substantial amounts of eta, kappa and theta alumina phases. Refractory metal oxides other than activated alumina may be utilized as a support for at least some of the catalytic components in a given catalyst. For example, bulk ceria, zirconia, alpha alumina and other materials are known for such use. Although many of these materials have a lower BET surface area than activated alumina, that disadvantage tends to be offset by the greater durability of the resulting catalyst.

Exhaust gas temperatures can reach 1000°C. in a moving vehicle and such elevated temperatures can cause activated alumina, or other support material, to undergo thermal degradation with accompanying volume shrinkage especially in the presence of steam. During this degradation, the catalytic metal becomes occluded in the shrunken support medium with a loss of exposed catalyst surface area and a corresponding decrease in catalytic activity. United States Patent No. 4,171,288 discloses a method to stabilize alumina supports against such thermal degradation by the use of materials such as zirconia, titania, alkaline earth metal oxides such as baria, calcia, or strontia, or rare earth metal oxides such as ceria, lanthana, and mixtures of two or more rare earth metal oxides.

United States Patent Nos. 4,714,694, 4.727,052, and 4,708,946 disclose the use of bulk cerium oxide (ceria) to provide a refractory oxide support for platinum group metals other than rhodium. Highly dispersed, small crystallites of platinum on the ceria particles may be formed and stabilized by impregnation with a solution of an aluminum compound followed by calcination.

United States Patent No. 3,993,572 discloses catalysts for promoting selective oxidation and reduction reactions. The catalyst contains platinum group metal, rare earth metal (ceria) and alumina components which may be supported on a relatively inert carrier such as a honeycomb.

United States Patent No. 4,714,694 discloses a method of making a material which includes impregnating bulk ceria or a bulk ceria precursor with an aluminum compound and calcining the impregnated ceria to provide an aluminum stabilized ceria.

United States Patent No. 4,808,564 discloses a catalyst for the purification of exhaust gases having improved durability which comprises a support substrate, a catalyst carrier layer formed on the support substrate and catalyst ingredients carried on the catalyst carrier layer. The catalyst carrier layer comprises oxides of lanthanum and cerium in which the molar fraction of lanthanum atoms to total rare earth atoms is 0.05 to 0.20 and the ratio of the number of the total rare earth atoms to the number of aluminum atoms is 0.05 to 0.25.

United States Patent No. 4,367,162 discloses a three-way catalyst system which comprises a carrier having a substructure of refractory material in the form of a honeycomb structure and a porous layer of a powder formed on the surface thereof selected from the group consisting of a powder of zirconium oxide and a mixed powder of zirconium oxide powder with at least powder selected from the group consisting of alumina, alumina-magnesia spinel and cerium oxide, and a catalyst ingredient supported thereon consisting of cerium oxide and a metal selected from the group consisting of platinum, palladium, and mixtures thereof.

United States Patent No. 4,438,219 discloses an alumina catalyst, stable at high temperatures, for use on a substrate. The stabilizing material is derived from barium, silicon, rare earth metals, alkali and alkaline earth metals, boron, thorium, hafnium, and zirconium. Barium oxide, silicon dioxide, and rare earth oxides including lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium are preferred. Contacting the stabilizing material with a calcined alumina film permits the calcined alumina film to retain a high surface area at higher temperatures.

United States Patent Nos. 4,476,246, 4,591,578 and 4,591,580 disclose three-way catalyst compositions comprising alumina, ceria, an alkali metal oxide promoter, and Noble metals. United States Patent Nos. 3,993,572 and 4,157,316 describe attempts to improve the catalyst efficiency of Pt/Rh based TWC systems by incorporating a variety of metal oxides, e.g., rare earth metal oxides such as ceria and base metal oxides such as nickel oxides. United States Patent No. 4,591,518 discloses a catalyst comprising an alumina support with catalytic

components consisting essentially of a lanthana component, ceria, an alkali metal oxide, and a platinum group metal. United States Patent No. 4,591,580 discloses an alumina supported platinum group metal catalyst modified to include support stabilization by lanthana or lanthana rich rare earth oxides, double promotion by ceria and alkali metal oxides and optionally nickel oxide.

United States Patent No. 4,624,940 discloses palladium containing catalyst compositions useful for high temperature applications. The combination of lanthanum and barium is found to provide a superior hydrothermal stabilization of alumina which supports the catalytic component, palladium. Thus, the palladium metal expulsion from the alumina due to phase transformation to encounter drastic sintering upon high temperature exposure is avoided. The use of particulate bulk metal oxide enhances catalytic activities. The bulk metal oxide consists of primarily ceria containing and/or ceria-zirconia containing particles. These particulate bulk metal oxides do not readily react with the stabilized alumina particles, thus, provide the catalytically promoting effect.

United States Patent No. 4,780,447 discloses a catalyst capable of controlling HC, CO and NO_x as well as H_2S in emissions from the tailpipe of catalytic converter equipped automobiles. The use of nickel oxides and/or iron oxides is known as a H_2S gettering of compound.

United States Patent No. 4,294,726 discloses a TWC catalyst composition containing platinum and rhodium obtained by impregnating a gamma alumina carrier material with an aqueous solution of cerium, zirconium and iron salts or mixing the alumina with oxides of, respectively, cerium, zirconium and iron, and then calcining the material at 500°C. to 700°C. in air after which the material is impregnated with an aqueous solution of a salt of platinum and a salt of rhodium dried and subsequently treated in a hydrogen-containing gas at a temperature of 250°C.-650°C. The alumina may be thermally stabilized with calcium, strontium, magnesium or barium compounds. The ceria-zirconia-iron oxide treatment is followed by impregnating the treated carrier material with aqueous salts of platinum and rhodium and then calcining the impregnated material.

United States Patent No. 4,965,243 discloses a method to improve the thermal stability of a TWC catalyst containing precious metals by incorporating a barium compound and a zirconium compound together with ceria and alumina to

form a catalytic moiety to enhance stability of the alumina washcoat upon exposure to high temperature.

J01210032 and AU-615721 disclose a catalytic composition comprising palladium, rhodium, active alumina, a cerium compound, a strontium compound and a zirconium compound. These patents suggests the utility of alkaline earth metals in combination with ceria, zirconia to form a thermally stable alumina supported palladium containing washcoat.

United States Patent No 4,504,598 discloses a process for producing a high temperature resistant TWC catalyst. The process includes forming an aqueous slurry of particles of gamma or activated alumina and impregnating the alumina with soluble salts of selected metals including cerium, zirconium, at least one of iron and nickel and at least one of platinum, palladium and rhodium and, optionally, at least one of neodymium, lanthanum, and praseodymium. The impregnated alumina is calcined at 600°C. and then dispersed in water to prepare a slurry which is coated on a honeycomb carrier and dried to obtain a finished catalyst.

United States Patent Nos. 3,787,560, 3,676,370, 3,552,913, 3,545,917, 3,524,721 and 3,899,444 disclose the use of neodymium oxide for use in reducing nitric oxide in exhaust gases of internal combustion engines. United States Patent No. 3,899,444 in particular discloses that rare earth metals of the lanthanide series are useful with alumina to form an activated stabilized catalyst support when calcined at elevated temperatures. Such rare earth metals are disclosed to include lanthanum, ceria, cerium, praseodymium, neodymium and others.

