

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年11月20日 (20.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/140042 A1

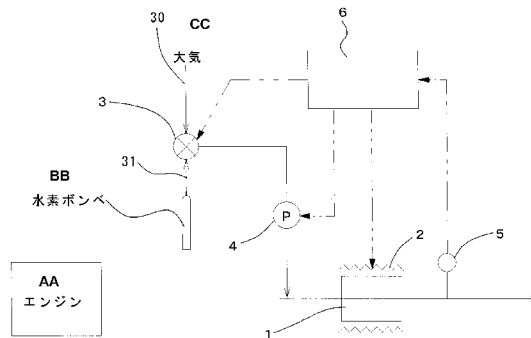
- (51) 国際特許分類:  
*B01D 53/86* (2006.01)    *B01J 38/12* (2006.01)  
*B01J 23/96* (2006.01)    *F01N 3/08* (2006.01)  
*B01J 38/10* (2006.01)    *F01N 3/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/058636
- (22) 国際出願日: 2008年5月9日 (09.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2007-124754 2007年5月9日 (09.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI)
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大和正憲 (YAM-ATO, Masanori) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 吉田健 (YOSHIDA, Takeru) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 高木 信之 (TAKAGI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 田辺 稔貴 (TANABE, Toshitaka) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 長井康貴 (NAGAI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 堂前 和彦 (DOHMAE, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町

[続葉有]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR REGENERATING EXHAUST PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法

[図4]



AA ENGINE  
 BB HYDROGEN CONTAINER  
 CC ATMOSPHERE

(57) Abstract: A regeneration device has a heater (2) for heating a catalyst (1) with fuel supply to an engine stopped, a pump (4) for supplying oxidizing gas or reducing gas to the heated catalyst (1), and a switching valve (3). In an oxidizing step, a poisoning substance, such as HC, adsorbed to noble metal is removed by oxidation and noble metal particles become substances, such as pure oxide etc., in an oxidized state. In a reducing step after the oxidizing step, the noble metal particles are reduced and at the same time re-dispersed on a carrier to become fine noble metal particles. A deteriorated catalyst can be regenerated without interrupting the use of the catalyst and without sacrificing drivability.

(57) 要約: エンジンへの燃料供給の停止時に触媒1を加熱するヒータ2と、加熱された触媒1に酸化性ガス又は還元性ガスを供給するポンプ4と、切り替えバルブ3と、からなる再生装置とした。酸化工程では、貴金属に吸着しているHCなどの被毒物質が酸化されて除去され、貴金属粒子が純粋な酸化物などの酸化状態となる。その後還元工程を行うことで、貴金属粒子は還元されると同時に担体上で再分散され、微細な貴金属粒子となる。したがっ

[続葉有]



WO 2008/140042 A1



大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). ▲高▼橋 直樹 (TAKAHASHI, Naoki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、劣化した排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法に関する。

## 背景技術

[0002] 自動車の排気系には、酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒などの排ガス浄化用触媒が搭載され、排ガス浄化用触媒によって排ガス中の有害成分が浄化されている。この排ガス浄化用触媒において、触媒活性を発現するのはPt、Rh、Pdなどの貴金属であり、貴金属はアルミナなどの多孔質酸化物からなる担体に担持された状態で用いられている。

[0003] 貴金属がその活性を最大に発現するためには、貴金属粒子はできるだけ微細な高分散状態で担持されていることが望ましい。そのため、錯塩や硝酸塩など可溶性貴金属化合物の溶液を用い、吸着担持法あるいは含浸担持法などによって担体に貴金属を担持している。このような方法で担持された貴金属は、きわめて粒径の小さな微粒子として高分散担持され、高い触媒活性が発現される。

[0004] ところが排ガス浄化用触媒の使用時に高温が作用すると、微細な貴金属粒子どうしが凝集して粗大粒子となり、それによって触媒活性が低下するという触媒の劣化が問題となっている。この貴金属粒子の凝集は酸化性雰囲気特に生じやすく、二酸化炭素の排出を抑制できる希薄燃焼エンジンの場合に特に問題となっている。そのため、劣化を見越して貴金属を必要量以上に担持することが行われているが、コスト面から見直しが必要となっている。

[0005] そこで、劣化した排ガス浄化用触媒を再生することが有効である。例えば特開2002-282710号公報には、水蒸気改質反応用の触媒に燃料と空気を供給することで、触媒を再生する方法が記載されている。この方法によれば、燃料の燃焼によって触媒が500～800℃に加熱され、その状態で貴金属が還元されることで触媒が再生される。

[0006] しかしこの方法では、触媒に燃料と水蒸気とを供給して水蒸気改質反応を行わせ

ているのを中断して再生処理を行う必要があり、効率が悪い。さらにこの方法を自動車の排ガス浄化用触媒の再生に応用した場合には、ドライバビリティが悪化してしまう。

[0007] また特開2001-058121号公報には、ダイオキシン類などを分解する触媒を再生する再生装置と再生方法が記載されている。この技術によれば、アンモニア性還元剤で処理することで劣化した触媒を再生することができる。しかしこの技術も、触媒を外部に取り出して再生処理するものであり、やはり使用を中断せざるを得ない。また用いている触媒はTi-V系のものであり、貴金属を用いるものではない。

[0008] また特開2006-118500号公報、特開2006-299857号公報には、使用中に触媒を再生する方法が記載されている。しかし前者は、炭化水素の部分酸化物によってNO<sub>x</sub>吸蔵触媒を還元して再生するものであり、貴金属の浄化活性を再生するものではない。また後者はディーゼルパーティキュレートフィルタを再生するものであり、堆積したディーゼルパーティキュレートを除去してフィルタを再生するものであって、貴金属の浄化活性を再生するものではない。

特許文献1:特開2002-282710号公報

特許文献2:特開2001-058121号公報

特許文献3:特開2006-118500号公報

特許文献4:特開2006-299857号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、触媒の使用を中断することなく、かつドライバビリティを悪化させることなく、劣化した触媒を再生できるようにすることを解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の再生装置の特徴は、車両のエンジンへの燃料供給の停止時に貴金属を含む排ガス浄化用触媒を加熱する加熱手段と、加熱手段によって加熱された排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、加熱手段によって加熱された排ガス浄化用触媒に還元性ガスを

