

(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
2017年2月23日(23.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/029919 A1

- (51) 国際特許分類:
F28D 20/00 (2006.01) *F01N 5/02* (2006.01)
C09K 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071062
- (22) 国際出願日: 2016年7月15日(15.07.2016)
- (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 2015-160499 2015年8月17日(17.08.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 森 研二(MORI Kenji); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 鈴木 秀明(SUZUKI Hideaki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 水野 峻史(MIZUNO Takafumi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Ai-

chi (JP). 水谷 陽介(MIZUTANI Yohsuke); 〒4801192 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 青木 正和(AOKI Masakazu); 〒4801192 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 山内 崇史(YAMAUCHI Takafumi); 〒4801192 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

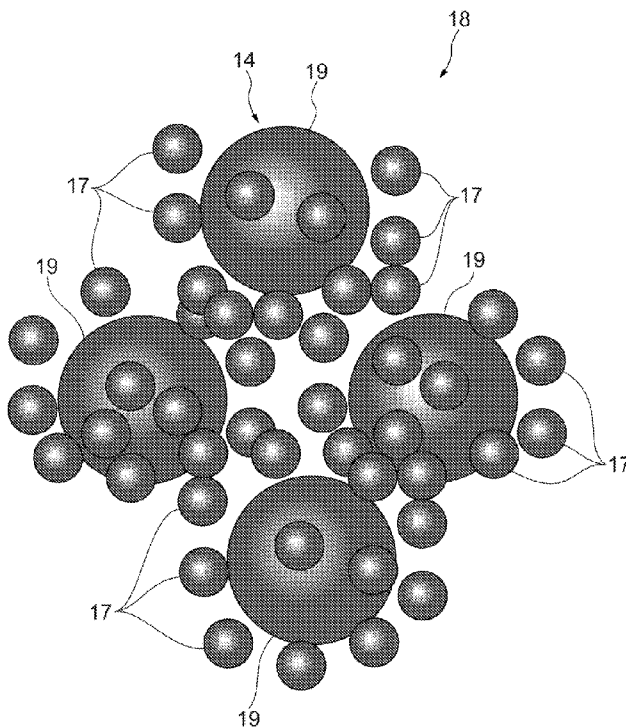
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, SM,

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL HEAT STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 化学蓄熱装置

[図2]



(57) Abstract: A chemical heat storage device which is equipped with a storage vessel for storing NH₃ and a reaction vessel including a particulate reactant that generates heat upon chemical reaction with NH₃ and that releases NH₃ upon heating, and in which a plurality of inclusion particles having a smaller particle diameter than the reactant particles are present among the reactant particles. The inclusion particles are inert to the reactant and NH₃ during the regeneration reaction whereby NH₃ is released from the reactant, and have a melting point higher than the temperature of the reactant which is undergoing the regeneration reaction.

(57) 要約: NH₃を貯蔵する貯蔵器と、NH₃との化学反応により発熱すると共に加熱されるとNH₃を脱離する粒子状の反応材を有する反応器と、を備え、反応材の粒子の間には、反応材の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物が介在しており、粒子介在物は、反応材からNH₃が脱離する再生反応時において、反応材及びNH₃に対して不活性であると共に、再生反応時における反応材の温度よりも高い融点を有する、化学蓄熱装置。

WO 2017/029919 A1



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

- (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, LT, LU, LV,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：化学蓄熱装置

技術分野

[0001] 本発明は、化学蓄熱装置に関する。

背景技術

[0002] 暖機対象を加熱する従来の化学蓄熱装置として、例えば、車両の内燃機関から排出される排気を浄化する排気浄化システムに適用される化学蓄熱装置が知られている（例えば、特許文献1参照）。排気浄化システムに適用される化学蓄熱装置では、内燃機関から排出された排気の温度が暖機開始温度よりも低くなると、貯蔵器に貯蔵された反応媒体である NH_3 が供給管を通して反応器に供給される。これにより、供給された NH_3 と反応器の反応材とが化学反応して熱が発生する。すなわち、発熱反応が生じる。この発熱反応により発生した熱によって熱交換器等を介して加熱対象としての排気が加熱される。また、内燃機関から排出された排気の温度が反応媒体再生温度より高くなると、排気の熱が反応器内の反応材に与えられ、反応器内において NH_3 が反応材から脱離する。すなわち、再生反応が生じる。そして、脱離された NH_3 が供給管を通して貯蔵器に回収される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-72558号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 反応材と NH_3 が反応し、反応材の結晶内に NH_3 が取り込まれると、反応材の融点が反応材本来の融点よりも下がる。このため、上記従来の化学蓄熱装置では、発熱反応が終了した後の再生反応時において、反応器内の反応材が高温状態に長くさらされると、反応材の粒子の一部が溶融して、反応材の粒子の表面に多数存在していた NH_3 の拡散流路を構成する細孔が減少してし

まう可能性がある。なお、ここで、溶融とは、融点に達したときに生じる流動現象だけでなく、融点より低い温度における粒子肥大現象（シンタリング）等も含んでいる。反応材の粒子の表面に存在する細孔が減少すると、反応器に供給された NH_3 の反応材への拡散速度が遅くなる。すなわち、反応材と NH_3 との反応速度が低下してしまう。その結果、化学蓄熱装置における発熱性能が低下するという問題がある。

[0005] 本発明は、発熱性能の低下を抑制することができる化学蓄熱装置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

[0006] 本発明の一態様に係る化学蓄熱装置は、 NH_3 を貯蔵する貯蔵器と、 NH_3 との化学反応により発熱すると共に加熱されると NH_3 を脱離する粒子状の反応材を有する反応器と、を備え、反応材の粒子の間には、反応材の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物が介在しており、粒子介在物は、反応材から NH_3 が脱離する再生反応時において、反応材及び NH_3 に対して不活性であると共に、再生反応時における反応材の温度よりも高い融点を有する。

[0007] 化学蓄熱装置において、反応材の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物が、反応材の粒子間に介在している。当該複数の粒子介在物は、反応材から NH_3 が脱離する再生反応時において、反応材及び NH_3 に対して不活性であるため、反応材及び NH_3 と化学反応しない。さらに、当該複数の粒子介在物は、再生反応時における反応材の温度よりも高い融点を有するため、再生反応時に反応材が高温となっても溶融しにくい。よって、再生反応時に反応材が溶融した場合であっても、反応材の粒子間にこのような不活性で且つ融点が高い複数の粒子介在物が介在していることにより、複数の粒子介在物同士の間隙によって NH_3 の拡散流路を確保することができる。そして、再生反応後の発熱反応時には、複数の粒子介在物により確保された NH_3 の拡散流路によって NH_3 を確実に供給することができ、反応速度の低下を抑制することができる。その結果、化学蓄熱装置における発熱性能の低下を抑制

することができる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、発熱性能の低下を抑制することができる化学蓄熱装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る化学蓄熱装置を備えた排気浄化システムを示す概略構成図である。

[図2]図2は、反応材の粒子間に複数の粒子介在物が分散している様子を示す概念図である。

[図3]図3は、比較例に係る化学蓄熱装置において再生反応時に反応材の粒子が溶融する様子を示す概念図である。

[図4]粒子介在物が添加されていない場合のMgBr₂の発熱反応時の温度変化を示すグラフである。

[図5]介在物の添加割合に応じた発熱温度の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 反応材の総体積と複数の粒子介在物の総体積との合計に対する複数の粒子介在物の総体積の割合は、60体積パーセント以下であってもよい。この場合、複数の粒子介在物自体の熱容量の増加を抑制することができる。これにより、複数の粒子介在物によって化学蓄熱装置における発熱性能の低下を抑制する効果を確実に発揮することが可能となる。