United States Patent No. 5,792,436 discloses a method for removing nitrogen oxides, sulfur oxides, and phosphorus oxides from a lean gaseous stream. The method comprises (a) passing the gaseous stream through a catalyzed trap comprising a regenerable sorbent material and an oxidation catalyst and sorbing the sorbable components into the sorbent material, (b) introducing a combustible component into the gaseous stream upstream of the catalyzed trap member and combusting the combustible component in the presence of the oxidation catalyst to thermally desorb the sorbable component from the sorbent material, and (c) passing the sorbable component-depleted stream to a catalytic treatment zone for the abatement of the pollutants and by-passing the sorbable component-enriched stream around the catalytic treatment zone.

TWC catalyst systems comprising a carrier and two or more layers of refractory oxide are disclosed. Japanese Patent Publication No. 145381/1975 discloses a catalyst-supported structure for purifying exhaust gases comprising a thermally insulating ceramic carrier and at least two layers of catalyst containing alumina or zirconia, the catalysts containing alumina or zirconia layers being different from each other.

Japanese Patent Publication No. 105240/1982 discloses a catalyst for purifying exhaust gases containing at least two carrier layers of a refractory metal oxide, each containing a different platinum-group metal. A layer of a refractory metal oxide free from the platinum-group metal is positioned between the carrier layers and/or on the outside of these carrier layers.

Japanese Patent Publication No. 52530/1984 discloses a catalyst having a first porous carrier layer composed of an inorganic substrate and a heat-resistant Noble metal-type catalyst deposited on the surface of the substrate and a second heat-resistant non-porous granular carrier layer having deposited thereon a Noble metal-type catalyst. The second carrier layer is formed on the surface of the first carrier layer and has resistance to the catalyst poison.

Japanese Patent Publication No. 127649/1984 discloses a catalyst for purifying exhaust gases comprising an inorganic carrier substrate such as cordierite, an alumina layer formed on the surface of the substrate and having deposited thereon a rare earth metal, such as lanthanum and cerium, and platinum or palladium, and a second layer formed on the first alumina-based layer and having deposited thereon a base metal such as iron or nickel and a rare earth metal such as lanthanum or rhodium.

Japanese Patent Publication No. 19036/1985 discloses a catalyst for purifying exhaust gases having an enhanced ability to remove carbon monoxide at low temperatures. The catalyst comprises a substrate composed of cordierite and two layers of active alumina laminated to the surface of the substrate. The lower alumina layer contains platinum or vanadium deposited thereon, and the upper alumina layer contains rhodium and platinum, or rhodium and palladium, deposited thereon.

Japanese Patent Publication No. 31828/1985 discloses a catalyst for purifying exhaust gases comprising a honeycomb carrier and a Noble metal having a catalytic action for purifying exhaust gases. The carrier is covered with an inside and an outside alumina layer, the inside layer having more Noble metal adsorbed thereon than the outside layer.

Japanese Patent Publication No. 232253/1985 discloses a monolithic catalyst for purifying exhaust gases in the shape of a pillar and comprising a number of cells disposed from an exhaust gas inlet side toward an exhaust gas outlet side. An alumina layer is formed on the inner wall surface of each of the cells and catalyst ingredients are deposited on the alumina layer. The alumina layer consists of a first alumina layer on the inside and a second alumina layer on the surface side, the first alumina layer having palladium and neodymium, and the second alumina layer having platinum and rhodium.

Japanese Kokai 71538/87 discloses a catalyst layer supported on a catalyst carrier and containing one catalyst component selected from the group consisting of platinum, palladium and rhodium. An alumina coat layer is provided on the catalyst layer. The coat layer contains one oxide selected from the group consisting of cerium oxide, nickel oxide, molybdenum oxide, iron oxide and at least one oxide of lanthanum and neodymium (1-10% by wt.).

United States Patent Nos. 3,956,188 and 4,021,185 disclose a catalyst composition having (a) a catalytically active, calcined composite of alumina, a rare earth metal oxide and a metal oxide selected from the group consisting of an oxide of chromium, tungsten, a group IVB metal and mixtures thereof and (b) a catalytically effective amount of a platinum group metal added thereto after calcination of the composite. The rare earth metals include cerium, lanthanum and neodymium.

United States Patent No. 4,806,519, discloses a two layer catalyst structure having alumina, ceria and platinum on the inner layer and aluminum, zirconium and rhodium on the outer layer.

JP-88-240947 discloses a catalyst composite which includes an alumina layer containing ceria, ceria-doped alumina and at least one component selected from the group of platinum, palladium and rhodium. A second layer

contains lanthanum-doped alumina, praseodymium-stabilized zirconium, and lanthanum oxide and at least one component selected from the group of palladium and rhodium. The two layers are placed on a catalyst carrier separately to form a catalyst for exhaust gas purification.

Japanese Patent J-63-205141-A discloses a layered automotive catalyst in which the bottom layer comprises platinum or platinum and rhodium dispersed on an alumina support containing rare earth oxides, and a top coat which comprises palladium and rhodium dispersed on a support comprising alumina, zirconia and rare earth oxides.

Japanese Patent J-63-077544-A discloses a layered automotive catalyst having a first layer comprising palladium dispersed on a support comprising alumina, lanthana and other rare earth oxides and a second coat comprising rhodium dispersed on a support comprising alumina, zirconia, lanthana and rare earth oxides.

Japanese Patent J-63-007895-A discloses an exhaust gas catalyst comprising two catalytic components. One component comprises platinum dispersed on a refractory inorganic oxide support and a second component comprises palladium and rhodium dispersed on a refractory inorganic oxide support.

United States Patent No. 4,587,231 discloses a method of producing a monolithic three-way catalyst for the purification of exhaust gases. A mixed oxide coating is applied to a monolithic carrier by treating the carrier with a coating slip in which an active alumina powder containing cerium oxide is dispersed together with a ceria powder and then baking the treated carrier. Platinum, rhodium and/or palladium are then deposited on the oxide coating by a thermal decomposition. Optionally, a zirconia powder may be added to the coating slip.

United States Patent No. 4,134,860 relates to catalyst compositions that can contain platinum group metals, base metals, rare earth metals and refractory supports. The composition can be deposited on a relatively inert carrier such as a honeycomb. United States Patent No. 4,923,842 discloses a catalytic composition for treating exhaust gases comprising a first support having dispersed thereon at least one oxygen storage component and at least one Noble metal component, and having dispersed immediately thereon an overlayer comprising lanthanum oxide and optionally a second support. The layer of catalyst is separate from the lanthanum

oxide. The Nobel metal can include platinum, palladium, rhodium, ruthenium and iridium. The oxygen storage component can include the oxide of a metal from the group consisting of iron, nickel, cobalt and the rare earths. Illustrative of these are cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium, etc.

United States Patent No. 5,057,483 discloses a catalyst composition disposed in two discrete coats on a carrier. The first coat includes a stabilized alumina support on which a first platinum catalytic component and bulk ceria is dispersed, a bulk iron oxide, a metal oxide such as bulk nickel oxide (which is effective for the suppression of hydrogen sulfide emissions), and one or both of baria and zirconia dispersed throughout the first coat as a thermal stabilizer. The second coat, which may comprise a top coat overlying the first coat, contains a co-formed (e.g., co-precipitated) rare earth oxide-zirconia support on which a first rhodium catalytic component is dispersed, and a second activated alumina support having a second platinum catalytic component dispersed thereon. The second coat may also include a second rhodium catalytic component, and optionally, a third platinum catalytic component, dispersed as an activated alumina support.

