世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 **B01D 53/94, B01J 23/656, 23/89, 27/187, F01N 3/10**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO00/35564** (43) 国際公開日 2000年6月22日(22.06.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06951

(22) 国際出願日 1999年12月10日(10.12.99)

(30) 優先権データ
特願平10/352272 1998年12月11日(11.12.98) JP

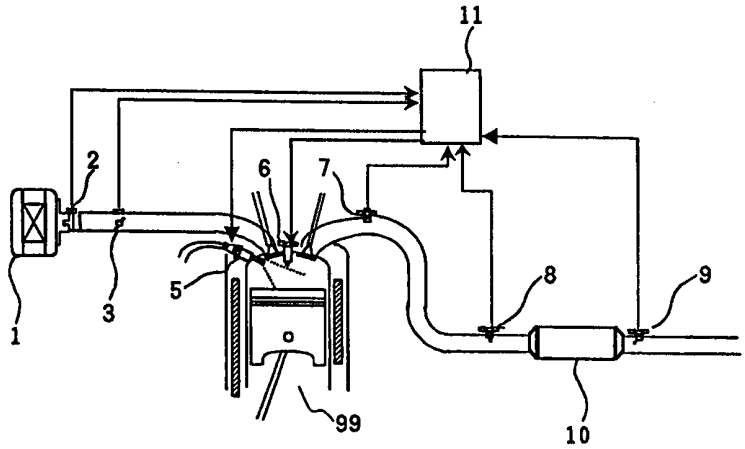
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)[JP/JP]
〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
金枝雅人(KANEEDA, Masato)[JP/JP]
奥出幸二郎(OKUDE, Kojiro)[JP/JP]
飯塚秀宏(IIZUKA, Hidehiro)[JP/JP]
小川敏雄(OGAWA, Toshio)[JP/JP]
永山更成(NAGAYAMA, Kosei)[JP/JP]
山下寿生(YAMASHITA, Hisao)[JP/JP]
藤谷守男(FUJITANI, Morio)[JP/JP]
〒319-1292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki, (JP)
北原雄一(KITAHARA, Yuichi)[JP/JP]
黒田 修(KURODA, Osamu)[JP/JP]
平塚俊史(HIRATSUKA, Toshifumi)[JP/JP]
〒312-0062 茨城県ひたちなか市高場2520番地
株式会社 日立製作所 自動車機器グループ内 Ibaraki, (JP)
(74) 代理人
弁理士 作田康夫(SAKUTA, Yasuo)
〒100-8220 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所内 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **EXHAUST EMISSION CONTROL SYSTEM FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES, EXHAUST EMISSION CONTROL METHOD AND EXHAUST EMISSION CONTROL CATALYST**

(54)発明の名称 内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒



(57) Abstract

Nitrogen oxides contained in exhaust gas from lean-burn engines-mounted internal combustion engines are effectively controlled. An exhaust emission control system and method therefor for controlling nitrogen oxides contained in combustion exhaust gas from internal combustion engines in the presence of a catalyst using reducing gases such as carbon monoxide and hydrogen carbide contained in the exhaust gas, wherein the catalyst used consists of a porous carrier, all of Rh, Pt and Pd, at least selected one of alkali metal and alkali earth metal and Mn or its compound, all formed on the porous carrier.

(57)要約

リーンバーンエンジンを搭載した内燃機関の排ガスに含まれる窒素酸化物を高効率に浄化する。

内燃機関からの燃焼排ガス中の窒素酸化物を触媒の存在下で該排ガスに含まれている一酸化炭素と炭化水素等の還元性ガスにより浄化する排ガス浄化装置並びに浄化方法において、多孔質担体上にＲｈ，Ｐｔ及びＰｄの全てと、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１種と、Ｍｎまたはその化合物を有するものからなる触媒を用いる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　　細　　書

内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒

技術分野

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関から排出される燃焼排ガスのように、ＮＯｘを含有する排ガスからＮＯｘを効率良く浄化する排ガス浄化装置，排ガス浄化方法および排ガス浄化触媒に係わる。

背景技術

近年、燃料消費量の削減の観点から、自動車用内燃機関において空燃比を燃料希薄とするリーンバーンエンジンが有望視されている。しかし、このエンジンの排ガスは、該排ガス中に含まれるO_2濃度が該排ガスに含まれる還元成分を完全燃焼するのに必要な化学量論比を超える酸化雰囲気（以下、酸化雰囲気という）となる。従来の三元触媒は、排ガス中のO_2濃度が該排ガスに含まれる還元成分を完全燃焼するのに必要な化学量論量又はそれ以下となる還元雰囲気（以下、還元雰囲気という）下において効率良くＮＯｘ，ＨＣ及びＣＯを浄化するものであって、酸化雰囲気下においては充分なＮＯｘ浄化性能を示さない。従って、酸化雰囲気下においてＮＯｘ，ＨＣ及びＣＯの中で特にＮＯｘを効果的に浄化する触媒の開発が望まれている。

リーンバーンエンジン用の排ガス浄化方法として、ＷＯ９３／07363及びＷＯ９３／０８３８３には、排ガス通路にＮＯｘ吸収剤を設置する方法が提案されている。該ＮＯｘ吸収剤は、燃料希薄燃焼時に排ガス中のＮＯｘを吸収し、排ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したＮＯｘを放出する能力を有する。

また、特開平8－299793 号では、燃料希薄燃焼時に排ガス中のＮＯｘを吸着するＮＯｘ吸着成分とＮＯｘを還元するＮＯｘ還元成分とを有する触媒を排気通路に設置することを提案している。

しかし、自動車排ガスに対する環境規制が強化される中、リーンバーンエンジン対応のＮＯｘ触媒には更に高いＮＯｘ浄化性能と耐久性能が求められる。本発明はＮＯｘ浄化性能および耐久性、特に耐熱性能，耐ＳＯｘ性能に優れた排ガス浄化触媒と該触媒を備えた排ガス浄化装置および排ガス浄化方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は内燃機関から排出される酸化雰囲気の燃焼排ガス中のＮＯｘを、多孔質担体上に活性成分を有し、活性成分としてＲｔ，Ｐｔ及びＰｄの少なくとも１つと、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１種と、Ｍｎを有する触媒を用いて浄化することにある。

アルカリ金属，アルカリ土類金属は１種でもよいが２種以上含むと更に活性が向上する。これら金属の２種以上を担体上に担持することにより触媒に新たな活性点が生じる為ではないかと考えられる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の担持量は多孔質担体１．５mol部に対して金属元素換算で、１種類当り０．０５mol部以上３mol 部以下が好ましい。ここでmol 部とは、各成分のmol 数換算での含有比率を表したものであり、例えばＡ成分１．５mol部に対してＢ成分の担持量が３mol 部ということは、Ａ成分の絶対量の多少にかかわらず、mol数換算でＡが１．５に対しＢが３の割合で担持されていることを意味する。アルカリ金属及びアルカリ土類金属担持量が１種類当たり０．０５mol部より少ないとＮＯｘ浄化性能改善の効果は少なく３mol 部より多いとアルカリ金属，アルカリ

土類金属自身の比表面積が低下するため好ましくない。

多孔質担体は基材上に担持しても良く、その場合基材１Ｌに対し多孔質担体の担持量を０．３mol以上４mol 以下とするとＮＯｘ浄化性能にとって好ましい。多孔質担体の担持量が０．３mol部より少ないと活性成分の分散性が悪くなり、４mol 部より多いと多孔質担体自体の比表面積が低下するため好ましくない。

Ｍｎは金属又は酸化物又はＡｌなどとの複合酸化物の形態で存在し、酸化雰囲気下においてＮＯｘを捕捉する働きをするものと考えられ、更に触媒の高温耐久性能を向上させる働きがある。またアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも１つとＭｎの両方を含むことにより、更にＮＯｘの捕捉効果が高まる。

Ｍｎ担持量は多孔質担体１．５mol部に対して金属元素換算で、0.05 mol 部以上２mol 部以下が好ましい。Ｍｎ担持量が０．０５mol部より少ないと効果は少なく、２mol 部より多いと触媒の比表面積が低下するため好ましくない。