[0011] 粒子介在物の粒子径は、3nm以上であってもよい。この場合、NH₃の分子が通過可能な隙間を複数の粒子介在物同士の間にも容易に形成することができ、NH₃の拡散流路を確実に確保することができる。

[0012] 粒子介在物は、SiC、SiO₂、又はNiの微粒子であってもよい。この場合、SiC、SiO₂、又はNiは、例えばハロゲン化物が用いられる反応材及びNH₃に対し不活性であり、且つ、例えばハロゲン化物が用いられる反応材よりも融点が高いため、何れも粒子介在物として適切であり、NH₃の拡散流路を確実に確保することができる。

[0013] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施形態について詳細に説明する。

なお、説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には、同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

[0014] 図1を参照して、本発明の一実施形態に係る化学蓄熱装置を備えた排気浄化システムを説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る化学蓄熱装置を備えた排気浄化システムを示す概略構成図である。

[0015] 排気浄化システム1は、車両の内燃機関であるディーゼルエンジン2（以下、単にエンジン2という）の排気系に配設され、エンジン2から排出される排気中に含まれる有害物質（環境汚染物質）を浄化する。排気浄化システム1は、エンジン2と接続された排気通路である排気管3の途中に上流側から下流側に向けて順に配置された熱交換器4、酸化触媒（DOC：Diesel Oxidation Catalyst）5、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ（DPF：Diesel Particulate Filter）6、選択還元触媒（SCR：Selective Catalytic Reduction）7、及び酸化触媒（ASC：Ammonia Slip Catalyst）8を備えている。

[0016] 熱交換器4は、エンジン2からの排気と後述する反応材14との間で熱の伝達を行う。熱交換器4は、例えばハニカム構造をなしている。DOC5は、排気中に含まれるHC及びCO等を酸化して浄化する。DPF6は、排気中に含まれる粒子状物質（PM：Particulate Matter）を捕集して取り除く。SCR7は、尿素またはアンモニア（ NH_3 ）によって、排気中に含まれる NO_x を還元して浄化する。ASC8は、SCR7をすり抜けてSCR7の下流側に流れた NH_3 を酸化して浄化する。

[0017] DOC5、SCR7、及びASC8の各触媒には環境汚染物質の浄化能力を発揮できる温度領域、すなわち活性温度が存在する。しかし、エンジン2の始動直後等は、エンジン2から排出された直後の排気の温度は 100°C 程度と比較的低温であり、各触媒の活性温度より低い場合がある。このような場合でも各触媒で浄化能力を発揮させるために、各触媒の温度を迅速に活性温度にする必要がある。

[0018] そこで、本実施形態に係る排気浄化システム 1 は、排気管 3 の最も上流側に配置される熱交換器 4 を介して排気を加熱する化学蓄熱装置 10 を備えている。化学蓄熱装置 10 が熱交換器 4 を介して排気を加熱することによって、熱交換器 4 の下流側には上流側よりも温度が上昇した排気が流れることとなり、触媒を早期に活性化することができる。

[0019] 化学蓄熱装置 10 は、反応媒体として NH_3 を用いて、可逆的な化学反応を利用することにより、外部エネルギーレスで加熱対象である排気を、熱交換器 4 を介して加熱する。つまり、化学蓄熱装置 10 は、通常は、後述する反応材 14 と NH_3 とを分離した状態にすることで熱を蓄えておき、熱交換器 4 の加熱が必要なときに、 NH_3 を反応材 14 に供給することで反応材 14 から熱を発生させて熱交換器 4 を介して排気を加熱する。

[0020] 化学蓄熱装置 10 は、ストレージ 11（貯蔵器）と、ヒータ 12（反応器）と、供給管 15 と、バルブ 16 と、を備えている。

[0021] ストレージ 11 は、 NH_3 の物理吸着による保持及び NH_3 の脱離が可能な吸着材 13 を含む。吸着材 13 としては、活性炭、カーボンブラック、メソポーラスカーボン、ナノカーボン、又はゼオライト等が用いられる。ストレージ 11 は、 NH_3 を吸着材 13 に物理吸着させることで、 NH_3 を貯蔵する。

[0022] ヒータ 12 は、排気管 3 における熱交換器 4 に対応するように排気管 3 の周囲に配置されている。すなわち、ヒータ 12 は、熱交換器 4 を加熱可能に配置されている。ヒータ 12 は、例えば排気管 3 を囲む断面円環形状を有している。この断面円環形状の断面は、ヒータ 12 を排気管 3 における排気の流れ方向に対して垂直に切った面である。

[0023] ヒータ 12 は、反応材混合物 18 を有している。反応材混合物 18 は、粒子状の反応材 14 を含んでいる。すなわち、ヒータ 12 は、反応材 14 を有している。なお、本実施形態において、粒子状とは、例えば粉末等の微粒子によって構成された粉末状を含む。反応材 14 は、 NH_3 と化学反応して熱を発生すると共に、高温となった排気の熱により加熱されることで蓄熱して N

NH_3 を脱離する。よって、ヒータ12においては、ストレージ11から NH_3 が供給されると、当該 NH_3 と反応材14とが化学反応して、発熱する。また、ヒータ12においては、脱離開始温度以上の熱が加えられると反応材14から NH_3 が脱離して、 NH_3 を放出し始める。発熱温度及び脱離開始温度は、反応媒体である NH_3 と反応材14の組み合わせによって異なるため、加熱対象の目標加熱温度に応じて、反応材14が適宜選択される。

[0024] 反応材14としては、組成式 MX_a で表されるハロゲン化物が用いられる。ここで、Mは、Mg、Ca、又はSr等のアルカリ土類金属、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、又はZn等の遷移金属である。Xは、Cl、Br、又はI等である。aは、Mの価数により特定される数であり、2～3である。

[0025] さらに、本実施形態において、反応材混合物18は、反応材14の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物17を含んでいる。すなわち、反応材混合物18には、粒子状の反応材14と複数の粒子介在物17とが混在している。反応材混合物18は、粒子状の反応材14に、複数の粒子介在物17が添加された状態でプレス成型されている。このプレス成型により、反応材混合物18は、板状、ペレット状、又はタブレット状等の成型体に成型される。例えば、反応材混合物18は、粒子状の反応材14と、複数の粒子介在物17とを粉体混合器等で均一に混合し、その混合物を型に入れて、例えば20～100MPaの圧力でプレス成型加工を施すことによって押し固められて形成される。このようにして反応材混合物18が形成されることにより、反応材14の粒子の間には、反応材14の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物17が介在している。図2は、反応材14の粒子19間に複数の粒子介在物17が分散している様子を示す概念図である。図2に示すように、複数の粒子介在物17は、反応材14の粒子19間に介在し、複数の粒子介在物17同士の間には NH_3 の拡散流路を形成している。

