

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017428 A1

- (51) 国際特許分類:
F28D 20/00 (2006.01) *F28F 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070282
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 15 日(15.07.2015)
- (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 2014-156187 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) 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). 針生 聡(HARIU Satoshi); 〒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). 野口 幸宏(NOGUCHI Yukihiro); 〒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). 山内 崇史(YAMAUCHI Takafumi); 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 志満津 孝(SHIMAZU Takashi); 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 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 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

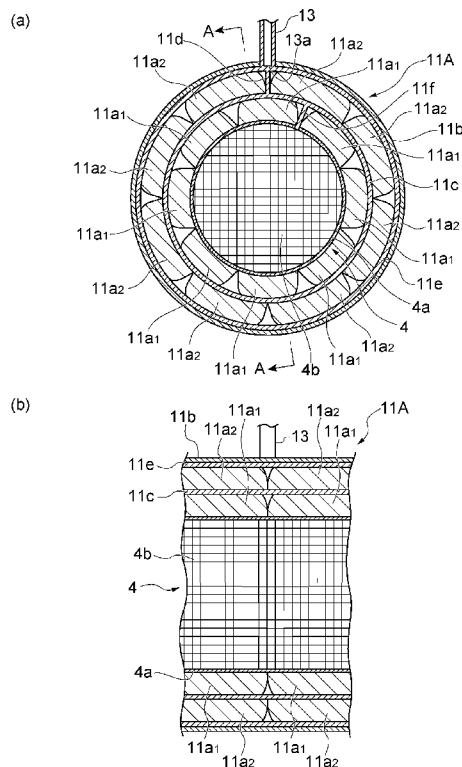
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL HEAT STORAGE APPARATUS

(54) 発明の名称: 化学蓄熱装置

[図2]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of efficiently withdrawing heat from a heat storage material in a heater even when it is made thick, by uniformly chemically reacting the entire heat storage material with a reaction medium. A chemical heat storage apparatus for heating an object to be heated 4, comprising a heater 11 having a heat storage material that chemically reacts with a reaction medium to generate heat; a reservoir for storing the reaction medium; and a connecting pipe 13 for flowing the reaction medium between the heater 11 and the reservoir; wherein the heat storage material is arranged in a plurality of separate layers along the direction of heat conduction; the heater 11 is provided with a reaction medium inlet 13a, a porous body for dispersing the reaction medium fed from this reaction medium feeding port 13a and supplying it to the heat storage material, and at least one internal channel through which the reaction medium can flow; the porous body has a first porous body 11c disposed between layer 11a₁ and 11a₂ of adjacent heat storage materials disposed along the direction of heat conduction; and the internal channel connects the reaction medium inlet 13a and the first porous body 11c.

(57) 要約: 加熱器内の蓄熱材の厚みを大きくした場合であっても、蓄熱材全体を均一に反応媒体と化学反応させて効率よく熱を取り出すことを課題とする。加熱対象物 4 を加熱する化学蓄熱装置であって、反応媒体と化学反応して熱を発生させる蓄熱材を有する加熱器 11 と、反応媒体を貯蔵する貯蔵器と、加熱器 11 と貯蔵器との間で反応媒体を流通させる接続管 13 とを備え、蓄熱材は伝熱方向に沿って複数の層状に分れて配置され、加熱器 11 は、反応媒体導入口 13a と、この反応媒体導入口 13a から導入される反応媒体を拡散して蓄熱材に供給する多孔体と、反応媒体を流通可能な少なくとも一つの内部流路とを備え、多孔体は、伝熱方向に沿って配置されている隣り合う蓄熱材の層 11a₁、11a₂ の間に配置される第 1 の多孔体 11c を有し、内部流路は、反応媒体導入口 13a と第 1 の多孔体 11c とを接続する。



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

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, 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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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] 車両等の排気系には、エンジンから排出される排気ガスに含まれる環境汚染物質（HC、CO、NO_x等）を浄化するために、配管の内部に種々の触媒及びフィルタ等が設けられている。触媒には、浄化能力を発揮するための最適温度（活性温度）が存在する。触媒は排気ガスにより暖められて活性温度に達するが、エンジン始動時等においては、排気ガスの温度が低いため、触媒が活性温度に達するまでに長時間を要する。そこで、エンジン始動時等の排気ガスの温度が低いときであっても、触媒の温度を活性温度にまで短時間で上昇させるように、触媒を暖機するための加熱装置を設けることが考えられている。この種の加熱装置としては、エネルギーロス（燃費ロス）を低減して暖機を行うことができる、反応媒体と蓄熱材との可逆的な化学反応を利用した化学蓄熱装置が知られている。化学蓄熱装置としては、例えば、特許文献1には、加熱対象物である触媒の外周部に蓄熱物質（蓄熱材）を配置し、蓄熱物質と反応媒体との化学反応による反応熱を利用して触媒を暖機する触媒暖機装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭59-208118号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 化学蓄熱装置の加熱器で発生する熱量を増加させるためには、加熱器内の蓄熱材の搭載量を増やす必要がある。特許文献1のような、配管内に配置された加熱対象物をその外周部から加熱する断面環状の加熱器において蓄熱材

の搭載量を増やすためには、蓄熱材の厚み（径方向の大きさ）を大きくすることが考えられる。しかし、単純に蓄熱材の厚みを大きくしただけでは、反応媒体を加熱器内に導く反応媒体導入口との位置関係に応じて、部分的に蓄熱材の化学反応の反応性が低下するという問題がある。

[0005] 例えば、断面が環状の加熱器の外周面に反応媒体導入口を配置した場合、反応媒体導入口から反応媒体が加熱器に導入されると、蓄熱材は、反応媒体導入口に近い部分（外周側部分）から順に反応媒体と化学反応して、その体積を膨張させていく。しかしながら、反応媒体が蓄熱材全体に行き渡る前に、蓄熱材の外周側部分が化学反応して体積を膨張させると、蓄熱材の内周側部分を圧迫するので、蓄熱材の内周側部分に反応媒体が拡散し難くなる。すなわち、蓄熱材の内周側部分では反応媒体との反応性が低下してしまう。また、蓄熱材は、一度体積膨張すると、熱を蓄熱して反応媒体を脱離させた後も、その体積を膨張させた状態を保つ。このため、最初の化学反応時において蓄熱材が体積膨張した後は、蓄熱材の内周側部分は外周側部分により常に圧迫された状態となっている。そのため、2回目以降の化学反応時においても、蓄熱材の内周側部分には反応媒体が拡散し難く、反応性が低下してしまう。以上のように、加熱器内の蓄熱材の搭載量を多くするために、蓄熱材の厚み方向の大きさを大きくしただけでは、蓄熱材の反応媒体導入口から近い部分と遠い部分とで反応媒体との反応性に差が生じてしまっていた。

[0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、加熱器内に搭載される蓄熱材の搭載量を増加させるために蓄熱材の厚みを大きくした場合であっても、蓄熱材全体を均一に反応媒体と化学反応させて効率よく熱を取り出す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

[0007] 本発明の一側面に係る化学蓄熱装置は、加熱対象物を加熱する化学蓄熱装置であって、反応媒体との化学反応による発熱と蓄熱による反応媒体の脱離とを可逆的に行う蓄熱材をケーシングの内部に有する加熱器と、反応媒体を貯蔵する貯蔵器と、加熱器と貯蔵器との間で反応媒体を流通させる接続管と

を備え、蓄熱材は、加熱対象物に熱を伝える伝熱方向に沿って複数の層状に分かれて配置され、加熱器は、接続管に接続される少なくとも一つの反応媒体導入口と、反応媒体導入口から導入される反応媒体を拡散して蓄熱材に供給する多孔体と、反応媒体を流通させる少なくとも一つの内部流路とを備え、多孔体は、伝熱方向に沿って複数の層状に配置された蓄熱材における隣り合う層の間に配置される第1の多孔体を有し、内部流路は、反応媒体導入口と第1の多孔体とを接続する。

[0008] この化学蓄熱装置は、加熱対象物を加熱可能な箇所に配置される加熱器とそれ以外の箇所に配置される貯蔵器を備え、加熱器と貯蔵器とが接続管によって接続されている。貯蔵器には、反応媒体が貯蔵されており、加熱対象物に対する加熱が必要な場合に接続管を介して反応媒体を加熱器に供給する。加熱器には、ケーシングの内部に蓄熱材を有しており、接続管の一端部に接続される反応媒体導入口から反応媒体が導入されると蓄熱材と反応媒体とが化学反応して熱を発生させ、加熱対象物を加熱する。特に、加熱器には、加熱対象物に熱を伝える伝熱方向に沿って複数の層状に分かれて蓄熱材が配置されている。各層の蓄熱材は所定厚みを有しているので、層の数に応じて、複数の層からなる蓄熱材全体としての厚みが大きくなり、蓄熱材の搭載量が増加する。また、加熱器には、反応媒体導入口から導入される反応媒体を拡散して蓄熱材に供給する多孔体を備えている。多孔体は、反応媒体を流通させることができる孔を多数有しており、反応媒体が流れる経路となる。この多孔体として、第1の多孔体を有している。第1の多孔体は、伝熱方向に沿って複数の層状に配置されている蓄熱材に対して、隣り合う一方の層の蓄熱材と他方の層の蓄熱材との間に配置される。また、加熱器には、反応媒体導入口と第1の多孔体とを反応媒体を流通可能に接続する少なくとも一つの内部流路が配置されている。したがって、加熱器内に反応媒体導入口から反応媒体が導入されると、内部流路によって反応媒体導入口から第1の多孔体まで反応媒体を流通させることができる。さらに、第1の多孔体によって一方の層の蓄熱材と他方の層の蓄熱材との間に反応媒体を拡散して、一方の層の