Ｒｈ，Ｐｔ，Ｐｄは、ＮＯｘの浄化性能，高温耐久性能を高める。これらの貴金属はすべて含まれることが性能改善上最も望ましい。

貴金属の担持量は多孔質担体１．５mol部に対して金属元素換算でＰｔの場合は０．００２mol部以上０．０５mol部以下、Ｒｈの場合は0.0003 mol 部以上０．０１mol部以下、Ｐｄの場合は０．００１mol部以上０．２mol 部以下とすることが望ましい。貴金属の担持量が上記範囲に示す量より少ないと効果は少なく、上記範囲に示す量より多いと貴金属自身の比表面積が小さくなり、やはり効果が少ない。

上記成分に加えて、希土類金属の少なくとも１種を担持させると、よりＮＯｘ浄化性能及び高温耐久性能が向上する。この場合、多孔質担体

１．５mol部に対して金属元素換算で、希土類金属を１種あたり０．０２mol部以上０．５mol 部以下含むことが好ましい。０．０２mol部より少ないと効果が少なく０．５mol部より多いと触媒の比表面積が低下するため好ましくない。希土類金属としてはＬａ，Ｎｄ，Ｃｅが好ましい。

さらに、Ｔｉ，Ｓｉの少なくとも１種を担持させることにより、NOx浄化率が向上し、また耐ＳＯｘ性能も向上する。Ｔｉ，Ｓｉによる耐ＳＯｘ性能向上の効果は、Ｔｉ，ＳｉがＭｎ及びアルカリ金属，アルカリ土類金属と複合化することによるものと考えられる。またＣｏ，Ｎｉ，Ｃｕの少なくとも１種を担持させることによりＮＯｘ浄化性能および耐熱性が向上する。Ｔｉ，Ｃｏ，Ｓｉ，Ｎｉ，Ｃｕの量は、多孔質担体１．５mol部に対して金属元素換算で、各々が０．０１mol部以上２mol 部以下の範囲とすることが好ましい。

本発明の触媒は、更にＢとＰの少なくとも１つを含むことができる。

ＢおよびＰは単体または酸化物の形態、もしくはアルカリ金属，Ａｌから選ばれた少なくとも１種との複合酸化物の形態で存在し、酸化雰囲気下においてＮＯｘを捕捉する働き、及び還元剤であるＣＯ，炭化水素等を触媒表面上に引きつける役割を持つものと考えられ、更に触媒の耐熱性，耐ＳＯｘ性を向上させる働きがある。触媒調製時のＢ又はＰを混ぜる順序、或いは燃成温度等をコントロールすることにより、酸化物の形態や複合酸化物の形態で存在させることができる。

ＢまたはＰの担持量は多孔質担体１．５mol部に対して元素換算で、各々０．０１mol部以上２mol 部以下とすることが好ましい。ＢまたはＰの担持量が０．０１mol 部より少ないと効果は少なく、２mol部より多いと触媒の比表面積が低下するため好ましくない。

触媒の調製方法は、含浸法，混練法，共沈法，ゾルゲル法，イオン交

換法，蒸着法等の物理的調製方法や化学反応を利用した調製方法等いずれも適用可能である。

触媒調製時の出発原料としては、硝酸化合物，酢酸化合物，錯体化合物，水酸化物，炭酸化合物，有機化合物などの種々の化合物や金属及び金属酸化物を用いることができる。

多孔質担体には、アルミナ，チタニア，シリカ，シリカーアルミナ，ジルコニア，マグネシア等の金属酸化物や複合酸化物等を用いることができる。アルミナが最も好ましい。本発明の触媒は、基材にコーティングして用いることができる。基材はコージェライトが最適であるが、ステンレスのように金属製のものを用いても良好な結果を得ることができる。

ＮＯｘ浄化触媒の形状は、ハニカム形状を始めとし、ペレット状，板状，粒状，粉末状等いずれも適用できる。ハニカムが最も望ましい。

本発明の触媒は、内燃機関の希薄燃焼運転時に排出された排ガスに含まれるＮＯｘを高い浄化率で浄化する効果を有する。本発明の触媒によるＮＯｘ浄化効果は、希薄燃焼排ガスに含まれるＮＯｘを触媒表面に捕捉して排ガス中から除去する作用と、捕捉したＮＯｘを還元浄化する作用によるものと推定される。ＮＯｘの捕捉は、吸収又は化学吸着等によるものと推定される。

希薄燃焼運転時の排ガスは、酸素を該排ガス中の還元成分（ＨＣ，ＣＯ）を完全燃焼するのに必要な化学量論量を超える高い濃度で含み酸化雰囲気にある。このように酸化雰囲気にある排ガスを、以下ではリーン排ガス或いは空燃比がリーンの排ガスと呼ぶ。また、理論空燃比で燃焼された内燃機関から排出された排ガスを、ストイキ排ガス或いは空燃比がストイキの排ガスと呼ぶ。理論空燃比よりも燃料過剰で運転された

内燃機関から排出された排ガスは、酸素濃度が該排ガスに含まれる還元成分を完全燃焼するのに必要な化学量論量未満であり還元雰囲気にある。このように還元雰囲気にある排ガスをリッチ排ガス或いは空燃比がリッチの排ガスと呼ぶ。

本発明の一実施態様は、希薄燃焼運転される内燃機関の排ガス流路に前記触媒を備えた排ガス浄化装置にある。

本発明の他の実施態様は、希薄燃焼運転によって排出された排ガスを前記触媒に接触させて浄化するようにした排ガス浄化方法にある。

本発明の触媒を空燃比がリーンの排ガスに接触させ続けると、ＮＯｘ浄化率が次第に低下するようになる。この原因は、触媒表面のＮＯｘ捕捉量が増加し、捕捉作用が弱まることによる。このようにＮＯｘ浄化率が低下してきたならば、一時的に理論空燃比の運転或いは燃料過剰運転に切り替えて、排ガスの空燃比をストイキ或いはリッチすることが望ましい。本発明の触媒は、ストイキ或いはリッチの排ガスにさらすことにより、ＮＯｘ浄化作用が非常に活発に行われるようになり、触媒表面に捕捉されていたＮＯｘが速やかに浄化されて触媒が再生される。このため、再び希薄燃焼運転に戻したときに高いＮＯｘ浄化率を示すようになる。理論空燃比或いは燃料過剰運転にする時間は、数秒ないし数分間で十分である。

本発明の触媒は、ＨＣ，ＣＯを燃焼する燃焼触媒と組み合わせて用いることができる。ＨＣ，ＣＯを燃焼する燃焼触媒には、アルミナ担体にＰｔ，Ｒｈを担持した触媒或いはアルミナ担体にＡｇとＭｎを担持した触媒を用いることが望ましい。これらの燃焼触媒は、本発明の触媒の上流側或いは下流側もしくはその両方に置くことができる。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の一実施例を示す排ガス浄化装置の概略図である。

第２図は、自動車エンジンの排ガスを排気する流路にＮＯｘ浄化触媒と燃焼触媒を設置した状態を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

第１図は、本発明の排ガス浄化装置の一実施例を示している。

第１図には、リーンバーン可能なエンジン９９，エアクリーナー１とエアフローセンサー２とスロットバルブ３を擁する吸気系、酸素濃度センサー７，排ガス温度センサー８，触媒出口ガス温度センサー９，排ガス浄化触媒１０等を擁する排気系及び制御ユニット（ＥＣＵ）１１等が示されている。ＥＣＵ１１は入出力インターフェイスとしてのＩ／Ｏ，ＬＳＩ，演算処理装置ＭＰＵ，多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置ＲＡＭ及びＲＯＭ、タイマーカウンター等により構成される。

エンジンへの吸入空気はエアクリーナー１によりろ過された後エアフローセンサー２により計量され、スロットバルブ３を経て、さらにインジェクター５から燃料噴射を受け混合気としてエンジン９９に供給される。エアフローセンサー信号その他のセンサー信号はＥＣＵ（Engine Control Unit）１１へ入力される。