[0026] 粒子介在物17は、粒子状の微細構造体であって、反応材14の粒子19よりも小さい粒子径を有している。これにより、粒子介在物17は、反応材

14の粒子19間に介在することができる。ここで、粒子径とは、例えば粒子を略球体と仮定した場合に、その直径に相当する値である。また、粒子径は、直径に限らず、粒子19又は粒子介在物17の大きさ及び形状等に応じて定義してもよい。例えば、粒子径は、長径又は短径等であってもよく、その他の所定の基準に従って測定した粒子の長さであってもよい。また、粒子径は、例えば、複数の粒子の各粒子径の平均値である平均粒子径であってもよく、複数の粒子から選択された何れかの粒子の粒子径であってもよい。より具体的には、粒子径は、幾何学的特性から算出された粒子の相当径、或いは動力学特性または光学特性から算出された粒子の有効径等であってもよい。例えば、光学特性から算出された粒子の有効径は、レーザー回折散乱式粒子径測定装置により測定された粒度分布における累積体積が50%となる粒子径(D50)である。

[0027] 粒子介在物17は、反応材14から NH_3 が脱離する再生反応時において、反応材14及び NH_3 に対して不活性であると共に、再生反応時における反応材14の温度よりも高い融点を有する。不活性であるとは、化学的に安定であって、化学反応し難いことを示す。再生反応とは、暖められた排気の熱がヒータ12の反応材14に与えられ、反応材14から NH_3 が脱離する反応であって、後述する反応式(A)における右辺から左辺への反応である。再生反応時における反応材14の温度とは、例えば再生反応中に最も高温となる反応材14のピーク温度(例えば約400程度)である。よって、粒子介在物17は、再生反応時において、反応材14に対しても NH_3 に対しても化学反応しない。これに加えて、再生反応時において、粒子介在物17自体が溶融しない。なお、本実施形態において、溶融とは、融点に達したときに生じる流動現象だけでなく、融点より低い温度における粒子肥大現象(シンタリング)等も含んでいる。再生反応時における反応材14の温度が、例えば約400℃程度である場合、粒子介在物17は、例えば約400℃程度の温度環境下において、反応材14に対しても NH_3 に対しても化学反応しないと共に、それ自体が溶融しない材料で構成されている。

[0028] 粒子介在物 17 は、例えば、 SiC 、 SiO_2 、又は Ni 等の微粒子等である。反応材 14 の総体積と複数の粒子介在物 17 の総体積との合計に対する複数の粒子介在物 17 の総体積の割合（以下、「粒子介在物 17 の添加割合」ともいう）は、例えば 60 体積パーセント以下であってもよい。すなわち、反応材 14 の総体積と複数の粒子介在物 17 の総体積との合計を 100 とした場合に、この合計に対する複数の粒子介在物 17 の総体積の割合は 60 以下であってもよい。

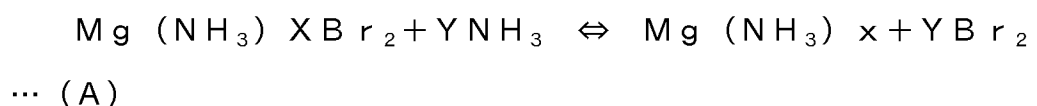
[0029] 粒子介在物 17 の粒子径の上限値は、反応材 14 の種類に応じて適宜設定される。例えば、反応材 14 が MgBr_2 である場合には、粒子介在物 17 の粒子径の上限値は、 MgBr_2 の粒子の粒子径である約 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ よりも十分に小さい例えば約 $3 \sim 800 \text{nm}$ としてもよい。また、粒子介在物 17 の粒子径は、 NH_3 分子が透過可能な隙間が粒子介在物 17 同士に形成される大きさであってもよい。よって、粒子介在物 17 の粒子径の下限値は、例えば 3nm であってもよい。

[0030] ここで、粒子介在物 17 の粒子径の下限値である 3nm は、例えば次のような方法によって求めることができる。互いに外接し且つ略同じ直径である三つの円（外側円）同士の間に配置されていると共に、これらの三つの円に外接する円（内側円）を考える。この場合に、内側円の直径を X とし、外側円の直径を Y とすると、例えばデカルトの円定理に基づいて、 $X/Y \div 0.155$ の関係が成立する。 NH_3 分子の大きさは、約 $4 \text{\AA}$ であるため、内側円の直径が NH_3 の分子の大きさに等しい（ $X = 4 \text{\AA}$ ）とすると、 $Y = 25.8 \text{\AA} \div 3 \text{nm}$ と求まる。すなわち、直径 $4 \text{\AA}$ の NH_3 分子が外側円同士の間を透過可能な場合の外側円の直径 Y は少なくとも 3nm であるとみなすことができる。外側円の直径 Y は、粒子介在物 17 の粒子径とみなすことができる。従って、粒子介在物 17 同士の隙間を NH_3 分子が透過可能な場合の粒子介在物 17 の粒子径は少なくとも 3nm であるとみなすことができる。よって、粒子介在物 17 の粒子径が少なくとも 3nm であれば、 NH_3 の分子が透過可能な隙間を介在物同士の間に容易に形成することができる。

[0031] なお、ヒータ 12 内に配置された反応材 14 には、反応材 14 よりも熱伝導率が高く、反応材 14 で発生した熱を熱交換器 4 に効率的に伝える熱伝導パスとなる熱伝導材料を混合してもよい。例えば、反応材 14 を板状、ペレット状、又はタブレット状の成型体に成型する際に粉末状の反応材 14 と熱伝導材料とを粉体混合器等で均一に混合し、その混合物を型に入れてプレス成型加工を施して押し固めてもよい。熱伝導材料としては、例えばカーボンファイバ、カーボンビーズ、SiCビーズ、金属ビーズ、高分子ビーズ、又は高分子ファイバ等が用いられる。金属ビーズとしては、例えばCu、Ag、Ni、Co-Cr、Al、Fe、又はステンレス鋼等の金属ビーズが用いられる。また、熱伝導材料として、グラファイトシート、又はアルミ等の金属シート等を加工した材料を用いてもよい。

[0032] 供給管 15 は、ストレージ 11 とヒータ 12 とを接続し、ストレージ 11 とヒータ 12 との間でNH₃を流通させる。すなわち、供給管 15 は、ストレージ 11 とヒータ 12 との間をNH₃が移動する供給流路を構成している。バルブ 16 は、供給管 15 に配設されている。すなわち、バルブ 16 は、ストレージ 11 とヒータ 12 との間に配設されている。バルブ 16 は、ストレージ 11 とヒータ 12 との間でNH₃の流路を開閉させる。例えば、バルブ 16 は、電磁開閉弁である。バルブ 16 の開制御及び閉制御は、コントローラ（不図示）によって行われる。

[0033] 上記のような化学蓄熱装置 10 において、排気の温度が暖機開始温度より低いときにバルブ 16 が開かれる。これにより、ストレージ 11 内に収容されたNH₃が供給管 15 を通してヒータ 12 に供給され、ヒータ 12 の反応材 14（例えばMgBr₂）とNH₃とが化学反応し、反応材 14 から熱が発生する。つまり、下記の反応式（A）における左辺から右辺への反応（発熱反応）が起こる。ヒータ 12 で発生した熱によって熱交換器 4 が加熱され、熱交換器 4 を介して排気が加熱される。