蓄熱材と他方の層の蓄熱材のそれぞれに反応媒体を供給することができる。これによって、加熱器のケーシング内部に收容された蓄熱材のうち反応媒体導入口から遠い部分の蓄熱材にも反応媒体を迅速に供給することができるので、この遠い部分の蓄熱材は、反応性を低下させることなく、反応媒体と迅速に化学反応し、膨張する。また、反応媒体導入口から近い部分の蓄熱材も反応媒体導入口から導入された反応媒体が直接拡散するので、この近い部分の蓄熱材は、反応媒体と迅速に化学反応し、膨張する。したがって、反応媒体導入口に近い部分の蓄熱材と遠い部分の蓄熱材とは、ほぼ均一に体積が膨張する。この各層の蓄熱材がほぼ均一に体積膨張した状態は反応媒体が脱離した以降も保持され、そのほぼ均一に体積膨張した各層の蓄熱材による圧力を周辺にほぼ均一に与えることになる。したがって、反応媒体導入口から遠い部分の蓄熱材が、近い部分の蓄熱材の体積膨張による圧力によって圧迫されたような状態を避けることができ、反応性の低下を抑制できる。このように、化学蓄熱装置は、蓄熱材を複数の層状に積層することによって、加熱器に搭載される蓄熱材の量を大きくした場合でも、各層の蓄熱材間に第1の多孔体を設けるとともに、反応媒体導入口から導入される反応媒体を第1の多孔体に流通させるための内部流路を設けることにより、複数の層状に形成された蓄熱材のうち、特に、反応媒体導入口から遠い部分での反応性の低下を抑制できる。結果として蓄熱材全体を均一に反応媒体と化学反応させて効率よく熱を取り出すことができる。

[0009] 一実施形態の化学蓄熱装置では、多孔体は、内部流路に配置される第2の多孔体を有する。多孔体として内部流路に第2の多孔体を配置することにより、蓄熱材が体積膨張した場合でも反応媒体の流通経路を確保できる。

[0010] 一実施形態の化学蓄熱装置では、多孔体は、反応媒体導入口が設けられたケーシングの内周面とケーシングに隣り合う蓄熱材の層との間に配置される第3の多孔体を有する。

[0011] 多孔体は、更に、第3の多孔体を有している。第3の多孔体は、ケーシングの内周面とケーシングに隣り合う蓄熱材の層との間に配置されている。こ

の第3の多孔体も、上記の第1の多孔体と同様に、反応媒体が流れる経路となる。加熱器内に反応媒体導入口から反応媒体が導入されると、第3の多孔体によってケーシングに最も近い層の蓄熱材の各部分に反応媒体を迅速に拡散供給することができ、蓄熱材の反応性を向上できる。このように、化学蓄熱装置では、ケーシングに最も近い層の蓄熱材とケーシングとの間に第3の多孔体を設けることにより、蓄熱材と反応媒体との反応性を向上できる。

[0012] 一実施形態の化学蓄熱装置では、多孔体は、一端部が第1の多孔体に接続されるとともに第1の多孔体から加熱対象物側に向かって延在する少なくとも一つの第4の多孔体を有する。

[0013] 多孔体は、更に、第4の多孔体を有している。第4の多孔体は、一端部が第1の多孔体に接続され、第1の多孔体から加熱対象物側に向かって延在している。この第4の多孔体も、上記の第1の多孔体と同様に、反応媒体が流れる経路となる。第1の多孔体に反応媒体が拡散すると、第4の多孔体によって、その第1の多孔体から加熱対象物側に配置される蓄熱材の層の内部に向けて反応媒体を迅速に拡散供給することができる。これにより、蓄熱材と反応媒体との反応性を更に向上することができる。このように、化学蓄熱装置では、第1の多孔体に接続され、その第1の多孔体の加熱対象物側に延在する第4の多孔体を設けることにより、蓄熱材と反応媒体との反応性を向上できる。

[0014] 一実施形態の化学蓄熱装置では、多孔体は、反応媒体との化学反応により膨張した蓄熱材から圧力を受ける状態において、気孔率が10%以上かつ平均孔径が150 μ m以下である。

[0015] 蓄熱材が反応媒体と化学反応すると、その体積が膨張する。この膨張した状態は、蓄熱材から反応媒体が脱離してもほぼ保持される。したがって、最初に蓄熱材が膨張すると、それ以降は、体積膨張した蓄熱材によって層間に設けられる多孔体が圧力を受けることになる。そこで、各多孔体を、体積膨張した蓄熱材によって圧力を受けている場合に気孔率が10%以上かつ平均孔径が150 μ m以下となる多孔体とする。この気孔率が10%以上である

ことにより、蓄熱材の各部が化学反応するのに必要な十分な量の反応媒体を多孔体を介して迅速に流通及び拡散させることができる。また、平均孔径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、蓄熱材の粒子（例えば、蓄熱材成型体の一部が欠けて粉状になったもの）が多孔体の孔に入ることを防止できる。そのため、体積膨張した蓄熱材によって多孔体が圧力を受けている場合でも、多孔体が反応媒体を流す経路として機能できる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、加熱器内の蓄熱材の厚みを大きくした場合であっても、蓄熱材全体を均一に反応媒体と化学反応させて効率よく熱を取り出すことができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、一実施形態に係る化学蓄熱装置を備えた排気ガス浄化システムの概略構成図である。

[図2]図2は、第1の実施形態に係るヒータと熱交換器周辺の断面図であり、（a）が正断面図であり、（b）が正断面図におけるA-A線に沿った側断面図である。

[図3]図3は、多孔体シートの斜視図であり、（a）がヒータ内に組み付けられる前の状態であり、（b）がヒータ内に組み付けられた後の状態である。

[図4]図4は、第2の実施形態に係るヒータと熱交換器周辺の正断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態に係る化学蓄熱装置を説明する。なお、各図において同一又は相当する要素については同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0019] 一実施形態に係る化学蓄熱装置を、車両のエンジンの排気系に設けられる排気ガス浄化システムに備えられる化学蓄熱装置に適用する。一実施形態に係る排気ガス浄化システムは、エンジン（特に、ディーゼルエンジン）から排出される排気ガス中に含まれる有害物質（環境汚染物質）を浄化するシス

テムであり、触媒のDOC [Diesel Oxidation Catalyst]、SCR [Selective Catalytic Reduction]とASC [Ammonia Slip Catalyst]及びフィルタのDPF [Diesel Particulate Filter]を備えている。また、一実施形態に係る排気ガス浄化システムは、暖機用の化学蓄熱装置を備えている。

[0020] 図1及び図2を参照して、一実施形態に係る排気ガス浄化システム1の全体構成について説明する。図1は、一実施形態に係る排気ガス浄化システム1の概略構成図である。図2は、第1実施形態に係るヒータと熱交換器周辺の断面図であり、(a)が正断面図であり、(b)が正断面図におけるA-A線に沿った側断面図である。

[0021] 排気ガス浄化システム1は、エンジン2の排気側に接続された排気管3の上流側から下流側に向けて、熱交換器4、ディーゼル酸化触媒(DOC)5、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ(DPF)6、選択還元触媒(SCR)7、アンモニアスリップ触媒(ASC)8を備えている。これら熱交換器4、DOC5、DPF6、SCR7、ASC8が配設される各部分は、配設されない部分の排気管3の径よりも大きくなっている。排気管3、及び熱交換器4、DOC5、DPF6、SCR7、ASC8の各内部には、エンジン2から排出される排気ガスが流れ、排気ガスの流れる方向によって上流側と下流側が規定される。

[0022] 熱交換器4は、エンジン2から排出された排気ガスと後述するヒータ11との間で熱の交換(伝達)を行う機器である。熱交換器4は、例えば、金属、セラミックなどの高熱伝導性材料で形成され、図2に示すように円筒状の外筒4aの内部がハニカム構造体4bとなっている。なお、熱交換器4はハニカム構造に限らず、周知の熱交換構造を適用可能である。

[0023] DOC5は、排気ガス中に含まれるHC、CO等を酸化する触媒である。DPF6は、排気ガス中に含まれるPM [Particulate Matter]を捕集して取り除くフィルタである。SCR7は、インジェクタ7aによって排気管3内の上流側にアンモニア(NH_3)あるいは尿素水(加水分解してアンモニアになる)が供給されると、アンモニアと排気ガス中に含まれる NO_x とを化学

