

(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 12 月 8 日(08.12.2016)



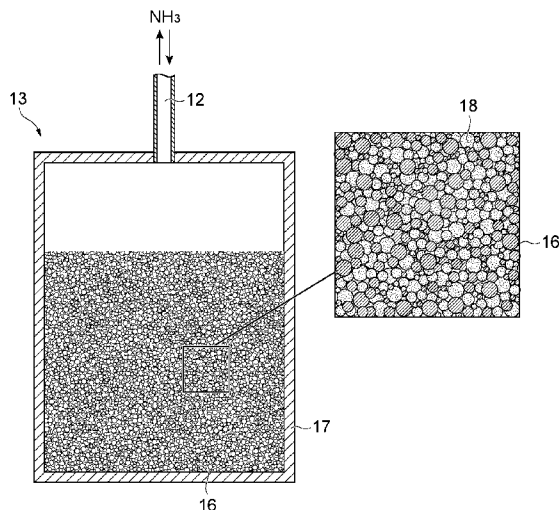
(10) 国際公開番号
WO 2016/194682 A1

- (51) 国際特許分類:
F28D 20/00 (2006.01) *C09K 5/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065193
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 23 日(23.05.2016)
- (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 2015-112386 2015 年 6 月 2 日(02.06.2015) JP
特願 2015-242493 2015 年 12 月 11 日(11.12.2015) 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: 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). 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). 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).
- (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL HEAT STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 化学蓄熱装置



(57) Abstract: A chemical heat storage device 10 comprises a reaction vessel 11 that has a reaction material 15 to produce heat by a chemical reaction with a reaction medium and to store heat by desorbing the reaction medium when heat is applied, and an adsorption vessel 13 that is connected to the reaction vessel 11. The adsorption vessel 13 comprises an adsorption material 16 that adsorbs the reaction medium and desorbs the reaction medium and a container 17 to accommodate the adsorption material 16. A heat transfer material 18 that has a higher thermal conductivity than the adsorption material 16 and a higher heat capacity than the adsorption material 16 in the container 17 of the adsorption vessel 13 is mixed in the container 17 of the adsorption vessel 13 with the adsorption material 16.

(57) 要約: 化学蓄熱装置 10 は、反応媒体との化学反応により発熱すると共に熱が与えられると反応媒体が脱離して蓄熱する反応材 15 を有する反応器 11 と、反応器 11 と接続された吸着器 13 とを備え、吸着器 13 は、反応媒体が吸着されると共に反応媒体が脱離する吸着材 16 と、吸着材 16 を收容する容器 17 とを有し、吸着器 13 の容器 17 内には、熱伝導率が吸着材 16 よりも高く且つ熱容量が吸着材 16 よりも大きい熱授受材 18 が吸着材 16 と共に混在している。



(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, 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:

— 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] 従来の化学蓄熱装置としては、例えば特許文献１に記載されている装置が知られている。特許文献１に記載の化学蓄熱装置は、アンモニア（ NH_3 ）と化学反応する反応材を含む反応器と、この反応器と管路を介して接続され、アンモニアを物理吸着する吸着材を含むアンモニア貯蔵器と、を備えている。アンモニア貯蔵器は、吸着材が内部に充填された偏平状の容器と熱交換フィンとが交互に配置された構造となっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１３－２４２０５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一般に、反応ガスである NH_3 を物理吸着する吸着材は、 NH_3 を吸着する時には発熱し、 NH_3 を脱離させる時には吸熱する。吸着材に対する NH_3 の吸着及び脱離を効率良く行うには、吸着材と外気との熱交換を行う等してアンモニア貯蔵器の温度を一定に保つことが望ましい。しかしながら、アンモニア貯蔵器内に充填される吸着材自体の熱伝導性は悪い。従って、アンモニア貯蔵器の温度変化を十分に抑制するためには、アンモニア貯蔵器における外気との熱交換面積を大きくする必要がある。上記特許文献１に記載のアンモニア貯蔵器では、吸着材が充填される容器を複数の偏平状部分に分割すると共に、それら偏平状の容器の間に熱交換フィンを配置することで吸着材と外気との間での熱交換を行っている。しかし、そのような構成でアンモニア貯蔵器の温度変化を十分に抑制しようとすると、アンモニア貯蔵器の構造が

