(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/187304 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 20/18 (2006.01)　*F01N 3/08* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)　*F01N 3/10* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/009753

(22) 国際出願日：　2021年3月11日(11.03.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-049066　2020年3月19日(19.03.2020)　JP

(71) 出願人：三井金属鉱業株式会社 **(MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.)** [JP/JP]；〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者：諏訪　麻祐子 **(SUWA, Mayuko)**；〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
後藤 秀和 **(GOTO, Hidekazu)**；〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人：特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 **(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES)**；〒1070052 東京都港区赤坂２丁目１９番８号 赤坂２丁目アネックス６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) **Title:** HYDROCARBON ADSORBENT

(54) 発明の名称：炭化水素吸着材

(57) **Abstract:** The present invention provides: a hydrocarbon adsorbent which adsorbs hydrocarbons and is capable of storing the adsorbed hydrocarbons up to a relatively high temperature, while being capable of desorbing the adsorbed and stored hydrocarbons at a relatively high temperature; a catalyst composition for exhaust gas purification using this hydrocarbon adsorbent; a catalyst for exhaust gas purification; and a method for processing an exhaust gas. A hydrocarbon adsorbent which contains a zeolite that has an MRT type framework structure. A hydrocarbon adsorbent which contains a microporous zeolite wherein the total desorption amount ZD_1 of propylene desorbed at temperatures of 50°C or more but less than 300° per 1 g of the mass of the microporous zeolite is 3.5 mmol/g or less and the total desorption amount ZD_2 of propylene desorbed at temperatures of from 300°C to 500° per 1 g of the mass of the microporous zeolite is 0.5 mmol/g or more, if the microporous zeolite is caused to adsorb propylene at 50°C, and is subsequently heated from 50°C to 500°C at a rate of 10°C/minute by means of programmed-temperature desorption.

(57) 要約：炭化水素を吸着し、比較的高い温度まで吸着した炭化水素を貯蔵することができ、比較的高い温度で吸着し貯蔵した炭化水素を脱離することができる炭化水素吸着材、それを用いた排ガス浄化用触媒組成物、排ガス浄化用触媒及び排ガスを処理するための方法を提供する。ＭＲＴ型の骨格構造を有するゼオライトを含有する炭化水素吸着材である。５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、小細孔ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_1が３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_2が０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上である、小細孔ゼオライト、を含有する炭化水素吸着材である。

WO 2021/187304 A1

［続葉有］

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 炭化水素吸着材

技術分野

[0001] 本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素を、吸着し貯蔵することができる炭化水素吸着材に関する。

背景技術

[0002] ガソリンを燃料とする自動車等の内燃機関の排ガス中には、未燃燃料による炭化水素（ＨＣ）、不完全燃焼による一酸化炭素（ＣＯ）、過度の燃焼温度による窒素酸化物（ＮＯｘ）等の有害成分が含まれている。このような内燃機関からの排ガスを処理するために、排ガス浄化用触媒が用いられている。このような排ガス浄化用触媒は、例えば炭化水素（ＨＣ）は酸化して水と二酸化炭素（CO_2）に転化させ、ＣＯは酸化してCO_2に転化させ、ＮＯｘは還元して窒素に転化させて浄化する。このような排ガス浄化用触媒には、例えば貴金属元素が用いられ、中でも、特に白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）等の白金族元素が用いられている。また、排ガス浄化用触媒は、構成成分として、排ガス中の炭化水素を吸着し貯蔵する性能を有する炭化水素吸着材が用いられている。

[0003] このような排ガス浄化用触媒は、例えば内燃機関のコールドスタート状態のような低温の環境においては、比較的排ガスの処理が非効率であることが知られている。特許文献１には、コールドスタート状態での排ガス浄化の効率を向上するために、卑金属と貴金属とゼオライトとを含むゼオライト触媒と、１種又は複数の白金族金属と、１種又は複数の無機酸化物担体とを含む担持白金族金属触媒とを含む、コールドスタート触媒が開示されている。特許文献１には、コールドスタート触媒に含まれるゼオライトとして、例えばＢＥＡ型ゼオライト、ＭＦＩ型ゼオライト、ＣＨＡ型ゼオライト等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０１４－５１９９７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に開示されているコールドスタート触媒は、コールドスタート状態において炭化水素を貯蔵した後、高温な排ガスが流入されて触媒が温まると、触媒が十分に活性化する前に、貯蔵した炭化水素が脱離してしまうため、炭化水素が浄化されずに排出されてしまう場合がある。炭化水素吸着材は、触媒が活性化するために十分な温度まで、炭化水素を吸着し貯蔵することができ、触媒が活性化する温度で、吸着し貯蔵した炭化水素の脱離を可能とする性能が求められている。

[0006] そこで本発明は、炭化水素を吸着し、比較的高い温度まで吸着した炭化水素を貯蔵することができ、比較的高い温度で炭化水素を脱離することができる炭化水素吸着材、それを用いた排ガス浄化用触媒組成物、排ガス浄化用触媒及び排ガスを処理するための方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ＭＲＴ型の骨格構造を有するゼオライトを含有する炭化水素吸着材を提案する。

[0008] 本発明は、５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、小細孔ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$が３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$が０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上である、小細孔ゼオライト、を含有し、小細孔ゼオライトが前記ＭＲＴ型の骨格構造を有するゼオライトである、炭化水素吸着材を提案する。

[0009] 本発明は、５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、銅を含有するＣｕ含

有ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$に対する、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）が０．５以上であるＣｕ含有ゼオライト、を含有する、炭化水素吸着材を提案する。

[0010] 本発明は、５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、銅を含有していないＣｕ非含有ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$に対する、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）が０．３以上であるＣｕ非含有ゼオライトを、含有する、炭化水素吸着材を提案する。

[0011] 本発明は、前記炭化水素吸着材を含有する、排ガス浄化用触媒組成物を提案する。

[0012] 本発明は、基材に設けられた前記排ガス浄化用触媒組成物を含有する層を備えた、排ガス浄化用触媒を提案する。

[0013] 本発明は、炭化水素を含む燃焼排ガスと、前記排ガス浄化用触媒とを接触させて、炭化水素を前記排ガス浄化用触媒に吸着させた後、３００℃以上の温度で前記排ガス浄化用触媒から炭化水素を脱離させることを含む、排ガスを処理するための方法を提案する。