ＥＣＵでは内燃機関の運転状態及び排ガス浄化触媒の状態を評価して運転空燃比を決定し、インジェクター５の噴射時間等を制御して混合気の燃料濃度を所定値に設定する。シリンダーに吸入された混合気はＥＣＵ１１からの信号で制御される点火プラグ６により着火され燃焼する。燃焼排ガスは排気浄化系に導かれる。排気浄化系には排ガス浄化触媒１０が設けられ、ストイキ運転時にはその三元触媒機能により排ガス

中のＮＯｘ，ＨＣ，ＣＯを浄化し、また、リーン運転時にはＮＯｘ捕捉能によりＮＯｘを浄化すると同時に併せ持つ燃焼機能により、ＨＣ，ＣＯを浄化する。さらにＥＣＵの判定及び制御信号により、リーン運転時には排ガス浄化触媒のＮＯｘ浄化能力を常時判定して、ＮＯｘ浄化能力が低下した場合、燃焼の空燃比等をリッチ側にシフトして触媒のNOx捕捉能を回復させる。以上の操作によりリーン運転、ストイキ（含むリッチ）運転の全てのエンジン燃焼条件下における排ガスを効果的に浄化する。なお酸素濃度センサ７に代えてＡ／Ｆセンサーを用いてもよい。

第２図は排ガス浄化触媒１０の後段に炭化水素およびＣＯの燃焼触媒２０を設置した場合を示している。第２図において、排ガス浄化触媒１０で除去されなかった炭化水素およびＣＯは、燃焼触媒２０によって除去される。

以下、具体的な例で本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

「実施例１」

アルミナ粉末とアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調製したスラリーをコージェライト製ハニカム（４００セル／inc^2）にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積１リットルあたり１．５mol のアルミナをコーティングしたアルミナコートハニカムを得た。該アルミナコートハニカムに、ジニロトジアンミンＰｔ硝酸溶液と硝酸Ｒｈ溶液の混合溶液を含浸した後、２００℃で乾燥、続いて６００℃で焼成した。次に、硝酸Ｎａ溶液，硝酸Ｍｎ溶液および硝酸Ｐｄ溶液の混合溶液を該Ｐｔ，Ｒｈ担持ハニカムに含浸し、２００℃で乾燥、続いて６００℃で焼成した。以上により、アルミナ１．５molに対して、金属換算でＲｈ０．００２２mol，Ｐｔ０．０１４mol，Ｎａ０．８mol．Ｍｎ0.2

mol，Ｐｄ０．０１４molを含有する実施例触媒１を得た。以下この触媒を０．８ＮａＭｎＰｄ－ＲｈＰｔ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$のように表記する。同様にして、Ｍｎ，Ｐｄ，Ｒｈ，Ｐｔの担持量は変えず、Ｎａの代りにＬｉ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａをそれぞれ０．８mol担持した実施例触媒２～９、またＭｎ，Ｐｄ，Ｒｈ，Ｐｔの担持量は変えず、アルカリ金属，アルカリ土類金属を２種以上含む実施例触媒１０～４１を得た。更に実施例触媒１と同様にして比較例触媒として、Ｍｎを含まず、アルミナ１．５molに対して、金属換算でＲｈ０．００２２mol、Ｐｔ０．０１４mol，Ｐｄ０．０１４mol及び０．８molのＮａ，Ｌｉ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａを担持した比較例触媒１～９、また同様にＭｎを含まず、Ｐｄ，Ｒｈ，Ｐｔの担持量は変えずに、アルカリ金属，アルカリ土類金属を２種以上含む比較例触媒１０～１４を得た。

［試験例１］

（試験方法）

上記触媒に対して、次の条件でＮＯｘ浄化試験を行った。容量６ccのハニカム触媒を石英ガラス製反応管中に固定した。この反応管を電気炉中に挿入し、反応管に導入されるガス温度が３００℃，４００℃，５００℃となるように加熱制御した。反応管に導入されるガスは、自動車のエンジンが理論空燃比で運転されているときの排ガスを想定したモデルガス（以下ストイキモデルガス）と、自動車のエンジンがリーンバーン運転を行っているときの排ガスを想定したモデルガス（以下、リーンモデルガス）を３分毎に切り替えて導入した。ストイキモデルガスの組成は、ＮＯｘ：１０００ppm，C_3H_6：６００ppm，ＣＯ：０．６％，CO_2：１２％，O_2：０．５％，H_2：０．３％，H_2O：１０％，N_2：残部とした。リーンモデルガスの組成は、ＮＯｘ：６００ppm，C_3H_6：５００

ppm，ＣＯ：０．１％，CO_2：１０％，O_2：５％，H_2O：１０％，N_2：残部とした。この時、触媒出入口のＮＯｘ濃度を測定し、リーンに切り替え１分後のＮＯｘ浄化率を次式により算出した。

ＮＯｘ浄化率(％)＝（入口ガス中のＮＯｘ濃度－出口ガス中のＮＯｘ濃度）÷入口ガス中のＮＯｘ濃度×１００

以上のようにしてＮＯｘ浄化率を求める試験を試験例１とする。

（試験結果）

実施例触媒１～４１，比較例触媒１～１４を、試験例１により評価した結果を第１表に示す。なお、いずれの触媒も燃料リッチ燃焼運転時のＮＯｘ浄化率は３００℃で常に９０％以上、４００℃では１００％であり、三元性能も十分に具備している。本発明の触媒はリーン燃焼運転とストイキ燃焼運転を複数回繰り返しても各運転中のＮＯｘ浄化率は不変であった。また、リーン燃焼運転においてＨＣ及びＣＯ浄化率は９０％以上であった。アルカリ金属とアルカリ土類金属の少なくとも１つとＭｎ及びＲｈ，Ｐｔ，Ｐｄを全て含む実施例は、比較例触媒よりも明らかにＮＯｘ浄化率が高い。