複雑化すると共にアンモニア貯蔵器が大型化してしまうという問題が発生する。

[0005] 本発明の目的は、貯蔵器の小型化を図りつつ、貯蔵器の温度変化を緩和することができる化学蓄熱装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様の化学蓄熱装置は、反応媒体との化学反応により発熱すると共に熱が与えられると反応媒体が脱離して蓄熱する反応材を有する反応器と、反応器と接続された貯蔵器とを備え、貯蔵器は、反応媒体が吸着されると共に反応媒体が脱離する吸着材と、吸着材を収容する容器とを有し、貯蔵器の容器内には、熱伝導率が吸着材よりも高く且つ熱容量が吸着材よりも大きい熱授受材が吸着材と共に混在している。

[0007] このような化学蓄熱装置においては、貯蔵器の容器内に、熱伝導率が吸着材よりも高く且つ熱容量が吸着材よりも大きい熱授受材が吸着材と共に混在している。従って、貯蔵器の吸着材から反応媒体が脱離するときは、吸着材が吸熱するため、熱授受材から吸着材に熱が移動する。このため、貯蔵器の温度低下が抑制される。一方、貯蔵器の吸着材に反応媒体が吸着されるときは、吸着材が発熱するため、吸着材から熱授受材に熱が移動する。このため、貯蔵器の温度上昇が抑制される。従って、吸着材と外気とを熱交換して貯蔵器の温度変化を抑制するために貯蔵器を大型化しなくて済む。これにより、貯蔵器の小型化を図りつつ、貯蔵器の温度変化を緩和することができる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、貯蔵器の小型化を図りつつ、貯蔵器の温度変化を緩和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、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、図1に示された吸着器の断面図である。

[図3]図3は、図2に示された吸着材及び熱授受材の粒子径分布を示すグラフ

である。

[図4]図4は、吸着材に対する NH_3 の脱離時及び吸着時における吸着器の温度変化を比較して示すグラフである。

[図5]図5は、図2に示された吸着器の変形例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 吸着材及び熱授受材は、複数の粒子から構成されており、吸着材の粒子のモード径を R_a 、熱授受材の粒子のモード径を R_m としたときに、 $0.1 \leq R_m / R_a \leq 10.0$ であってもよい。この場合には、吸着材の粒子と熱授受材の粒子との隙間が少なくなり、吸着材と熱授受材との接触領域が十分に確保される。従って、吸着材と熱授受材との間を熱が移動しやすくなる。これにより、吸着材からの反応媒体の脱離時に、貯蔵器の温度低下が一層抑制されると共に、吸着材への反応媒体の吸着時に、貯蔵器の温度上昇が一層抑制される。

[0011] 吸着材及び熱授受材は、複数の粒子から構成されており、容器内の吸着材の粒子の総体積を V_a 、容器内の熱授受材の粒子の総体積を V_m としたときに、 $0.1 \leq V_m / V_a \leq 5.0$ であってもよい。この場合には、貯蔵器の温度変化を緩和しつつ、熱授受材の粒子の総体積の増大による貯蔵器の体格の増大を抑制することができる。

[0012] 熱授受材は、板状を呈していると共に、容器の内壁面に接触していてもよい。このように熱授受材が容器の内壁面に接触することにより、吸着材と熱授受材との間の熱移動に加え、容器を介して熱授受材と外気との熱交換が行われるようになる。これにより、貯蔵器の温度変化を一層緩和することができる。

[0013] 容器は、円筒状に形成されていてもよい。この場合には、容器が直方体状または立方体状に形成されている場合に比べて容器の強度が高くなるため、容器の厚みを薄くすることができる。