供給する還元性ガス供給手段と、酸化性ガス供給手段と還元性ガス供給手段との駆動を択一的に切り替える切り替え手段と、からなることにある。

[0011] もう一つの本発明の排ガス浄化用触媒の再生装置の特徴は、貴金属を含む排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、酸化性ガス供給手段及び還元性ガス供給手段と排ガス浄化用触媒との間で、酸化性ガス又は還元性ガスのガス中で放電プラズマを発生するプラズマ発生装置と、からなり、車両のエンジンへの燃料供給の停止時に、プラズマ化された酸化性ガスを排ガス浄化用触媒に供給し、次いでプラズマ化された還元性ガスを排ガス浄化用触媒に供給することにある。

[0012] また本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法の特徴は、車両のエンジンへの燃料供給の停止時において、貴金属を含む排ガス浄化用触媒を加熱する加熱工程と、加熱された排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給して貴金属を酸化状態とする酸化工程と、次いで加熱された排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給して酸化状態の貴金属を還元する還元工程と、を行うことにある。

[0013] そしてもう一つの本発明の排ガス浄化用触媒の再生方法の特徴は、車両のエンジンへの燃料供給の停止時において、貴金属を含む排ガス浄化用触媒に放電プラズマによって活性化された酸化性ガスを供給して貴金属を酸化状態とする酸化工程と、排ガス浄化用触媒に放電プラズマによって活性化された還元性ガスを供給して酸化状態の貴金属を還元する還元工程と、をこの順に行うことにある。

### 発明の効果

[0014] 本発明の排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法によれば、車両のエンジンへの燃料供給の停止時に排ガス浄化用触媒の再生が行われる。例えば高速走行中にアクセルペダルから足を離すと、フューエルカット制御によってエンジンへの燃料供給が停止され、エンジnbrakeキによって制動が行われる。この時に排ガス浄化用触媒の再生を行えば、ドライバビリティに影響を与えることなく、再生を行うことができる。

[0015] また電動モータとの併用によるハイブリッド車の場合には、電動モータのみの駆動による走行モードがあり、この時もエンジンへの燃料供給が停止される。この時に排

ガス浄化用触媒の再生を行えば、ドライバビリティに影響を与えることなく、再生を行うことができる。

[0016] そして再生処理によって排ガス浄化用触媒は触媒活性が再生されるため、従来のように劣化を見込んで貴金属を多く担持する必要性がなくなり、貴金属の担持量を低減することができる。これにより安価な排ガス浄化用触媒とすることができる。

[0017] さらに本発明の排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法では、酸化工程後に還元工程を行っている。酸化工程では、貴金属に吸着している炭化水素などの被毒物質が酸化されて除去され、貴金属粒子が純粋な酸化物などの酸化状態となる。その後還元工程を行うことで、貴金属粒子は還元されると同時に担体上で再分散され、微細な貴金属粒子となる。これにより触媒活性が再生される。

[0018] 例えば $\text{CeO}_2$  にPtが担持された触媒を所定温度の酸化性ガスで処理すると、Ptが酸化されて $\text{CeO}_2$ との間に固相反応が生じ、 $\text{CeO}_2$ 表面にPt成分が濡れた状態となる。しかる後、所定温度の還元性ガス中で処理すると、還元反応によってPtがメタル粒子として再析出する。この際、Ptと $\text{CeO}_2$ との親和性が高いために、 $\text{CeO}_2$ 表面に濡れた状態のPt成分の表面から還元反応が徐々に進行し、Ptメタルは微粒子として析出すると考えられる。これによりPt粒子は微粒子状態で再分散され、触媒活性が再生される。

[0019] したがって本発明の排ガス浄化用触媒の再生装置及び再生方法によれば、再生効率がよく、短時間で排ガス浄化用触媒を再生することができる。そして酸化性ガス及び還元性ガスを放電プラズマによって活性化して排ガス浄化用触媒へ供給すれば、室温でも再生が可能となるので加熱手段が不要となり、コストをさらに低減することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]HC50%浄化温度を示すグラフである。

[図2]HC50%浄化温度を示すグラフである。

[図3]HC50%浄化温度を示すグラフである。

[図4]本発明の一実施例の再生装置を示すブロック図である。

[図5]本発明の一実施例の再生装置における制御内容を示すフローチャートである。

[図6]本発明の他の実施例の再生装置の要部を示す模式的な断面図である。

### 符号の説明

- [0021] 1:排ガス浄化用触媒 2:ヒータ 3:バルブ  
4:ポンプ 5:センサ 6:制御装置

### 発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明の一つの再生装置は、加熱手段と、酸化性ガス供給手段と、還元性ガス供給手段と、切り替え手段と、を備えている。加熱手段は、エンジンへの燃料供給の停止時に、つまり排ガスによって加熱されることのない排ガス浄化用触媒を加熱できるものであり、電気ヒーターなどを用いることができる。ヒーター付きの排ガス浄化用触媒を用いてもよい。また排ガス浄化用触媒自体を直接加熱してもよいし、酸化性ガス及び還元性ガスを加熱して排ガス浄化用触媒を間接的に加熱することもできる。
- [0023] エンジンへの燃料供給の停止時としては、車両の停車時あるいは駐車時、高速走行時におけるフューエルカット時、ハイブリッド車においてモータのみで走行している時などがある。
- [0024] 酸化性ガス供給手段は、加熱手段によって加熱された排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給する手段である。ここで酸化性ガスとは、加熱された排ガス浄化用触媒中の貴金属を酸化状態にできるものであり、酸素を2%以上、好ましくは5%以上含むガスを用いることができる。地球上に豊富に存在する空気を用いることが望ましい。
- [0025] 酸化工程では、排ガス浄化用触媒は加熱手段によって 400°C～800°Cに加熱されていることが望ましい。排ガス浄化用触媒の温度が 400°C未満では、貴金属の酸化による再分散を行うのに十分なエネルギーを得られず貴金属を再分散させることが困難となる。また 800°Cより高温では、担体と貴金属の相互作用よりも熱エネルギーの方が大きいので貴金属の粒成長が著しく、還元工程を行っても再分散させることが困難となる。550°C～800°Cの範囲で加熱することがさらに好ましい。
- [0026] 還元性ガス供給手段は、酸化性ガスが供給された後に、加熱手段によって加熱された排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給する手段である。ここで還元性ガスとは、酸化状態にある貴金属をメタルに還元するものであり、ガソリンなどの燃料、CO、HC、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>などが例示される。中でも、CO、H<sub>2</sub>、軽質HC、NH<sub>3</sub>などが好ましい。