[0014] 本発明は、ＮＯ及び／又は$ＮＨ_3$を含む燃焼排ガスと、前記排ガス浄化用触媒とを接触させてＮＯｘの少なくとも一部分を$Ｎ_2$及び$Ｈ_2Ｏ$に選択的に還元し、かつ／又は$ＮＨ_3$の少なくとも一部を酸化することを含む、排ガスを処理するための方法を提案する。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型の骨格構造を有するゼオライトを含有し、比較的高い温度まで炭化水素を吸着し貯蔵することができ、例えば３００℃以上の高い温度で貯蔵された炭化水素を脱離させることができる。この炭化水素吸着材を用いた排ガス浄化触媒及び排ガスを処理するための方法において、炭化水素の除去性能を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、実施例１の排ガス浄化用触媒の温度とＮＯ／ＮＯｘ浄化率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0018] 本発明の実施態様の一例は、ＭＲＴ型ゼオライトを含有する炭化水素吸着材である。炭化水素吸着材が、ＭＲＴ型ゼオライトを含有することによって、例えば５０℃程度の比較的低温で、炭化水素を吸着し、例えば３００℃以上、特に好ましい態様においては３８０℃以上の比較的高い温度まで炭化水素を貯蔵することができ、例えば３００℃を超える比較的高い温度で貯蔵した炭化水素を脱離させることができる。ＭＲＴ型ゼオライトは、ＭＲＴ構造を有するゼオライトである。ゼオライトは、SiO_4及びAlO_4四面体の繰り返し単位で構成された結晶性又は準結晶性のアルミノケイ酸塩の結晶構造を有する。ゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会で定義されたアルファベット大文字３文字の構造コードが付与されている。この構造は、国際ゼオライト学会の構造委員会によるデータベース（Ｄａｔａｂｅｓｅ ｏｆ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ、Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ Ｃｏｍｍｉｓｓｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｉｎｔｅｎａｔｉｏｎａｌ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ）により確認することができる。

[0019] ＭＲＴ型ゼオライトは、８員環、６員環、４員環が立体的に連続した構造を有する。ＭＲＴ型ゼオライトの結晶構造は、直方晶系、Ｐｍｍａ空間群に属する。また、典型的なＭＲＴ型ゼオライトは、単位格子の軸の長さを示す格子定数ａが１３．６２０７オングストローム（ａ＝１３．６２０７Å）、格子定数ｂが７．５４６６オングストローム（ｂ＝７．５４６６Å）、格子定数ｃが１３．６２１９オングストローム（ｃ＝１３．６２１９Å）であり、単位格子の軸間の角度を示すα、β、γは、それぞれ９０度（α＝９０．０００°、β＝９０．０００°、γ＝９０．０００°）である。ゼオライト

の結晶構造は、国際ゼオライト学会の構造委員会によるデータベース（Ｄａｔａｂｅｓｅ ｏｆ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ、Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ Ｃｏｍｍｉｓｓｉｏｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｉｎｔｅｎａｔｉｏｎａｌ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ）を参照することができる。

[0020] ＭＲＴ型ゼオライトのSiO_2／Al_2O_3モル比は、１３以上であることが好ましく、５０以下であってもよく、４０以下であってもよく、３０以下であってもよく、２５以下であってもよく、２０以下であってもよい。ＭＲＴ型ゼオライトのSiO_2／Al_2O_3モル比が１３以上であると、結晶構造が安定であり、優れた耐熱性を有する。ＭＲＴ型ゼオライトのSiO_2／Al_2O_3モル比が５０以下であると、炭化水素（ＨＣ）の酸化の活性点となるブレンステット酸点を形成するＡｌが十分に含まれており、炭化水素（ＨＣ）を脱離させた後、炭化水素（ＨＣ）を酸化させ、浄化性能を向上することができる。ＭＲＴ型ゼオライト又は後述する排ガス浄化用組成物中に含まれるSiO_2／Al_2O_3モル比は、例えば走査型蛍光Ｘ線分析装置（ＺＳＸ Ｐｒｉｍｕｓ ＩＩ、株式会社リガク製）を用いた元素分析によりＳｉ量及びＡｌ量を測定し、得られたＳｉ量及びＡｌ量から、SiO_2／Al_2O_3モル比を測定することができる。

[0021] ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有することが好ましい。ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素Ｍを含有することによって、ＭＲＴ型ゼオライトを含有する炭化水素吸着材は、例えば５０℃程度の比較的低い温度で炭化水素を吸着し、例えば３００℃以上の比較的高い温度まで炭化水素を貯蔵することができ、例えば３００℃を超える比較的高い温度で炭化水素を脱離させることができる。ＭＲＴ型ゼオライトに含まれる遷移金属元素は、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（

Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）、テクネチウム（Ｔｃ）、及びルテチウム（Ｒｕ）からなる群から選択される少なくとも１種の元素が挙げられ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、及びＺｎからなる群から選択される少なくとも１種の元素であることが好ましい。ＭＲＴ型ゼオライトに含まれるアルカリ金属元素は、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）及びセシウム（Ｃｓ）からなる群から選択される少なくとも１種の元素であることが好ましい。ＭＲＴ型ゼオライトに含まれるアルカリ土類金属元素は、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）及びバリウム（Ｂａ）からなる群から選択される少なくとも１種の元素であることが好ましい。

[0022] ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素Ｍを含むことがより好ましい。ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カリウム、及びセシウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含むことがさらに好ましく、２種以上の元素を含んでいてもよい。ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含むことによって、炭化水素を吸着し、より高い温度まで炭化水素を貯蔵することができる。

[0023] ＭＲＴ型ゼオライトが、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される１種の金属元素Ｍを含む場合は、ＭＲＴ型ゼオライトに含まれる金属元素Ｍがｎ価のカチオンのとき、金属元素ＭとＡｌのモル比（Ｍ／Ａｌ）の範囲は、０．０１以上６．０／ｎ（ｎ価）以下が好ましく、０．０２以上３．０／ｎ（ｎ価）以下がより好ましく、０．０３以上１．０／ｎ（ｎ価）以下がさらに好ましい。複数種の金属種(Ｍｘ１，Ｍｘ２，・・・)が含まれる場合、各金属元素（Ｍｘ１，Ｍｘ２，・・・）とＡｌのモル比の合計値（Ｍｘ１／Ａｌ＋Ｍｘ２／Ａｌ＋・・・）は、６

．０以下が好ましく、３．０以下がより好ましく、１．０を超えないことがさらに好ましい。金属元素Mは、単体金属及び／又は酸化物の状態でＭＲＴ型ゼオライトに含まれていてもよい。

ＭＲＴ型ゼオライト中の金属元素Mの含有割合は、ＭＲＴ型ゼオライトの質量に対して、金属元素Mの酸化物換算で、０．３質量％以上１０質量％以下が好ましく、１質量％以上７質量％以下がより好ましく、２質量％以上６質量％以下がさらに好ましい。ＭＲＴ型ゼオライト又は後述する排ガス浄化用組成物中に含まれる元素M及びＡｌの量は、例えば走査型蛍光Ｘ線分析装置（ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ　ＩＩ、株式会社リガク製）の元素分析により測定することができる。