[0034] バルブ 1 6 が開かれてから所定時間経過後、又はエンジン 2 からの排気の温度が所定温度以上となると、バルブ 1 6 が閉じられることで、エンジン 2 の稼働中における暖機が終了する。そして暖機終了後、エンジン 2 が定常運転状態となり、エンジン 2 から排出される排気の温度が十分に高くなってくると、今度は、排気の熱が熱交換器 4 を介してヒータ 2 3 の反応材 1 4 に与えられることになる。つまり、反応材 1 4 は熱交換器 4 を介して排気により加熱される。そして、排気の温度が所定の回収温度以上となると、ヒータ 1 2 の内部では NH_3 を化学吸着した状態の反応材 1 4 から NH_3 が脱離する再生反応（上記の反応式（A）における右辺から左辺への反応）が生じる。ここで、所定の回収温度とは、反応材 1 4 から NH_3 を脱離させるのに十分な熱を反応材 1 4 に与えることができる排気の温度である。反応材 1 4 から NH_3 が脱離したとき、バルブ 1 6 が開かれていると、反応材 1 4 から脱離した NH_3 が供給管 1 5 を通ってヒータ 1 2 からストレージ 1 1 へ移動可能となる。ストレージ 1 1 内に NH_3 が戻ると、 NH_3 がストレージ 1 1 内の吸着材 1 3 に物理吸着されて回収される。

[0035] 一般に、 NH_3 が最大配位した反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 6 和物）から NH_3 を全て脱離させて NH_3 が無配位の反応材 1 4 にするためには、 NH_3 が最大配位した反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 6 和物）から NH_3 を一部脱離させて NH_3 が低配位の反応材 1 4 にする場合と比較して、非常に高いエネルギーが必要となる。つまり、反応材 1 4 から NH_3 を脱離させるために高温の熱源が必要となる。そこで、通常は、 NH_3 が低配位の反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 2 和物）に NH_3 を供給することで発熱反応を生じさせて、 NH_3 が最大配位した反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 6 和物）にすると共に、 NH_3 が最大配位した反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 6 和物）に熱を加えることで脱離反応を生じさせて、 NH_3 が低配位の反応材 1 4（例えば、 MgBr_2 では 2 和物）にするように、反応を制御している。しかしながら、低配位の反応材 1 4 は、 NH_3 が配位していることにより、無和物に比べてその融点が低下するという問題がある。例えば、 MgBr_2 の場合

、無和物の融点が700℃以上であるのに対し、2和物では400℃程度にまで低下してしまう。

[0036] 次に、図3を参照して、比較例に係る化学蓄熱装置における発熱性能の低下の問題を説明する。図3は、比較例に係る化学蓄熱装置において再生反応時に反応材14の粒子19が溶融する様子を示す概念図である。図3の(a)は、低温時における反応材14の粒子19を示し、図3の(b)～(d)は、高温時に反応材14の粒子19が溶融する様子を示している。

[0037] 低温時では、図3の(a)に示すように、反応材14の粒子19は溶融していないが、熱によって粒子19を構成する原子の動きが活発化し、軟化し始める。再生反応時において反応材14に熱が与えられ、反応材14が高温(例えば約400℃)となると、図3の(b)に示すように、反応材14の粒子19が溶融し始める。これは、反応材14として低配位(例えば、 $MgBr_2$ では2和物)の材料が用いられることにより、反応材14の融点が反応材14本来の融点(すなわち無和物の反応材14の融点)よりも下がっているためである。そして、このような高温状態で所定時間が経過すると、図3の(c)に示すように、隣接する粒子19同士の接触面が接合する。これにより、各粒子19の接合面にて表面積の減少が起こり、 NH_3 の拡散流路となる細孔が閉塞等によって減少する。更に時間が経過すると、図3の(d)に示すように、各粒子19の溶融が進んで各粒子19の接合面が大きくなり、細孔の減少が更に進行する。このように、反応材14の粒子19の溶融によって NH_3 の拡散流路となる細孔が減少すると、ヒータ12に供給された NH_3 の反応材14への拡散速度が遅くなる。すなわち、反応材14と NH_3 との反応速度が低下してしまう。その結果、発熱性能が低下するという問題がある。

[0038] この問題に対し、本実施形態に係る化学蓄熱装置10では、反応材14の粒子19よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物17が、反応材14の粒子19の間に介在している(図2参照)。当該複数の粒子介在物17は、反応材14から NH_3 が脱離する再生反応時において、反応材14及び NH_3

3に対して不活性であるため、反応材14及びNH₃と化学反応しない。さらに、当該複数の粒子介在物17は、再生反応時における反応材14の温度よりも高い融点を有するため、再生反応時に反応材14が高温となっても溶融しない。よって、再生反応時に反応材14が溶融した場合であっても、反応材14の粒子19間にこのような不活性で且つ融点が高い複数の粒子介在物17が介在していることにより、複数の粒子介在物17同士の間隙によってNH₃の拡散流路を確保することができる。そして、再生反応後の発熱反応時には、複数の粒子介在物17により確保されたNH₃の拡散流路によってNH₃を確実に供給することができ、反応速度の低下を抑制することができる。その結果、化学蓄熱装置10における発熱性能の低下を抑制することができる。

[0039] ここで、粒子介在物17の添加割合が60体積パーセントよりも多い場合には、複数の粒子介在物17自体の熱容量が増加する。これにより、発熱反応時における熱が複数の粒子介在物17自体を暖めるのに費やされる結果、化学蓄熱装置10の発熱性能の低下を抑制する効果を十分に奏することができない可能性がある。本実施形態に係る化学蓄熱装置10において、粒子介在物17の添加割合が60体積パーセント以下である場合、このような複数の粒子介在物17自体の熱容量の増加を抑制することができる。これにより、粒子介在物17によって化学蓄熱装置10における発熱性能の低下を抑制する効果を確実に発揮することが可能となる。

[0040] さらに、本実施形態に係る化学蓄熱装置10において、粒子介在物17の粒子径が3nm以上である場合には、NH₃の分子が通過可能な隙間を粒子介在物17同士の間に容易に形成することができ、NH₃の拡散流路を確実に確保することができる。

[0041] さらに、本実施形態に係る化学蓄熱装置10において、粒子介在物17がSiC、SiO₂、又はNiの微粒子等である場合、SiC、SiO₂、又はNiは、反応材14及びNH₃に対して不活性であり、且つ、反応材14に対して融点が高い。従って、SiC、SiO₂、又はNiは、何れも粒子介在物

17として適切であり、 NH_3 の拡散流路を確実に確保することができる。なお、粒子介在物17がNiの微粒子等である場合には、反応材14に比べて熱膨張係数が大きいため、熱収縮によって粒子介在物17同士の隙間が形成され易く、 NH_3 の拡散流路をより確実に確保することができる。

[0042] 次に、図4及び表1を参照して、反応材14の粒子19の間に複数の粒子介在物17が介在していることによる発熱性能の低下の抑制効果の一例について説明する。この例では、反応材14として、 MgBr_2 を用いると共に、粒子介在物17として、 SiC 、 SiO_2 、又はNiの粉末を用いた。この例では、次のようにして、発熱性能に関する実験を行った。