- [0027] 還元工程では、排ガス浄化用触媒は加熱手段によって 100°C 以上に加熱されていることが望ましい。排ガス浄化用触媒の温度が 100°C 未満では酸化状態にある貴金属をメタルに還元することが困難となり、再生が困難となる。300°C 以上とすることがさらに好ましい。
- [0028] 酸化性ガス供給手段及び還元性ガス供給手段は、電動ポンプ、インジェクタなどを用いることができる。酸化性ガス供給手段は、例えば空気を取り込んで排ガス浄化用触媒へ供給する。また還元性ガス供給手段は、燃料タンク、尿素水タンク、水素ポンプ、アンモニアポンプなどから内容物を排ガス浄化用触媒へ供給する。
- [0029] また、燃料供給の停止時に、車輪の回転によりエンジンが逆駆動されている場合には、その車輪の回転あるいはエンジンの逆駆動力を利用して排ガス浄化用触媒へ酸化性ガス又は還元性ガスを供給することが好ましい。このようにすれば、電動ポンプを用いる場合に比べて消費電力を低減することができる。
- [0030] 酸化工程における処理時間は、酸化性ガス中の酸素濃度及び排ガス浄化用触媒の加熱温度によっても異なるが、酸化性ガスとして空気を用いた場合には数10秒程度で十分な場合もある。また還元工程における処理時間は、還元性ガス種あるいは排ガス浄化用触媒の加熱温度によって異なる。したがって用いる還元性ガス種について、加熱温度と還元程度との関係を予め実験によって求めておき、再生に必要な時間だけ還元処理を行うことが望ましい。
- [0031] 酸化工程と還元工程とは、連続して行うことが望ましい。酸化状態では貴金属の浄化性能が十分に得られないからである。
- [0032] 本発明のもう一つの再生装置では、酸化性ガス供給手段及び還元性ガス供給手段と排ガス浄化用触媒との間で、酸化性ガス及び還元性ガスのガス中で放電プラズマを発生するプラズマ発生装置が用いられている。放電プラズマによって酸化性ガス及び還元性ガスが活性化されて反応性が高まるため、室温でも貴金属を酸化状態とすることができ、また酸化状態にある貴金属を室温で還元してメタルとすることができ、したがって加熱手段を不要とすることができ、電気エネルギーを節約することができる。
- [0033] プラズマ発生装置は、一般に5~50kV程度の高電圧の印加によって放電プラズマ

が発生するように構成され、コロナ放電発生器、バリア放電発生器、誘導結合プラズマ発生器、アーク放電発生器などを用いることができる。高電圧源としては、直流電圧、交流電圧あるいは交流パルス電圧などを用いることができる。例えば排ガス流路に一对以上の電極を形成し、その電極間で放電させることでプラズマを発生させ、流路を流れる酸化性ガス及び還元性ガスを活性化することができる。電極の形状には特に制限はないが、細線、針状、エッジ状など放電しやすい形状とする、若しくは誘電体で覆うことが望ましい。

[0034] プラズマ発生装置を用いる場合において、酸化性ガスとしては上記したガス種に加えて、オゾン、OHラジカル、NOなども用いることができる。また還元性ガスとしては上記したガス種に加えて、Nラジカル、Hラジカルなども用いることができる。これらのガス種は、放電前に存在していてもよいし、放電プラズマの発生後に生成してもよい。

[0035] 本発明に用いられる排ガス浄化用触媒は、酸化触媒、三元触媒、NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒などを用いることができる。担体としてはアルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、セリアージルコニア固溶体などが例示されるが、少なくともセリアを含むことが望ましい。また担体に担持された貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどが例示されるが、少なくともPtを含むことが望ましい。セリアを含む担体に担持されたPtの場合に、本発明の効果が特に著しいからである。なお排ガス浄化用触媒における貴金属の担持量は特に制限されず、一般的な担持量のものを用いることができる。

## 実施例

[0036] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

[0037] <ペレット触媒の調製>

[0038] CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体粉末(重量比でCeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40)を用意し、所定濃度のジニトロジアンミン白金溶液の所定量を含浸させ、120℃で乾燥後500℃で2時間焼成してPtを1質量%担持したPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末を調製した。このPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末を定法でペレット化してペレット触媒を調製し、以下の再生処理に用いた。

[0039] (実施例1)

[0040] 上記ペレット触媒を管状炉に入れ、窒素ガス雰囲気下にて950℃及び1000℃でそ

れぞれ5時間保持する窒素耐久試験を行った。窒素耐久試験後の各触媒について、空気中にて 400°C、600°C、800°Cでそれぞれ2時間保持する酸化工程を行い、次いで酸化工程後の各触媒についてH<sub>2</sub>を3体積%含む窒素ガス中にて 500°Cで15分間保持する還元工程を行った。

[0041] (比較例1)

[0042] 実施例1と同様に行われた窒素耐久試験後の各触媒について、酸化工程を行わず還元工程のみを実施例1と同様に行った。

[0043] (実施例2)

[0044] 上記ペレット触媒を管状炉に入れ、リッチガス(CO: %、N<sub>2</sub>: バランス)とリーンガス(O<sub>2</sub>: 5%、N<sub>2</sub>: バランス)が 120秒間ずつ交互に繰り返される雰囲気中にて1000°Cで5時間保持するRL耐久試験を行った。RL耐久試験後の触媒について、空気中にて 600°Cで2時間保持する酸化工程を行い、次いで酸化工程後の触媒についてH<sub>2</sub>を3体積%含む窒素ガス中にて 500°Cで15分間保持する還元工程を行った。

[0045] (比較例2)

[0046] 実施例2と同様に行われたRL耐久試験後の触媒について、酸化工程を行わず還元工程のみを実施例2と同様に行った。

[0047] (実施例3)