[0014] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、図面において、同一または同等の要素には同じ符号を付し、重複する説明

を省略する。

[0015] 図1は、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1において、排気浄化システム1は、車両の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ガスに含まれる有害物質（環境汚染物質）を浄化する。

[0016] 排気浄化システム1は、熱交換器3、ディーゼル酸化触媒（DOC：Diesel Oxidation Catalyst）4、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ（DPF：Diesel Particulate Filter）5、選択還元触媒（SCR：Selective Catalytic Reduction）6及びアンモニアスリップ触媒（ASC：Ammonia Slip Catalyst）7を備えている。熱交換器3、DOC4、DPF5、SCR6及びASC7は、エンジン2に接続された排気通路8に上流側から下流側に向けて順に配設されている。

[0017] 熱交換器3は、エンジン2から排出される排気ガスと、後述する化学蓄熱装置10の反応器11と、の間で熱交換を行う。DOC4は、排気ガス中に含まれるHC及びCO等を酸化して浄化する。DPF5は、排気ガス中に含まれる粒子状物質（PM：Particulate Matter）を捕集することで、排気ガスからPMを取り除く。SCR6は、尿素またはアンモニア（ NH_3 ）によって、排気ガス中に含まれる NO_x を還元して浄化する。ASC7は、SCR6を通過した NH_3 を酸化する。

[0018] また、排気浄化システム1は、電力等の外部エネルギーを必要とせずに、加熱対象である排気ガスを、熱交換器3を介して加熱する化学蓄熱装置10を備えている。化学蓄熱装置10は、可逆的な化学反応を利用して、外部エネルギーで加熱対象を加熱（暖機）する装置である。具体的には、化学蓄熱装置10は、加熱対象から供給される熱により反応材15から反応媒体を脱離させて、その脱離した反応媒体を蓄えると共に、蓄えられた反応媒体を反応材15に供給することで、反応材15と反応媒体とを化学反応させて、化学反応時の反応熱（放熱）を利用して加熱対象を暖める装置である。即ち

、化学蓄熱装置 10 は、可逆的な化学反応を利用して、加熱対象からの熱を蓄えると共に、加熱対象に熱を供給する装置である。本実施形態では、加熱対象は排気ガスであり、反応媒体はアンモニア (NH_3) である。

[0019] 化学蓄熱装置 10 は、熱交換器 3 に対して熱交換可能に配置された反応器 11 と、この反応器 11 と NH_3 供給管 12 を介して接続された貯蔵器である吸着器 13 と、を備えている。 NH_3 供給管 12 は、反応器 11 と吸着器 13 との間で NH_3 を流通させる NH_3 流路を構成する。 NH_3 供給管 12 には、開閉弁 14 が配設されている。

[0020] 反応器 11 は、 NH_3 との化学反応により発熱すると共に排気ガスの熱が与えられると NH_3 を脱離して蓄熱する反応材 15 を有している。反応材 15 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。M は、Mg、Ca または Sr 等のアルカリ土類金属、若しくは Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu または Zn 等の遷移金属である。X は、Cl、Br または 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。

[0021] 図 2 は、吸着器 13 の断面図である。図 2 において、吸着器 13 は、 NH_3 が物理吸着されると共に NH_3 が脱離する吸着材 16 と、この吸着材 16 を収容する容器 17 とを有している。

[0022] 吸着材 16 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、ナノカーボンまたはゼオライト等が用いられる。吸着材 16 は、複数の粒子から構成されている。吸着材 16 を構成する複数の粒子は、その大きさにある程度の分布を有している。

[0023] 吸着器 13 の容器 17 内には、熱を吸収または放出することで吸着材 16 との間で熱の授受を行う熱授受材 18 が吸着材 16 と共に混在している。熱授受材 18 は、吸着材 16 よりも熱伝導率が高い良熱伝導性材料であると共に吸着材 16 よりも熱容量が大きい材料である。また、熱授受材 18 は、反応媒体（本実施形態では NH_3 ）に対して化学的に不活性な材料が用いられる。つまり、熱授受材 18 は、 NH_3 と化学反応しない材料である。そのような熱授受材 18 としては、ステンレス鋼、鉄、銅、銀、ニッケルまたはアルミ