反応させることによって、 NO_x を還元して浄化する触媒である。ASC 8は、SCR 7をすり抜けて下流側に流れたアンモニアを酸化する触媒である。

[0024] 各触媒5, 7, 8には、環境汚染物質に対する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の始動直後などにおいて、エンジン2から排出された直後の排気ガスの温度は比較的低温であり、その活性温度より低い場合がある。そこで、エンジン2の始動直後などでも、各触媒5, 7, 8で浄化能力を発揮させるために、各触媒5, 7, 8の温度を迅速に活性温度にする必要がある。そのために、排気ガス浄化システム1は、最上流の熱交換器4を介して排気ガスを加熱し、触媒の暖機を行う化学蓄熱装置10を備えている。

[0025] 化学蓄熱装置10は、外部エネルギーレスで加熱対象物を暖機する化学蓄熱装置である。具体的には、化学蓄熱装置10は、蓄熱材と反応媒体とを分離した状態にすることで熱を蓄えておき、反応媒体を必要なときに蓄熱材に供給することで蓄熱材と反応媒体とを化学反応させ、化学反応時の反応熱（放熱）を利用して加熱対象物を暖めるものである。即ち、化学蓄熱装置10は、可逆的な化学反応を利用して、熱を蓄えとともに、再び加熱対象物に熱を供給するものである。この実施形態では、化学蓄熱装置10は、最も上流に位置する触媒であるDOC 5より上流側に配置した熱交換器4を介して排気ガスを加熱する。熱交換器4の内部には排気ガスが流れており、排気ガスとの間で熱交換をする構成となっている。したがって、排気ガスの流れる配管の最も上流側（エンジン2に近い側）に化学蓄熱装置10を配置することによって、エンジン2の始動時等における温度がさほど高くない状態の排気ガスを、熱交換器4の下流に配置された触媒（DOC 5, SCR 7, ASC 8）へ到達する前に迅速に昇温できる。なお、この実施形態では、熱交換器4が特許請求の範囲に記載の加熱対象物に相当する。

[0026] 化学蓄熱装置10は、ヒータ11、ストレージ12、接続管13、バルブ14等を備えている。なお、この実施形態では、ヒータ11が特許請求の範

囲に記載の加熱器に相当し、ストレージ 12 が特許請求の範囲に記載の貯蔵器に相当し、接続管 13 が特許請求の範囲に記載の接続管に相当する。

[0027] ヒータ 11 は、この実施形態では熱交換器 4 の外周部の全周に設けられ、断面形状が熱交換器 4 を囲む環状である。ヒータ 11 は、反応媒体との化学反応により発熱する蓄熱材 11a (11a₁, 11a₂) を多数個有しており、この多数個の蓄熱材 11a がケーシング 11b の内部に収納されている。ここでは、反応媒体としてアンモニアを用いている。ヒータ 11 では、アンモニアと蓄熱材 11a とが化学反応（化学吸着または配位結合）して、熱を発生させる。また、ヒータ 11 では、熱交換器 4 を介して排気ガスの排熱を受けた蓄熱材 11a が所定温度以上になると、蓄熱材 11a からアンモニアが分離（脱離）する。この所定温度は、ヒータ 11 で用いられる蓄熱材 11a と反応媒体との組み合わせなどによって決まる。

[0028] 蓄熱材 11a は、熱交換器 4 の外筒 4a の外周面の全周に接するように配設される。蓄熱材 11a としては、反応媒体であるアンモニアと化学反応して発熱し、熱交換器 4 を通過する排気ガスを触媒（DOC 5 等）の活性温度以上に昇温できる材料を用いる。この材料としては、ハロゲン化合物の MX_a の組成を持つ材料であり、M=Mg、Ca、Sr などのアルカリ土類金属、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn などの遷移金属であり、XがCl、Br、I などであり、a=2、3 である。なお、蓄熱材 11a には、熱伝導性を向上させる添加物を混合してもよい。添加物としては、例えば、カーボンファイバ、カーボンビーズ、SiCビーズ、Cu、Ag、Ni、Co、Cr、Al、Fe、ステンレス鋼などの金属ビーズ、高分子ビーズ、高分子ファイバである。

[0029] ケーシング 11b は、ヒータ 11 の外周側の全面及びヒータ 11 の上流端部と下流端部の全面を覆うように配設され、熱交換器 4 の外筒 4a の外周面との間で密閉された空間を形成し、その中に蓄熱材 11a を封入している。このように、蓄熱材 11a は密閉空間内に封入されているので、アンモニアと繰り返し化学反応できる。なお、蓄熱材 11a とケーシング 11b との間

に断熱材を設けてもよいし、蓄熱材 1 1 a と外筒 4 a との間にグラファイトシート、アルミニウムなどの金属シートなどで形成された熱伝導シートを設けてもよい。

[0030] ヒータ 1 1 のケーシング 1 1 b 内には、蓄熱材全体としての厚さを大きくして発生熱量を増加させるために、熱交換器 4 に熱を伝える伝熱方向（外周側から内周側へ方向）に沿って 2 つの層状に分れて蓄熱材 1 1 a（内周側の層の蓄熱材 1 1 a₁ と外周側の層の蓄熱材 1 1 a₂）が配置されている。蓄熱材 1 1 a₁, 1 1 a₂ は、上記の蓄熱材の材料がプレスによってペレット状に固められた成型体である。内周側の層では、熱交換器 4 の外筒 4 a の外周面上に、図 2（b）に示すように排気ガスの流れる方向に沿って複数個の蓄熱材 1 1 a₁ が並べられて配設され、図 2（a）に示すように周方向に沿って複数個（図 2（a）に示す例の場合、8 個）の蓄熱材 1 1 a₁ が並べられて配設される。外周側の層では、その内周側の層の外周側に、図 2（b）に示すように排気ガスの流れる方向に沿って複数個（内側の層と同数個）の蓄熱材 1 1 a₂ が並べられて配設され、図 2（a）に示すように周方向に沿って複数個（図 2（a）に示す例の場合、8 個）の蓄熱材 1 1 a₂ が並べられて配設される。本実施形態では、各蓄熱材 1 1 a₁, 1 1 a₂ の側断面形状は図 2（b）に示すように略長形状であり、正断面形状は図 2（a）に示すように所定の厚みを有する略円弧形状である。このように、複数の蓄熱材 1 1 a₁, 1 1 a₂ は、熱交換器 4 の外筒 4 a の外周面の全周を囲む 2 層の環状に配設されている。なお、排気ガスの流れる方向に沿って複数個の蓄熱材で構成しているが、排気ガスの流れる方向に沿って 1 個の長い蓄熱材で構成してもよい。また、周方向に沿って複数個の蓄熱材で構成しているが、周方向に沿って 1 個の環状の蓄熱材で構成してもよい。

[0031] 内周側の層の各蓄熱材 1 1 a₁ の長さ（排気ガスの流れる方向での長さ）と外周側の層の各蓄熱材 1 1 a₂ の長さとは、略同じ長さである。内周側の層の各蓄熱材 1 1 a₁ の幅（周方向での幅）と外周側の層の各蓄熱材 1 1 a₂ の幅とは、外周側の層の蓄熱材 1 1 a₂ のほうが広い幅である。内周側の層の各蓄

熱材 11 a₁の厚み（伝熱方向での厚み）と外周側の層の各蓄熱材 11 a₂の厚みとは、略同じ厚みである。この所定の厚みを有する蓄熱材 11 a₁, 11 a₂を伝熱方向に重ねて2層で構成しているので、ヒータ 11の蓄熱材全体としての厚みが大きくなる。このように蓄熱材全体としての厚みを大きくすることで、ヒータ 11内に搭載される蓄熱材の搭載量が増加し、ヒータ 11で発生できる熱量が増加する。

[0032] なお、蓄熱材 11 a₁, 11 a₂がアンモニアと化学反応すると、その体積は膨張する。図 2には、アンモニアと一度も化学反応していない膨張前の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂を示しており、蓄熱材 11 a₁, 11 a₂の周辺には空隙が存在する。蓄熱材 11 a₁, 11 a₂がアンモニアと化学反応して膨張すると、この空隙が体積膨張した蓄熱材 11 a₁, 11 a₂で埋められ、蓄熱材 11 a₁, 11 a₂の周辺に体積膨張による圧力を付加する。排気ガスの温度が高くなり、熱交換器 4を介してヒータ 11が受ける温度が高くなると、蓄熱材 11 a₁, 11 a₂からアンモニアが脱離するが、蓄熱材 11 a₁, 11 a₂は体積膨張した状態を保持している。したがって、最初にアンモニアが供給されて蓄熱材 11 a₁, 11 a₂が体積膨張した後は、体積膨張した状態の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂が周辺に圧力を付加し続けることになる。

[0033] ヒータ 11におけるアンモニアを拡散するための構造については2つの実施形態があるので、まず、第1の実施形態に係るヒータ 11 Aの構造について説明する。ヒータ 11 Aは、アンモニア導入口 13 aから導入されるアンモニアを拡散して2つの層の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂に均一に供給するための多孔体として、アンモニアの流通経路となる第1の多孔体 11 c、第2の多孔体 11 d、第3の多孔体 11 e、第4の多孔体 11 fを有している。この実施形態では、第1の多孔体 11 cが特許請求の範囲に記載の第1の多孔体に相当し、第2の多孔体 11 dが特許請求の範囲に記載の第2の多孔体に相当し、第3の多孔体 11 eが特許請求の範囲に記載の第3の多孔体に相当し、第4の多孔体 11 fが特許請求の範囲に記載の第4の多孔体に相当する。