[0048] 上記ペレット触媒を電気炉に入れ、空気中にて1000°Cで5時間保持するエアードライ試験を行った。エアードライ試験後の触媒について、空気中にて 600°Cで2時間保持する酸化工程を行い、次いで酸化工程後の触媒についてH<sub>2</sub>を3体積%含む窒素ガス中にて 500°Cで15分間保持する還元工程を行った。

[0049] (比較例3)

[0050] 実施例3と同様に行われたエアードライ試験後の触媒について、酸化工程を行わず還元工程のみを実施例3と同様に行った。

[0051] <試験例1>

[0052] 実施例1~3及び比較例1~3の再生処理後の各触媒1gを管状炉の石英管内にそれぞれ充填し、表1に示すモデルガスを10L/分で流通させながら、管状炉にて20°C/分の昇温速度で 100°Cから 500°Cに加熱した。その間のHC浄化率を連続的に測

定し、HC50%浄化温度をそれぞれ測定した。結果を表2及び図1に示す。

[0053] [表1]

CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
0.65	1000	1500	10	0.7	5	残部

[0054] [表2]

	耐久試験温度	酸化工程温度	HC50%浄化温度
実施例 1	950°C	400°C	217°C
		600°C	208°C
		800°C	214°C
比較例 1	950°C	—	241°C
実施例 1	1000°C	400°C	230°C
		600°C	218°C
		800°C	220°C
比較例 1	1000°C	—	242°C
実施例 2	1000°C	600°C	285°C
比較例 2	1000°C	—	307°C
実施例 3	1000°C	600°C	249°C
比較例 3	1000°C	—	273°C

[0055] 表2及び図1から、実施例1に係る触媒は比較例1に係る触媒に比べて浄化活性に優れていることがわかる。すなわち、酸化工程と還元工程とを行うことで、窒素耐久試験時に劣化した触媒が再生されたことが明らかである。

[0056] また実施例2に係る触媒は比較例2に係る触媒に比べて浄化活性に優れ、実施例3に係る触媒は比較例3に係る触媒に比べて浄化活性に優れている。すなわち耐久試験の条件が異なっても、酸化工程と還元工程とを行うことで、耐久試験時に劣化した触媒が再生されたことが明らかである。

[0057] なお実施例3では、空気中にて1000°Cで5時間保持するエアードライ試験は比較例3と同様であり、空気中にて600°Cで2時間保持する酸化工程を行ったことのみが比較例3と異なる。しかし実施例3では比較例3に比べて触媒の再生が進んでいることから、酸化工程は1000°C未満で行うことが望ましいことが示唆される。

[0058] <第1ハニカム触媒の調製>

- [0059] コージェライト製のハニカム基材(セル密度 600cpsl、壁厚75 $\mu$ m、直径 103mm、長さ105mm、0.875L)を用意し、ペレット触媒の調製時に得られたと同様のPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末 120質量部とセリアゾルバインダー10質量部とを含むスラリーをウォッシュコートして、ハニカム触媒を調製した。コート層にはハニカム触媒1Lあたり 120gのPt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末が含まれ、Ptはハニカム触媒1Lあたり 0.6g担持されている。
- [0060] (実施例4)
- [0061] 上記第1ハニカム触媒を 4.3Lのガソリンエンジンの排気系に装着し、触媒床温度 750°C、フューエルカット制御3秒と、空燃比をA/F=14.6のストイキ雰囲気中に制御するフィードバック制御7秒とが交互に繰り返される条件下にて50時間保持する実耐久試験を行った。
- [0062] なおフューエルカット制御とは、車輪が回転している状態でエンジンへの燃料供給をカットする制御であり、その間はエンジンからは排ガスではなく空気が排出されている。またフィードバック制御とは、排ガス中の酸素濃度を検出してエンジンへの燃料供給量を制御することで、空燃比を所定範囲に制御するものである。この場合の排ガス雰囲気は、ストイキを中心にしてリッチ又はリーンに僅かに変動する。
- [0063] 上記した実耐久試験後の触媒について、空気中にて 800°Cで2時間保持する酸化工程を行い、次いで酸化工程後の触媒についてCOを3体積%含む窒素ガス中にて 700°Cで1時間保持する還元工程を行った。
- [0064] (比較例4)
- [0065] 上記第1ハニカム触媒を実施例4と同様のエンジンの排気系に装着し、実施例4と同様の実耐久試験を行った。酸化工程及び還元工程は行わなかった。
- [0066] <第2ハニカム触媒の調製>
- [0067] CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体粉末(重量比でCeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40)を用意し、所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、120°Cで乾燥後 500°Cで2時間焼成してBaを0.71質量%担持した。さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金溶液の所定量を含浸させ、120°Cで乾燥後 500°Cで2時間焼成してPtを 0.5質量%担持したPt-Ba/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末を調製した。

[0068] 一方、コーゼライト製のハニカム基材(セル密度 600cps<sub>i</sub>、壁厚75 μ m、直径 103 mm、長さ105mm、0.875L)を用意し、このPt-Ba/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末 120質量部とセリアゾルバインダー10質量部とを含むスラリーをウォッシュコートして、ハニカム触媒を調製した。コート層にはハニカム触媒1Lあたり 120gのPt-Ba/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒粉末が含まれ、Ptはハニカム触媒1Lあたり 0.6g担持されている。

[0069] (実施例5)

[0070] 上記第2ハニカム触媒を実施例4と同様のエンジンの排気系に装着し、実施例4と同様の実耐久試験を行った。実耐久試験後の触媒について、触媒床内温度 750°C、フューエルカット制御6秒(酸化工程)と、空燃比をA/F=14.6のストイキ雰囲気制御するフィードバック制御54秒(還元工程)とを2サイクル行った。

[0071] (比較例5)

[0072] 上記第2ハニカム触媒を実施例4と同様のエンジンの排気系に装着し、実施例4と同様の実耐久試験を行った。酸化工程及び還元工程は行わなかった。

[0073] <試験例2>

[0074] 実施例4、5及び比較例4、5の再生処理後の各触媒を直列4気筒 2.4Lのガソリンエンジンの排気系にそれぞれ装着し、エンジン始動後に触媒床温度が500°Cになるまで理論空燃比で燃焼させた。その後、熱交換器を用いて触媒入りガス温度を 200°Cから 450°Cまで10°C/分の速度で昇温させ、その間のHC浄化率を連続的に測定し、HC50%浄化温度をそれぞれ測定した。結果を表3及び図2に示す。