United States Patent No. 5,472,673 discloses an exhaust gas purification device for an engine. The device comprises an engine, an exhaust passage, an NOx absorbent, and a sulphur trapping means. The exhaust passage extends from an upstream end which receives exhaust gas from the engine to a downstream end from which exhaust gas is released. The NOx absorbent is arranged in the exhaust passage wherein the NOx absorbent absorbs NOx contained in the exhaust gas when a concatenation of oxygen in the exhaust gas flowing into the NOx absorbent is above a predetermined oxygen concentration. The NOx absorbent releases the absorbed NOx when the concentration of oxygen in the exhaust gas flowing into the NOx absorbent is lower than the predetermined oxygen concentration. The sulphur trapping means is arranged in the exhaust passage upstream of the NOx absorbent for trapping SOx contained in the exhaust gas wherein the trapped SOx is not released from the sulphur trapping means when the concentration of oxygen in the exhaust gas flowing into the sulphur trapping means is lower than the predetermined oxygen concentration so that SOx is prevented from reaching and being absorbed into the NOx absorbent.

United States Patent No. 5,687,565 discloses a method for reducing the concentration of carbon monoxide, organic compounds and sulfur oxides in an

exhaust gas from an internal combustion engine. The method comprises (a) contacting the exhaust gas with a sulfur oxide absorbent in a first contacting zone and absorbing with the sulfur oxide absorbent at least a portion of the sulfur oxides in the exhaust gas wherein the sulfur oxide absorption is substantially irreversible at temperatures which are less than or equal to that of the exhaust gas; (b) contacting the effluent gas from the first contacting zone with a catalyst in a second contacting zone and catalyzing the conversion of at least a portion of the carbon monoxide and organic compounds in the effluent gas from the first contacting zone to innocuous products; and (c) transferring heat from the exhaust gas to the second contacting zone by indirect heat exchange.

United States Patent No. 5,687,565 discloses a system for exhaust gas purification disposed in an exhaust pipe of an internal combustion engine. The system comprises a catalyst composition giving an excellent light-off performance at low temperatures which comprises a precious metal and a substance having at least one of an electron donatability and a nitrogen dioxide absorbability and releasability, and optionally an adsorbent having hydrocarbon adsorbability.

The conventional catalysts described above employing NO_X storage components have the disadvantage under practical applications of suffering from long-term activity loss because of SO_X poisoning of the NO_X traps. The NO_X trap components employed in the catalysts tend to trap SO_X and form very stable sulfates which require extreme conditions and extract a high fuel penalty to regenerate the trapping capacity of the NO_X storage component. Accordingly, it is a continuing goal to develop a three-way catalyst system which can reversibly trap SO_X present in the gaseous stream and thereby prevent SO_X sulfur oxide poisoning of the NO_X trap.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for removing NO_X and SO_X contaminants from a gaseous stream comprising the steps of:

(1) providing a catalyst composite comprising a downstream section and an upstream section:

(A) the downstream section comprising:

(a) a first support;

(b) a first platinum component; and

(c) a NOx sorbent component; and

(B) the upstream section comprising:

(a) a second support;

(b) a second platinum component; and

(c) a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni; and

(2) in a sorbing period, passing a lean gaseous stream comprising NO_X and SO_X within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_X contaminants and thereby provide a SO_X depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section, wherein the downstream section sorbs and abates the NO_X in the gaseous stream and thereby provides a NO_X depleted gaseous stream exiting the downstream section; and

(3) in a SO_X desorbing period, converting the lean gaseous stream to a rich gaseous stream and raising the temperature of the gaseous stream to within a desorbing temperature range to thereby desorb and abate at least some of the SO_X contaminants in the upstream section and thereby provide a SO_X enriched gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section, wherein the desorbing temperature range is sufficiently high such that the SO_X contaminants are substantially not sorbed in the downstream section.

The present invention also relates to a method of forming a catalyst composite comprising a downstream section and an upstream section which comprises the steps of:

(a) combining a water-soluble or dispersible first platinum component and a finely divided, high surface area refractory oxide NOx sorbent component with an aqueous liquid to form a first solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(b) forming a first layer of the first solution or dispersion on a first support;

(c) converting the first platinum component in the first layer on the first support to a water-insoluble form to form a downstream section of the catalyst composite;

(d) combining a water-soluble or dispersible second platinum component and a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni with an aqueous liquid to form a second solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(e) forming a second layer of the second solution or dispersion on a second support; and

(f) converting the second platinum component in the second layer on the second support to a water-insoluble form to form an upstream section of the catalyst composite.

The step of converting the first platinum component may comprise calcining the first layer and the step of converting the second platinum component may comprise calcining the second layer. The method may further comprise the steps of (i) comminuting the water-insoluble, first platinum component in a first coat slurry, forming a first layer of the first slurry, and drying the first slurry; and (ii) comminuting the water-insoluble, second platinum component in a second coat slurry, forming a second layer of the second slurry on the first layer, and drying the second slurry.

The comminuting preferably provides a slurry in which most of the solids have particle sizes of less than about 10 microns. At least one of the first and second slurries may contain acetic acid or nitric acid. The first platinum component and the second platinum component may be platinum nitrate. The method may further comprise the step of forming the first layer and the second layer on a honeycomb substrate.

The present invention also relates to a catalyst composite comprising a downstream section and am upstream section:

(A) the downstream section comprising:

(a) a first support;

(b) a first platinum component; and

(c) a NOx sorbent component; and

(B) the upstream section comprising:

(a) a second support;

(b) a second platinum component; and

(c) a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is directed to a catalyst composite of the type useful as a three-way conversion catalyst (TWC). The TWC catalyst composite of the present invention simultaneously catalyzes the oxidation of hydrocarbons and

carbon monoxide and the reduction of nitrogen oxides and sulfur oxides in a gas exhaust stream. The catalyst composites of the present invention have a sulfur oxide absorbing layer which selectively and reversibly absorbs sulfur oxides over nitrogen oxides and thereby prevents sulfur oxide poisoning of the three-way conversion catalyst.

The reduction of NO_x from the exhaust of lean-burn engines, such as gasoline direct injection and partial lean-burn engines, as well as from diesel engines, requires trapping and storing of NO_x under lean engine operating conditions and releasing and reducing the NO_x under stoichiometric or rich engine operating conditions. The lean operating cycle is typically between 1 to 3 minutes and the rich operating cycle is typically small (1 to 5 seconds) to preserve as much fuel as possible. A three-way conversion catalyst generally must provide a NO_x trap function and a catalyst function. Without wishing to be bound by a particular theory, it is believed that catalytic traps function in the following manner.

At lean engine operating conditions, the following reactions are promoted.

Oxidation of NO to NO_2

(a) $NO + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} NO_2$

NO_x Storage as Nitrate

(b) $2NO_2 + MCO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow M(NO_3)_2 + CO_2$

Reaction (a) is typically catalyzed by metal oxides or precious metals such as platinum and/or palladium catalytic components. Reaction (b) is typically promoted by a basic NO_x sorbent (MCO_3) which is generally a carbonate or oxide of sodium, potassium, strontium, barium, etc. For example, when $BaCO_3$ is the NO_x sorbent (MCO_3), $M(NO_3)_2$ is $Ba(NO_3)_2$.

At stoichiometric or rich engine operating conditions, the following reactions are promoted.