[0034] 第1の多孔体11cは、内周側の層を形成する蓄熱材11a₁と外周側の層を形成する蓄熱材11a₂との間に配置される。第1の多孔体11cは、所定の厚みを有する円筒形状であり、排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数の蓄熱材11a₁からなる列の長さと同様長さ（略同じ長さ）を有している。第1の多孔体11cでは、第2の多孔体11dを介してアンモニアが供給されると（但し、外周側の層を形成する蓄熱材11a₂を介してもアンモニアが供給される）、内周側の層を形成する蓄熱材11a₁と外周側の層を形成する蓄熱材11a₂との間にアンモニアが迅速かつ均一に拡散する。したがって、第1の多孔体11cは、内周側の層の蓄熱材11a₁にアンモニアを供給する経路として機能し、外周側の層の蓄熱材11a₂にアンモニアを供給する経路としても機能する。

[0035] 第3の多孔体11eは、ケーシング11bの内周面と外周側の層を形成する蓄熱材11a₂との間に配置される。第3の多孔体11eは、所定の厚みを有する円筒形状であり、排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数の蓄熱材11a₂からなる列の長さと同様長さ（略同じ長さ）を有している。第3の多孔体11eは、ケーシング11bの内周面に開口されているアンモニア導入口13aに接続されており、アンモニア導入口13aからアンモニアが導入されると、ケーシング11bと外周側の層を形成する蓄熱材11a₂との間にアンモニアが迅速かつ均一に拡散する。したがって、第3の多孔体11eは、外周側の層の蓄熱材11a₂にアンモニアを供給する経路として機能する。

[0036] 第2の多孔体11dは、第1の多孔体11cと第3の多孔体11eとの間に設けられ、第1の多孔体11cと第3の多孔体11eとを接続する。第2の多孔体11dは、外周側の層を形成する蓄熱材11a₂のうちの排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数の蓄熱材11a₂からなる列とその隣の複数の蓄熱材11a₂からなる列との間に配置される。特に、第2の多孔体11dは、アンモニア導入口13aから最も近い列と列との間に配置される。図2に示す例の場合には、第2の多孔体11dはアンモニア導入口13aの直下に配置されている。第2の多孔体11dは、所定の厚みを有する長方

形状であり、第1の多孔体11c及び第3の多孔体11eの長さと略同じ長さを有している。第2の多孔体11dでは、アンモニア導入口13aからアンモニアが導入され、そのアンモニアが第3の多孔体11eを介して供給されると、第1の多孔体11cの方向にアンモニアが迅速に拡散する。したがって、第2の多孔体11dは、第3の多孔体11eから第1の多孔体11cへアンモニアを流す経路（流路）として機能し、第2の多孔体11dの周辺に存在する蓄熱材11a₂にアンモニアを供給する経路としても機能する。なお、この実施形態では、第2の多孔体11dによる流路が特許請求の範囲に記載の内部流路に相当する。

[0037] 第4の多孔体11fは、第1の多孔体11cと熱交換器4の外筒4aの外周面との間に設けられ、第1の多孔体11cと外筒4aとを接続する。第4の多孔体11fは、内周側の層を形成する蓄熱材11a₁のうちの排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数個の蓄熱材11a₁からなる列とその隣の複数個の蓄熱材11a₁からなる列との間に設けられる。特に、第4の多孔体11fは、第2の多孔体11dから最も近い列と列との間に設けられる。図2に示す例の場合には第4の多孔体11fは第2の多孔体11d（アンモニア導入口13a）の直下から少しずれた位置に配置されているが、内周側の層の蓄熱材11a₁の配置によっては第2の多孔体11d（アンモニア導入口13a）の直下に配置されてもよい。第4の多孔体11fは、所定の厚みを有する長形状であり、第1の多孔体11cの長さと略同じ長さを有している。第4の多孔体11fでは、第1の多孔体11cを介してアンモニアが供給されると、外筒4aの方向にアンモニアが迅速に拡散する。第4の多孔体11fは、第4の多孔体11fの周辺に存在する蓄熱材11a₁にアンモニアを供給する経路として機能する。

[0038] 各多孔体11c～11fは、気体のアンモニアを十分に流通させることができかつ蓄熱材11aの粒子（例えば、蓄熱材成型体の一部が欠けて粉状になったもの）が入らない径の孔を多数有する。また、各多孔体11c～11fは、体積膨張した蓄熱材11aによって圧力を受けている場合でも、外形

形状がほぼ保持されて（特に、厚みが確保されて）、孔が潰れない（但し、アンモニアを流通させることができれば、多少潰れてもよい）十分な強度を有している。また、各多孔体 11c～11f は、蓄熱材 11a がアンモニアと化学反応して発生した熱を伝熱方向に沿って伝える際にこの伝熱を妨げない。

[0039] 上記したように、蓄熱材 11a がアンモニアと化学反応するとその体積が膨張し、この体積膨張した状態は蓄熱材 11a からアンモニアが脱離しても保持される。したがって、最初に蓄熱材 11a が体積膨張すると、それ以降は体積膨張した蓄熱材 11a によって各位置に設けられる多孔体 11c～11f は体積膨張による圧力（面圧）を受けることになる。そのため、上記したように、各多孔体 11c～11f は、体積膨張した蓄熱材 11a によって圧力を受けている場合でも、アンモニアの流通経路として機能するために、孔が潰れない強度を有している。特に、各多孔体 11c～11f は、体積膨張した蓄熱材 11a によって圧力が印加されているときに、気孔率が 10% 以上であり、平均孔径が 150 μm 以下であると好ましい。気孔率が 10% 以上であると、化学反応に必要となる十分な量のアンモニアを迅速に拡散させることができる。また、平均孔径が 150 μm 以下であると、蓄熱材 11a の一部が欠けたものが孔に入ることを防止できる。

[0040] なお、体積膨張した蓄熱材 11a によって各多孔体 11c～11f が受ける圧力（面圧）は、多孔体 11c～11f に用いられる多孔体材料の密度、ヒータ 11A のケーシング 11b 内の空間容積、及びヒータ 11A 内に収容される全ての蓄熱材 11a₁, 11a₂ の搭載量によって規定される。この圧力（面圧）としては、例えば、0.2 MPa～2.0 MPa 程度である。

[0041] 各多孔体 11c～11f で用いられる多孔体材料は、アンモニアに対する耐食性を有するものである。また、多孔体材料は、熱伝導性に優れるものが望ましい。多孔体材料としては、金属（特に、繊維状のもの）、セラミックなどからなる多孔体状の材料である。金属としては、例えば、ステンレス鋼であり、アルミニウム、銅などでもよい。多孔体材料としては、例えば、ス

ステンレス鋼の非常に細いワイヤ（ステンレス鋼繊維）で形成されたフェルト状のもの又は発泡金属などである。

[0042] 各多孔体 11c～11f の厚みは、体積膨張した蓄熱材 11a によって圧力を受けた場合でも外形形状を十分に保持できる厚みである。また、各多孔体 11c～11f の厚みは、熱が伝わり難くない程度の厚みが望ましい。各多孔体 11c～11f の厚みとしては、例えば、0.1mm～3mm、好ましくは 0.2mm～2mm 程度である。

[0043] 図3を参照して、各多孔体 11c～11f を形成する方法の一例を説明する。図3は、多孔体シートの斜視図であり、(a) がヒータ 11A 内に組み付けられる前の状態であり、(b) がヒータ 11A 内に組み付けられた後の状態である。

[0044] 多孔体シート 15 によって、第1の多孔体 11c 及び第4の多孔体 11f あるいは第3の多孔体 11e 及び第2の多孔体 11d を形成する。多孔体シート 15 は、上記した多孔体材料で形成され、上記の厚みを有する長方形状のシートである。多孔体シート 15 は、本体部 15a と、その本体部 15a の両端部を垂直に折り曲げた折り曲げ端部 15b とを有する。本体部 15a の幅は、円筒状の第1の多孔体 11c あるいは第3の多孔体 11e の円周長に相当する幅である。折り曲げ端部 15b の幅は、第2の多孔体 11d 及び第4の多孔体 11f の伝熱方向の長さ（蓄熱材 11a₁, 11a₂ の厚み）に相当する幅である。多孔体シート 15 の長さは、各多孔体 11c～11d の排気ガスの流れる方向の長さ（排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数の蓄熱材 11a₁, 11a₂ からなる列の長さ）に相当する長さである。

[0045] 組み付け時には、この多孔体シート 15 を、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ あるいは外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ の外側で、図3(b) に示すように折り曲げ端部 15b, 15b を内側にして丸める。そして、本体部 15a で円筒を形成することによって、第1の多孔体 11c あるいは第3の多孔体 11e を構成する。また、両端部の一方の折り曲げ端部 15b の側面と他方の折り曲げ端部 15b の側面とを合わせる。合わせた折り曲げ端