[0024] 本発明の実施態様の一例において、炭化水素吸着材に含有させるゼオライトは、小細孔ゼオライトであり得る。小細孔ゼオライトとは、最大細孔が酸素８員環である骨格を有するゼオライトを示すものである。小細孔ゼオライトは、骨格構造がＭＲＴ型であるゼオライトであり得る。また、小細孔ゼオライトは、骨格構造がＣＨＡ型であるゼオライトであり得る。小細孔ゼオライトは、水素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有することが好ましい。小細孔ゼオライトは、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素Mを含むことがより好ましい。

[0025] 小細孔ゼオライトは、５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により昇温速度１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、小細孔ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$が３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$が０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上である小細孔ゼオライトが好ましい。なお、脱離量$ＺＤ_1$は、ゼオライトがより高温まで炭化水素を保持できるという観点から、より好ましくは

２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、さらに好ましくは１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、特に好ましくは１．２ｍｍｏｌ／ｇ以下、最も好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。脱離量$ＺＤ_2$は、ゼオライトが高温でより多くの炭化水素を保持できるという観点から、より好ましくは０．８ｍｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上である。

[0026] 本発明の実施態様の一例において、炭化水素吸着材に含有させるゼオライトが、銅を含むＣｕ含有ゼオライトである場合には、該ゼオライトは、５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により５０℃から５００℃まで加熱した場合に、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$に対する、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）が０．５以上であることが好ましい。ゼオライトが銅（Ｃｕ）を含む場合、炭化水素吸着材から炭化水素を脱離させる脱離温度を上昇させることができる。脱離量の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）は、ゼオライトが高温でより多くの炭化水素を保持できるという観点から、より好ましくは１．０以上４．０以下、さらに好ましくは１．０以上３．０以下、特に好ましくは１．０以上２．０以下、最も好ましくは１．３以上１．６以下である。このゼオライトは、ＭＲＴ型ゼオライトであることが好ましい。Ｃｕ含有ゼオライトは、ＭＲＴ型ゼオライトであり得る。Ｃｕ含有ゼオライトは、小細孔ゼオライトであり得る。Ｃｕ含有ゼオライトは、水素、Ｃｕを除く遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有することが好ましい。Ｃｕ含有ゼオライトは、銅元素の他に、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、カリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素$Ｍ^1$を含むことがより好ましい。

[0027] また、本発明の実施態様の一例において、炭化水素吸着材に含有させるゼオライトが、銅を含んでいないＣｕ非含有ゼオライトである場合には、該ゼオライトは、上記プロピレンの脱離量の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）が０．３以上で

あることが好ましい。脱離量の比（ZD_2／ZD_1）は、ゼオライトが高温でより多くの炭化水素を保持できるという観点から、より好ましくは０．３以上１．５以下、さらに好ましく０．３以上１．０以下、特に好ましくは０．３２以上１．０以下、最も好ましくは０．３４以上０．５以下である。このゼオライトは、ＭＲＴ型ゼオライトであることが好ましい。また、ＭＲＴ型ゼオライトは、水素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有するものあることが好ましく、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素Ｍを含むことがより好ましく、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、及びセシウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含むことがさらに好ましく、２種以上の元素を含んでいてもよい。Ｃｕ非含有ゼオライトは、ＭＲＴ型ゼオライトであり得る。Ｃｕ非含有ゼオライトは、小細孔ゼオライトであり得る。Ｃｕ非含有ゼオライトは、水素、Ｃｕを除く遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有することが好ましい。Ｃｕ非含有ゼオライトは、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、カリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含むことがより好ましい。Ｃｕ非含有ゼオライトは、銅を実質的に含まないゼオライトをいう。銅を実質的に含まないゼオライトは、全体量に対する銅の含有量が０．０１質量％以下であるゼオライトをいう。

[0028] ゼオライトから脱離するプロピレンの脱離量ZD_1及び脱離量ZD_2は、例えば以下の測定方法及び測定条件によって測定することができる。

[0029] 測定方法

流通反応装置の反応管に所定量の試料を充填し、流通反応装置として触媒評価装置（ＢＥＬＣＡＴ、マイクロトラック・ベル社製）を用いて、プロピレンを含む評価用ガスを５０℃、２０ｍｌ／分で３０分間、反応管に流通さ

せ、試料にプロピレンを吸着させ、その後、昇温脱離法により、昇温速度１０℃／分で、５０℃から５００℃まで加熱し、プロピレンを脱離させる。ゼオライトに吸着させたプロピレンの昇温脱離の測定には、オンラインガス分析システム（ＢＥＬＭａｓｓ、マイクトラック・ベル社製）を用い、３００℃以上で脱離したプロピレンの合計量の測定には、マイクロトラック・ベル社製のＣｈｅｍＭａｓｔｅｒを用いることができる。

測定条件

評価用ガス：プロピレン０．５体積%、ヘリウム９９．５体積%

[0030] 本発明の実施態様の一例は、前記炭化水素吸着材を含有する、排ガス浄化用触媒組成物である。排ガス浄化用触媒組成物は、前記炭化水素吸着材と、その他の成分、例えば、典型金属元素及び遷移金属元素からなる群から選択される１種以上の元素（以下、特定元素という場合がある。）を含有することができる。遷移金属元素としては、銅（Ｃｕ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、レニウム（Ｒｅ）、オスミウム（ＯＳ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、及び金（Ａｕ）の貴金属からなる群から選択される少なくとも１種であってもよい。遷移金属元素は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金からなる白金族からなる群から選択される少なくとも１種の触媒活性を有する元素であってもよく、ロジウム、パラジウム、及び白金からなる群から選択される少なくとも１種の触媒活性を有する元素であることがより好ましい。排ガス浄化用触媒に含まれる特定元素は、これらの元素を含有する化合物、例えば硝酸塩等を原料として、排ガス浄化用触媒組成物に含まれていてもよい。特定元素は、無機酸化物担体中に含まれていてもよく、無機酸化物担体に含まれる典型金属元素又は遷移金属元素は、第２族、第３族、第４族、第５族、第１３族、及び第１４族からなる群から選択される少なくとも１種の元素であってもよい。無機酸化物担体としては、例えば、アルミナ（Al_2O_3）、シリカ（SiO_2）、ジルコニア（ZrO_2）、セリア（CeO_2）、ニオブ酸化物（Nb_2O_5）、タンタル酸化物（Ta_2O_3）、モリブデ

ン酸化物（MoO_3）、タングステン酸化物（WO_3）、及びこれらのうちの任意の混合酸化物若しくは複合酸化物、例えば、シリカ－アルミナ、セリア－ジルコニア、又は、アルミナ－セリア－ジルコニアであってもよい。