[0075] [表3]

	耐久試験温度	酸化工程温度	HC50%浄化温度
実施例 4	750°C	800°C	361°C
比較例 4	750°C	—	430°C
実施例 5	750°C	750°C	421°C
比較例 5	750°C	—	438°C

[0076] 表3及び図2より、実施例4に係る触媒は比較例4に係る触媒に比べて浄化活性に優れ、実施例5に係る触媒は比較例5に係る触媒に比べて浄化活性に優れている。すなわち酸化工程と還元工程とを行うことで、耐久試験時に劣化した触媒が再生されたことが明らかである。

[0077] (実施例6)

[0078] 上記第1ハニカム触媒を実施例4と同様のエンジンの排気系に装着し、実施例4と同様の実耐久試験を行った。

[0079] 実耐久試験後の第1ハニカム触媒から直径30mm、長さ50mmのテストピースを切り出し、このテストピースについて、 $O_2$ を8体積%含む窒素ガス中にて700°Cで10秒、30秒、60秒、120秒、180秒、600秒の間それぞれ保持する酸化工程を行った。続いて表4に示すリッチモデルガス中にて450°Cで10分間保持する還元工程を行った。

[0080] [表4]

CO (%)	$C_3H_6$ (%C)	NO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>
0.7	0.16	0.12	8	0.6465	3	残部

(比較例6)

[0081] 上記第1ハニカム触媒を実施例4と同様のエンジンの排気系に装着し、実施例4と同様の実耐久試験を行った。

[0082] 実耐久試験後の第1ハニカム触媒から直径30mm、長さ50mmのテストピースを切り出し、このテストピースについて、表4に示したリッチモデルガス中にて450°Cで10分間保持する還元工程を行った。すなわち、酸化工程を行わなかったこと以外は実施例6と同様である。

[0083] <試験例3>

[0084] 実施例6及び比較例6の再生処理後の各触媒を直列4気筒2.4Lのガソリンエンジンの排気系にそれぞれ装着し、試験例2と同様にしてHC50%浄化温度を測定した。結果を図3に示す。

[0085] 図3から、実施例6に係る触媒は比較例6に係る触媒に比べて浄化活性に優れている。すなわち酸化工程と還元工程とを行うことで、実耐久試験時に劣化した触媒が再生されたことが明らかである。そして酸化工程における処理時間が長くなるほど浄化活性が高まり、還元工程の前に酸化工程が必須であることも明らかである。

[0086] (実施例7)

[0087] 図4に本実施例の再生装置をブロック図で示す。この再生装置は、エンジンからの

排気系に設置された排ガス浄化用触媒1と、排ガス浄化用触媒の周囲に配設された加熱手段としてのヒータ2と、バルブ3と、バルブ3と排気管との間に配置されたポンプ4と、排ガス浄化用触媒1の下流側に配置され排ガス浄化用触媒1からの出ガス雰囲気を検出するセンサ5と、制御装置6と、から構成されている。

[0088] バルブ3には、図示しないエアフィルタを介して一端が大気中に開放された空気導入管30と、一端が水素ポンベに連結された水素導入管31と、が連結され、空気導入管30又は水素導入管31の一方がポンプ4と連結される。ポンプ4は、空気導入管30又は水素導入管31から供給される空気又は水素を排ガス浄化用触媒1の上流側で排気管に供給する。

[0089] 制御装置6は ECUからなり、車両の運転状況とセンサ5の検出値から演算してヒータ2、バルブ3、ポンプ4を制御している。以下、制御装置6の制御内容を、図5に示すフローチャートにより説明する。

[0090] 先ずステップ 100では、エンジンの駆動履歴が調査され、排ガス温度と排ガス流通時間との関係から排ガス浄化用触媒1の劣化程度が調べられる。排ガス浄化用触媒1の劣化程度が小さく再生処理が不要と判定された場合は、再生処理は行われず何もしない。しかし劣化が進行して再生処理が必要と判定された場合は、以下の処理が行われる。

[0091] ステップ 101では、エンジンへ燃料が供給されているか否かが調べられ、エンジンが駆動されている場合はステップ 100へ戻り再生処理は行われぬ。エンジンへ燃料が供給されていない場合には、ステップ102でヒータ2が通電されて排ガス浄化用触媒1が加熱される。

[0092] そしてステップ 103で排ガス浄化用触媒の温度が 400°C以上になったことが検出されると、ステップ 104でバルブ3が制御され、空気導入管30がポンプ4と接続される。するとステップ 105でポンプ4が駆動され、空気導入管30からバルブ3を介して排ガス浄化用触媒1に空気が供給される。これにより酸化工程が行われる。

[0093] ステップ 106で酸化工程が所定時間行われたことが判定されると、ステップ 107でポンプ4が一旦停止される。そしてステップ 108でバルブ3が制御され、水素導入管31がポンプ4と接続される。するとステップ 109でポンプ4が再び駆動され、水素導入

管31からバルブ3を介して排ガス浄化用触媒1に水素ガスが供給される。これにより還元工程が行われる。

[0094] ステップ110ではセンサ5の出力値が入力され、ステップ 111で排ガス浄化用触媒1からの出ガス雰囲気調べられる。排ガス浄化用触媒1からの出ガスが還元雰囲気でない場合は、還元工程がまだ不十分であるので、再びステップ 111へ戻る。排ガス浄化用触媒1からの出ガスが還元雰囲気である場合には、還元工程が完了したと判定され、ステップ 112でポンプ4の駆動が停止されるとともにヒータ2への通電が停止される。

[0095] 上記した再生処理によって、排ガス浄化用触媒1の貴金属が再分散され、排ガス浄化用触媒1は浄化活性が再生される。そしてこの再生処理は、車両の駐車時、高速走行時におけるフューエルカット時、ハイブリッド車においてモータのみで走行している時あるいは始動時、などエンジンへの燃料の供給が停止されている状態で行われるので、触媒の使用を中断することなく、かつドライバビリティを悪化させることなく、劣化した触媒を再生することができる。

[0096] (実施例8)