部 1 5 b, 1 5 b を、排気ガスの流れる方向に沿って配置される複数個の蓄熱材 1 1 a₁ からなる列とその隣の複数個の蓄熱材 1 1 a₁ からなる列との間、あるいは複数個の蓄熱材 1 1 a₂ からなる列とその隣の複数個の蓄熱材 1 1 a₂ からなる列との間に配置させることによって、第 2 の多孔体 1 1 d あるいは第 4 の多孔体 1 1 f を構成する。

[0046] ストレージ 1 2 は、反応媒体であるアンモニアを保持（吸着）及び分離（放出）が可能な吸着材 1 2 a が内蔵されている。吸着材 1 2 a としては、例えば、物理吸着によるアンモニアの貯蔵が可能な活性炭が用いられる。ストレージ 1 2 では、アンモニアを吸着材 1 2 a から分離させてヒータ 1 1 に供給するとともに、暖機終了後には排気ガスの排熱を受けて蓄熱材 1 1 a より脱離したアンモニアを吸着材 1 2 a に物理吸着させることで再び回収する。なお、吸着材 1 2 a としては、活性炭に限られず、例えば、メソポーラスシリカ、メソポーラスカーボン、もしくはメソポーラスアルミナなどのメソ孔を有するメソポーラス材、ゼオライト、またはシリカゲルを用いてもよい。

[0047] 接続管 1 3 は、ヒータ 1 1 とストレージ 1 2 とを接続する管であり、ヒータ 1 1 とストレージ 1 2 との間で反応媒体（アンモニア）を流通させる流路となる。接続管 1 3 のヒータ 1 1 側の一端部は、ヒータ 1 1 のケーシング 1 1 b を貫通して、ケーシング 1 1 b の内周面の開口部に接続されている。この開口部が、アンモニア導入口 1 3 a である。このアンモニア導入口 1 3 a によって、ヒータ 1 1 内には、ケーシング 1 1 b の内部空間の最も外周側（第 3 の多孔体 1 1 e）からアンモニアが導入されることになる。この実施形態では、アンモニア導入口 1 3 a が特許請求の範囲に記載の反応媒体導入口に相当する。なお、この実施形態ではアンモニア導入口 1 3 a を一つとしているが、複数設けてもよい。

[0048] バルブ 1 4 は、接続管 1 3 の途中に配設され、ヒータ 1 1 とストレージ 1 2 との間のアンモニアの流路を開閉するバルブである。バルブ 1 4 が開かれると、接続管 1 3 を介してヒータ 1 1 とストレージ 1 2 との間でアンモニアの移動が可能となる。バルブ 1 4 の開閉制御は、化学蓄熱装置 1 0 の専用の

コントローラあるいはエンジン 2 を制御する ECU [Electronic Control Unit] 等の ECU で行われる。バルブ 14 は、電磁式のノーマリクローズのバルブであり、電圧印加時に開く。なお、バルブ 14 は、電流駆動のバルブでもよく、また、電磁式以外のバルブでもよい。

[0049] 以上のように構成したヒータ 11A を備える化学蓄熱装置 10 の動作を説明する。エンジン 2 の稼働中、エンジン 2 から排出された排気ガスの温度が暖機開始温度以下の場合（エンジン 2 の始動直後など）、バルブ 14 に電圧が印加されると、バルブ 14 が開く。これによって、接続管 13 でのアンモニアの移動が可能となる。このとき、ストレージ 12 内の圧力がヒータ 11A 内の圧力よりも高くなっていると、ストレージ 12 内のアンモニアが接続管 13 内を流れて、接続管 13 のアンモニア導入口 13a を介してヒータ 11A のケーシング 11b の内部に導入される。

[0050] アンモニア導入口 13a から第 3 の多孔体 11e にアンモニアが導入されると、第 3 の多孔体 11e では、アンモニアをケーシング 11b と外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ との間に迅速かつ均一に拡散する。この均一に拡散したアンモニアが、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ に均一に供給される。さらに、アンモニア導入口 13a の近く配置される第 2 の多孔体 11d に第 3 の多孔体 11e を介してアンモニアが迅速に供給されると、第 2 の多孔体 11d では、第 1 の多孔体 11c の方向にアンモニアが迅速に拡散する。第 1 の多孔体 11c にアンモニアが供給されると、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ と外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ との間にアンモニアが迅速かつ均一に拡散する。この均一に拡散したアンモニアが、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ に均一に供給されるとともに、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ にも均一に供給される。さらに、第 4 の多孔体 11f に第 1 の多孔体 11c を介してアンモニアが供給されると、第 4 の多孔体 11f では、熱交換器 4 の外筒 4a の方向にアンモニアが迅速に拡散する。

[0051] このように、ヒータ 11A では、アンモニア導入口 13a に近い外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ 側だけでなく、アンモニア導入口 13a から遠い

内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁にも均一にかつ迅速にアンモニアが供給されることになる。ヒータ 11Aでは、この供給されたアンモニアと各層の蓄熱材 11a₁, 11a₂とが化学反応して、熱を発生する。この際、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂がアンモニアと化学反応しているときに、それと並行して、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁もアンモニアと化学反応している。

[0052] ストレージ 12よりアンモニアがヒータ 11Aに最初に供給されたときには、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂は、アンモニアと化学反応することでその体積が膨張する。それと並行して、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁も、アンモニアと化学反応することでその体積が膨張する。したがって、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂と内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁とは、ほぼ均一に化学反応して、その体積が膨張する。この各層の蓄熱材 11a₁, 11a₂が体積膨張した状態はアンモニアが脱離した以降も保持され、体積膨張した蓄熱材 11a₁, 11a₂は、体積膨張による圧力をその周辺に与えつづける。したがって、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂だけが先に体積膨張して、その体積膨張による圧力を内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁が受けて圧迫されたような状態になることはない。そのため、アンモニア導入口 13aから遠い内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁の反応性が低下するようなことはない。

[0053] 蓄熱材 11a₁, 11a₂とアンモニアとの化学反応で発生した熱は、熱交換器 4の外筒 4aに伝わり、伝熱効果によって熱交換器 4の内部のハニカム構造体 4bにまで伝わる。熱交換器 4が加熱されると、熱交換器 4のハニカム構造体 4bを流れる排気ガスが昇温する。さらに、この昇温された排気ガスが下流側に流れ、DOC 5、SCR 7、ASC 8の各触媒が昇温する。そして、この各触媒の温度が活性温度以上になると、排気ガスを好適に浄化できる。

[0054] 暖機終了後、エンジン 2の稼働がある程度継続し、エンジン 2から排出された排気ガスの温度が高くなると、ヒータ 11Aでは、熱交換器 4を介して

排気ガスの熱が蓄熱材 11a に与えられ、蓄熱材 11a からアンモニアが脱離し、ヒータ 11A 内でアンモニアが発生する。そして、排気ガスの温度がアンモニア回収可能温度より高くなると、バルブ 14 は開状態とされ、接続管 13 を介したアンモニアの移動が可能となる。このとき、アンモニアの発生によりヒータ 11A 内の圧力がストレージ 12 内の圧力よりも高くなるため、アンモニアが接続管 13 内を流通してストレージ 12 側に移動する。接続管 13 内を流れてストレージ 12 に達したアンモニアは、ストレージ 12 内に設けられた吸着材 12a に物理吸着されて、ストレージ 12 に回収される。

[0055] このヒータ 11A を備える化学蓄熱装置 10 によれば、2 層の蓄熱材 11a₁, 11a₂ によって蓄熱材全体としての厚みを大きくした場合でも、2 層の蓄熱材 11a₁, 11a₂ 間に第 1 の多孔体 11c を設けるとともにアンモニア導入口 13a から導入されるアンモニアを第 1 の多孔体 11c に拡散するための第 2 の多孔体 11d (内部流路) を設けることにより、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ にもアンモニアを迅速かつ均一に供給できる。これにより、各層の蓄熱材 11a₁, 11a₂ での反応性 (特に、アンモニア導入口 13a から遠い側の層の蓄熱材 11a₁ での反応性) の低下を抑制できる。そのため、化学蓄熱装置 10 では、各層の蓄熱材 11a₁, 11a₂ で迅速かつ均一にアンモニアとの化学反応 (化学吸着) が生じるので、効率よく蓄熱材 11a₁, 11a₂ の搭載量に応じた多くの熱を取り出すことができる。

[0056] また、化学蓄熱装置 10 によれば、ケーシング 11b に近い外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ とケーシング 11b との間に第 3 の多孔体 11e を設けることにより、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ にアンモニアを迅速かつ均一に供給できるので、反応性を更に向上できる。また、化学蓄熱装置 10 によれば、第 1 の多孔体 11c と熱交換器 4 の外筒 4a の外周面との間に第 4 の多孔体 11f を設けることにより、反応性を更に向上できる。また、化学蓄熱装置 10 によれば、第 1 の多孔体 11c と第 3 の多孔体 11e との間に第 2 の多孔体 11d を設けることにより、蓄熱材 11a が体積膨張した