[0031] 排ガス浄化用触媒組成物は、任意の既知の手段により製造することができる。例えば、特定元素を含む化合物と、炭化水素吸着材に含有されるゼオライトを接触させて、特定元素をゼオライトに付着させることができる。または、特定元素を含む化合物と、無機酸化物担体とを接触させて、特定元素が担持された無機酸化物担体を得て、これにゼオライトを接触させて、ゼオライトに触媒活性を担持させた無機酸化物担体を付着させてもよい。特定元素をゼオライトに付着させる方法としては、例えば蒸着法、含浸法、沈殿法、イオン交換法等が挙げられる。蒸着法としては、ゼオライトと、特定元素を含む化合物を容器に入れて、常温又は加熱して前記元素を含む化合物を蒸発させて、ゼオライトに付着させる方法が挙げられる。含浸法としては、前記元素を含有する化合物と溶媒とを混合した液体にゼオライトを浸漬し、常圧又は減圧下で混合液を加熱乾燥させて、前記元素を含む化合物をゼオライトに付着させる方法が挙げられる。含浸法としては、インシピエントウェットネス（ｉｎｃｉｐｉｅｎｔ　ｗｅｔｎｅｓｓ）法、蒸発乾固法、ポアフィリング（ｐｏｒｅ－ｆｉｌｌｉｎｇ）法、スプレー法、平衡吸着法等が挙げられる。沈殿法としては、混錬法、沈着法等が挙げられる。前記元素を含有する化合物を付着させたゼオライトは、例えば８０℃以上１５０℃以下の温度で乾燥させてもよく、乾燥時間は、０．５時間以上５時間以内であり、乾燥時の圧力は、特に制限されず、大気圧（０．１ＭＰａ）であってもよく、０．１ＭＰａ以下の減圧下であってもよい。前記元素を付着させたゼオライトは、必要に応じて乾燥させ、さらに熱処理を行ってもよい。熱処理温度は、ゼオライトが有する細孔の欠損を防ぐために、２００℃以上８００℃以下の範囲であってもよく、４００℃以上７００℃以下の範囲であってもよい。

[0032] 本発明の実施態様の一例は、前記排ガス浄化用触媒組成物を含有する層を備えた、排ガス浄化用触媒である。

[0033] 基材は、公知の排ガス触媒用基材を用いることができる。基材の材質としては、セラミックスや金属が挙げられる。セラミックス製基材としては、耐火性セラミックス材料が挙げられ、例えばコージェライト、炭化水素、ムライト、シリカ－アルミナ、アルミナ等が挙げられる。金属製基材としては、耐火性金属、例えばステンレス鋼等が挙げられる。また、基材の形状は、例えばハニカム形状の基材のように、基材内部に平行で微細な流通路となるセルを多数有する形状の基材を用いることができる。このような基材の形状としては、ウォールフロー型基材、フロースルー型基材等が挙げられる。

[0034] 排ガス浄化用触媒は、スラリー状の排ガス浄化用触媒組成物を調製し、このスラリー状の排ガス浄化用触媒組成物を基材に塗工し、必要に応じて乾燥させ、これを焼成して、排ガス浄化用触媒組成物を含有する層を形成することによって製造することができる。スラリー状の排ガス浄化用触媒組成物は、ＭＲＴ型ゼオライト、触媒活性成分となる元素、ＮＯｘ吸蔵材、触媒担体、必要に応じて安定剤、バインダー、その他の成分、水を混合撹拌して製造することができる。バインダーとしては、無機系バインダー、例えばアルミナゾル等の水溶性溶液を使用することができる。排ガス浄化用触媒が、酸化触媒層、ＮＯｘ吸蔵層、還元触媒層の各層を含む場合には、各層を構成する排ガス浄化用触媒組成物に、ＭＲＴ型ゼオライトと、各層の触媒活性に必要な触媒活性元素を含む排ガス浄化用触媒組成物を用いることができる。

[0035] 排ガス浄化用触媒は、選択触媒還元（ＳＣＲ）システムに用いることもできる。選択触媒還元（ＳＣＲ）は、アンモニア又は尿素などの窒素化合物又は炭化水素と反応させることにより、ＮＯｘをN_2に還元することができる。

[0036] 排ガス浄化用触媒は、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の燃料を動力源とする内燃機関の排気ガスの浄化に用いることができ、比較的高い温度まで炭化水素を吸着し貯蔵することができ、炭化水素の除去性能、ＮＯｘの還元性能を向上することができる。

[0037] 本発明の実施形態の一例は、炭化水素を含む燃焼排ガスと、前記排ガス浄化用触媒とを接触させて炭化水素を前記排ガス浄化用触媒に吸着させた後、

３００℃以上の温度で前記排ガス浄化用触媒から炭化水素を脱離させることを含む、排ガスを処理するための方法である。前記排ガス浄化用触媒は、３００℃以上の高い温度で吸着し貯蔵した炭化水素を脱離させることができる。この炭化水素吸着材を用いた排ガス浄化触媒及び排ガスを処理するための方法において、炭化水素の除去性能を向上することができる。

[0038] 本発明の実施形態の一例は、ＮＯｘ及び／又はNH_3を含む燃焼排ガスと、前記排ガス浄化用触媒とを接触させて、ＮＯｘの少なくとも一部分をN_2及びH_2Oに選択的に還元し、かつ／又はNH_3の一部を酸化することを含む、排ガスを処理するための方法である。前記排ガス浄化用触媒は、例えば選択触媒還元（ＳＣＲ）システムに用いて、ＮＯｘ及び／又はMH_3を含む燃焼ガスと接触させることによって、効率的にＮＯｘをN_2及びH_2Oに還元し、排ガス中のＮＯｘを除去できる。

実施例

[0039] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0040] ＭＲＴ型ゼオライトの製造

脱イオン水（純水）、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、水酸化セシウム、臭化コリン（（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムブロミド）、及び、コロイド状シリカ（ＬＵＤＯＸ（登録商標）ＡＳ－４０、シグマアルドリッチ・ジャパン株式会社製）を準備し、これらを混合して、各原料のモル比が以下の組成となる原料組成物を得た。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１３

Ｋ／Ｓｉ＝０．２８

Ｃｓ／Ｓｉ＝０．１４

臭化コリン／Ｓｉモル比＝０．４２

H_2O／Ｓｉモル比＝２０

得られた原料組成物を密閉容器に充填し、静置した状態で、１５０℃で２０日間加熱し結晶化させた。結晶化後の原料組成物を固液分離し、脱イオン

水で洗浄し、結晶を回収した。得られた結晶を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、６００℃で１時間熱処理して、ＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたゼオライトがＭＲＴ型であることは、粉末Ｘ線回折装置を用いて測定することによって確認した。

得られたＭＲＴ型ゼオライトは、各成分のモル比が以下のようになる組成を有していた。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１５

Ｋ／Ａｌ＝０．１３

Ｃｓ／Ａｌ＝０．１５

[0041] 実施例１

炭化水素吸着材の製造

得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、Ｃｕを含むＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＣｓ及びＣｕを含むＭＲＴ型ゼオライトを炭化水素吸着材とした。炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、各成分のモル比が以下のようになる組成を有していた。実施例１の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０．０２