[0097] 図6に本実施例の再生装置の要部を示す。この再生装置は、排ガス浄化用触媒1の上流側でポンプ4の下流側にプラズマ発生装置7が配置されていること、ヒータ2を用いていないこと以外は実施例7と同様の構成である。したがって図6には、プラズマ発生装置7と排ガス浄化用触媒1のみを示している。

[0098] プラズマ発生装置7は、導電金属よりなり内径 $\phi$  17mm、長さ10mmの円筒電極70と、円筒電極70の中心に配置された $\phi$  1mmの針状の中心電極71とからなり、円筒電極70は接地電位とされ、中心電極71に高压電源72から矩形パルス波形の高電圧が14.5kv、200Hzで印加されるように構成されている。

[0099] すなわち本実施例の再生装置によれば、空気又は水素ガスが排ガス浄化用触媒1に供給されている状態で、中心電極71に高压電源を印加することにより、プラズマ発生装置7内で放電プラズマが発生する。すると放電プラズマが酸素あるいは水素と接触することで、ラジカルあるいはイオンなどの活性種が生成する。これらの活性種が排ガス浄化用触媒1と接触することで、担持されている貴金属の酸化又は還元が室

温でも進行する。

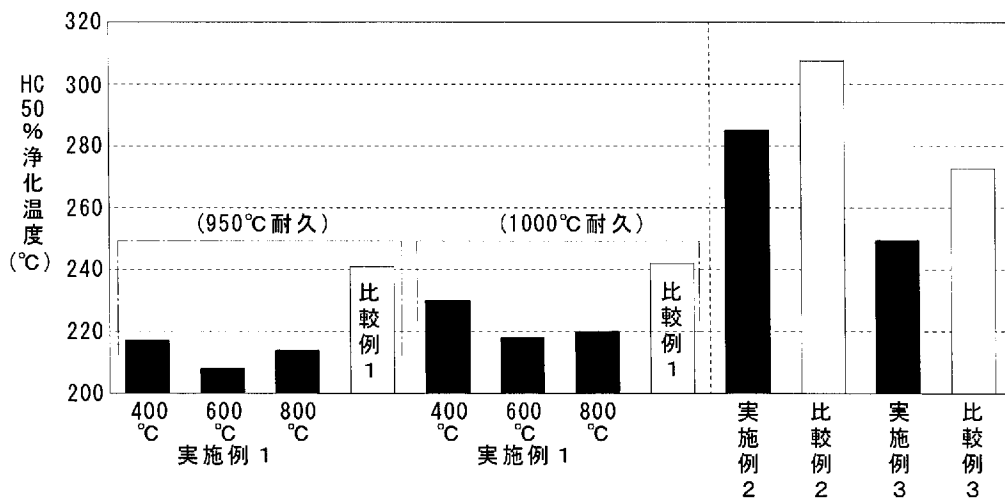
- [0100] したがって本実施例の再生装置によれば、ヒータ2を用いずとも室温で排ガス浄化用触媒1を再生することができるので、実施例7の再生装置に比べて消費電力を大きく低減することができる。

## 請求の範囲

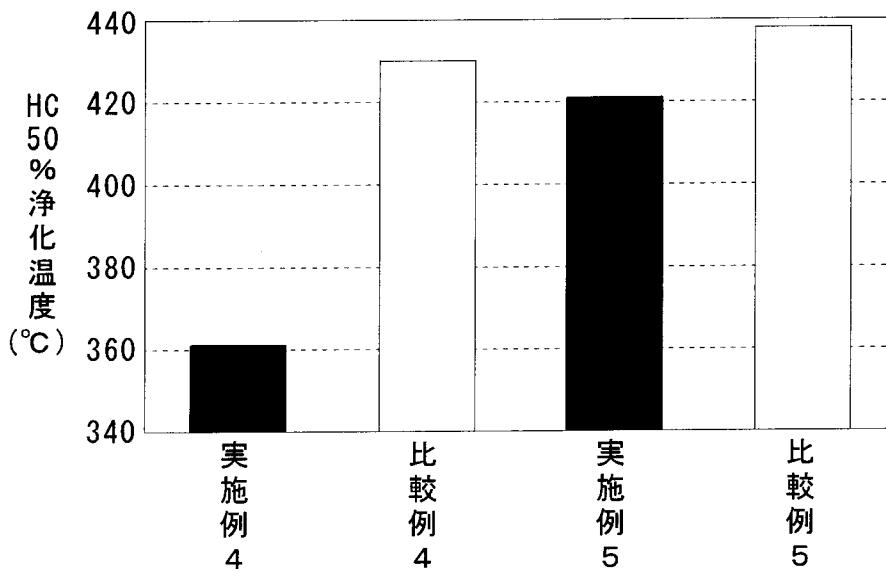
- [1] 車両のエンジンへの燃料供給の停止時に貴金属を含む排ガス浄化用触媒を加熱する加熱手段と、  
該加熱手段によって加熱された該排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、  
該加熱手段によって加熱された該排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、  
該酸化性ガス供給手段と該還元性ガス供給手段との駆動を択一的に切り替える切り替え手段と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の再生装置。
- [2] 貴金属を含む排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、  
該排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給する還元性ガス供給手段と、  
該酸化性ガス供給手段及び該還元性ガス供給手段と該排ガス浄化用触媒との間で、該酸化性ガス又は該還元性ガスのガス中で放電プラズマを発生するプラズマ発生装置と、からなり、  
車両のエンジンへの燃料供給の停止時に、プラズマ化された酸化性ガスを該排ガス浄化用触媒に供給し、次いでプラズマ化された還元性ガスを該排ガス浄化用触媒に供給することを特徴とする排ガス浄化用触媒の再生装置。
- [3] 前記排ガス浄化用触媒は、少なくともセリアを含む担体と、該担体に担持された白金と、を含む請求項1又は請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の再生装置。
- [4] 車両のエンジンへの燃料供給の停止時において、  
貴金属を含む排ガス浄化用触媒を加熱する加熱工程と、  
加熱された該排ガス浄化用触媒に酸化性ガスを供給して該貴金属を酸化状態とする酸化工程と、  
加熱された該排ガス浄化用触媒に還元性ガスを供給して酸化状態の該貴金属を還元する還元工程と、をこの順に行うことを特徴とする排ガス浄化用触媒の再生方法。
- [5] 燃料供給の停止時には、前記エンジンは車輪の回転により逆駆動されている請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。