場合でも第1の多孔体11cまでアンモニアを拡散するための内部流路を確実に確保できる。

[0057] また、化学蓄熱装置10によれば、アンモニアと化学反応して体積膨張した蓄熱材11aによって各多孔体11c～11fが圧力を受けている場合でも各多孔体11c～11fの気孔率が10%以上かつ平均孔径が150 μ m以下であるので、各多孔体11c～11fがアンモニアの流通経路として十分に機能できる。

[0058] なお、アンモニア導入口は複数の箇所にも設けることも可能である。車両への搭載性、部品点数などを加味した上でアンモニア導入口13aが1箇所になったとしても、第3の多孔体11eによってアンモニア導入口13aから導入されたアンモニアを周方向に迅速に拡散できる。また、接続管をヒータの内部にまで挿入して、アンモニア導入口をヒータの内部（例えば、熱交換器に近い位置）に設けることも考えられるが、そのような位置に設けると蓄熱材の一部が欠けたものがアンモニア導入口に入る可能性がある。そのため、化学蓄熱装置10では、アンモニア導入口13aをヒータ11の最外周部（第3の多孔体11e）の位置に設けている。

[0059] 図4を参照して、第2の実施形態に係るヒータ11Bについて説明する。図4は、第2の実施形態に係るヒータと熱交換器周辺の正断面図である。

[0060] ヒータ11Bは、上記したヒータ11Aと比較すると、多孔体として第1の多孔体11cのみを有する点と内部流路11gを備える点が異なる。この実施形態では、第1の多孔体11cが特許請求の範囲に記載の第1の多孔体に相当し、内部流路11gが特許請求の範囲に記載の内部流路に相当する。

[0061] ヒータ11Bには第3の多孔体11eが設けられていないので、図4に示すようにケーシング11bと第1の多孔体11cとの間に外周側の層の蓄熱材11a₂が配置されている。また、ヒータ11Bには第4の多孔体11fが設けられていないので、図4に示すように周方向に沿って内周側の層の全ての蓄熱材11a₁が間隔を空けずに配置されている。

[0062] 内部流路11gは、第1の多孔体11cとアンモニア導入口13aとを接

続いて、アンモニアを拡散するための流路である。内部流路 11g は、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ のうちの排気ガスが流れる方向に沿って配置される複数の蓄熱材 11a₂ からなる列とその隣の複数の蓄熱材 11a₂ からなる列との間に形成される。特に、内部流路 11g は、アンモニア導入口 13a から最も近い列と列との間に配置される。図 4 に示す例の場合には、内部流路 11g はアンモニア導入口 13a の直下に配置されている。内部流路 11g は、所定の幅を有する空間であり、第 1 の多孔体 11c の長さと同様長さの空間を有している。内部流路 11g では、アンモニア導入口 13a からアンモニアが導入されると、第 1 の多孔体 11c の方向にアンモニアが迅速に拡散する。したがって、内部流路 11g は、アンモニア導入口 13a から第 1 の多孔体 11c へアンモニアを流す流路として機能する。内部流路 11g は、例えば、ケーシング 11b に溝を設けることによって形成されたり、あるいは、周方向に配置される蓄熱材 11a₂、11a₂ 間の間隔を少し広めに空けることによって形成される。

[0063] このヒータ 11B を備える化学蓄熱装置 10 の動作を説明する。エンジン 2 から排出された排気ガスの温度が暖機開始温度以下の場合にアンモニア導入口 13a からヒータ 11 のケーシング 11b の内部にアンモニアが導入されるまでの動作は、上記と同様の動作であるので、説明を省略する。

[0064] アンモニア導入口 13a からアンモニアが導入されると、アンモニア導入口 13a の近くに形成される内部流路 11g によってアンモニアが第 1 の多孔体 11c 側に拡散され、アンモニアが第 1 の多孔体 11c に供給される。第 1 の多孔体 11c にアンモニアが供給されると、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ と外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ との間にアンモニアが迅速かつ均一に拡散する。この均一に拡散したアンモニアが、内周側の層を形成する蓄熱材 11a₁ に均一に供給されるとともに、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ にも均一に供給される。また、アンモニア導入口 13a から導入されたアンモニアが、外周側の層を形成する蓄熱材 11a₂ に直接供給される。このように、ヒータ 11 では、アンモニア導入口 13a に近い外周側の層

を形成する蓄熱材 11 a₂側だけでなく、アンモニア導入口 13 a から遠い内周側の層を形成する蓄熱材 11 a₁にも均一にかつ迅速にアンモニアが供給されることになる。これ以降の動作については、上記と同様の動作なので、説明を省略する。

[0065] このヒータ 11 B を備える化学蓄熱装置 10 によれば、2 層の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂によって蓄熱材全体としての厚みを大きくした場合でも、2 層の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂間に第 1 の多孔体 11 c を設けるとともにこの第 1 の多孔体 11 c にアンモニアを拡散するための内部流路 11 g を設けることにより、内周側の層を形成する蓄熱材 11 a₁にもアンモニアを迅速かつ均一に供給できる。よって、各層の蓄熱材 11 a₁, 11 a₂での反応性の低下を抑制できる。特に、ヒータ 11 B の場合、多孔体としては第 1 の多孔体 11 c だけを有する構成なので、ヒータ 11 B の構成部材が少なく、ヒータ 11 B の製造も容易となる。

[0066] 以上、本発明の実施形態について説明したが、上記実施形態に限定されることなく様々な形態で実施される。

[0067] 例えば、上記実施形態では触媒として D O C、S C R 及び A S C、フィルタとして D P F を備える排気ガス浄化システムに適用したが、他の構成の排気ガス浄化システムに適用してもよく、例えば、D O C、S C R、A S C のうちのいずれか一つ又は二つの触媒を備えない排気ガス浄化システム、または、D O C、S C R、A S C 以外の触媒を備える排気ガス浄化システムに適用してもよい。また、車両もディーゼルエンジン車としたが、ガソリンエンジン車等にも適用できる。また、エンジンを駆動源とする船、発電機等の他の搭載対象物にも適用できる。

[0068] また、上記実施形態では加熱対象物として D O C の上流側の熱交換器としたが、加熱対象物としては他のものでよく、例えば、D O C、S C R、A S C のうちのいずれかの触媒を加熱対象物としてもよい。また、オイル、水又はその他の熱媒が流れる配管にヒータを取り付けて、当該配管内を流れる熱媒を加熱してもよい。この場合、配管が加熱対象物になる。

- [0069] また、上記実施形態ではヒータを熱交換器の外周部の全周に設ける構成としたが、加熱対象物の外周部の一部分にだけヒータを設けてもよい。
- [0070] また、上記実施形態で反応媒体をアンモニアとしたが、アルコール、水等の他の反応媒体でもよい。また、上記実施形態では反応媒体がアンモニアの場合の蓄熱材、吸着材の各材料をそれぞれ例示したが、化学蓄熱装置で用いられる反応媒体に応じて、蓄熱材、吸着材は適宜他の材料が用いられる。
- [0071] また、上記実施形態では伝熱方向に沿って2層に分けて蓄熱材が配置されるヒータに適用したが、伝熱方向に沿って3層以上に分けて蓄熱材が配置されるヒータに適用してもよい。3層以上とした場合、各層の蓄熱材間に設けられる第1の多孔体が2個以上となる。この場合、伝熱方向に沿って設けられる隣り合う外側の第1の多孔体と内側の第1の多孔体との間に第4の多孔体を設け、第4の多孔体によって外側の第1の多孔体と内側の第1の多孔体とを接続する。外側の第1の多孔体にアンモニアが拡散すると、この第4の多孔体によってその内側の第1の多孔体まで反応媒体を迅速に拡散させることができ、その内側の層の蓄熱材にアンモニアを迅速に拡散させることができ、反応性を向上できる。
- [0072] また、上記実施形態では第4の多孔体については一端部が第1の多孔体に接続され、熱交換器の外筒まで延在して、他端部が熱交換器の外筒に接続される構成としたが、熱交換器の外筒までは延在せずに、他端部が熱交換器の外筒に接続されない構成としてもよい。
- [0073] また、上記実施形態では第1の多孔体と第3の多孔体との間に1箇所だけ第2の多孔体を設ける構成としたが、第1の多孔体と第3の多孔体との間に2箇所以上（例えば、周方向に分割されている蓄熱材間の全ての箇所）に第2の多孔体を設ける構成としてもよい。また、上記実施形態では第1の多孔体とアンモニア導入口との間に1箇所だけ内部流路を形成する構成としたが、第1の多孔体とアンモニア導入口との間に2箇所以上に内部流路を形成する構成としてもよい。また、上記実施の形態では第1の多孔体と熱交換器（加熱対象物）の外周面との間に1箇所だけ第4の多孔体を設ける構成とした

が、第1の多孔体と熱交換器の外周面との間に2箇所以上（例えば、周方向に分割されている蓄熱材間の全ての箇所）に第4の多孔体を設ける構成としてもよい。

[0074] また、上記実施形態では両端部を折り曲げた多孔体シートを円筒状に丸めて、両端部の折り曲げ端部の側面を合わせることによって、第1の多孔体及び第4の多孔体あるいは第3の多孔体及び第2の多孔体を形成する例を示したが、各多孔体を他の方法で形成してもよい。例えば、第1の多孔体を形成する方法としては、外周側の層の蓄熱材と内周側の層の蓄熱材との間に多孔体材料を挟みこんでプレスし、第1の多孔体を挟んだ状態の2層の蓄熱材を形成する。