NO_x Release

(c) $M(NO_3)_2 + 2CO$ ----------> $MCO_3 + NO_2 + NO + CO_2$

NO_X Reduction to N_2

(d) $NO_2 + CO$ ---(catalyst)----------> $NO + CO_2$

(e) $2NO + 2CO$ ---(catalyst)----------> $N_2 + 2CO_2$

Reaction (c) releases NO_X and regenerates the basic NO_X sorbent (MCO_3). Reactions (d) and (e) are typically catalyzed by metal oxides or precious metals such as platinum and/or palladium catalytic components. In addition to carbon monoxide in reactions (d) and (e), unburned hydrocarbon contaminants or hydrogen may also act as the reducing agent.

When SO_X contaminants are present in the exhaust gaseous stream, the SO_X contaminants compete with NO_X and poison the basic NO_X sorbents. When SO_X contaminants are present in the exhaust stream, the following reactions are promoted.

Oxidation of SO_2 to SO_3

(f) $SO_2 + 1/2\ O_2$ ---(catalyst)----------> SO_3

SO_X Storage as Sulfate

(g) $SO_3 + MCO_3$ ----------> $MSO_4 + CO_2$

Reaction (f), like reaction (a), is typically catalyzed by metal oxides or precious metals. In reaction (g), SO_X occupies sites for NO_X storage in the basic NO_X sorbent (MCO_3) and replaces CO_3 or NO_3.

A catalyst adsorbs or traps NOx when the exhaust gas is lean and releases the stored NOx when the exhaust stream is rich. The released NOx is subsequently reduced to N_2 over the same catalyst. The rich environment in an engine is normally realized with a rich pulse generated by either engine management or injection of reducing agents (such as fuel, or a CO or CO/H_2 mixture) into the exhaust pipe. The timing and frequency of the rich pulse is determined by the NOx

level emitted from the engine, the richness of the exhaust, or the concentration of the reductant in the rich pulse and the NOx conversion desired. Normally, the longer the lean period, the longer the rich pulse is needed. The need for longer rich pulse timing may be compensated by higher concentration of the reductant in the pulse. Overall, the quantity of the NOx trapped by the NOx trap should be balanced by the quantity of the reductant in the rich pulse. The lean NOx trapping and rich NOx trap regeneration are operative at normal operating temperatures (150-450 °C.). Beyond this temperature window, the efficiency of the NOx trap catalyst becomes less effective. In a sulfur containing exhaust stream, the catalyst becomes deactivated over time due to sulfur poisoning. To regenerate the sulfur-poisoned NOx trap, a rich pulse (or pulses) needs to be applied at temperatures higher than the normal operating temperature. The regeneration time of the generation depends on the sulfur level in the exhaust (or fuel sulfur level) and the length of the catalyst had exposed to the sulfur-containing stream. The quantity of the reductant added during the desulfation should counterbalance the total amount of sulfur trapped in the catalyst. Engine operability will determine whether a single long pulse or multiple short pulses are employed.

As used herein, the following terms, whether used in singular or plural form, have the meaning defined below.

The term "catalytic metal component", or "platinum metal component", or reference to a metal or metals comprising the same, means a catalytically effective form of the metal or metals, whether the metal or metals are present in elemental form, or as an alloy or a compound, e.g., an oxide.

The term "component" or "components" as applied to NO_x sorbents means any effective NO_x-trapping forms of the metals, e.g., oxygenated metal compounds such as metal hydroxides, mixed metal oxides, metal oxides or metal carbonates.

The term "dispersed", when applied to a component dispersed onto a bulk support material, means immersing the bulk support material into a solution or other liquid suspension of the component or a precursor thereof. For example, the sorbent strontium oxide may be dispersed onto an alumina support material by soaking bulk alumina in a solution of strontium nitrate (a precursor of strontia), drying the soaked alumina particles, and heating the particles, e.g., in air at a

temperature from about 450°C. to about 750°C. (calcining) to convert the strontium nitrate to strontium oxide dispersed on the alumina support materials.

The term "gaseous stream" or "exhaust gas stream" means a stream of gaseous constituents, such as the exhaust of an internal combustion engine, which may contain entrained non-gaseous components such as liquid droplets, solid particulates, and the like.

The terms "g/in^3" or "g/ft^3" or "g/ft^3" used to describe weight per volume units describe the weight of a component per volume of catalyst or trap member including the volume attributed to void spaces such as gas-flow passages.

The term "lean" mode or operation of treatment means that the gaseous stream being treated contains more oxygen that the stoichiometric amount of oxygen needed to oxidize the entire reductants content, e.g., HC, CO and H_2, of the gaseous stream.

The term "mixed metal oxide" means bi-metallic or multi-metallic oxygen compounds, such as Ba_2SrWO_6, which are true compounds and is not intended to embrace mere mixtures of two or more individual metal oxides such as a mixture of SrO and BaO.

The term "platinum group metals" means platinum, rhodium, palladium, ruthenium, iridium, and osmium.

The term "sorb" means to effect sorption.

The term "stoichiometric/rich" mode or operation of treatment means that the gaseous stream being treated refers collectively to the stoichiometric and rich operating conditions of the gas stream.

The abbreviation "TOS" means time on stream.

The term "washcoat" has its usual meaning in the art of a thin, adherent coating of a catalytic or other material applied to a refractory carrier material, such as a honeycomb-type carrier member, which is sufficiently porous to permit the passage therethrough of the gas stream being treated.

The abbreviation "HT" stands for hydrotalcite.

In accord with the present invention, a method is provided for removing NO_X and SO_X contaminants from a gaseous stream. The method comprises providing a catalyst composite having a downstream section and an upstream section. The downstream section comprises a first support, a first platinum component, and a NOx sorbent component. The upstream section comprises a second support, a second platinum component, and a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni. In a sorbing period, a lean gaseous stream comprising NO_X and SO_X is passed within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_X contaminants and thereby provide a SO_X depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The downstream section sorbs and abates the NO_X in the gaseous stream and thereby provides a NO_X depleted gaseous stream exiting the downstream section. In a SO_X desorbing period, the lean gaseous stream is converted to a rich gaseous stream and the temperature of the gaseous stream is raised to within a desorbing temperature range to thereby desorb and abate at least some of the SO_X contaminants in the upstream section and thereby provide a SO_X enriched gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The desorbing temperature range is sufficiently high such that the SO_X contaminants are substantially not sorbed in the downstream section.

The first and second supports may be the same or different and may be compounds selected from the group consisting of silica, alumina, and titania compounds. Preferably the first and second supports are selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, alumino-silicates, alumina-zirconia, alumina-chromia, and alumina-ceria. More preferably, the first and second supports are titania or silica-aluminates. Most preferably, the first and second supports are independently titania or alumina.

The NO_X sorbent component in the downstream section may be selected from the group consisting of alkaline earth metal components, alkali metal components, and rare earth metal components. Preferably, the NO_X sorbent component is selected from the group consisting of oxides of calcium, strontium, and barium, oxides of potassium, sodium, lithium, and cesium, and oxides of

cerium, lanthanum, praseodymium, and neodymium. The NO_X sorbent component may be selected from the group consisting of oxides of calcium, strontium, and barium. The NO_X sorbent component may be selected from the group consisting of oxides of potassium, sodium, lithium, and cesium. The NO_X sorbent component may be selected from the group consisting of oxides of cerium, lanthanum, praseodymium, and neodymium. In a specific embodiment, the NO_X sorbent component is at least one alkaline earth metal component and at least one rare earth metal component selected from the group consisting of lanthanum and neodymium.

The downstream section may further comprise a first platinum group metal component other than platinum. Preferably, the first platinum group metal component is selected from the group consisting of palladium, rhodium, ruthenium, iridium, and mixtures thereof. More preferably, the first platinum group metal component is palladium.