ニウム等の金属、ガラス、アルミナ、ジルコニア、SiCまたはSiO₂等のセラミックスが用いられる。具体的には、熱授受材18としては、例えば熱伝導率が1W/m・K以上である材料が用いられる。

[0024] 熱授受材18は、吸着材16と同様に、複数の粒子から構成されている。熱授受材18を構成する複数の粒子も、その大きさにある程度の分布を有している。熱授受材18及び吸着材16は、公知の攪拌方法により容器17内に充填されている。容器17内では、吸着材16に対して熱授受材18がランダムに万遍無く混在した状態となっている。

[0025] このとき、吸着材16の粒子のモード径を R_a 、熱授受材18の粒子のモード径を R_m としたときに、 $0.1 \leq R_m/R_a \leq 10.0$ であることが好ましく、 $0.1 \leq R_m/R_a \leq 1.0$ であることが特に好ましい。粒子のモード径とは、図3に示されるように、粒子径分布において最も頻度が高い粒子径のことである。

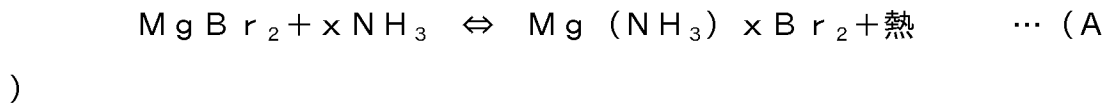
[0026] なお、ここで示す粒子径とは、幾何学的特性から算出された粒子の相当径、或いは動力学特性または光学特性から算出された粒子の有効径等である。例えば、光学特性から算出された粒子の有効径は、レーザー回折散乱式粒子径測定装置において測定された粒度分布における累積体積が50%となる粒子径(D50)である。吸着材16及び熱授受材18の粒子径は、例えば数 μm 程度である。

[0027] また、容器17内の吸着材16の粒子の総体積を V_a 、容器17内の熱授受材18の粒子の総体積を V_m としたときに、 $0.1 \leq V_m/V_a \leq 5.0$ であることが好ましく、 $0.1 \leq V_m/V_a \leq 1.0$ であることが特に好ましい。粒子の総体積は、粒子間の空間を除いた真の体積として表される。

[0028] 容器17は、反応媒体としてのNH₃が充填される圧力容器である。容器17は、円筒状に形成されている。容器17の上部平坦面には、上記のNH₃供給管12の一端部が固定されている。容器17は、NH₃に対して耐腐食性が高い材料（例えばステンレス鋼）から構成されている。

[0029] 以上のような化学蓄熱装置10を備えた排気浄化システム1において、エ

ンジン 2 から排出される排気ガスの温度が D O C 4 等の排気ガス浄化触媒を活性させることができる暖気温度よりも低いときは、開閉弁 1 4 が開弁される。すると、吸着器 1 3 と反応器 1 1 との圧力差によって、吸着器 1 3 の吸着材 1 6 から N H ₃ が脱離し、その脱離した N H ₃ が N H ₃ 供給管 1 2 を通って反応器 1 1 に供給される。そして、反応器 1 1 の反応材 1 5（例えば M g B r ₂）と N H ₃ とが化学反応（化学吸着）して熱が発生する。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。そして、反応器 1 1 で発生した熱が熱交換器 3 に伝えられ、熱交換器 3 を通して排気ガスが加熱（暖機）される。そして、暖められた排気ガスによって D O C 4 が汚染物質の浄化に適した活性温度まで上昇する。