- [6] 前記酸化工程は、前記排ガス浄化用触媒を 400°C～ 800°Cに加熱した状態で行う請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。
- [7] 前記還元工程は、前記排ガス浄化用触媒を 100°C以上に加熱した状態で行う請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。
- [8] 前記酸化性ガス中には2%以上の酸素ガスが含まれている請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。
- [9] 車両のエンジンへの燃料供給の停止時において、  
貴金属を含む排ガス浄化用触媒に放電プラズマによって活性化された酸化性ガスを供給して貴金属を酸化状態とする酸化工程と、  
該排ガス浄化用触媒に放電プラズマによって活性化された還元性ガスを供給して酸化状態の該貴金属を還元する還元工程と、をこの順に行うことを特徴とする排ガス浄化用触媒の再生方法。
- [10] 前記排ガス浄化用触媒は、少なくともセリアを含む担体と、該担体に担持された白金と、を含む請求項4～請求項9のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒の再生方法。
- 。

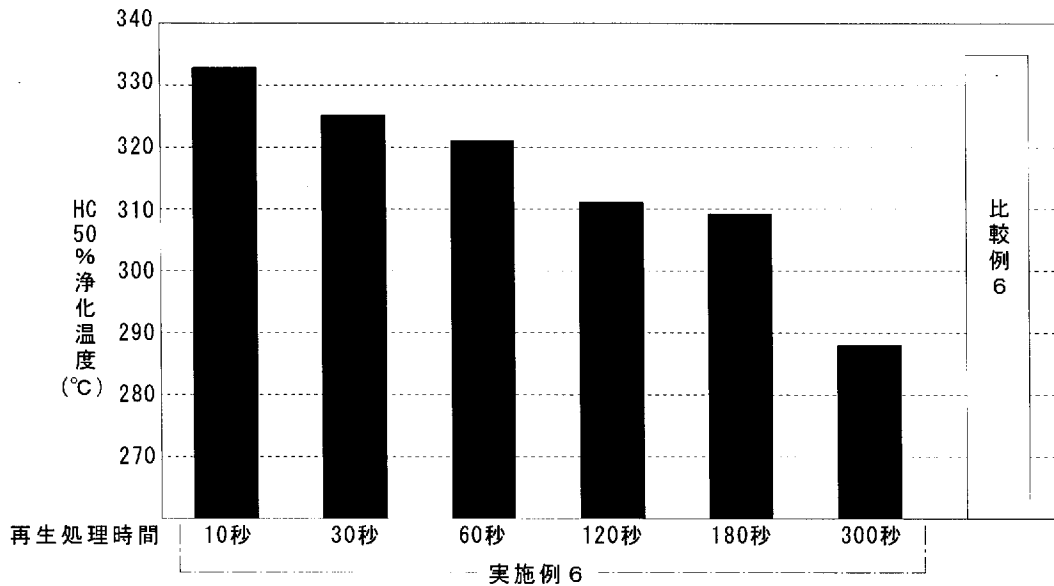
[図1]



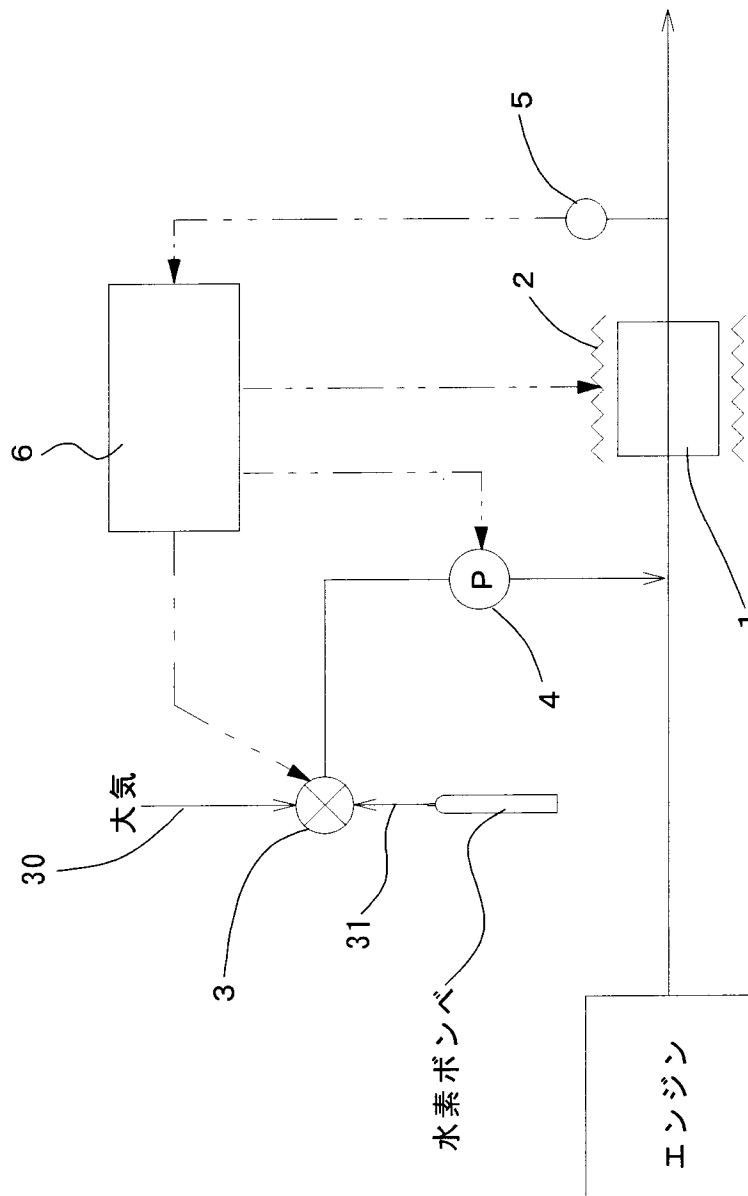
[図2]