第1表

触媒		NOx浄化率（%）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒1	0.8NaMnPd−RhPt／Al_2O_3	88	92	87
実施例触媒2	0.8LiMnPd−RhPt／Al_2O_3	86	88	71
実施例触媒3	0.8KMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	96	91
実施例触媒4	0.8RbMnPd−RhPt／Al_2O_3	87	97	94
実施例触媒5	0.8CsMnPd−RhPt／Al_2O_3	83	99	95
実施例触媒6	0.8MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	71	85	63
実施例触媒7	0.8CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	93	75
実施例触媒8	0.8SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	92	80
実施例触媒9	0.8BaMnPd−RhPt／Al_2O_3	73	71	54
実施例触媒10	0.2Li0.6NaMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	91	73
実施例触媒11	0.4Li0.4KMnPd−RhPt／Al_2O_3	85	94	92
実施例触媒12	0.4Li0.4RbMnPd−RhPt／Al_2O_3	75	77	69
実施例触媒13	0.4Li0.4CsMnPd−RhPt／Al_2O_3	85	93	91
実施例触媒14	0.6Li0.1MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	72	61	50
実施例触媒15	0.4Li0.4CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	75	91	77
実施例触媒16	0.4Li0.4SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	84	90	75
実施例触媒17	0.4Li0.4BaMnPd−RhPt／Al_2O_3	72	70	55
実施例触媒18	0.8Na0.6KMnPd−RhPt／Al_2O_3	91	90	93
実施例触媒19	0.8Na0.4RbMnPd−RhPt／Al_2O_3	85	80	81
実施例触媒20	0.8Na0.4CsMnPd−RhPt／Al_2O_3	86	90	85
実施例触媒21	0.8Na0.75MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	92	99	94
実施例触媒22	0.8Na0.4CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	80	90	71
実施例触媒23	0.4Na0.2SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	89	87	81
実施例触媒24	0.4K0.2CsMnPd−RhPt／Al_2O_3	95	98	85
実施例触媒25	0.4K0.4RbMnPd−RhPt／Al_2O_3	81	85	73
実施例触媒26	0.4K0.4CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	80	80	63
実施例触媒27	0.6K0.4SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	86	75
実施例触媒28	0.6K0.4BaMnPd−RhPt／Al_2O_3	80	76	77
実施例触媒29	0.3Cs0.1MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	85	90	85
実施例触媒30	0.3Cs0.2CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	82	85	80
実施例触媒31	0.3Cs0.4SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	86	88	75
実施例触媒32	0.3Cs0.4BaMnPd−RhPt／Al_2O_3	73	85	80
実施例触媒33	0.4Sr0.1MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	88	90	82
実施例触媒34	0.4Sr0.4CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	81	85	78
実施例触媒35	0.4Sr0.4BaMnPd−RhPt／Al_2O_3	71	82	77
実施例触媒36	0.4Li1.2Na0.6KMnPd−RhPt／Al_2O_3	98	99	91
実施例触媒37	0.8Na0.2Ca0.1MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	80	87	75
実施例触媒38	0.4Na0.15Sr0.1MgMnPd−RhPt／Al_2O_3	83	88	78
実施例触媒39	0.4Na0.15Sr0.2CaMnPd−RhPt／Al_2O_3	76	80	70
実施例触媒40	0.4Li0.4K0.2SrMnPd−RhPt／Al_2O_3	88	93	90
実施例触媒41	0.4Li0.4Na0.4K0.2CsMnPd−RhPt／Al_2O_3	95	98	95
比較例触媒1	0.8NaPd−RhPt／Al_2O_3	67	63	35
比較例触媒2	0.8LiPd−RhPt／Al_2O_3	68	51	35
比較例触媒3	0.8KPd−RhPt／Al_2O_3	58	57	42
比較例触媒4	0.8RbPd−RhPt／Al_2O_3	40	59	47
比較例触媒5	0.8CsPd−RhPt／Al_2O_3	35	61	50
比較例触媒6	0.8MgPd−RhPt／Al_2O_3	50	38	23
比較例触媒7	0.8CaPd−RhPt／Al_2O_3	58	52	28
比較例触媒8	0.8SrPd−RhPt／Al_2O_3	51	57	36
比較例触媒9	0.8BaPd−RhPt／Al_2O_3	57	51	32
比較例触媒10	0.8Na0.1MgPd−RhPt／Al_2O_3	52	60	40
比較例触媒11	0.4Sr0.4BaPd−RhPt／Al_2O_3	49	61	29
比較例触媒12	0.6K0.4BaPd−RhPt／Al_2O_3	55	53	30
比較例触媒13	0.8Na0.2Ca0.1MgPd−RhPt／Al_2O_3	51	55	40
比較例触媒14	0.4Na0.15Sr0.2CaPd−RhPt／Al_2O_3	54	49	36

［試験例２］

（試験方法）

実施例触媒１，３，８，１１，１８，２１，３３，３６，３８，４０，比較例触媒１～５，１１，１３を８００℃で５ｈ焼成し、その後は試験例１の方法で試験を行った。

（試験結果）

試験結果を第２表に示す。本発明の触媒は、比較例触媒よりも明らかにＮＯｘ浄化率が高く、高温耐久性能に優れている。

第２表

触媒		ＮＯｘ浄化率（%）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒1	0.8NaMnPd-RhPt/Al_2O_3	73	85	73
実施例触媒3	0.8KMnPd-RhPt/Al_2O_3	75	80	70
実施例触媒8	0.8SrMnPd-RhPt/Al_2O_3	78	80	69
実施例触媒11	0.4Li0.4KMnPd-RhPt/Al_2O_3	80	85	84
実施例触媒18	0.8Na0.6KMnPd-RhPt/Al_2O_3	79	82	87
実施例触媒21	0.8Na0.075MgMnPd-RhPt/Al_2O_3	88	91	89
実施例触媒33	0.4Sr0.1MgMnPd-RhPt/Al_2O_3	72	79	69
実施例触媒36	0.4Li1.2Na0.6KMnPd-RhPt/Al_2O_3	83	93	88
実施例触媒38	0.4Na0.15Sr0.1MgMnPd-RhPt/Al_2O_3	75	81	72
実施例触媒40	0.4Li0.4K0.2SrMnPd-RhPt/Al_2O_3	80	76	69
比較例触媒1	0.8NaPd-RhPt/Al_2O_3	41	40	15
比較例触媒2	0.8LiPd-RhPt/Al_2O_3	35	39	21
比較例触媒3	0.8KPd-RhPt/Al_2O_3	45	48	35
比較例触媒4	0.8RbPd-RhPt/Al_2O_3	33	49	34
比較例触媒5	0.8CsPd-RhPt/Al_2O_3	35	33	21
比較例触媒11	0.4Sr0.4BaPd-RhPt/Al_2O_3	24	40	22
比較例触媒13	0.8Na0.2Ca0.1MgPd-RhPt/Al_2O_3	38	40	31

「実施例２」

実施例１と同様の方法で、実施例触媒２１，３６にそれぞれＣｕ，

Ｃｏ，Ｎｉを添加した実施例触媒４２～４７を調製した。そして試験例１により各触媒の評価を行った。Ｃｕ，Ｃｏ，Ｎｉの担持量はいずれもアルミナ１．５molに対し金属元素換算で０．１molとした。

（試験結果）

試験結果を第３表に示す。第１表に示した比較例触媒１～１４に対し、Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕを添加した実施例触媒の活性は高い。

第３表

触媒		ＮＯｘ浄化率（%）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒42	NaMgMnPd-RhPt0.1Cu/Al_2O_3	93	99	96
実施例触媒43	NaMgMnPd-RhPt0.1Co/Al_2O_3	94	99	95
実施例触媒44	NaMgMnPd-RhPt0.1Ni/Al_2O_3	95	99	97
実施例触媒45	LiNaKMnPd-RhPt0.1Cu/Al_2O_3	87	95	93
実施例触媒46	LiNaKMnPd-RhPt0.1Co/Al_2O_3	86	96	94
実施例触媒47	LiNaKMnPd-RhPt0.1Ni/Al_2O_3	84	99	93

「実施例３」

実施例１と同様の方法で実施例触媒２１，３６にそれぞれＴｉ，Ｓｉを添加した実施例触媒４８～５１を調製した。Ｔｉ，Ｓｉの担持量はアルミナ１．５molに対しいずれも金属元素換算で０．１molとした。

［試験例３］

（試験方法）

試験例１において、反応管中にSO_2添加リーンガスのみを１．５ｈ流通させた。リーンガスへのSO_2添加量は０．０１％とした。この後、試験例１の方法でＮＯｘ浄化率を測定した。測定温度は４００℃とした。

（試験結果）

実施例触媒４８～５１，比較例触媒１，３を、試験例３により評価した結果を第４表に示す。実施例触媒４８～５１は、比較例触媒１，３よりもＮＯｘ浄化率が高く、ＳＯｘ耐久性能に優れている。

第４表

触媒		ＮＯｘ浄化率（%）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒48	NaMgMnPd0.1Ti-RhPt/Al_2O_3	61	68	58
実施例触媒49	NaMgMnPd0.1Si-RhPt/Al_2O_3	59	62	55
実施例触媒50	LiNaKMnPd0.1Ti-RhPt/Al_2O_3	70	75	71
実施例触媒51	LiNaKMnPd0.1Si-RhPt/Al_2O_3	65	70	58
比較例触媒1	0.8NaPd-RhPt/Al_2O_3	28	32	15
比較例触媒3	0.8KPd-RhPt/Al_2O_3	20	24	32

「実施例４」

実施例１と同様の方法で実施例触媒３６，４８，５０にそれぞれＣｅ，Ｌａ，Ｎｄをアルミナ１．５molに対し金属元素換算で０．２mol添加した実施例触媒５２～６０を調製した。試験は試験例２と同様とした。

（試験結果）

試験例２により評価したＮＯｘ浄化率を第５表に示す。実施例触媒５２～６０は第２表に示した比較例触媒よりも明らかからＮＯｘ浄化率が高く、高温耐久性能に優れている。

第５表

触 媒		ＮＯｘ浄化率（％）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒52	LiNaKMnPd-RhPt-0.2Ce/Al_2O_3	88	95	91
実施例触媒53	LiNaKMnPd-RhPt-0.2La/Al_2O_3	83	96	89
実施例触媒54	LiNaKMnPd-RhPt-0.2Nd/Al_2O_3	85	93	90
実施例触媒55	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Ce/Al_2O_3	93	95	85
実施例触媒56	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2La/Al_2O_3	88	92	87
実施例触媒57	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Nd/Al_2O_3	90	91	91
実施例触媒58	LiNaKMnPdTi-RhPt-0.2Ce/Al_2O_3	95	97	94
実施例触媒59	LiNaKMnPdTi-RhPt-0.2La/Al_2O_3	82	91	91
実施例触媒60	LiNaKMnPdTi-RhPt-0.2Nd/Al_2O_3	80	91	80