[0030] 一方、エンジン 2 から排出される排気ガスの温度が再生温度以上になると、排気ガスの熱が熱交換器 3 を通して反応器 1 1 の反応材 1 5 に与えられることで、その熱を反応材 1 5 が吸熱して反応材 1 5 から N H ₃ を脱離させる。つまり、上記の反応式（A）における右辺から左辺への反応（再生反応）が起こる。そして、反応器 1 1 と吸着器 1 3 との圧力差によって、反応材 1 5 から脱離した N H ₃ が N H ₃ 供給管 1 2 を通って吸着器 1 3 に戻り、吸着器 1 3 の容器 1 7 内に收容された吸着材 1 6 に戻ってきた N H ₃ が物理吸着される。これにより、N H ₃ が吸着器 1 3 に回収される。

[0031] ここで、N H ₃ が吸着材 1 6 から脱離する際には、吸着材 1 6 が周囲の熱を吸熱するため、吸着器 1 3 の温度が下がる。吸着器 1 3 の温度が下がると、それ以降、N H ₃ が吸着材 1 6 から脱離しにくくなってしまう。一方、N H ₃ が吸着材 1 6 に物理吸着される際には、吸着材 1 6 が発熱するため、吸着器 1 3 の温度が上がる。吸着器 1 3 の温度が上がると、それ以降、N H ₃ が吸着材 1 6 に物理吸着されにくくなってしまう。

[0032] このため、従来では、吸着材が收容されたチューブと熱交換フィンとを交互に積層して吸着器を構成していた。また、吸着器と外気との熱交換を行う

ことで、吸着器の温度変化を緩和していた。しかしながら、従来のように熱交換フィンを用いて吸着器の温度変化を緩和するためには、熱交換のための構造が複雑化する上に、吸着器が大型化してしまうという問題が発生していた。他方、化学蓄熱装置 10 を車両等に搭載しようとする場合、搭載性の面から吸着器を小型化する必要がある。従って、従来の構造のまま吸着器を小型化した場合には、空気との熱交換性能が低くなり、以下の不具合が生じる。即ち、 NH_3 が吸着材から脱離すると、吸着材が吸熱するため、図 4 (a) の破線 P で示されるように、 NH_3 の脱離直後に吸着材の温度が急激に下がる。一方、 NH_3 が吸着材に吸着されると、吸着材が発熱するため、図 4 (b) の破線 P で示されるように、 NH_3 の脱離直後に吸着材の温度が急激に上がる。

[0033] これに対し本実施形態では、吸着器 13 の容器 17 内には、吸着材 16 よりも熱伝導率が高く且つ吸着材 16 よりも熱容量が大きい熱授受材 18 が吸着材 16 と共に混在している。従って、吸着材 16 から NH_3 が脱離する際には、吸着材 16 が周囲の熱を吸熱する。これに対し、熱容量が大きく良熱伝導性の熱授受材 18 が吸着材 16 の周囲に接触配置されているので、吸着材 16 が周囲の吸着材 16 から熱を奪うのではなく、主に熱授受材 18 から吸着材 16 に熱が移動することとなる。このため、図 4 (a) の実線 Q で示されるように、 NH_3 の脱離時の吸着器 13 の温度低下が抑制される。一方、吸着材 16 に NH_3 が吸着される際には、吸着材 16 が発熱する。その際には吸着材 16 からその周囲に接触配置された熱授受材 18 に熱が移動するため、図 4 (b) の実線 Q で示されるように、 NH_3 の吸着時の吸着器 13 の温度上昇が抑制される。従って、吸着材 16 と外気とを熱交換して吸着器 13 の温度変化を抑制するために吸着器 13 の体格を増大させなくて済む。

[0034] このように本実施形態によれば、吸着材 16 に対する NH_3 の吸着時及び脱離時における吸着器 13 の温度変化を緩和することができる。吸着器 13 の温度変化が緩和されることで、吸着材 16 からの NH_3 の脱離及び吸着材 16 への NH_3 の吸着が速やかに行われる。従って、反応器 11 の熱出力を高くす