The upstream section may further comprise a second platinum group metal component other than platinum. Preferably, the second platinum group metal component is selected from the group consisting of palladium, rhodium, ruthenium, iridium, and mixtures thereof. More preferably, the second platinum group metal component is palladium. Preferably, the downstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the first platinum component and the upstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the second platinum component. The downstream section or the upstream section may further comprise a zirconium component.

As set out above, the SOx sorbent component may be selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni. Preferably, the SOx sorbent component is MgO.

The desorbing temperature range may be greater than about 500°C., preferably greater than about 600°C., more preferably, from about 600°C. to about 800°C., and most preferably from about 625°C. to about 750°C. The may further comprise the step of in a NO_X desorbing period, converting the lean gaseous stream to a rich gaseous stream and raising the temperature of the gaseous stream to within a desorbing temperature range to thereby reduce and desorb at least some of the NO_X contaminants from the downstream section and thereby provide a NO_X enriched gaseous stream exiting the downstream section. The downstream section

may further comprise a downstream substrate and the upstream section may further comprise a upstream substrate.

In use, the exhaust gas stream, comprising hydrocarbons, carbon monoxide, nitrogen oxides, and sulfur oxides and which is contacted with the catalyst composite of the present invention, is alternately adjusted between lean and stoichiometric/rich operating conditions so as to provide alternating lean operating periods and stoichiometric/rich operating periods. The exhaust gas stream being treated may be selectively rendered lean or stoichiometric/rich either by adjusting the air-to-fuel ratio fed to the engine generating the exhaust or by periodically injecting a reductant into the gas stream upstream of the catalyst. Partial lean-burn engines, such as partial lean-burn gasoline engines, are designed with controls which cause them to operate lean with brief, intermittent rich or stoichiometric conditions. In practice, the sulfur tolerant NOx trap catalyst composite absorbs in-coming SO_x during a lean mode operation (100°C. to 500°C.) and desorbs SO_x (regenerate) during a rich mode operation (greater than about 500°C., preferably greater than about 600°C., more preferably from about 600°C. to about 800°C., and most preferably from about 625°C. to about 750°C.). When the exhaust gas temperature returns to a lean mode operation (100°C. to 500°C.), the regenerated sulfur tolerant NOx trap catalyst composite can again selectively absorb in-coming SO_x. The duration of the lean mode may be controlled so that the sulfur tolerant NOx trap catalyst composite will not be saturated with SO_x.

When the composition is applied as a thin coating to a monolithic carrier substrate, the proportions of ingredients are conventionally expressed as grams of material per cubic inch (g/in^3) of the catalyst and the substrate. This measure accommodates different gas flow passage cell sizes in different monolithic carrier substrates. Platinum group metal components are based on the weight of the platinum group metal.

The specific construction of the catalyst composite set out above results in an effective catalyst that reversibly traps sulfur oxide contaminants present and thereby prevents the sulfur oxide contaminants from poisoning the NOx trap catalysts for use in engines. The catalyst composite can be in the form of a self-supported article such as a pellet, and more preferably, the sulfur tolerant NOx trap catalyst composite is supported on a carrier, also referred to as a substrate, preferably a honeycomb substrate. A typical so-called honeycomb-type carrier

member comprises a "brick" of material such as cordierite or the like, having a plurality of fine, gas-flow passages extending from the front portion to the rear portion of the carrier member. These fine gas-flow passages, which may number from about 100 to 900 passages or cells per square inch of face area ("cpsi"), have a catalytic trap material coated on the walls thereof.

The present invention includes a method for treating an exhaust gas stream which comprises the step of contacting the gas stream comprising carbon monoxide and/or hydrocarbons, nitrogen oxides, and sulfur oxides with the catalyst composite set out above. The present invention also includes a method of treating an exhaust gas stream comprising the steps of contacting the stream with the catalyst composite set out above under alternating periods of lean and stoichiometric or rich operation. Contacting is carried out under conditions whereby at least some of the SO_x in the exhaust gas stream is trapped in the catalytic material during the periods of lean operation and is released and reduced during the periods of stoichiometric or rich operation.

The present invention also includes a method for preparing the catalyst composite of the present invention. In a specific embodiment, the present invention pertains to a method of forming a catalyst composite comprising a downstream section and an upstream section which comprises the steps of:

(a) combining a water-soluble or dispersible first platinum component and a finely divided, high surface area refractory oxide NOx sorbent component with an aqueous liquid to form a first solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(b) forming a first layer of the first solution or dispersion on a first support;

(c) converting the first platinum component in the first layer on the first support to a water-insoluble form to form a downstream section of the catalyst composite;

(d) combining a water-soluble or dispersible second platinum component and a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni with an aqueous liquid to form a second solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(e) forming a second layer of the second solution or dispersion on a second support; and

(f) converting the second platinum component in the second layer on the second support to a water-insoluble form to form an upstream section of the catalyst composite.

The sulfur tolerant catalyst composite may optionally comprise conventional components known in the art.

The sulfur tolerant NOx trap catalyst composite may optionally comprise alkaline earth metals which are believed to stabilize the composition. The alkaline earth metal may be selected from the group consisting of magnesium, barium, calcium and strontium, preferably strontium and barium. Most preferably, the alkaline earth metal component comprises barium oxide or strontium oxide. Stabilization means that the conversion efficiency of the catalyst composition of each layer is maintained for longer period of time at elevated temperatures. Stabilized supports such as alumina and catalytic components such as Noble metals are more resistant to degradation against high temperature exposure thereby maintaining better overall conversion efficiencies. It is known from United States Patent No. 4,727,052 that support materials, such as activated alumina, can be thermally stabilized to retard undesirable alumina phase transformations from gamma to alpha at elevated temperatures by the use of stabilizers or a combination of stabilizers. The alkaline earth metal can be applied in a soluble form which upon calcining becomes the oxide. It is preferred that the soluble barium be provided as barium nitrate, barium acetate or barium hydroxide and the soluble strontium provided as strontium nitrate or strontium acetate, all of which upon calcining become the oxides.

The sulfur tolerant catalyst composite of the present invention can be made by any suitable method. A preferred method comprises forming a mixture of a solution of at least one water-soluble or dispersible, platinum component and a finely-divided, high surface area, refractory oxide which is sufficiently dry to absorb essentially all of the solution. The platinum group metal component other than platinum, when used, can be supported on the same or different refractory oxide particles as the platinum component. The supported platinum and other components are then added to water and preferably comminuted to form the first coat (layer) slurry. The supported platinum group component other than platinum may be comminuted with the supported platinum component, or separately and combined with the other components to form the coat slurry. In particularly preferred

embodiments, the coat slurry is comminuted to result in substantially all of the solids having particle sizes of less than 10 micrometers in average diameter. The coat slurry can be formed into a layer and dried. The platinum component and optional platinum group metal component other than platinums in the resulting mixture in the layer are converted to a water-insoluble form chemically or by calcining. The layer is preferably calcined, preferably at a temperature of at least 250°C. Alternatively, the sulfur tolerant catalyst composite of the present composite can also be prepared by the method disclosed in United States Patent No. 4,134,860 (incorporated by reference).

In order to deposit the coat slurries on a macrosized carrier, one or more comminuted slurries are applied to the carrier in any desired manner. Thus the carrier may be dipped one or more times in the slurry, with intermediate drying if desired, until the appropriate amount of slurry is on the carrier. The slurry employed in depositing the catalytically-promoting metal component-high area support composite on the carrier will often contain about 20% to 60% by weight of finely-divided solids, preferably about 25% to 55% by weight.