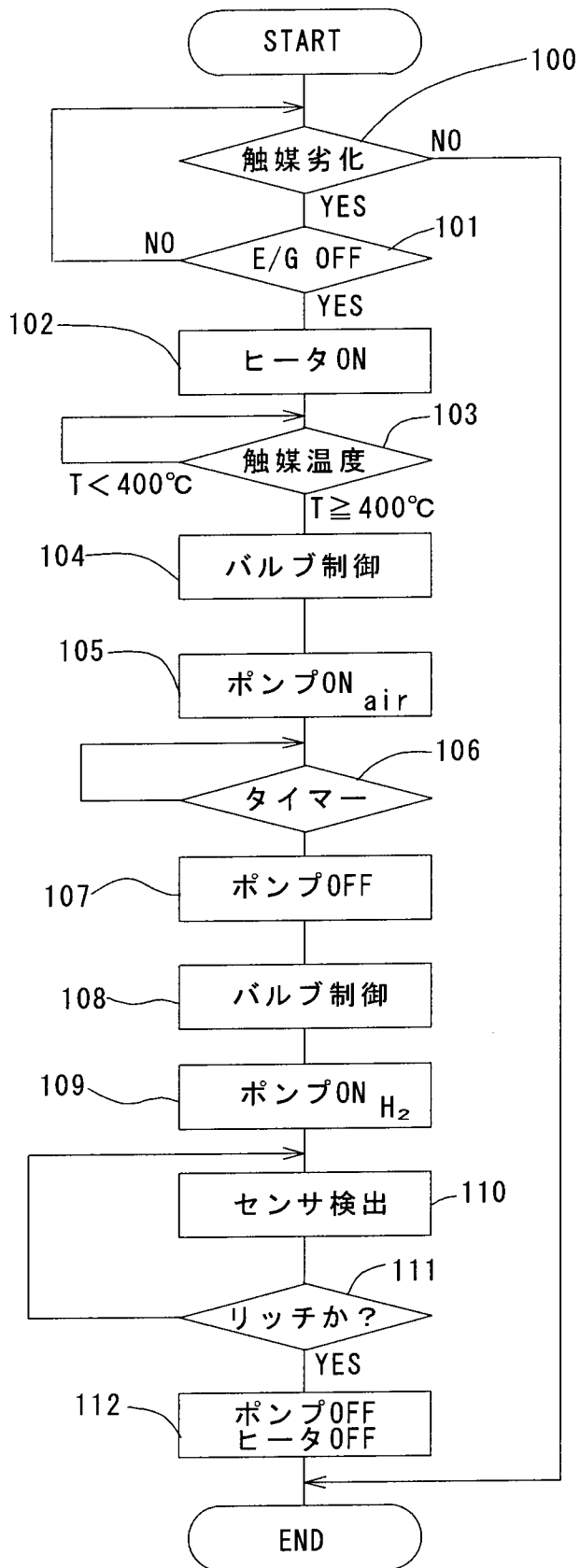
[図3]



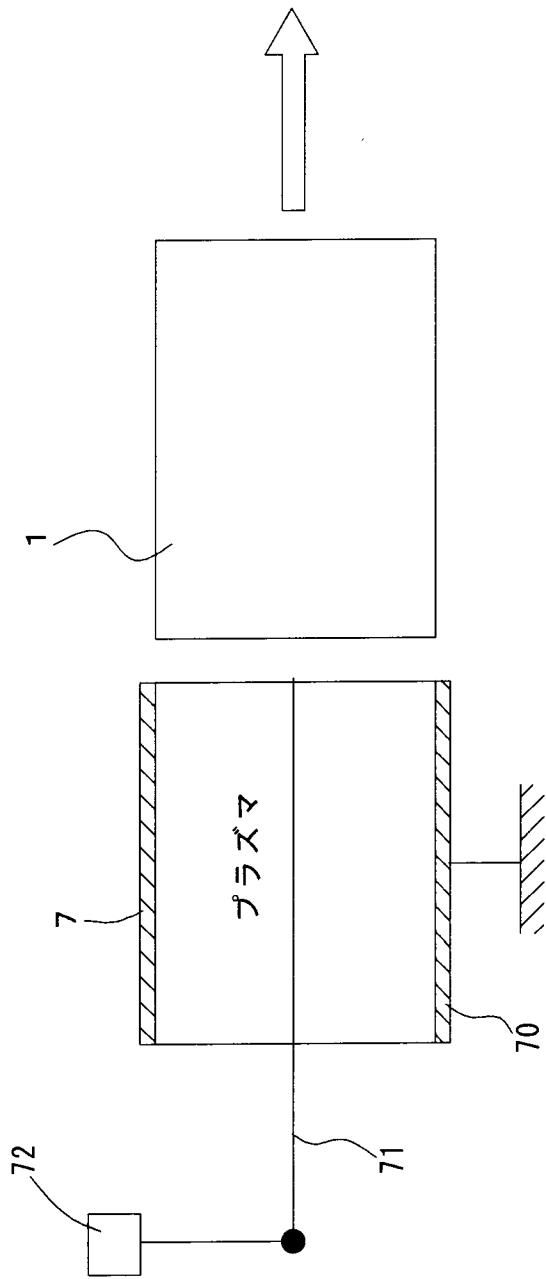
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/058636

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D53/86*(2006.01) i, *B01J23/96*(2006.01) i, *B01J38/10*(2006.01) i, *B01J38/12*  
 (2006.01) i, *F01N3/08*(2006.01) i, *F01N3/20*(2006.01) i

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)  
*B01D53/86*, *B01J21/00-38/74*, *B01J38/10*, *B01J38/12*, *F01N3/08*, *F01N3/20*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-29768 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 February, 2007 (08.02.07), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 51-20090 A (Toyota Motor Corp.), 17 February, 1976 (17.02.76), Full text (Family: none)	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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 June, 2008 (23.06.08)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2008 (08.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D53/86(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/10(2006.01)i, B01J38/12(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/20(2006.01)i

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. B01D53/86, B01J21/00-38/74, B01J38/10, B01J38/12, F01N3/08, F01N3/20

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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)

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
A	J P 2 0 0 7 - 2 9 7 6 8 A (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 7 . 0 2 . 0 8 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	J P 5 1 - 2 0 0 9 0 A (トヨタ自動車工業株式会社) 1 9 7 6 . 0 2 . 1 7 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0

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

23.06.2008

国際調査報告の発送日

08.07.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416