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０５

Ｃｕ／Ａｌ＝０．０６

[0042] 実施例１－２

得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを１Ｎの塩酸６ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、Ｈ型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＨ型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－２の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０．０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０８

Ｃｕ／Ａｌ＝０．１３

[0043] 実施例１－３

０．１ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液を用いたこと以外は実施例１－２と同様にして、以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－３の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０．０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０９

Ｃｕ／Ａｌ＝０．１５

[0044] 実施例１－４

０．１５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液を用いたこと以外は実施例１－２と同様にして、以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－４

の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０．０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０９

Ｃｕ／Ａｌ＝０．１７

[0045] 実施例１－５

得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを１Ｎの塩酸６ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、Ｈ型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＨ型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを０．２ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液１ｇに含侵し、ポアフィリング法により、Ｃｕを含む以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－５の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０．０２

Ｃｓ／Ａｌ＝０．１１

Ｃｕ／Ａｌ＝０．２３

[0046] 実施例１－６

後述する実施例２－２で得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、Ｃｕを含む以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－６の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環であ

る小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１４

Ｋ／Ａｌ＝０．０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０３

Ｃｕ／Ａｌ＝０．１８

[0047] 実施例１－７

０．１５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液を用いたこと以外は実施例１－６と同様にして、Ｃｕを含む以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例１－７の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3比＝１５

Ｋ／Ａｌ＝０．０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０

Ｃｕ／Ａｌ＝０．１３

[0048] 実施例２

得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを１Ｎの塩酸６ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤状態のＨ型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＨ型のＭＲＴ型ゼオライト１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、Ｃｓを含むＨ型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＣｓを含むＨ型のＭＲＴ型ゼオライトを炭化水素吸着材とした。炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、各成分のモル比が以下のようになる組成を有していた。実施例２の炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ非含有ゼオライトである。実施例２の炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、実質的に銅を含んでい

ない。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１３

Ｋ／Ａｌ＝０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．２８

[0049] 比較例１

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１０であるＨ型のＣＨＡ型ゼオライトを、炭化水素吸着剤として用いた。

[0050] 比較例２

ＣＨＡ型ゼオライト（ＳＡＲ＝１０）１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＣＨＡ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＣＨＡ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの酢酸銅（ＩＩ）水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、Ｃｕを含むＣＨＡ型ゼオライトを得た。得られたＣｕを含むＣＨＡ型ゼオライトを炭化水素吸着材とした。炭化水素吸着材として用いたＣＨＡ型ゼオライトは、各成分のモル比が以下のようになる組成を有していた。比較例２の炭化水素吸着材として用いたＣＨＡ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１０

Ｃｕ／Ａｌ＝０．３０

[0051] 実施例２－２

得られたＭＲＴ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを１Ｎの塩酸６ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤状態のＨ型のＭＲＴ型ゼオライトを得た。得られたＨ型のＭＲＴ型ゼオライト１ｇを８０℃の０．１Ｍの硫酸１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し

、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を８０℃で１２時間乾燥し、以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例２－２の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。実施例２－２の炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、実質的に銅を含んでいない。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１４

Ｋ／Ａｌ＝０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０８

[0052] 実施例２－３

５Ｍの硫酸を用いたこと以外は実施例２－２と同様にして、以下の組成のＭＲＴ型ゼオライトを得た。実施例２－３の炭化水素吸着材は、ＭＲＴ型ゼオライトを含み、このＭＲＴ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ含有ゼオライトである。実施例２－３の炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、実質的に銅を含んでいない。

SiO_2／Al_2O_3比＝１５

Ｋ／Ａｌ＝０

Ｃｓ／Ａｌ＝０．０３

[0053] 比較例３

ＣＨＡ型ゼオライト（ＳＡＲ＝１０）１ｇを６０℃の０．１ｍｏｌ／Ｌの塩化アンモニウム水溶液１０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、NH_4型のＣＨＡ型ゼオライトを得た。得られたNH_4型のＣＨＡ型ゼオライト１ｇを６０℃の０．０５ｍｏｌ／Ｌの酢酸セシウム水溶液３０ｇに浸漬し、固液分離し、脱イオン水で洗浄し、湿潤粉末を回収した。得られた湿潤粉末を１００℃で８時間乾燥し、大気雰囲気中、５５０℃で３時間熱処理し、Ｃｓを含むＣＨＡ型ゼオライトを得た。得られたＣｓを含むＣＨＡ型ゼオライトを炭化水素吸着材とした。炭化水素吸着材として用いたＣＨＡ型ゼオライトは、各成分のモル比が以下のようになる組成を有していた。比較例３

の炭化水素吸着材として用いたＣＨＡ型ゼオライトは最大細孔が酸素８員環である小細孔ゼオライトであり、Ｃｕ非含有ゼオライトである。比較例３の炭化水素吸着材として用いたＭＲＴ型ゼオライトは、実質的に銅を含んでいない。

SiO_2／Al_2O_3モル比＝１０

Ｃｓ／ＡｌＩ＝０．０７

[0054] 比較例４

Ｈ型のＢＥＡ型ゼオライト（品名：ＣＺＢ３０、クラリアント社製）を、炭化水素吸着材として用いた。

[0055] 比較例５

Ｈ型のＭＦＩ型ゼオライト（品名：ＨＳＺ８４０ＨＯＡ、東ソー社製）を、炭化水素吸着材として用いた。

[0056] 測定試料の調製

原料組成物又は各ゼオライトを、直径３０ｍｍの塩化ビニル管に充填し、圧縮成形して測定試料を調製した。

[0057] SiO_2／Al_2O_3モル比

走査型蛍光Ｘ線分析装置（ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ ＩＩ、株式会社リガク製）を用いて、元素分析により測定試料中のＳｉ量及びＡｌ量を測定し、測定したＳｉ量及びＡｌ量からSiO_2／Al_2O_3モル比を算出した。