[0043] まず、角柱形状の開口部を有するステンレス鋼製の反応容器に MgBr_2 を充填し、 NH_3 導入孔付きの蓋を当該開口部に装着し密閉した。続いて、反応容器の内部空間に残存する気体を真空ポンプにおいて除去した後、 NH_3 を導入し、発熱反応を生じさせた。発熱反応が終了した後、反応容器の外部にセラミックヒータを密着させ、 MgBr_2 の温度が約 400°C になるよう加熱し3時間放置して、再生反応を生じさせた。なお、 NH_3 の再生反応時の NH_3 の放出先には空の容器を使用し、所定量の NH_3 が脱離しても系内圧力が高くなり過ぎないようにした。その後、再度、反応容器に NH_3 を導入し、発熱反応を生じさせ、発熱性能を評価した。発熱性能は、予め反応容器内に装着しておいた熱電対で MgBr_2 の温度を計測することにより、発熱反応時における MgBr_2 の温度のピーク値（以下、「発熱温度」ともいう）を算出し、当該発熱温度を用いて評価した。以下、このような約 400°C の高温状態で再生反応が行われた後の発熱反応を「熱履歴後の発熱反応」ともいう。

[0044] 比較例として、まず MgBr_2 に粒子介在物17を添加せずに、上述の実験を行った。その結果を図4に示す。図4は、粒子介在物17が添加されていない場合の MgBr_2 の発熱反応時の温度変化を示すグラフである。図4の横軸は、反応容器に NH_3 を導入し始めてからの経過時間[s]を示し、図4の縦軸は、 MgBr_2 の温度を示す。図4のグラフ20bは、基準値として、熱履歴がなかった場合の発熱反応時の MgBr_2 の温度変化を示している。熱履

歴がなかった場合とは、約400℃の高温状態ではなく低温真空中でNH₃の再生反応を生じさせた場合であり、例えばMgBr₂の温度が約180℃の低温となるように真空引きしてNH₃の再生反応を行った場合である。この場合には、再生反応時にMgBr₂が高温となっていないため、MgBr₂の溶融が生じず、その結果、MgBr₂の溶融による発熱性能の低下が生じない。グラフ20bに示すように、この場合のMgBr₂の発熱温度は260℃であった。

[0045] これに対し、図4のグラフ20aは、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の温度変化を示している。グラフ20aに示すように、MgBr₂の発熱温度は約237℃であった。グラフ20aの場合は、グラフ20bの場合に比べて、発熱反応の応答が悪く、発熱性能が悪かった。これは、再生反応時に400℃と高温となったことにより、MgBr₂の溶融が生じ、NH₃の拡散流路となる細孔が閉塞し、発熱反応時におけるNH₃の供給速度が遅くなった結果、発熱性能が低下したことを示している。

[0046] 次に、実施例として、MgBr₂に複数の粒子介在物17を添加して上述の実験を行った。実施例1では、粒子介在物17として、平均粒子径が35nmのSiCの粉末粒子を用いた。実施例2では、粒子介在物17として、平均粒子径が500nmのSiCの粉末粒子を用いた。実施例3では、粒子介在物17として、平均粒子径が50nmのSiO₂の粉末粒子を用いた。実施例4では、粒子介在物17として、平均粒子径が300nmのNiの粉末粒子を用いた。実施例5では、粒子介在物17として、平均粒子径が800nmのNiの粉末粒子を用いた。実施例1～5では、何れも粒子介在物17の添加割合は20体積パーセントとした。実施例1～5の結果を以下の表1に示す。表1は、粒子介在物17の種類及び添加割合毎の発熱性能を示す表である。表1においては、発熱性能として、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度を示している。

[0047]

[表1]

	介在物 材料種	平均 粒子径	添加割合	発熱性能
実施例1	SiC	35nm	20vol. %	259℃
実施例2	SiC	500nm	20vol. %	256℃
実施例3	SiO ₂	50nm	20vol. %	245℃
実施例4	Ni	300nm	20vol. %	255℃
実施例5	Ni	800nm	20vol. %	240℃
比較例(熱履歴あり)	なし	—	—	237℃
基準値(熱履歴なし)	なし	—	—	260℃

[0048] 表1に示すように、実施例1では、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が259℃であった。実施例2では、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が256℃であった。実施例3では、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が245℃であった。実施例4では、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が255℃であった。実施例5では、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が240℃であった。よって、実施例1～5の何れにおいても、熱履歴後の発熱反応時のMgBr₂の発熱温度が比較例の場合の237℃よりも高くなり、基準値の260℃に近づいた。

[0049] 以上、MgBr₂にSiC、SiO₂、又はNiの粉末を添加することにより、熱履歴後の発熱反応時における発熱性能の低下を抑制することができることが示された。

[0050] 次に、図5を参照して、粒子介在物17の添加割合が60体積パーセント以下である場合の発熱性能の低下の抑制効果の一例を説明する。図5は、粒子介在物17の添加割合に応じた発熱温度の変化を示すグラフである。図5の横軸は粒子介在物17の添加割合 [vol%] を示し、図5の縦軸は反応材1

4の発熱温度[℃]を示す。図5のグラフは、反応材14として、 $MgBr_2$ を用い、且つ、粒子介在物17として、平均粒子径が500nmの SiO_2 の粉末を用いた場合に、 SiO_2 の粉末の添加割合を変化させて、上述の実験を行った結果を示している。

[0051] 図5に示すように、粒子介在物(SiO_2)の添加割合が60体積パーセント以下である場合には、反応材14の発熱温度が比較例の場合の237℃よりも高くなり、基準値の260℃に近づいた。したがって、粒子介在物17の添加割合が少なくとも60体積パーセント以下である場合には、発熱性能の低下の抑制効果を確実に奏することができることが示された。

[0052] なお、図5では、一例として、反応材14として、 $MgBr_2$ を用い、且つ、粒子介在物17として、平均粒子径が500nmの SiO_2 の粉末を用いた場合を示しているが、反応材14及び粒子介在物17の少なくとも一方を他の種類にした場合、又は粒子介在物17の粒子径の大きさを変えた場合にも、同様である。

[0053] 以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、各請求項に記載した要旨を変更しない範囲で変形し、又は他に適用してもよい。

[0054] 上記実施形態において、ヒータ12は、熱交換器4に対応するように排気管3の周囲に配置され、断面円環形状を有しているとしたが、これに限られない。例えば、加熱対象の一部分にだけ対応するようにヒータを配置してもよい。また、ヒータは、排気管の外部以外の箇所に配置してもよく、例えば排気を加熱するために排気管の内部に配置してもよい。排気管の内部にヒータを配置する場合には、例えば複数のヒータと熱交換部とを交互に積層した構成として、ヒータに熱交換部を一体化し、ヒータによって熱交換部を介して排気を加熱してもよい。

[0055] 熱交換器4の表面の一部又は全部には、触媒コート層が形成されていてもよい。また、上記実施形態では、加熱対象を熱交換器4としたが、加熱対象としては、例えばDOC5等の他の触媒、又は排気管3を流れる排気でもよ

い。

[0056] 上記実施形態では、化学蓄熱装置は、車両の内燃機関であるディーゼルエンジン2に適用されたとしたが、これに限られない。例えば、化学蓄熱装置は、ガソリンエンジン等に適用されてもよい。

[0057] また、化学蓄熱装置は、エンジンの排気系以外に設けられた加熱対象を加熱する装置であってもよい。そのような加熱対象としては、エンジンオイル、冷却水、又は空気等の種々の熱媒体等であってもよい。このとき、熱媒体が流れる経路上に熱交換器を配置して、その熱交換器を化学蓄熱装置で加熱するとしてもよい。さらに、化学蓄熱装置は、エンジン以外に適用するとしてもよい。