[0075] また、上記実施形態では第1の多孔体とアンモニア導入口（第3の多孔体）との間の内部流路の全域に第2の多孔体を設ける構成としたが、内部流路に部分的に第2の多孔体を設ける構成としてもよい。なお、内部流路を複数設ける場合には、1つの内部流路にだけ第2の多孔体を設けるとしてもよく、複数の内部流路のうちのいくつか、もしくは、全ての内部流路に第2の多孔体を設けるとしてもよい。

[0076] また、上記実施形態では、化学蓄熱装置を、加熱対象物としての円筒状の熱交換器に対してその周囲を取り囲むように環状の加熱器を配置して構成したが、これに限定されず、加熱対象物としての複数の波板状の熱交換部材と加熱器としての複数の扁平チューブ状の加熱室を交互に積層するものとして構成してもよい。この場合、各扁平チューブ状の加熱室内には、波板状の熱交換部材の積層方向に沿って複数の層状に分かれて蓄熱材が配置されており、それら蓄熱材の層の間には第1の多孔体が設けられる。そして、複数の加熱室の一端側には反応媒体導入口と各加熱室の第1の多孔体との間で反応媒体を流通可能に接続する内部流路としてのヘッダ部が設けられる。

[0077] なお、多孔体は、加熱器の反応媒体導入口から加熱器内に導入される反応媒体を拡散して蓄熱材に供給するだけでなく、蓄熱材から脱離する反応媒体を加熱器の反応媒体導入口へと導く反応媒体流通経路としても機能する。即

ち、蓄熱材の層の間に設けられた第1の多孔体は、蓄熱材各部への反応媒体の均一な供給を可能とするだけでなく、蓄熱材各部から脱離する反応媒体を効率的に反応媒体導入口へ導くことができる。

符号の説明

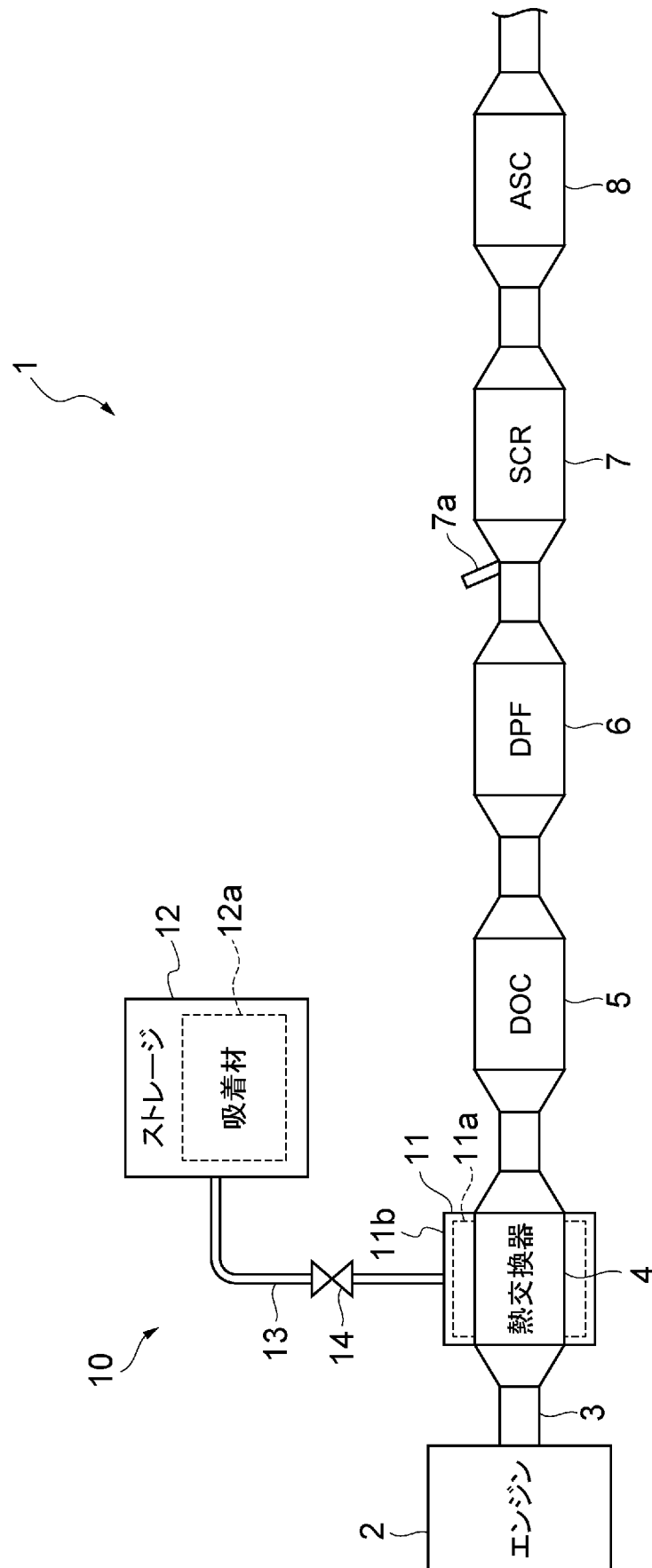
[0078] 1…排気ガス浄化システム、2…エンジン、3…排気管、4…熱交換器、4 a…外筒、4 b…ハニカム構造体、5…ディーゼル酸化触媒（DOC）、6…ディーゼル排気微粒子除去フィルタ（DPF）、7…選択還元触媒（SCR）、7 a…インジェクタ、8…アンモニアスリップ触媒（ASC）、10…化学蓄熱装置、11（11 A，11 B）…ヒータ、11 a（11 a₁，11 a₂）…蓄熱材、11 b…ケーシング、11 c…第1の多孔体、11 d…第2の多孔体、11 e…第3の多孔体、11 f…第4の多孔体、11 g…内部流路、12…ストレージ、13…接続管、13 a…アンモニア導入口、14…バルブ、15…多孔体シート、15 a…本体部、15 b…折り曲げ端部。