[0058] Ｃｓ／ＡｌＩモル比

上述の走査型蛍光Ｘ線分析装置を用いて、元素分析により測定試料中のＣｓ量及びＡｌ量を測定し、Ｃｓ／ＡｌＩモル比を算出した。

[0059] Ｃｕ／ＡｌＩモル比

上述の走査型蛍光Ｘ線分析装置を用いて、元素分析により測定試料中のＣｕ量及びＡｌ量を測定し、Ｃｕ／ＡｌＩモル比を算出した。

[0060] 昇温脱離法から得られたプロピレン脱離量及び脱離量比

実施例及び比較例の炭化水素吸着材を、排ガス浄化用組成物として用いた。実施例及び比較例の各排ガス浄化用組成物（炭化水素吸着材）に、５０℃

で吸着させたプロピレンを吸着させた。その後、昇温脱離法により５０℃から５００℃まで加熱し、プロピレンの脱離温度を測定した。

具体的には、測定試料を流通反応装置の反応管に充填し、流通反応装置として触媒評価装置（ＢＥＬＣＡＴ、マイクロトラック・ベル社製）を用いて、プロピレンを含む評価用ガスを５０℃、２０ｍｌ／分で３０分間、反応管に流通させ、試料にプロピレンを吸着させ、その後、昇温脱離法により５０℃から５００℃まで１０℃／分の昇温速度で昇温させ、プロピレンを脱離させた。ゼオライトに吸着させたプロピレンの昇温脱離の測定には、オンラインガス分析システム（ＢＥＬＭａｓｓ、マイクロトラック・ベル社製）及びマイクロトラック・ベル社製のＣｈｅｍＭａｓｔｅｒを用い、ゼオライト１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_1（ｍｍｏｌ／ｇ）と、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_2（ｍｍｏｌ／ｇ）と、脱離量ZD_1と脱離量ZD_2の脱離量比（ZD_2／ZD_1）を算出した。また、各測定試料の温度とプロピレン脱離量の関係を示したグラフの曲線におけるピークトップの温度をプロピレン保持温度とした。ピークが複数個ある場合は、より高温側のピークトップの温度を保持温度とした。結果を表１～表３に示した。

測定条件

評価用ガス：プロピレン０．５体積%、ヘリウム９９．５体積%

[0061]

[表1]

	骨格構造	最大細孔	含有元素	50℃以上300℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量 ZD_1 (mmol/g)	300℃以上500℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量 ZD_2 (mmol/g)
実施例1	MRT	8員環	Cu, Cs	0.83	1.19
実施例1-2	MRT	8員環	Cu, Cs	0.62	1.49
実施例1-3	MRT	8員環	Cu, Cs	0.51	1.40
実施例1-4	MRT	8員環	Cu, Cs	0.57	1.75
実施例1-5	MRT	8員環	Cu, Cs	0.41	1.49
実施例1-6	MRT	8員環	Cu, Cs	0.50	1.33
実施例1-7	MRT	8員環	Cu	0.52	1.37
実施例2	MRT	8員環	Cs, H	3.14	1.11
実施例2-2	MRT	8員環	Cs, H	1.05	1.09
実施例2-3	MRT	8員環	Cs, H	1.09	1.21
比較例1	CHA	8員環	H	1.64	0.36
比較例2	CHA	8員環	Cu, H	2.50	0.96
比較例3	CHA	8員環	Cs, H	2.85	0.25

[0062] 実施例１、１－２～１－７、２、２－２及び２－３の小細孔ゼオライトであるＭＲＴ型ゼオライトを含む炭化水素吸着材を含有する排ガス浄化用触媒組成物は、５０℃の比較的低い温度でプロピレンを吸着し、３００℃以上の温度までプロピレンを貯蔵することができ、３００℃以上の比較的高い温度で炭化水素吸着材から炭化水素を脱離させることができる。

[0063] 比較例１及び３のＣＨＡ型ゼオライトは、最大細孔が酸素８員環である骨格を有する小細孔ゼオライトであるが、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_2が０．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、触媒が十分に活性化する３００℃以上の温度までプロピレンを貯蔵しておくことができていなかった。比較例２のＣＨＡ型ゼオライトは、最大細孔が酸素８員環である骨格を有する小細孔ゼオライトであるが、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量ZD_2が１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、３００℃以上の温度まで実施例１及び２ほどプロピレンを貯蔵しておくことができていなかった。

[0064]

[表2]

	骨格構造	最大細孔	含有元素	SiO_2／Al_2O_3 モル比	Cu/Al モル比	Cs/Al モル比	プロピレン保持温度（℃）	脱離量比 ZD_2／ZD_1
実施例1	MRT	8員環	Cu, Cs	13	0.06	0.05	380～400	1.43
実施例1-2	MRT	8員環	Cu, Cs	13	0.13	0.08	380～400	2.39
実施例1-3	MRT	8員環	Cu, Cs	13	0.15	0.09	380～400	2.74
実施例1-4	MRT	8員環	Cu, Cs	13	0.17	0.09	380～400	3.06
実施例1-5	MRT	8員環	Cu, Cs	13	0.23	0.11	380～400	3.63
実施例1-6	MRT	8員環	Cu, Cs	14	0.18	0.03	380～400	2.64
実施例1-7	MRT	8員環	Cu	15	0.13	0	380～400	2.65
比較例2	CHA	8員環	Cu,H	10	0.3	-	290～300	0.39

[0065] 実施例１及び１－２～１－７のＣｕを含有するＭＲＴ型ゼオライトを用いた炭化水素吸着材は、３８０℃～４００℃の高い温度までプロピレンを貯蔵しておくことができ、コールドスタート状態で吸着したプロピレンを、触媒が十分活性化する３００℃以上の温度まで貯蔵しておくことができ、その貯蔵したプロピレンを脱離させて、触媒によって、酸化して水と二酸化炭素に転化させて浄化することができ、浄化性能を向上させることができる。実施例１及び１－２～１－７の炭化水素吸着材は、脱離量比（ＺＤ２／ＺＤ１）が０．５以上であり、炭化水素吸着材に含まれるＣｕを含むＭＲＴ型ゼオライトが、例えば３００℃以上の高温でより多くのプロピレンを保持できた。また、実施例１及び１－２～１－７の炭化水素吸着材に用いたＭＲＴ型ゼオライトは、ＳｉＯ２／ＡｌＯ３比が１３～１５であり、結晶構造が安定であり、炭化水素（ＨＣ）の酸化の活性点となるブレンステット酸点を形成するＡｌが十分に含まれており、プロピレンを脱離後も炭化水素の浄化性能を向上することができる。なお、一般的に、ゼオライトに遷移金属を含有させると炭化水素の脱離温度を上げられることが知られている。そのため、Ｃｕ含有ゼオライトについては、Ｃｕの含有割合を増やすと（Ｃｕ／Ａｌモル比を大きくすると）、炭化水素の脱離温度が上がる傾向にあると考えられる。表２によると、実施例１のＭＲＴ型ゼオライトはＣｕ／Ａｌモル比が０．０６と小さいにも関わらず、Ｃｕ／Ａｌモル比が０．３と大きい比較例２のＣ

ＨＡ型ゼオライトと比べても、脱離量比（ＺＤ２／ＺＤ１）が顕著に大きい結果となっている。ＣＨＡ型ゼオライトについて、Ｃｕ／ＡｌモＬ比を実施例１と同様に０．０６程度の小さい範囲に制御した場合には、その脱離量比（ＺＤ２／ＺＤ１）は、表２の比較例２の値よりも小さくなると考えられる。このことから、Ｃｕを含有するＭＲＴ型ゼオライトを用いた炭化水素吸着材は、例えば３００℃以上の高温でより多くのプロピレンを保持できることが確認された。