符号の説明

[0058] 10…化学蓄熱装置、11…ストレージ（貯蔵器）、12…ヒータ（反応器）、14…反応材、17…粒子介在物、19…粒子。

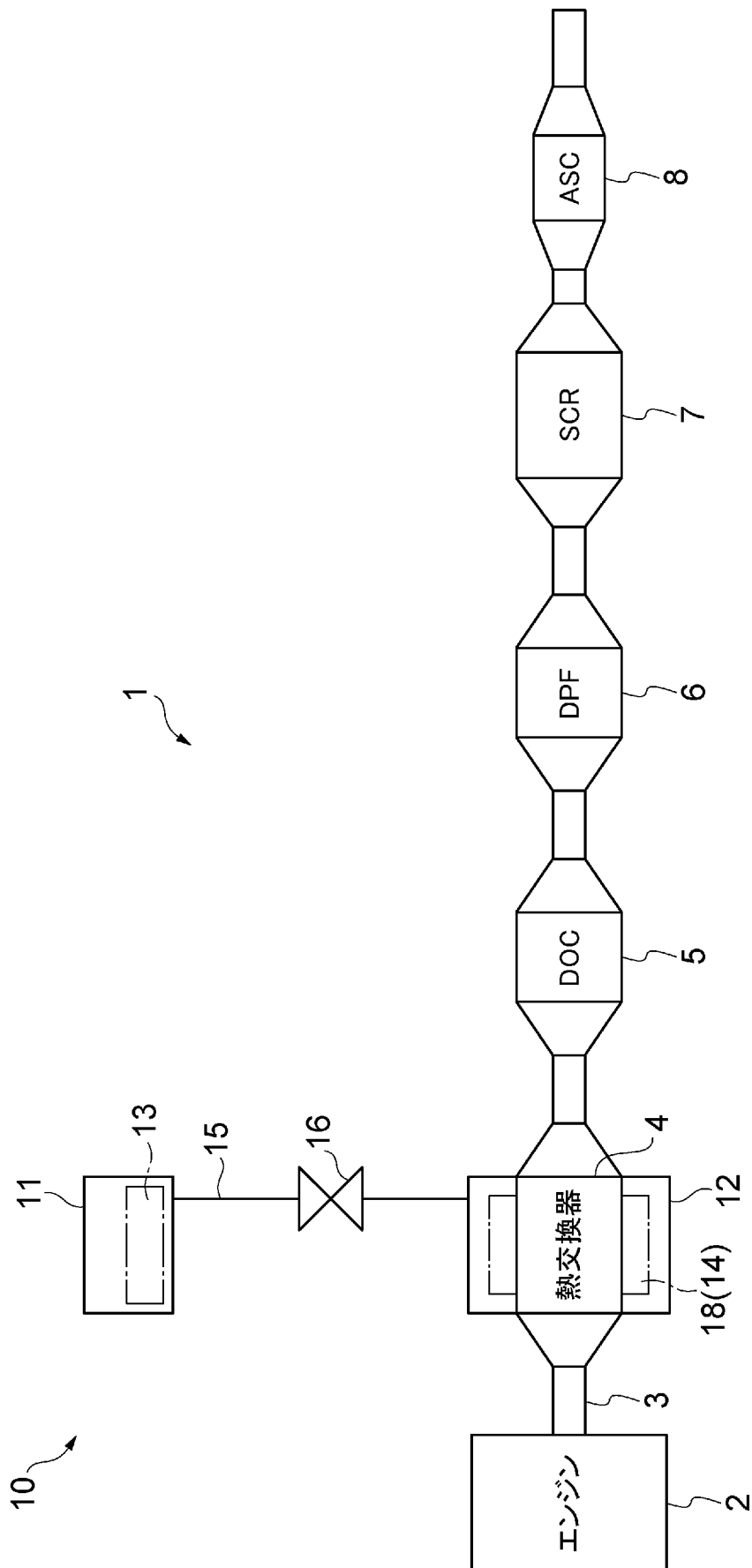
請求の範囲

- [請求項1] NH_3 を貯蔵する貯蔵器と、
 NH_3 との化学反応により発熱すると共に加熱されると NH_3 を脱離する粒子状の反応材を有する反応器と、
 を備え、
 前記反応材の粒子の間には、前記反応材の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物が介在しており、
 前記粒子介在物は、前記反応材から NH_3 が脱離する再生反応時において、前記反応材及び NH_3 に対して不活性であると共に、前記再生反応時における前記反応材の温度よりも高い融点を有する、化学蓄熱装置。
- [請求項2] 前記反応材の総体積と前記複数の粒子介在物の総体積との合計に対する前記複数の粒子介在物の総体積の割合は、60体積パーセント以下である、請求項1に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項3] 前記粒子介在物の前記粒子径は、3nm以上である、請求項1又は2に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項4] 前記粒子介在物は、 SiC 、 SiO_2 、又は Ni の微粒子である、請求項1～3の何れか一項に記載の化学蓄熱装置。

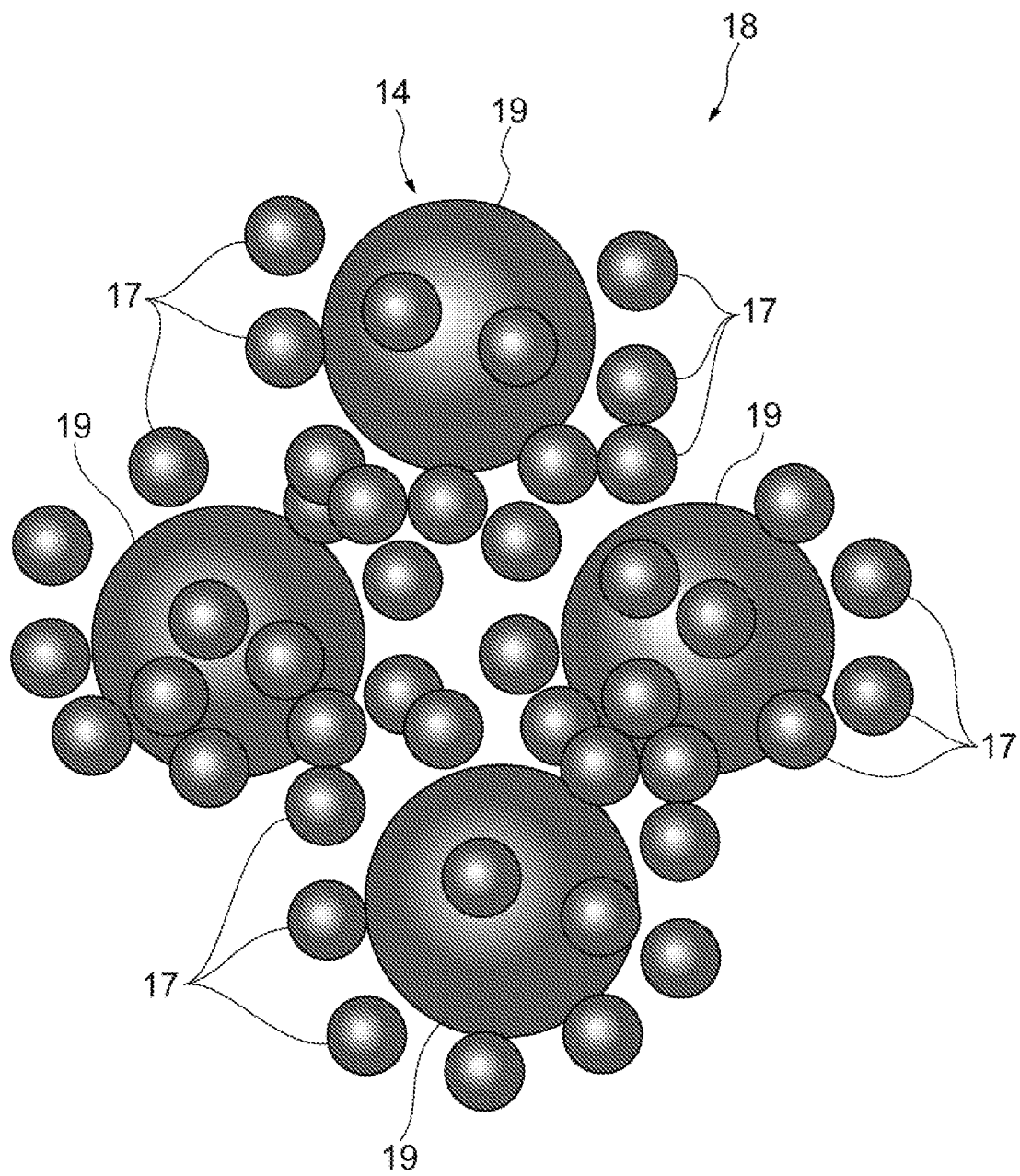
補正された請求の範囲
[2016年12月14日(14.12.2016)国際事務局受理]