「実施例５」

実施例１と同様の方法で実施例触媒５２，５８から貴金属の１種を除いた実施例触媒６１～６６を調製した。試験は試験例２と同様とした。

（試験結果）

試験例２により評価したＮＯｘ浄化率を第６表に示す。実施例触媒６１～６６は第２表に示した比較例触媒よりも明らかにＮＯｘ浄化率が高く、高温耐久性能に優れている。

第６表

触 媒		ＮＯｘ浄化率（％）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒61	LiNaKMnPd-Pt-Ce/Al_2O_3	79	86	73
実施例触媒62	LiNaKMnPd-Rh-Ce/Al_2O_3	73	86	77
実施例触媒63	LiNaKMn-RhPt-Ce/Al_2O_3	70	86	80
実施例触媒64	LiNaKMnPdTi-Pt-Ce/Al_2O_3	86	90	78
実施例触媒65	LiNaKMnPdTi-Rh-Ce/Al_2O_3	89	90	80
実施例触媒66	LiNaKMnTi-RhPt-Ce/Al_2O_3	79	91	83

「実施例６」

実施例１と同様の方法で実施例触媒５２，５８に対して、それぞれＰ，Ｂの少なくとも１種をアルミナ１．５molに対し元素換算で０．１mol添加した実施例触媒６７～７２を調製した。試験は試験例２と同様とした。

（試験結果）

試験例２により評価したＮＯｘ浄化率を第７表に示す。実施例触媒６７～７２は第２表に示した比較例触媒よりも明らかにＮＯｘ浄化率が高く、高温耐久性能に優れている。

第７表

触媒		ＮＯｘ浄化率（％）		
		300℃	400℃	500℃
実施例触媒67	LiNaKMnPd0.1P-RhPt-Ce/Al_2O_3	88	87	94
実施例触媒68	LiNaKMnPd0.1B-RhPt-Ce/Al_2O_3	83	82	95
実施例触媒69	LiNaKMnPd0.1P0.1B-RhPt-Ce/Al_2O_3	85	81	92
実施例触媒70	LiNaKMnPdTi0.1P-RhPt-Ce/Al_2O_3	81	93	92
実施例触媒71	LiNaKMnPdTi0.1B-RhPt-Ce/Al_2O_3	80	83	87
実施例触媒72	LiNaKMnPdTi0.1P0.1B-RhPt-Ce/Al_2O_3	80	86	97

「実施例７」

実施例１と同様の方法で、実施例触媒１１，３３にそれぞれＴｉをアルミナ１．５molに対し金属元素換算で０．１mol添加した触媒、及び実施例触媒３６，４８のＭｎ含有量を変化させた触媒を調製した。試験は試験例１と同様とした。

（試験結果）

試験例１により評価したときの４００℃でのＮＯｘ浄化率を第８表に示す。上記触媒はＭｎの担持量が金属元素換算で０．０５mol～２mol のときＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率を示す。

第 8 表

触　媒	NOx浄化率(%),400℃	触　媒	NOx浄化率(%),400℃
LiKPdTi-RhPt/Al_2O_3	73	LiNaKPd-RhPt/Al_2O_3	70
LiK0.02MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	75	LiNaK0.02MnPd-RhPt/Al_2O_3	75
LiK0.05MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	83	LiNaK0.05MnPd-RhPt/Al_2O_3	82
LiK0.2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	92	LiNaK0.2MnPd-RhPt/Al_2O_3	99
LiK0.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	98	LiNaK0.4MnPd-RhPt/Al_2O_3	99
LiK1.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	90	LiNaK1.4MnPd-RhPt/Al_2O_3	93
LiK2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	82	LiNaK2MnPd-RhPt/Al_2O_3	86
LiK3MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	68	LiNaK3MnPd-RhPt/Al_2O_3	71
SrMgPdTi-RhPt/Al_2O_3	69	NaMgPdTi-RhPt/Al_2O_3	71
SrMg0.02MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	75	NaMg0.02MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	73
SrMg0.05MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81	NaMg0.05MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81
SrMg0.2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	85	NaMg0.2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	96
SrMg0.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	93	NaMg0.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	93
SrMg1.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	88	NaMg1.4MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	88
SrMg2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	83	NaMg2MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	83
SrMg3MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	62	NaMg3MnPdTi-RhPt/Al_2O_3	65

「実施例８」

実施例１と同様の方法で実施例触媒１１，３３にそれぞれＴｉをアルミナ１．５molに対し金属元素換算で０．１mol添加した触媒と、更にＫ，Ｓｒの含有量を変化させた触媒、及び実施例触媒３６，４８について、Ｋ，Ｎａ含有量を変化させた触媒を調製した。試験は試験例１と同様とした。

（試験結果）

試験例１により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第９表に示す。それぞれの触媒においてＫ，Ｓｒ，Ｎａの担持量が０．０５mol以上３mol以下のとき、４００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率を示す。

第9表

触　媒	NOx浄化率(%),400℃	触　媒	NOx浄化率(%),400℃
Li0.02KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	72	LiNa0.02KMnPd-RhPt/Al_2O_3	70
Li0.05KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81	LiNa0.05KMnPd-RhPt/Al_2O_3	84
Li0.4KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	92	LiNa0.4KMnPd-RhPt/Al_2O_3	99
Li1.5KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	96	LiNa0.6KMnPd-RhPt/Al_2O_3	99
Li2.2KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	89	LiNa1.5KMnPd-RhPt/Al_2O_3	90
Li3KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	83	LiNa3KMnPd-RhPt/Al_2O_3	82
Li4KMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	69	LiNa4KMnPd-RhPt/Al_2O_3	73
0.02SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	73	0.02NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	62
0.05SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81	0.05NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81
0.4SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	85	0.5NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	88
0.6SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	88	0.8NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	96
1.5SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	83	2NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	90
3SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	81	3NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	84
4SrMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	62	4NaMgMnPdTi-RhPt/Al_2O_3	76

「実施例９」

実施例１と同様の方法で実施例触媒４８のＲｈ，Ｐｔ，Ｐｄ含有量を変化させた触媒を調製した。試験は試験例１と同様とした。

（試験結果）

試験例１により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１０表に示す。Ｒｈ，Ｐｔ，Ｐｄの担持量が金属換算でそれぞれ、Ｐｔの場合0.002 mol 以上０．０５mol以下、Ｒｈの場合０．０００３mol以上０．０１mol 以下、Ｐｄの場合０．００１mol 以上０．２mol 以下のとき、４００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第１０表

触媒	NOx浄化率(%),400℃	触媒	NOx浄化率(%),400℃
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0003}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	60	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0003}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	76
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.01}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	68	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.01}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	74
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0001}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	62	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0001}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	73
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0003}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	84	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0003}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	83
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0022}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	90	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0022}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	92
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.01}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	81	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.01}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	84
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.02}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	73	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.02}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	76
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0003}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	85	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0003}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	86
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0022}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	95	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0022}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	96
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.01}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	84	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.01}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	87
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0001}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	75	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0001}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	75
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0003}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	81	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0003}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	82
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0022}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	88	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0022}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	95
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.01}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	84	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.01}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	88
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.02}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	75	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.02}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	75
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.0003}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	72	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.0003}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	73
$NaMgMn_{0.001}PdTi_{0.01}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	73	$NaMgMn_{0.014}PdTi_{0.01}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	71
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0003}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	63	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0001}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	74
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.01}Rh_{0.001}Pt/Al_2O_3$	66	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0003}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	82
		$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0022}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	88
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0001}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	68	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.01}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	81
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0003}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	81	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.02}Rh_{0.05}Pt/Al_2O_3$	77
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0022}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	90		
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.01}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	83	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0003}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	76
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.02}Rh_{0.002}Pt/Al_2O_3$	71	$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.01}Rh_{0.07}Pt/Al_2O_3$	78
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0003}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	84		
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.0022}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	93	$NaMgMn_{0.0005}PdTi_{0.0022}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	70
$NaMgMn_{0.2}PdTi_{0.01}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	87	$NaMgMn_{0.3}PdTi_{0.0022}Rh_{0.014}Pt/Al_2O_3$	71