[0066] 比較例２のＣｕを含むＣＨＡ型ゼオライトを用いた炭化水素吸着材は、実施例１のＣｕ及びＣｓを含むＭＲＴ型ゼオライトを含む炭化水素吸着材が、吸着したプロピレンを、３８０℃を超える高い温度まで貯蔵しておくことができるのに対して、吸着したプロピレンを３００℃以下の低い温度までしか貯蔵しておくことができなかった。

[0067] [表3]

	骨格構造	最大細孔	含有元素	SiO_2／Al_2O_3 モル比	Cu/Al モル比	Cs/Al モル比	プロピレン保持温度（℃）	脱離量比 ZD_2／ZD_1
実施例2	MRT	8員環	Cs, H	13	-	0.28	280～300	0.35
実施例2-2	MRT	8員環	Cs, H	14	-	0.08	280～300	1.04
実施例2-3	MRT	8員環	Cs, H	15	-	0.03	280～300	1.11
比較例1	CHA	8員環	H	10	-	-	250	0.22
比較例3	CHA	8員環	Cs,H	10	-	0.07	250～280	0.09
比較例4	BEA	12員環	H	30	-	-	200	0.02
比較例5	MFI	10員環	H	30	-	-	250	0.29

[0068] 実施例２、２－２及び２－３のＭＲＴ型ゼオライトを含む炭化水素吸着材は、５０℃の比較的低い温度でプロピレンを吸着し、２８０℃～３００℃の高い温度までプロピレンを貯蔵しておくことができた。実施例２、２－２及び２－３のＭＲＴ型ゼオライトを含む炭化水素吸着材を含有する排ガス浄化用触媒組成物は、コールドスタート状態で吸着したプロピレンを、触媒が十分活性化する温度まで貯蔵しておくことができ、その貯蔵したプロピレンを脱離させて、触媒によって、酸化して水と二酸化炭素に転化させて浄化することができ、浄化性能を向上させることができる。実施例２、２－２及び２

－３の炭化水素吸着材は、脱離量比（ＺＤ２／ＺＤ１）が０．３以上であり、炭化水素吸着材に含まれるＣｕを含まないＭＲＴ型ゼオライトが、例えば３００℃以上の高温でより多くのプロピレンを保持できた。また、実施例２、２－２及び２－３の炭化水素吸着材に用いたＭＲＴ型ゼオライトは、ＳｉＯ２／ＡｌＯ３モル比が１３～１５であり、炭化水素（ＨＣ）の酸化の活性点となるブレンステット酸点を形成するＡｌが十分に含まれており、プロピレンを脱離後も炭化水素の浄化性能を向上することができる。

[0069] 比較例１のＣＨＡ型ゼオライトは、５０℃の比較的低い温度で吸着したプロピレンを２５０℃以下の比較的低い温度までしか貯蔵しておくことができず、触媒が十分に活性化する温度まで、プロピレンを貯蔵しておくことができなかった。

[0070] 比較例３のＣｓを含むＣＨＡ型ゼオライトは、実施例２のＣｓを含むＭＲＴ型ゼオライトを含む炭化水素吸着材が、吸着したプロピレンを、２８０℃を超える高い温度まで貯蔵しておくことができるのに対して、吸着したプロピレンを２８０℃以下の低い温度までしか貯蔵しておくことができなかった。

[0071] 比較例４のＢＥＡ型ゼオライト及び比較例５のＭＦＩ型ゼオライトは、５０℃の比較的低い温度で吸着したプロピレンを２５０℃以下の比較的低い温度までしか貯蔵しておくことができず、触媒が十分に活性化する温度まで、プロピレンを貯蔵しておくことができない。また、比較例４のＢＥＡ型ゼオライト及び比較例５のＭＦＩ型ゼオライトは、SiO_2／Al_2O_3モル比が２０を超えて大きく、炭化水素（ＨＣ）の酸化の活性点となるブレンステット酸点を形成するＡｌが少なく、脱離した炭化水素の浄化性能に劣る場合がある。

[0072] 実施例３

ＳＣＲ触媒

実施例１の炭化水素吸着材２０ｇと、アルミナ１２ｇ、アルミナゾル５０ｇ（固形分濃度１５％）を純水２０ｇ中に混合し、スラリーとした。

[0073] 選択触媒還元（ＳＣＲ）活性の測定

実施例３で得られたスラリーをφ２５．４ｍｍ×Ｌ４０ｍｍのコージェライトハニカム上に、アルミナ２．０３ｇとゼオライト２．０３ｇとなるようにコーティングし、１００℃で３０分乾燥後、５００℃で１時間焼成し、排ガス浄化用触媒の測定試料を得た。この測定試料を石英製常圧固定床流通式反応管に充填した。以下の組成のガスをＳＶ：７５０００h^{-1}の条件で流通させながら、１００℃から６００℃まで２０℃／分の昇温条件で昇温し、エンジン排ガス測定装置（ＭＥＸＡ－ＯＮＥ（検出器：ＭＥＸＡ－ＯＮＥ　Ｄ１、ＭＥＸＡ－ＯＮＥ　ＦＴ）、株式会社堀場製作所製）を用いて、ＮＯ及びＮＯから生成されるNO_2の各温度における浄化率を測定した。

ガス組成

ＮＯ：１８０体積ｐｐｍ、NH_3：１８０体積ｐｐｍ、CO_2：１０体積%、O_2：６体積%、H_2O：７体積%、N_2：残部（体積%）

[0074] 図１は、実施例３の排ガス浄化用触媒の温度とＮＯ／ＮＯｘ浄化率の関係を示すグラフである。図１に示すように実施例３の排ガス浄化用触媒は、４００℃を超える温度で５０%以上の高いＮＯ／ＮＯｘ浄化率を示した。

産業上の利用可能性

[0075] 本開示に係る炭化水素吸着材は、炭化水素を吸着し、比較的高い温度まで吸着した炭化水素を貯蔵することができ、触媒が活性化可能な比較的高い温度で吸着し貯蔵した炭化水素を脱離することができ、排ガス浄化性能を向上することができる。本開示に係る炭化水素吸着材は、排ガス浄化用触媒組成物、排ガス浄化用触媒、排ガスを処理するための方法に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ＭＲＴ型の骨格構造を有するゼオライトを含有する炭化水素吸着材。

[請求項2] 前記ゼオライトが水素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有する、請求項１に記載の炭化水素吸着材。

[請求項3] 前記ゼオライトが、水素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を含有する、請求項１又は２に記載の炭化水素吸着材。

[請求項4] ５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、小細孔ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$が３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$が０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上である、小細孔ゼオライト、を含有する、請求項１から３のいずれか１項に記載の炭化水素吸着材。

[請求項5] ５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、銅を含有するＣｕ含有ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$に対する、３００℃以上５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_2$の比（$ＺＤ_2$／$ＺＤ_1$）が０．５以上であるＣｕ含有ゼオライトを含有する炭化水素吸着材。