- [請求項 1] NH_3 を貯蔵する貯蔵器と、
 NH_3 との化学反応により発熱すると共に加熱されると NH_3 を脱離する粒子状の反応材を有する反応器と、
を備え、
前記反応材の粒子の間には、前記反応材の粒子よりも小さい粒子径を有する複数の粒子介在物が介在しており、
前記粒子介在物は、前記反応材から NH_3 が脱離する再生反応時において、前記反応材及び NH_3 に対して不活性であると共に、前記再生反応時における前記反応材の温度よりも高い融点を有する、化学蓄熱装置。
- [請求項 2] 前記反応材の総体積と前記複数の粒子介在物の総体積との合計に対する前記複数の粒子介在物の総体積の割合は、60体積パーセント以下である、請求項 1 に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項 3] 前記粒子介在物の前記粒子径は、3 nm以上である、請求項 1 又は 2 に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項 4] 前記粒子介在物は、 SiC 、 SiO_2 、又は Ni の微粒子である、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項 5] (追加) 前記再生反応時において、前記反応材から NH_3 の一部のみが脱離する、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の化学蓄熱装置。

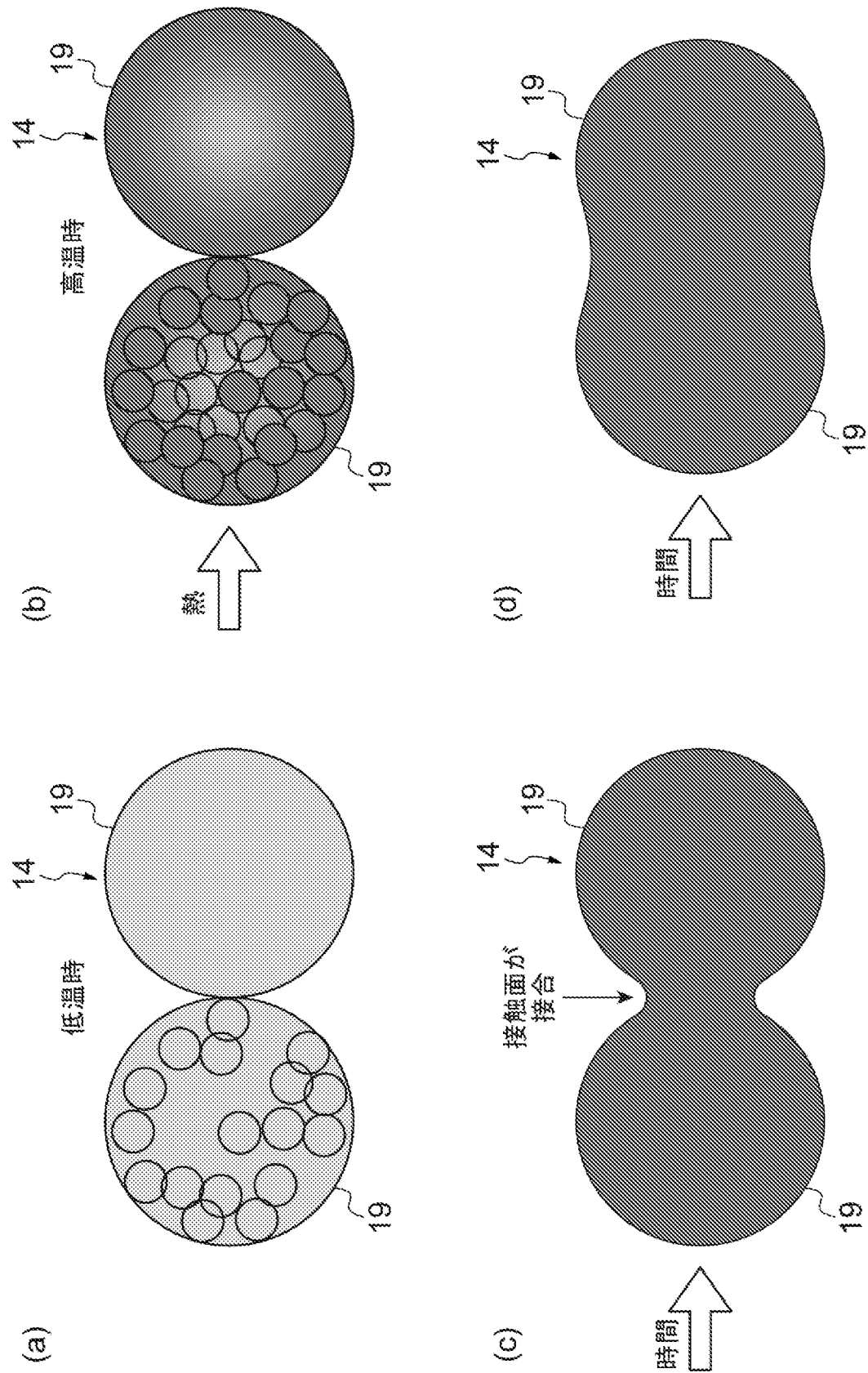
[図1]