「実施例１０」

実施例１と同様の方法で実施例触媒３６，４８にＣｅ，Ｌａ，Ｎｄを添加し、さらにその含有量を変化させた触媒を調製した。試験は試験例２と同様とした。

（試験結果）

試験例２により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１１表に示す。Ｃｅ，Ｌａ，Ｎｄの担持量が金属換算で０．０２mol以上０．５mol以下のとき８００℃，５ｈ耐熱後の４００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第１１表

触 媒	NOx浄化率(%),400℃	触 媒	NOx浄化率(%),400℃
LiNaKMnPd-RhPt-0.01Ce/Al_2O_3	75	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01Ce/Al_2O_3	76
LiNaKMnPd-RhPt-0.02Ce/Al_2O_3	82	NaMgMnPdTi-RhPt-0.02Ce/Al_2O_3	87
LiNaKMnPd-RhPt-0.2Ce/Al_2O_3	95	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Ce/Al_2O_3	95
LiNaKMnPd-RhPt-0.5Ce/Al_2O_3	91	NaMgMnPdTi-RhPt-0.5Ce/Al_2O_3	94
LiNaKMnPd-RhPt-0.8Ce/Al_2O_3	73	NaMgMnPdTi-RhPt-0.8Ce/Al_2O_3	71
LiNaKMnPd-RhPt-0.01La/Al_2O_3	75	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01La/Al_2O_3	76
LiNaKMnPd-RhPt-0.02La/Al_2O_3	85	NaMgMnPdTi-RhPt-0.02La/Al_2O_3	85
LiNaKMnPd-RhPt-0.2La/Al_2O_3	96	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2La/Al_2O_3	92
LiNaKMnPd-RhPt-0.5La/Al_2O_3	88	NaMgMnPdTi-RhPt-0.5La/Al_2O_3	82
LiNaKMnPd-RhPt-0.8La/Al_2O_3	74	NaMgMnPdTi-RhPt-0.8La/Al_2O_3	63
LiNaKMnPd-RhPt-0.01Nd/Al_2O_3	66	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01Nd/Al_2O_3	70
LiNaKMnPd-RhPt-0.02Nd/Al_2O_3	81	NaMgMnPdTi-RhPt-0.02Nd/Al_2O_3	82
LiNaKMnPd-RhPt-0.2Nd/Al_2O_3	93	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Nd/Al_2O_3	91
LiNaKMnPd-RhPt-0.5Nd/Al_2O_3	84	NaMgMnPdTi-RhPt-0.5Nd/Al_2O_3	84
LiNaKMnPd-RhPt-0.8Nd/Al_2O_3	69	NaMgMnPdTi-RhPt-0.8Nd/Al_2O_3	75

「実施例１１」

実施例１と同様の方法で実施例触媒３６，４８にＣｕ，Ｃｏ，Ｎｉを添加し、さらにその含有量を変化させた触媒を調製した。

（試験結果）

試験例１により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１２表に示す。Ｃｕ，Ｃｏ，Ｎｉの担持量が金属換算で０．０１mol以上２mol 以下のとき４００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第１２表

触 媒	NOx浄化率(%),400℃	触 媒	NOx浄化率(%),400℃
LiNaKMnPd-RhPt-0.005Cu/Al_2O_3	75	NaMgMnPdTi-RhPt-0.005Cu/Al_2O_3	76
LiNaKMnPd-RhPt-0.01Cu/Al_2O_3	85	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01Cu/Al_2O_3	82
LiNaKMnPd-RhPt-0.1Cu/Al_2O_3	92	NaMgMnPdTi-RhPt-0.1Cu/Al_2O_3	87
LiNaKMnPd-RhPt-0.2Cu/Al_2O_3	96	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Cu/Al_2O_3	91
LiNaKMnPd-RhPt-2Cu/Al_2O_3	81	NaMgMnPdTi-RhPt-2Cu/Al_2O_3	83
LiNaKMnPd-RhPt-3Cu/Al_2O_3	70	NaMgMnPdTi-RhPt-3Cu/Al_2O_3	74
LiNaKMnPd-RhPt-0.005Co/Al_2O_3	71	NaMgMnPdTi-RhPt-0.005Co/Al_2O_3	71
LiNaKMnPd-RhPt-0.01Co/Al_2O_3	81	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01Co/Al_2O_3	88
LiNaKMnPd-RhPt-0.1Co/Al_2O_3	94	NaMgMnPdTi-RhPt-0.1Co/Al_2O_3	94
LiNaKMnPd-RhPt-0.2Co/Al_2O_3	97	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Co/Al_2O_3	98
LiNaKMnPd-RhPt-2Co/Al_2O_3	81	NaMgMnPdTi-RhPt-2Co/Al_2O_3	83
LiNaKMnPd-RhPt-3Co/Al_2O_3	77	NaMgMnPdTi-RhPt-3Co/Al_2O_3	71
LiNaKMnPd-RhPt-0.005Ni/Al_2O_3	71	NaMgMnPdTi-RhPt-0.005Ni/Al_2O_3	74
LiNaKMnPd-RhPt-0.01Ni/Al_2O_3	83	NaMgMnPdTi-RhPt-0.01Ni/Al_2O_3	81
LiNaKMnPd-RhPt-0.1Ni/Al_2O_3	84	NaMgMnPdTi-RhPt-0.1Ni/Al_2O_3	82
LiNaKMnPd-RhPt-0.2Ni/Al_2O_3	86	NaMgMnPdTi-RhPt-0.2Ni/Al_2O_3	83
LiNaKMnPd-RhPt-2Ni/Al_2O_3	83	NaMgMnPdTi-RhPt-2Ni/Al_2O_3	83
LiNaKMnPd-RhPt-3Ni/Al_2O_3	76	NaMgMnPdTi-RhPt-3Ni/Al_2O_3	76

「実施例１２」

実施例１と同様の方法で実施例触媒３６に関してはＴｉ，Ｓｉを添加しその含有量を変化させた触媒、実施例４８に関してはＴｉの含有量を変化させた触媒またはＳｉを添加しその含有量を変化させた触媒を調製した。

（試験結果）

試験例３により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１３表に示す。Ｔｉ，Ｓｉの担持量が金属換算で０．０１mol以上２mol 以下のときSOx被毒後の４００℃のＮＯｘ浄化率が５０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第１３表

触 媒	NOx浄化率(%),400℃	触 媒	NOx浄化率(%),400℃
LiNaKMnPd0.005Ti-RhPt/Al_2O_3	39	NaMgMnPd0.005Ti-RhPt/Al_2O_3	43
LiNaKMnPd0.01Ti-RhPt/Al_2O_3	54	NaMgMnPd0.01Ti-RhPt/Al_2O_3	57
LiNaKMnPd0.1Ti-RhPt/Al_2O_3	75	NaMgMnPd0.1Ti-RhPt/Al_2O_3	68
LiNaKMnPd0.2Ti-RhPt/Al_2O_3	79	NaMgMnPd0.2Ti-RhPt/Al_2O_3	76
LiNaKMnPd2Ti-RhPt/Al_2O_3	58	NaMgMnPd2Ti-RhPt/Al_2O_3	51
LiNaKMnPd3Ti-RhPt/Al_2O_3	43	NaMgMnPd3Ti-RhPt/Al_2O_3	34
LiNaKMnPd0.005Si-RhPt/Al_2O_3	46	NaMgMnPd0.005Si-RhPt/Al_2O_3	41
LiNaKMnPd0.01Si-RhPt/Al_2O_3	64	NaMgMnPd0.01Si-RhPt/Al_2O_3	54
LiNaKMnPd0.1Si-RhPt/Al_2O_3	70	NaMgMnPd0.1Si-RhPt/Al_2O_3	62
LiNaKMnPd0.2Si-RhPt/Al_2O_3	62	NaMgMnPd0.2Si-RhPt/Al_2O_3	60
LiNaKMnPd2Si-RhPt/Al_2O_3	53	NaMgMnPd2Si-RhPt/Al_2O_3	56
LiNaKMnPd3Si-RhPt/Al_2O_3	39	NaMgMnPd3Si-RhPt/Al_2O_3	39