[請求項6] ５０℃でプロピレンを吸着させた後、昇温脱離法により１０℃／分の条件で５０℃から５００℃まで加熱した場合に、銅を含有していないＣｕ非含有ゼオライトの質量１ｇ当たり、５０℃以上３００℃未満で脱離したプロピレンの合計の脱離量$ＺＤ_1$に対する、３００℃以上

５００℃以下で脱離したプロピレンの合計の脱離量ＺＤ$_2$の比（ＺＤ$_2$／ＺＤ$_1$）が０．３以上であるＣｕ非含有ゼオライトを含有する炭化水素吸着材。

[請求項7] 請求項１から６のいずれか１項に記載の炭化水素吸着材を含有する、排ガス浄化用触媒組成物。

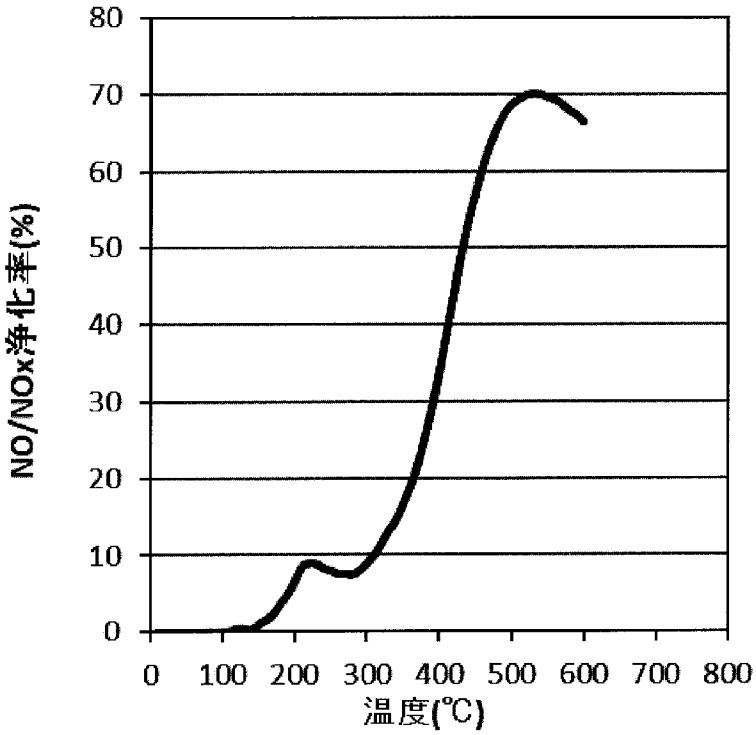
[請求項8] 基材と、

基材に設けられた請求項７に記載の排ガス浄化用触媒組成物を含有する層を備えた、排ガス浄化用触媒。

[請求項9] 炭化水素を含む燃焼排ガスと、請求項８に記載の排ガス浄化用触媒とを接触させて、炭化水素を前記排ガス浄化用触媒に吸着させた後、３００℃以上の温度で前記排ガス浄化用触媒から炭化水素を脱離させることを含む、排ガスを処理するための方法。

[請求項10] ＮＯｘ及び／又はＮＨ$_3$を含む燃焼排ガスと、請求項８に記載の排ガス浄化用触媒とを接触させて、ＮＯｘの少なくとも一部分をＮ$_2$及びＨ$_2$Ｏに選択的に還元し、かつ／又はＮＨ$_3$の少なくとも一部を酸化することを含む、排ガスを処理するための方法。

[図1]


80
70
60
50
40
30
20
10
0
NO/NOx浄化率(%)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/009753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B01J20/18(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J29/76(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i
FI: B01J20/18 B, B01J20/18 D, B01D53/94 222, B01D53/94 228, B01D53/94 280, B01J29/76 A, F01N3/08 A, F01N3/10 A ZAB
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. B01J20/18, B01D53/94, B01J29/76, F01N3/08, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-79428 A (TOSOH CORP.) 24 May 2018	1-10
A	JP 2007-76989 A (TOSOH CORP.) 29 March 2007	1-10
A	JP 2008-704 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 10 January 2008	1-10
A	WESTERMANN, A et al. Impact of the Zeolite Structure and Acidity on the Adsorption of Unburnt Hydrocarbons Relevant to Cold Start Conditions, J. Phys. Chem. C, 21 October 2016, vol. 120, no. 45, pp. 25903-25914, ISSN 1932-7447 in particular, abstract	1-10

☒ 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 application or patent 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
10.05.2021	18.05.2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/009753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-105821 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 08 April 2004	1-10
A	JP 2008-73625 A (MITSUBISHI MOTORS CORP.) 03 April 2008	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/009753

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-79428 A	24.05.2018	(Family: none)	
JP 2007-76989 A	29.03.2007	(Family: none)	
JP 2008-704 A	10.01.2008	(Family: none)	
JP 2004-105821 A	08.04.2004	(Family: none)	
JP 2008-73625 A	03.04.2008	US 2008/0083213 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/009753

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 20/18(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01J 29/76(2006.01)i; F01N 3/08(2006.01)i; F01N 3/10(2006.01)i
FI: B01J20/18 B; B01J20/18 D; B01D53/94 222; B01D53/94 228; B01D53/94 280; B01J29/76 A; F01N3/08 A; F01N3/10 A ZAB

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））

B01J20/18; B01D53/94; B01J29/76; F01N3/08; F01N3/10

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	関連する請求項の番号
A	JP 2018-79428 A (東ソー株式会社) 24.05.2018 (2018-05-24)	1-10
A	JP 2007-76989 A (東ソー株式会社) 29.03.2007 (2007-03-29)	1-10
A	JP 2008-704 A (三菱化学株式会社) 10.01.2008 (2008-01-10)	1-10
A	WESTERMANN,A et al. , Impact of the Zeolite Structure and Acidity on the Adsorption of Unburnt Hydrocarbons Relevant to Cold Start Conditions, J. Phys. Chem. C, 2016.10.21, Vol.120, No.45, p.25903-25914, ISSN 1932-7447 特に、Abstract	1-10
A	JP 2004-105821 A (日産自動車株式会社) 08.04.2004 (2004-04-08)	1-10
A	JP 2008-73625 A (三菱自動車工業株式会社) 03.04.2008 (2008-04-03)	1-10

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
10.05.2021	18.05.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小川　慶子 4Q 8014

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/009753

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-79428 A	24.05.2018	（ファミリーなし）	
JP 2007-76989 A	29.03.2007	（ファミリーなし）	
JP 2008-704 A	10.01.2008	（ファミリーなし）	
JP 2004-105821 A	08.04.2004	（ファミリーなし）	
JP 2008-73625 A	03.04.2008	US 2008/0083213 A1	