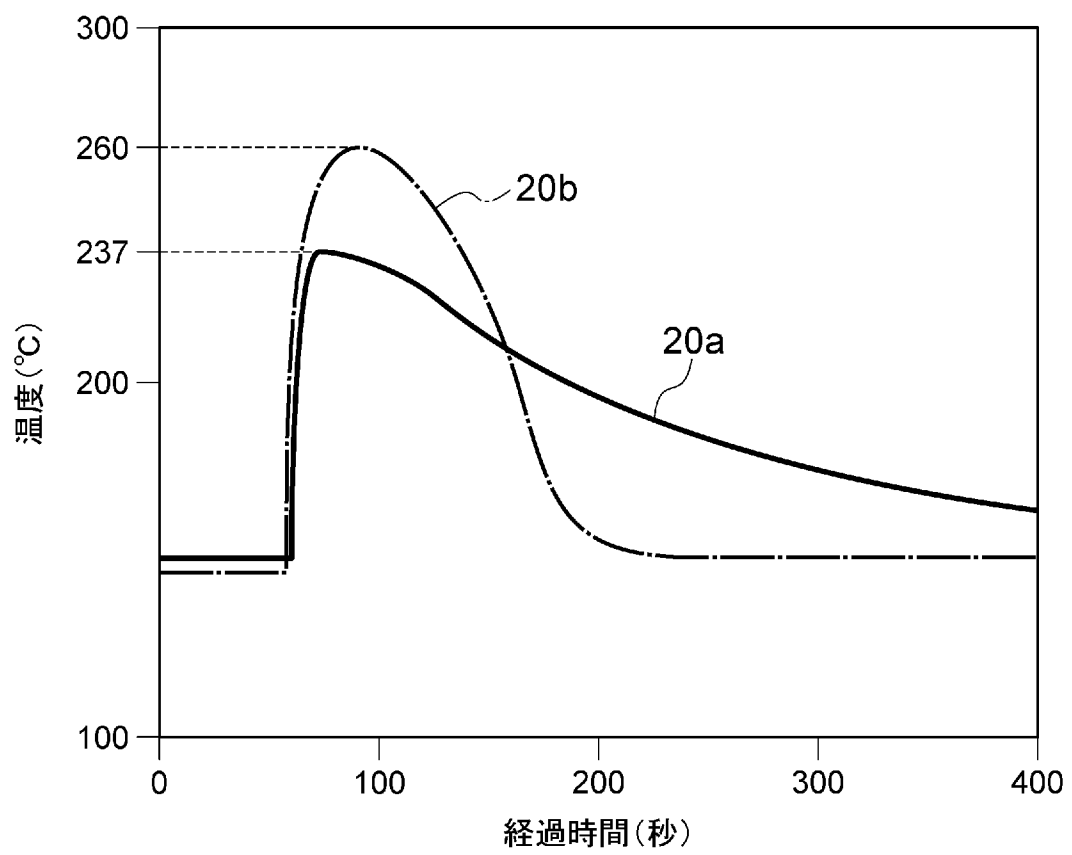
[図2]



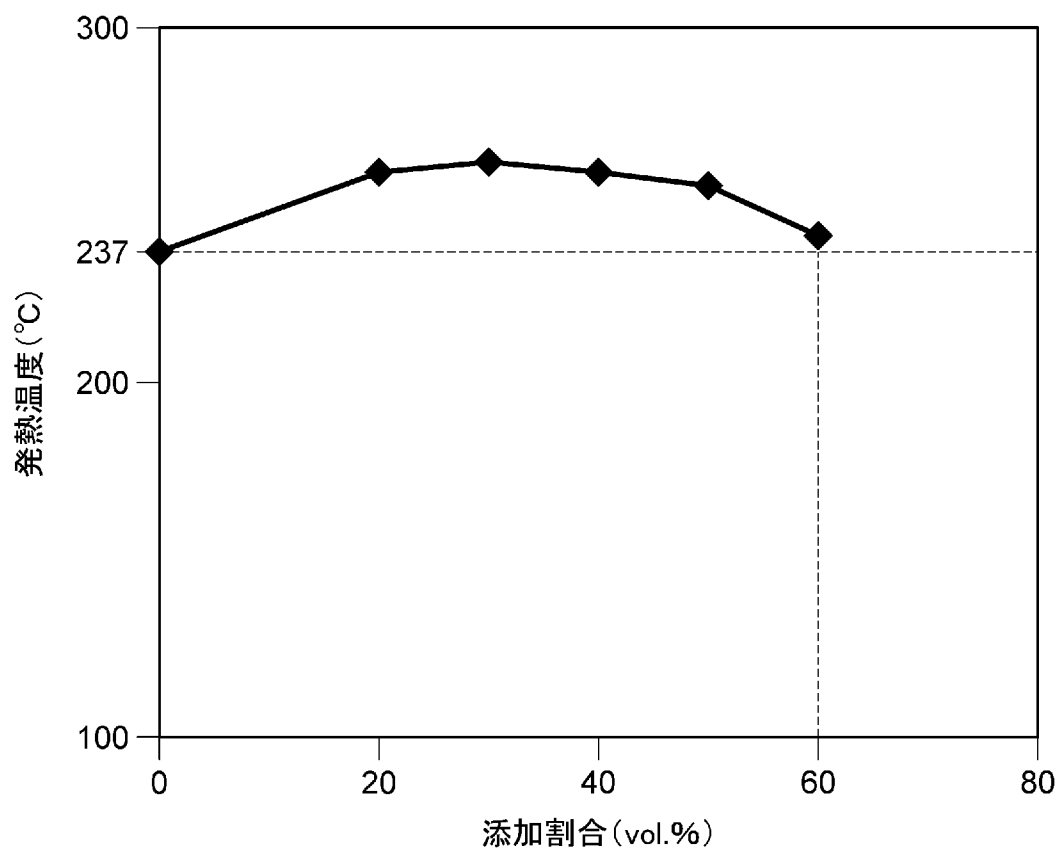
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F28D20/00(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i, F01N5/02(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)

F28D20/00, C09K5/16, F01N5/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	WO 2012/108343 A1 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraphs [0001], [0009], [0023] to [0041] & JP 5765346 B & EP 2644679 A1 paragraphs [0001], [0009], [0023] to [0041]	1-4
Y	JP 2006-45492 A (SK Kaken Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraphs [0018], [0042] to [0044] (Family: none)	1-4
Y	JP 2015-121382 A (Toyota Industries Corp.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraphs [0025] to [0032]; fig. 1 (Family: none)	1-4

☒ 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
03 October 2016 (03.10.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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/JP2016/071062

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 2014-52146 A (Ricoh Co., Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), paragraphs [0002], [0011] to [0014] (Family: none)	1-4
A	WO 2015/025666 A1 (Toyota Industries Corp.), 26 February 2015 (26.02.2015), paragraphs [0013] to [0025]; fig. 1 to 3 & JP 2015-40646 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F28D20/00(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i, F01N5/02(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. F28D20/00, C09K5/16, F01N5/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
Y	W0 2012/108343 A1（株式会社豊田中央研究所）2012.08.16, 段落0001, 0009, 0023-0041 & JP 5765346 B & EP 2644679 A1, 段落0001, 0009, 0023-0041	1-4
Y	JP 2006-45492 A（エスケー化研株式会社）2006.02.16, 段落0018, 0042-0044（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2015-121382 A（株式会社豊田自動織機）2015.07.02, 段落0025-0032, 図1（ファミリーなし）	1-4

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

03.10.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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）

▲高▼藤 啓

電話番号 03-3581-1101 内線 3377

3M

4473

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 請求項の番号
A	JP 2014-52146 A (株式会社リコー) 2014.03.20, 段落 0 0 0 2, 0 0 1 1 - 0 0 1 4 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2015/025666 A1 (株式会社豊田自動織機) 2015.02.26, 段落 0 0 1 3 - 0 0 2 5, 図 1 - 3 & JP 2015-40646 A	1-4