「実施例１３」

実施例１と同様の方法で実施例触媒７０，７１のＰ，Ｂの含有量を変化させた触媒を調製した。試験は試験例２と同様とした。

（試験結果）

試験例２により評価した５００℃でのＮＯｘ浄化率を第１４表に示す。Ｐ，Ｂの担持量がアルミナ１．５molに対しそれぞれ元素換算で０．０１mol 以上２mol 以下のとき８００℃，５ｈ耐熱後の５００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第１４表

触 媒	NOx浄化率(%),500℃	触 媒	NOx浄化率(%),500℃
LiNaKMnPdTiO.01P-RhPt-Ce/Al_2O_3	95	LiNaKMnPdTiO.01B-RhPt-Ce/Al_2O_3	95
LiNaKMnPdTiP-RhPt-Ce/Al_2O_3	92	LiNaKMnPdTi1B-RhPt-Ce/Al_2O_3	88
LiNaKMnPdTi2P-RhPt-Ce/Al_2O_3	86	LiNaKMnPdTi2B-RhPt-Ce/Al_2O_3	81
LiNaKMnPdTi3P-RhPt-Ce/Al_2O_3	73	LiNaKMnPdTi3B-RhPt-Ce/Al_2O_3	71

「実施例１４」

実施例１と同様の方法で実施例触媒３６，４８において、Al_2O_3に対する他成分の担持比率は変えず、ハニカム容積１Ｌに対するコーティング量のみを変化させた触媒を調製した。

（試験結果）

試験例１により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１５表に示す。Al_2O_3コーティング量がAl_2O_3換算でハニカム容積１Ｌに対して０．３mol／Ｌ以上４mol／Ｌ 以下のとき４００℃のＮＯｘ浄化率が８０％を超え、高いＮＯｘ浄化率が得られる。

第15表

触 媒	NOx浄化率(%),400℃	触 媒	NOx浄化率(%),400℃
LiNaKMnPd-RhPt/0.1Al_2O_3	64	NaMgMnPdTi-RhPt/0.1Al_2O_3	77
LiNaKMnPd-RhPt/0.3Al_2O_3	82	NaMgMnPdTi-RhPt/0.3Al_2O_3	84
LiNaKMnPd-RhPt/1.5Al_2O_3	99	NaMgMnPdTi-RhPt/1.5Al_2O_3	96
LiNaKMnPd-RhPt/3Al_2O_3	90	NaMgMnPdTi-RhPt/3Al_2O_3	84
LiNaKMnPd-RhPt/4Al_2O_3	86	NaMgMnPdTi-RhPt/4Al_2O_3	81
LiNaKMnPd-RhPt/6Al_2O_3	70	NaMgMnPdTi-RhPt/6Al_2O_3	61

「実施例１５」

炭化水素およびＣＯの燃焼触媒として、実施例１と同様の方法でアルミナコートハニカムにＲｈ，Ｐｔのみを担持した触媒を調製した。Ｒｈ，Ｐｔの含有量は金属換算でアルミナ１．５molに対して、Ｒｈ０．００２mol，Ｐｔ０．０１mol とした。試験は試験例１と同様とし、実施例触媒３６，４８の前段又は後段に燃焼触媒を設置した場合、また燃焼触媒を設置しない場合について、その炭化水素及びＣＯ除去率を測定した。測定温度は４００℃とした。

（試験結果）

試験例１により評価した４００℃でのＮＯｘ浄化率を第１６表に示す。燃焼触媒を設置することにより、炭化水素，ＣＯ除去性能が向上する。

第１６表

実施例触媒３６	C_3H_8浄化率(%)，４００℃	CO浄化率(%)，４００℃
炭化水素およびCOの燃焼触媒未設置	９３	９４
炭化水素およびCOの燃焼触媒前段に設置	９８	９９
炭化水素およびCOの燃焼触媒後段に設置	９９	１００
実施例触媒４８	C_3H_8浄化率(%)，４００℃	CO浄化率(%)，４００℃
炭化水素およびCOの燃焼触媒未設置	９２	９４
炭化水素およびCOの燃焼触媒前段に設置	９９	９７
炭化水素およびCOの燃焼触媒後段に設置	９９	１００

以上詳述したように、本発明によれば、酸素が過剰に存在する雰囲気下において、窒素酸化物を高効率で浄化することができる。また耐熱性能，耐ＳＯｘ性能も優れているため、高い浄化性能を長期間維持することができる。

産業上の利用可能性

自動車排ガスは、世界的に排気規制，燃費規制の方向にあり、リーンバーン車の市場は確実に拡大すると予想される。自動車排ガスの浄化触媒には、従来、三元触媒が使用されてきたが、三元触媒ではリーンバーン車の排ガスに含まれるＮＯｘを浄化することができない。本発明の排ガス浄化触媒は、リーンバーン車の排ガスに含まれるＮＯｘを高い浄化率で除去できるものであり、産業上の利用可能性は極めて大きい。

請　求　の　範　囲

1．空燃比がリーンの排ガスと空燃比がリッチ或いはストイキの排ガスとが流入する内燃機関排ガス流路に排ガス浄化触媒を備えた排ガス浄化装置において、前記排ガス浄化触媒が多孔質担体と該多孔質担体上に担持された活性成分とを有し、前記活性成分がＲｈ，Ｐｔ及びＰｄから選ばれた少なくとも１つと、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１つと、Ｍｎとを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

2．請求の範囲第１項に記載の排ガス浄化装置において、前記活性成分が更にＴｉとＳｉの少なくとも１つを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

3．請求の範囲第１項に記載の排ガス浄化装置において、前記活性成分が更にＣｕ，Ｃｏ及びＮｉから選ばれた少なくとも１つを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

4．請求の範囲第１項に記載の排ガス浄化装置において、前記活性成分が更に希土類金属の少なくとも１つを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

5．請求の範囲第１項に記載の排ガス浄化装置において、前記活性成分が更にＰとＢの少なくとも１つを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

6．請求の範囲第１項に記載の排ガス浄化装置において、前記排ガス流路に設置された前記排ガス浄化触媒の上流側と下流側の少なくとも一方に排ガスに含まれるＨＣとＣＯを燃焼する燃焼触媒を備えたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

7．希薄燃焼運転される内燃機関から排出された排ガスを排ガス浄化触

媒に接触させることによって浄化するようにした排ガス浄化方法において、前記排ガスを多孔質担体上にＲｈ，Ｐｔ及びＰｄから選ばれた少なくとも１つとアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１つとＭｎとを有する触媒に接触させるようにしたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

８．請求の範囲第７項に記載の排ガス浄化方法において、前記内燃機関の運転を希薄燃焼運転から理論空燃比運転又は燃料過剰運転に一時的に切り換え、排ガスの空燃比をストイキ又はリッチにして前記排ガス浄化触媒を再生することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

９．請求の範囲第７項に記載の排ガス浄化方法において、前記排ガスをＨＣとＣＯを燃焼する燃焼触媒に接触させた後、前記排ガス浄化触媒に接触させることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

１０．請求の範囲第７項に記載の排ガス浄化方法において、前記排ガス浄化触媒で浄化した排ガスを更にＨＣとＣＯを燃焼する燃焼触媒に接触させることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

１１．多孔質担体と該担体上に担体された活性成分とを具備し、該活性成分がＲｈ，Ｐｔ及びＰｄから選ばれた少なくとも１つとアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも１つとＭｎとを含み、該活性金属の担持量が前記多孔質担体１．５molに対し、金属元素換算でＲｈが０．０００３－０．０１mol，Ｐｔが０．００２－０．０５mol，Ｐｄが０．００１－０．２mol 、アルカリ金属とアルカリ土類金属が１種類当たり０．０５－３mol ，Ｍｎが０．０５－２mol よりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