The sulfur tolerant catalyst composite of the present invention can be prepared and applied to a suitable substrate, preferably a metal or ceramic honeycomb carrier, or may be self-compressed. The comminuted catalytically-promoting metal component-high surface area support composite can be deposited on the carrier in a desired amount, for example, the composite may comprise about 2% to 40% by weight of the coated carrier, and is preferably about 5% to 30% by weight for a typical ceramic honeycomb structure. The composite deposited on the carrier is generally formed as a coating over most, if not all, of the surfaces of the carrier contacted. The combined structure may be dried and calcined, preferably at a temperature of at least about 250°C. but not so high as to unduly destroy the high area of the refractory oxide support, unless such is desired in a given situation.

The carriers useful for the catalysts made by this invention may be metallic in nature and be composed of one or more metals or metal alloys. The metallic carriers may be in various shapes such as corrugated sheet or in monolithic form. Preferred metallic supports include the heat-resistant, base-metal alloys, especially those in which iron is a substantial or major component. Such alloys may contain one or more of nickel, chromium, and aluminum, and the total of these metals may advantageously comprise at least about 15% by weight of the alloy, for

instance, about 10% to 25% by weight of chromium, about 3% to 8% by weight of aluminum and up to about 20% by weight of nickel, say at least about 1% by weight of nickel, if any or more than a trace amount be present. The preferred alloys may contain small or trace amounts of one or more other metals such as manganese, copper, vanadium, titanium and the like. The surfaces of the metal carriers may be oxidized at quite elevated temperatures, e.g. at least about 1000°C., to improve the corrosion resistance of the alloy by forming an oxide layer on the surface of carrier which is greater in thickness and of higher surface area than that resulting from ambient temperature oxidation. The provision of the oxidized or extended surface on the alloy carrier by high temperature oxidation may enhance the adherence of the refractory oxide support and catalytically-promoting metal components to the carrier.

Any suitable carrier may be employed, such as a monolithic carrier of the type having a plurality of fine, parallel gas flow passages extending therethrough from an inlet or an outlet face of the carrier, so that the passages are open to fluid flow therethrough. The passages, which are essentially straight from their fluid inlet to their fluid outlet, are defined by walls on which the catalytic material is coated as a "washcoat" so that the gases flowing through the passages contact the catalytic material. The flow passages of the monolithic carrier are thin-walled channels which can be of any suitable cross-sectional shape and size such as trapezoidal, rectangular, square, sinusoidal, hexagonal, oval, circular. Such structures may contain from about 60 to about 600 or more gas inlet openings ("cells") per square inch of cross section. The ceramic carrier may be made of any suitable refractory material, for example, cordierite, cordierite-alpha alumina, silicon nitride, zircon mullite, spodumene, alumina-silica magnesia, zircon silicate, sillimanite, magnesium silicates, zircon, petalite, alpha alumina and aluminosilicates. The metallic honeycomb may be made of a refractory metal such as a stainless steel or other suitable iron based corrosion resistant alloys.

The substrate can comprise a monolithic honeycomb comprising a plurality of parallel channels extending from the inlet to the outlet. The monolith can be selected from the group of ceramic monoliths and metallic monoliths. The honeycomb can be selected from the group comprising flow through monoliths and wall flow monoliths. Such monolithic carriers may contain up to about 700 or more flow channels ("cells") per square inch of cross section, although far fewer may be used. For example, the carrier may have from about 60 to 600, more usually from

about 200 to 400, cells per square inch ("cpsi"). The sulfur tolerant catalyst composite can be coated in layers on a monolithic substrate generally which can comprise from about 0.50g/in^3 to about 6.0g/in^3, preferably about 1.0g/in^3 to about 5.0g/in^3 of catalytic composition based on grams of composition per volume of the monolith.

The present invention includes a method comprising passing an inlet end fluid comprising an inlet end coating composition into a substrate as recited above. For the purpose of the present invention a fluid includes liquids, slurries, solutions, suspensions and the like. The aqueous liquid passes into the channel inlets and extending for at least part of the length from the inlet end toward the outlet end to form an inlet end layer coating, with at least one inlet end coating extending for only part of the length from the inlet end toward the outlet end. A vacuum is applied to the outlet end while forcing a gas stream through the channels from the inlet end after the formation of each inlet end coating without significantly changing the length of each inlet layer coating. At least one outlet end aqueous fluid comprising at least one outlet end coating composition is passed into the substrate through the at least some of the channel outlets at the substrate outlet end. The aqueous liquid passes into the channels and extending for at least part of the length from the outlet end toward the inlet end to form at least one outlet end layer coating. The method can further comprise applying a vacuum to the inlet end while forcing a gas stream through the channels from the outlet end after the formation of each outlet end coating without significantly changing the length of each outlet layer coating.

The method can further comprise the step of fixing the precious metal component selected from the inlet precious metal component of the inlet layer and the outlet precious metal component of the outlet layer to the respective inlet or outlet component selected from the inlet refractory oxide and inlet rare earth metal oxide components and the outlet refractory oxide and outlet rare earth metal oxide components. The fixing can be conducted prior to coating the inlet and outlet layers. The step of fixing can comprise chemically fixing the precious metal component on the respective refractory oxide and/or rare earth metal oxide. Alternatively, the step of fixing can comprise thermally treating the precious metal component on the respective refractory oxide and/or rare earth metal oxide. The step of fixing comprises calcining the precious metal component on the respective refractory oxide and/or rare earth metal oxide. The step of calcining can be

conducted at from 200°C, preferably 250°C to 900°C at from 0.1 to 10 hours. The steps of thermally fixing each layer are preferably conducted after coating and prior to coating a subsequent layer. The step of thermally treating the substrate upon completion of coating all layers at from 200°C to 400°C at from 1 to 10 seconds. The steps of calcining is preferably the substrate conducted upon completion of coating all layers. The step of calcining is conducted at from 250°C to 900°C at from 0.1 to 10 hours.

Preferably, the precious metal can be prefixed on the supports. Alternatively the method further comprises fixing the soluble components in the layer such as one precious metal component to one of the refractory oxide or rare earth metal oxide components, the fixing being conducted prior to coating the layers. The step of fixing can comprise chemically fixing the precious metal on the respective refractory oxide and/or rare earth metal oxide. More preferably, the step of fixing comprises thermally treating the precious metal on the refractory oxide and/or rare earth metal oxide. The step of thermally treating the substrate upon completion of coating one or more layers at from 200°C to 400°C at from 1 to 10, and preferably 2 to 6 seconds. The heat is provided by forcing a gas stream, preferably air which is heated to from 200°C to 400°C. This temperature range has been found to substantially fix the soluble components such as precious metal components. The combination of flow rate and temperature of the gas stream should be sufficient to heat the coating layer and preferably, providing a minimum of heat to the underlying substrate to enable rapid cooling in the subsequent cooling step prior to application of subsequent layers. Preferably, the steps of thermally fixing each layer, preferably followed by cooling with ambient air, are conducted after coating and prior to coating a subsequent layer. The cooling step is preferably conducted using ambient air typically at from 5°C to 40°C at from 2 to 20, and preferably 4 to 10 seconds at a suitable flow rate. The combination of the ambient air flow rate and temperature of the gas stream should be sufficient to cool the coating layer. This method permits continuous coating of a plurality of layers on a substrate to form the above described article of the present invention. A preferred method comprises the step of fixing the precious metal component to the refractory oxide and rare earth metal oxide components, the fixing being conducted prior to coating the first and second layers.