請求の範囲

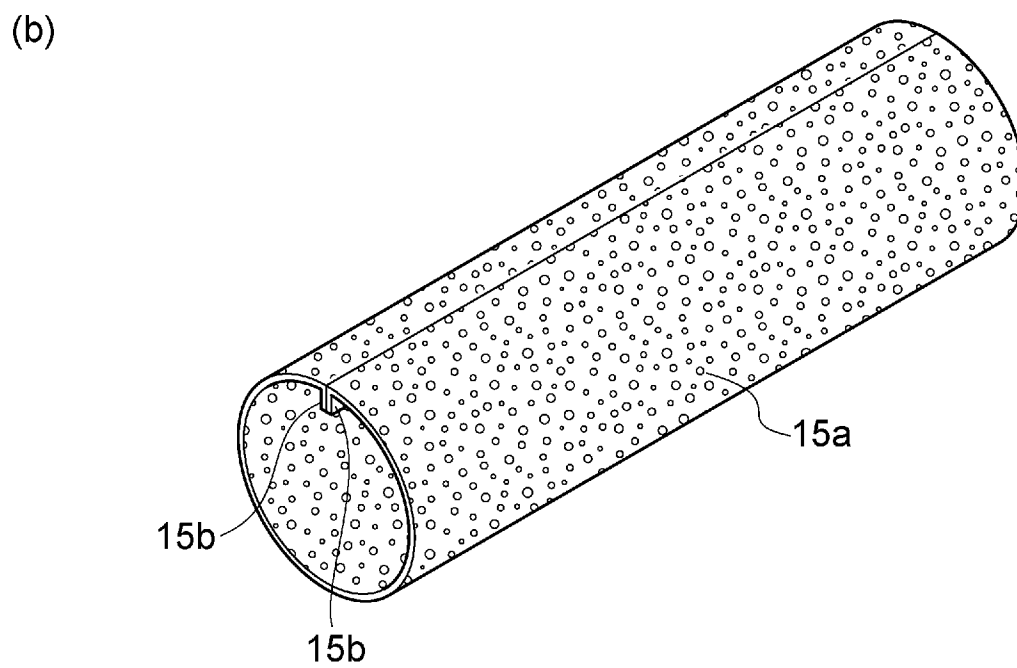
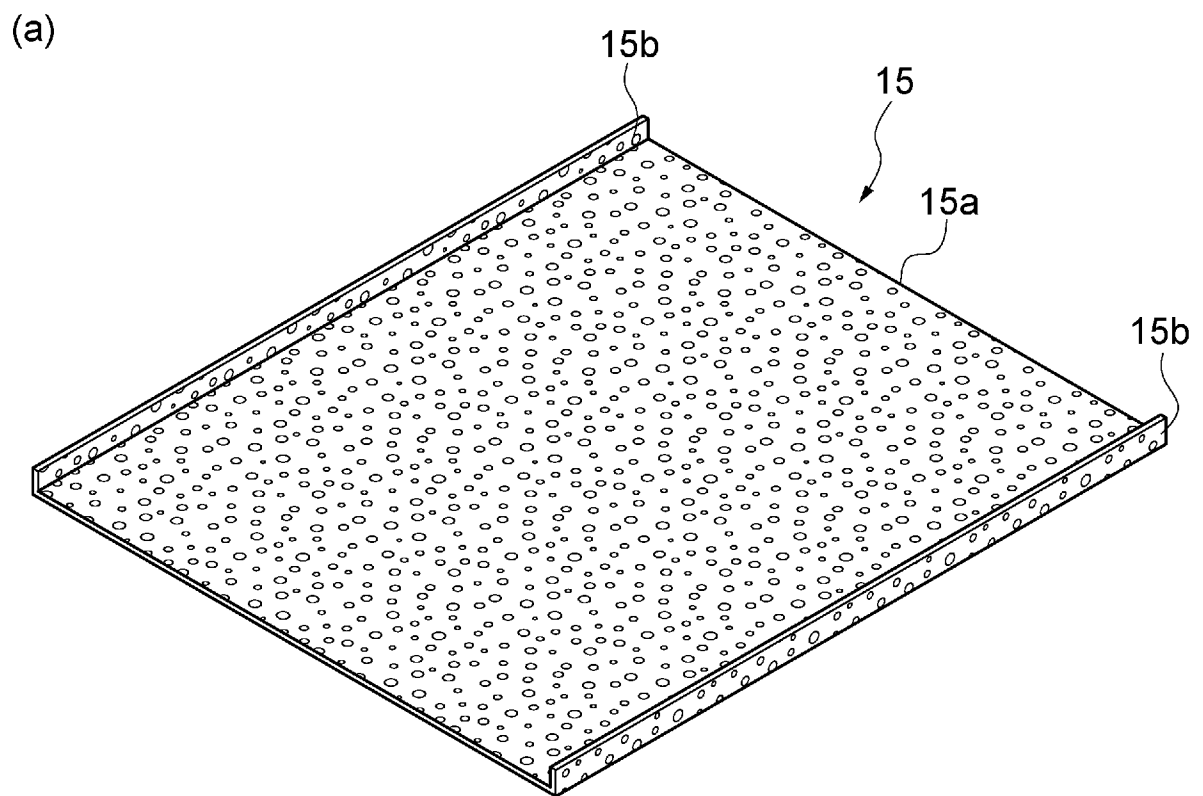
- [請求項1] 加熱対象物を加熱する化学蓄熱装置であって、
 反応媒体との化学反応による発熱と蓄熱による前記反応媒体の脱離とを可逆的に行う蓄熱材をケーシングの内部に有する加熱器と、
 前記反応媒体を貯蔵する貯蔵器と、
 前記加熱器と前記貯蔵器との間で前記反応媒体を流通させる接続管と、
 を備え、
 前記蓄熱材は、前記加熱対象物に熱を伝える伝熱方向に沿って複数の層状に分かれて配置され、
 前記加熱器は、前記接続管に接続される少なくとも一つの反応媒体導入口と、前記反応媒体導入口から導入される前記反応媒体を拡散して前記蓄熱材に供給する多孔体と、前記反応媒体を流通させる少なくとも一つの内部流路とを備え、
 前記多孔体は、前記伝熱方向に沿って複数の層状に配置された前記蓄熱材における隣り合う層の間に配置される第1の多孔体を有し、
 前記内部流路は、前記反応媒体導入口と前記第1の多孔体とを接続する、化学蓄熱装置。
- [請求項2] 前記多孔体は、前記内部流路に配置される第2の多孔体を有する、請求項1に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項3] 前記多孔体は、前記反応媒体導入口が設けられた前記ケーシングの内周面と前記ケーシングに隣り合う前記蓄熱材の層との間に配置される第3の多孔体を有する、請求項1又は請求項2に記載の化学蓄熱装置。
- [請求項4] 前記多孔体は、一端部が前記第1の多孔体に接続されるとともに前記第1の多孔体から前記加熱対象物側に向かって延在する少なくとも一つの第4の多孔体を有する、請求項1～請求項3の何れか一項に記載の化学蓄熱装置。

[請求項5] 前記多孔体は、前記反応媒体との化学反応により膨張した前記蓄熱材から圧力を受ける状態において、気孔率が10%以上かつ平均孔径が150 μ m以下である、請求項1～請求項4の何れか一項に記載の化学蓄熱装置。

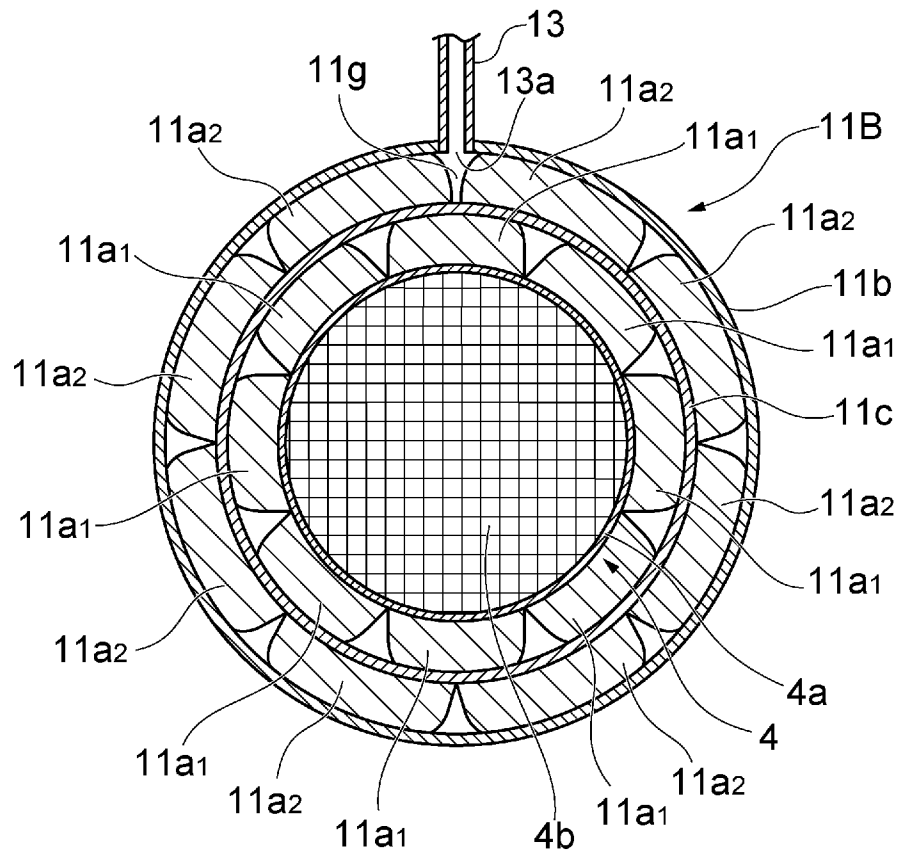
[図1]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F28D20/00(2006.01)i, F28F23/00(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, F28F23/00, F01N3/24, F01N3/26, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2014-85093 A (Toyota Industries Corp.), 12 May 2014 (12.05.2014), paragraphs [0013] to [0045]; fig. 1 to 2 & WO 2014/065086 A1	1-5
Y	JP 55-165496 A (Hans Ivar Wallsten), 23 December 1980 (23.12.1980), page 3, lower left column, line 1 to page 4, lower left column, line 2; page 13, upper right column, lines 5 to 18; fig. 17 & US 4367079 A abstract; column 1, lines 5 to 60; column 13, lines 46 to 59; fig. 17 & DE 3016290 A & FR 2455713 A & SE 7903788 A & SE 7909061 A & SE 7909062 A & SE 433615 B	1-5

☒ 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
02 October 2015 (02.10.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

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/JP2015/070282

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-253212 A (Shibaura Institute of Technology), 19 December 2013 (19.12.2013), paragraphs [0059] to [0060]; fig. 9 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F28D20/00(2006.01)i, F28F23/00(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（I P C））

Int.Cl. F28D20/00, F28F23/00, F01N3/24, F01N3/26, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2014-85093 A（株式会社豊田自動織機） 2014.05.12, 段落 0013-0045, 図 1-2 & WO 2014/065086 A1	1-5
Y	JP 55-165496 A（ハンス・イファール・バルステン） 1980.12.23, 第 3 頁左下欄第 1 行-第 4 頁左下欄第 2 行, 第 13 頁右 上欄第 5 行-同欄第 18 行, Fig. 17 & US 4367079 A, 要約, 第 1 欄第 5 行-同欄第 60 行, 第 13 欄第 46 行-同欄第 59 行, Fig. 17	1-5

☒ 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

0 2 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 7 7

3 M

4 4 7 3

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
Y	& DE 3016290 A & FR 2455713 A & SE 7903788 A & SE 7909061 A & SE 7909062 A & SE 433615 B JP 2013-253212 A (学校法人 芝浦工業大学) 2013.12.19, 段落 0059-0060, 図 9 (ファミリーなし)	1-5