１２．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記Ｒｈ，Ｐｔ及びＰｄの全てを含むことを特徴とするリーンＮＯｘ浄化

触媒。

１３．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記活性成分が更にＴｉとＳｉの少なくとも１つを含み、該ＴｉとＳｉの１種類当たりの担持量が前記多孔質担体１．５molに対し金属元素換算で０．０１－２molよりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

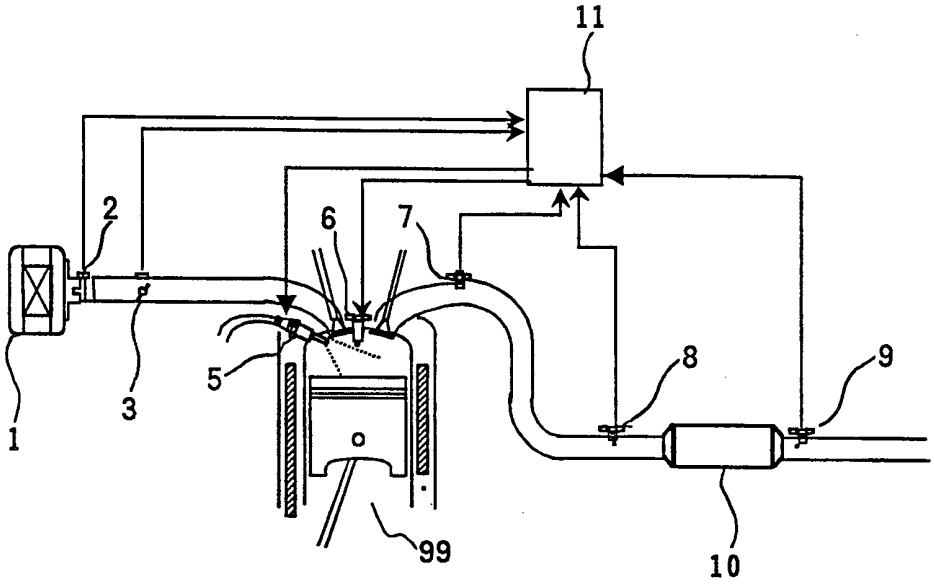
１４．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記活性成分が更にＮｉ，Ｃｏ及びＣｕの少なくとも１つを含み、該Ｎｉ，Ｃｏ及びＣｕの１種類当たりの担持量が前記多孔質担体１．５molに対し金属元素換算で０．０１－２molよりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

１５．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記活性成分が更に希土類金属の少なくとも１つを含み、該希土類金属の１種類当たりの担持量が前記多孔質担体１．５molに対し金属元素換算で０．０２－０．５mol よりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

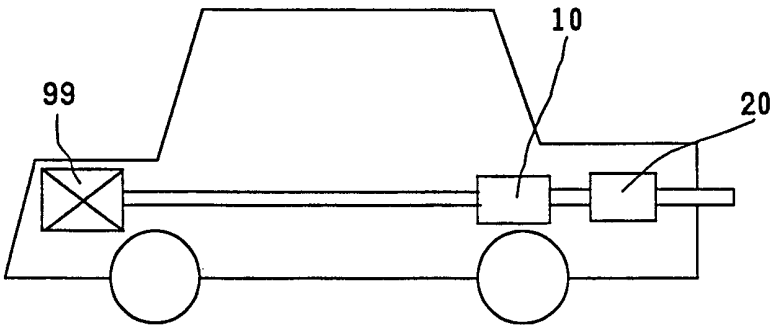
１６．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記活性成分が更にＰとＢの少なくとも１つを含み、該ＰとＢの１種類当たりの担持量が前記多孔質担体１．５molに対し金属元素換算で０．０１－２mol よりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

１７．請求の範囲第１１項に記載のリーンＮＯｘ浄化触媒において、前記多孔質担体が基材上に担持され、該多孔質担体の担持量が前記基材１リットルに対し０．３－４molよりなることを特徴とするリーンＮＯｘ浄化触媒。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/06951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01D 53/94, B01J 23/656, 23/89, 27/187, F01N 3/10

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)
Int.Cl[7] B01D 53/94, B01J 21/00-38/74, F01N 3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L(QUESTEL)
manganese * purification * exhaust * catalys? * (lean-burn + lean-burning + lean-fuel)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP, 2000-42369, A (Hitachi, Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), specification, Full text (Family: none)	1-4,6-15,17
X Y	JP, 10-43591, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. Nos. 0001, 0002, 0006; example (Family: none)	1,7,8,11, 12,17 6,9,10
X Y	JP, 9-103652, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims; Figs. 3, 4 (Family: none)	1,7,8,11, 12,17 6,9,10
X Y	JP, 7-155604, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claims; Examples (Family: none)	1-4,7,8, 11,13-15,17 6,9,10
X Y	EP, 613714, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 07 September, 1994 (07.09.94), Claim 5; page 4, lines 2 to 7; page 4, line 55 to page 5, line 10; page 6, lines 8 to 12; page 9, line 51 to page 10, line 3; page 12; Table 4	1,3,7,8, 11,12,14,17 6,9,10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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
07 March, 2000 (07.03.00)	21 March, 2000 (21.03.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/06951

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	&JP,6-262040,A,Claim 5; Par. Nos. 0010, 0015, 0019; example 5; Table 3&US,5911960,A	
Y	JP, 10-118458, A (Hitachi, Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claim 6 & EP, 838255, A2 & CA, 2219367, A & US, 5968870, A	6,9,10
A	EP, 362960, A2 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), 11 April, 1990 (11.04.90), Claims & JP, 2-99142, A Claims & US, 5128305, A & US, 5049364, A	1-17

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP99／06951

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7]　B01D　53／94，B01J　23／656，　23／89，　27／187，F01N　3／10

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.[7]　B01D　53／94，　B01J　21／00－38／74，　F01N　3／10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2000年
日本国登録実用新案公報	1994－2000年
日本国実用新案掲載公報	1996－2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI／L（QUESTEL）
manganese * purification * exhaust * catalys? * (lean-burn + lean-burning + lean-fuel)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
E，X	JP，2000－42369，A（株式会社日立製作所）15．2月．2000（15．02．00），明細書全文（ファミリーなし）	1-4，6-15，17
X Y	JP，10－43591，A（大阪瓦斯株式会社）17．2月．1998（17．02．98），特許請求の範囲，段落0001，0002，0006，実施例（ファミリーなし）	1，7，8，11，12，17 6，9，10
X Y	JP，9－103652，A（日産自動車株式会社）22．4月．1997（22．04．97），特許請求の範囲，図3，4（ファミリーなし）	1，7，8，11，12，17 6，9，10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07．03．00	国際調査報告の発送日 21.03.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 関　美祝　4G　9045 電話番号　03－3581－1101　内線　3416

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０６９５１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP, 7－155604, A(日産自動車株式会社)20．6月．1995(20．06．95), 特許請求の範囲, 実施例, 試験例(ファミリーなし)	1-4, 7, 8, 11, 13-15, 17 6, 9, 10
X Y	EP, 613714, A2(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)7．9月．1994(07．09．94), 請求項5, 第4頁第2－7行, 第4頁第55行－第5頁第10行, 第6頁第8－12行, 第9頁第51行－第10頁第3行, 第12頁, 表4&JP, 6－262040, A, 請求項5, 段落0010, 0015, 0019, 実施例5, 表3&US, 5911960, A	1, 3, 7, 8, 11, 12, 14, 17 6, 9, 10
Y	JP, 10－118458, A(株式会社日立製作所)12．5月．1998(12．05．98), 請求項6&EP, 838255, A2&CA, 2219367, A&US, 5968870, A	6, 9, 10
A	EP, 362960, A2(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO．, LTD．)11．4月．1990(11．04．90), 特許請求の範囲&JP, 2－99142, A, 特許請求の範囲&US, 5128305, A&US, 5049364, A	1-17