In yet another embodiment the method comprises the step of applying a vacuum to the partially immersed substrate at an intensity and a time sufficient to

draw the coating media upwardly to a predesignated distance from the bath into each of the channels to form a uniform coating profile therein for each immersion step. Optionally, and preferably the substrate can be turned over to repeat the coating process from the opposite end. The coated substrate should be thermally fixed after forming the layer.

The method can include a final calcining step. This can be conducted in an oven between coating layers or after the coating of all the layers on the substrate has been completed. The calcining can be conducted at from 250°C to 900°C at from 0.1 to 10 hours and preferably from 450°C to 750°C at from at from 0.5 to 2 hours. After the coating of all layers is complete the substrate can be calcined.

A method aspect of the present invention provides a method for treating a gas containing noxious components comprising one or more of carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides, by converting at least some of each of the noxious components initially present to innocuous substances such as water, carbon dioxide and nitrogen. The method comprises the step of contacting the gas under conversion conditions (e.g., a temperature of about 100°C. to 950°C. of the inlet gas to the catalyst composition) with a catalyst composition as described above.

While the invention has been described in detail with respect to specific embodiments thereof, such embodiments are illustrative and the scope of the invention is defined in the appended claims.

I claim:

1. A method for removing NO_X and SO_X contaminants from a gaseous stream comprising the steps of:

(1) providing a catalyst composite comprising a downstream section and an upstream section:

(A) the downstream section comprising:

(a) a first support;

(b) a first platinum component; and

(c) a NOx sorbent component; and

(B) the upstream section comprising:

(a) a second support;

(b) a second platinum component; and

(c) a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni; and

(2) in a sorbing period, passing a lean gaseous stream comprising NO_X and SO_X within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_X contaminants and thereby provide a SO_X depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section, wherein the downstream section sorbs and abates the NO_X in the gaseous stream and thereby provides a NO_X depleted gaseous stream exiting the downstream section; and

(3) in a SO_X desorbing period, converting the lean gaseous stream to a rich gaseous stream and raising the temperature of the gaseous stream to within a desorbing temperature range to thereby desorb and abate at least some of the SO_X contaminants in the upstream section and thereby provide a SO_X enriched gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section, wherein the desorbing temperature range is sufficiently high such that the SO_X contaminants are substantially not sorbed in the downstream section.

2. The method according to claim 1, wherein the first and second supports are compounds independently selected from the group consisting of silica, alumina, and titania compounds.

3. The method according to claim 1, wherein the first and second supports are compounds independently selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, alumino-silicates, alumina-zirconia, alumina-chromia, and alumina-ceria.

RECTIFIED SHEET (RULE 91)
ISA/EP

4. The method according to claim 1, wherein the first and second supports are independently titania or alumina.

5. The method according to claim 1, wherein the NO_x sorbent component in the downstream section is selected from the group consisting of alkaline earth metal components, alkali metal components, and rare earth metal components.

6. The method according to claim 5, wherein the NO_x sorbent component is selected from the group consisting of oxides of calcium, strontium, and barium, oxides of potassium, sodium, lithium, and cesium, and oxides of cerium, lanthanum, praseodymium, and neodymium.

7. The method according to claim 5, wherein the NO_x sorbent component is selected from the group consisting of oxides of calcium, strontium, and barium.

8. The method according to claim 5, wherein the NO_x sorbent component is selected from the group consisting of oxides of potassium, sodium, lithium, and cesium.

9. The method according to claim 5, wherein the NO_x sorbent component is selected from the group consisting of oxides of cerium, lanthanum, praseodymium, and neodymium.

10. The method according to claim 5, wherein the NO_x sorbent component is at least one alkaline earth metal component and at least one rare earth metal component selected from the group consisting of lanthanum and neodymium.

11. The method according to claim 1, wherein the downstream section further comprises a first platinum group metal component other than platinum.

12. The method according to claim 11, wherein the first platinum group metal component is selected from the group consisting of palladium, rhodium, ruthenium, iridium, and mixtures thereof.

RECTIFIED SHEET (RULE 91)
ISA/EP

13. The method according to claim 12, wherein the first platinum group metal component is palladium.

14. The method according to claim 1, wherein the upstream section further comprises a second platinum group metal component other than platinum.

15. The method according to claim 14, wherein the second platinum group metal component is selected from the group consisting of palladium, rhodium, ruthenium, iridium, and mixtures thereof.

16. The method according to claim 15, wherein the second platinum group metal component is palladium.

17. The method according to claim 1, wherein the downstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the first platinum component.

18. The method according to claim 1, wherein the upstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the second platinum component.

19. The method according to claim 1, wherein the SOx sorbent component is MgO.

20. The method according to claim 1, wherein the desorbing temperature range in (3) is greater than about 500°C.

21. The method according to claim 20, wherein the desorbing temperature range in (3) is greater than about 600°C.

22. The method according to claim 21, wherein the desorbing temperature range in (3) is from about 600°C. to about 800°C.

23 The method according to claim 22, wherein the desorbing temperature range in (3) is from about 625°C. to about 750°C.

24. The method according to claim 1, further comprising the step of in a NO_X desorbing period, converting the lean gaseous stream to a rich gaseous

stream and raising the temperature of the gaseous stream to within a desorbing temperature range to thereby reduce and desorb at least some of the NO_X contaminants from the downstream section and thereby provide a NO_X enriched gaseous stream exiting the downstream section.

25. The method according to claim 1, wherein the downstream section further comprises a downstream substrate.

26. The method according to claim 1, wherein the upstream section further comprises a upstream substrate.

27. A method of forming a catalyst composite comprising a downstream section and an upstream section which comprises the steps of:

(a) combining a water-soluble or dispersible first platinum component and a finely divided, high surface area refractory oxide NOx sorbent component with an aqueous liquid to form a first solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(b) forming a first layer of the first solution or dispersion on a first support;

(c) converting the first platinum component in the first layer on the first support to a water-insoluble form to form a downstream section of the catalyst composite;

(d) combining a water-soluble or dispersible second platinum component and a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni with an aqueous liquid to form a second solution or dispersion which is sufficiently dry to absorb essentially all of the liquid;

(e) forming a second layer of the second solution or dispersion on a second support; and

(f) converting the second platinum component in the second layer on the second support to a water-insoluble form to form an upstream section of the catalyst composite.

28. The method according to claim 27, wherein the first and second supports are compounds independently selected from the group consisting of silica, alumina, and titania compounds.

RECTIFIED SHEET (RULE 91)
ISA/EP

29. The method according to claim 28, wherein the first and second supports are independently titania or alumina.

30. The method according to claim 27, wherein the NO_x sorbent component in the downstream section is selected from the group consisting of alkaline earth metal components, alkali metal components, and rare earth metal components.

31. The method according to claim 30, wherein the NO_x sorbent component is selected from the group consisting of oxides of calcium, strontium, and barium, oxides of potassium, sodium, lithium, and cesium, and oxides of cerium, lanthanum, praseodymium, and neodymium.

32. The method according to claim 27, wherein the downstream section further comprises a first platinum group metal component other than platinum.

33. The method according to claim 32, wherein the first platinum group metal component is palladium.

34. The method according to claim 27, wherein the upstream section further comprises a second platinum group metal component other than platinum.

35. The method according to claim 34, wherein the second platinum group metal component is palladium.

36. The method according to claim 27, wherein the downstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the first platinum component.

37. The method according to claim 27, wherein the upstream section comprises at least about $1g/ft^3$ of the second platinum component.

38. The method according to claim 27, wherein the SOx sorbent component is MgO.

RECTIFIED SHEET (RULE 91)
ISA/EP

39 The method according to claim 27, wherein the step of converting the first platinum component comprises calcining the first layer and the step of converting the second platinum component comprises calcining the second layer.

40. The method according to claim 27, further comprising the steps of:

(i) comminuting the water-insoluble, first platinum component in a first coat slurry, forming a first layer of the first slurry, and drying the first slurry; and

(ii) comminuting the water-insoluble, second platinum component in a second coat slurry, forming a second layer of the second slurry on the first layer, and drying the second slurry.

41. The method as recited claim 27, wherein the comminuting provides a slurry in which most of the solids have particle sizes of less than about 10 microns.

42. The method as recited claim 27, wherein at least one of the first and second slurries contains acetic acid or nitric acid.

43. The method according to claim 27, wherein the first platinum component and second platinum component are platinum nitrate.

44. The method according to claim 27, further comprising the step of forming the first layer and the second layer on a honeycomb substrate.

45. A catalyst composite comprising a downstream section and am upstream section:

(A) the downstream section comprising:

(a) a first support;

(b) a first platinum component; and

(c) a NOx sorbent component; and

(B) the upstream section comprising:

(a) a second support;

(b) a second platinum component; and

(c) a SOx sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni.

RECTIFIED SHEET (RULE 91)
ISA/EP

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/058825 A3

(51) International Patent Classification⁷: B01D 53/94, F01N 3/08

(21) International Application Number: PCT/US02/01850

(22) International Filing Date: 22 January 2002 (22.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/771,281 26 January 2001 (26.01.2001) US

(71) Applicant: ENGELHARD CORPORATION [US/US]; 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(72) Inventors: HU, Zhicheng; 3 Woodruff Road, Edison, NJ 08820 (US). BURK, Patrick, L.; 104 Juniper Drive, Freehold, NJ 07728 (US). CHEN, Shau-Lin, F.; 12 Ambrose Valley Lane, Piscataway, NJ 08854 (US).

(74) Agents: MILLER, Stephen, I. et al.; Engelhard Corporation, 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(81) Designated States *(national)*: 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations*

Published:
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
27 March 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/058825 A3

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR REMOVING NOX AND SOX FROM A GASEOUS STREAM

(57) Abstract: The present invention relates to a method and a catalyst composite useful for reducing contaminants in exhaust gas streams, especially gaseous streams containing sulfur oxide contaminants. More specifically, the present invention is concerned with a method for removing NO_x and SO_x contaminants from a gaseous stream comprising providing a catalyst composite having a downstream section and upstream section. The downstreams section comprises a first support, a first platinum component, and a NO_x sorbent component. The upstream section comprises a second support, a second platinum component, and a SO_x sorbent component selected from the group consisting of oxides of Mg, Zn, Mn, Fe, and Ni. In a sorbing period, a lean gaseous stream comprising NO_x and SO_x is passed within a sorbing temperature range through the upstream section to sorb at least some of the SO_x contaminants and thereby provide a SO_x depleted gaseous stream exiting the upstream section and entering the downstream section. The downstream section sorbs and abates the NO_x in the gaseous stream and thereby provides a NO_x depleted gaseous stream exiting the downstream section.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/US 02/01850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/94 F01N3/08

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 B01J

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 945 165 A (DEGUSSA-HÜLS AG) 29 September 1999 (1999-09-29)	1-10, 14-16, 19-23, 25-31, 38,39, 44,45
Y	page 2, line 33 -page 3, line 8 page 3, line 22 -page 4, line 28 page 4, line 50 -page 5, line 12; claims 1-13	11-13, 32,33, 35,42,43
Y	US 5 681 788 A (KANESAKA ET AL.) 28 October 1997 (1997-10-28) claims 1-3; table 1	11-13, 32,33,35
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] 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
20 December 2002	13/01/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Cubas Alcaraz, J

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/01850

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 972 828 A (DOI ET AL.) 26 October 1999 (1999-10-26) column 4, line 25 - line 36; claims 1-8	42,43
A	EP 0 992 276 A (MAZDA MOTOR CORPORATION) 29 September 1999 (1999-09-29) claims 1-6	1-45
A	EP 0 891 806 A (VOLKSWAGEN AG) 20 January 1999 (1999-01-20) claims 1-13	1-45
P,X	WO 01 56686 A (DELPHI TECHNOLOGIES INC.) 9 August 2001 (2001-08-09) page 6, line 13 -page 7, line 8 page 10, line 7 - line 19 page 13, line 7 -page 14, line 13 page 14, line 21 -page 15, line 16; claims 1-31	1-10,17, 18, 20-31, 36,37, 39,44,45

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/01850

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 945165	A	29-09-1999	DE	19813655 A1	25-11-1999
			AU	747495 B2	16-05-2002
			AU	2244099 A	07-10-1999
			BR	9901205 A	18-01-2000
			CN	1234289 A	10-11-1999
			CZ	9901051 A3	17-11-1999
			EP	0945165 A2	29-09-1999
			JP	11319481 A	24-11-1999
			PL	332228 A1	11-10-1999
			TR	9900708 A2	21-10-1999
			US	6338831 B1	15-01-2002
			ZA	9902323 A	30-09-1999
US 5681788	A	28-10-1997	JP	8281107 A	29-10-1996
US 5972828	A	26-10-1999	JP	10109032 A	28-04-1998
			DE	19743194 A1	16-04-1998
EP 992276	A	12-04-2000	JP	2000102728 A	11-04-2000
			EP	0992276 A1	12-04-2000
			US	2001036901 A1	01-11-2001
EP 891806	A	20-01-1999	DE	19731131 A1	21-01-1999
			EP	0891806 A2	20-01-1999
			EP	0892158 A2	20-01-1999
			US	6164064 A	26-12-2000
WO 0156686	A	09-08-2001	WO	0156686 A1	09-08-2001
			US	2001035006 A1	01-11-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｆ０１Ｎ 3/22	Ｂ０１Ｄ 53/36	１０４Ａ	
	Ｂ０１Ｄ 53/36	ＺＡＢＫ	

(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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 チエン，シヤウ－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 AA02 AB03 BA11 BA14 DA02 EA18 FC01 FC08 GB06W GB10Y GB17X
4D048 AA06 AA13 AA18 AB02 AB05 AB07 AC01 AC02 BA01Y BA02Y BA03Y BA06Y BA07Y BA08Y BA11Y BA15Y BA16Y BA18Y BA19Y BA25Y BA28Y BA30Y BA31Y BA32Y BA33Y BA36Y BA38Y BA41Y BB02 BB17 BC01 BD01 BD03 CC32 CC36 DA03 DA06 DA11 EA04
4G069 AA03 AA08 AA10 BA01A BA02A BA03A BA04A BA05A BA06A BA07A BA21C BB04A BB12C BC01A BC08A BC09A BC10A BC35A BC38A BC43A BC58A BC62A BC66A BC68A BC69A BC75C BE06C CA02 CA03 CA09 DA06 EA18 EB18X EC28 ED07 FA01 FA02 FA03 FB14 FB15 FB19 FB30 FC01 FC03 GA01 GA02 GA05