ることができると共に、吸着器 13 における NH_3 の回収時間を短縮することができる。

[0035] また、吸着器 13 は、熱授受材 18 が混在した吸着材 16 を容器 17 に収容した構造を有している。このため、吸着材と外気との間で熱交換を行う複数の熱交換フィンが設けられた吸着器に比べて、吸着器 13 の構造を簡単化することができると共に、吸着器 13 の体格を小型化することができる。

[0036] また、吸着材 16 の粒子のモード径を R_a 、熱授受材 18 の粒子のモード径を R_m としたときに、 $0.1 \leq R_m / R_a \leq 10.0$ を満たす。これにより、吸着材 16 の粒子と熱授受材 18 の粒子との隙間が少なくなり、吸着材 16 及び熱授受材 18 が細密に充填される。従って、吸着材 16 と熱授受材 18 との接触領域が十分に確保されるため、吸着材 16 と熱授受材 18 との間を熱が移動しやすくなる。これにより、吸着材 16 からの NH_3 の脱離時に、吸着材 16 の温度低下が一層抑制されると共に、吸着材 16 への NH_3 の吸着時に、吸着材 16 の温度上昇が一層抑制される。

[0037] さらに、容器 17 内の吸着材 16 の粒子の総体積を V_a 、容器 17 内の熱授受材 18 の粒子の総体積を V_m としたときに、 $0.1 \leq V_m / V_a \leq 5.0$ を満たす。これにより、吸着材 16 の温度変化を緩和しつつ、熱授受材 18 の粒子の総体積の増大による吸着器 13 の体格の増大を抑制することができる。

[0038] また、高圧の NH_3 を貯蔵する圧力容器としての容器 17 が円筒状に形成されているので、容器 17 が直方体状または立方体状に形成されている場合に比較して、容器 17 の強度が高くなるため、容器 17 の厚みを薄くすることができる。

[0039] 図 5 は、図 2 に示された吸着器 13 の変形例を示す断面図である。図 5 において、吸着器 13 は、上記の熱授受材 18 に代えて熱授受材 20 を有している。つまり、吸着器 13 の容器 17 内には、複数（ここでは 6 つ）の熱授受材 20 が吸着材 16 と共に混在している。熱授受材 20 は、薄い平板状を呈している。熱授受材 20 は、上記の熱授受材 18 と同じ材料で形成されて

いる。熱授受材 20 には、 NH_3 が通過可能な孔（図示せず）が設けられている。各熱授受材 20 は、互いに平行に等間隔で配置されている。各熱授受材 20 の周縁は、容器 17 の内壁面に接触している。

[0040] 熱授受材 20 が容器 17 の内壁面に接触することにより、吸着材 16 と熱授受材 20 との間の熱移動に加え、容器 17 を介して熱授受材 20 と外気との熱交換が行われるようになる。これにより、吸着器 13 の温度変化を一層緩和することができる。

[0041] また、熱授受材 20 の形状を平板状とすることにより、粒子状の熱授受材 18 を粒子状の吸着材 16 に均等に混合させる場合に比べて、吸着器 13 の製造を容易に行うことができる。

[0042] 上記変形例では、熱授受材 20 の形状は平板状であるが、熱授受材 20 としては、板状を呈していれば、曲板等であってもよい。

[0043] なお、本発明は、上記実施形態には限定されない。例えば、上記実施形態では、容器 17 が円筒形状を有しているが、容器 17 としては、特にそれには限られず、角筒形状等を有していてもよい。

[0044] また、上記実施形態では、反応媒体である NH_3 と組成式 MX_a で表される反応材 15 とを化学反応させて熱を発生させているが、反応媒体としては、特に NH_3 には限られず、 CO_2 等を使用してもよい。反応媒体として CO_2 を使用する場合、 CO_2 と化学反応させる反応材としては、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeO 、 Fe_2O_3 または Fe_3O_4 等が用いられる。

[0045] さらに、上記実施形態では、化学蓄熱装置 10 により熱交換器 3 を介して排気ガスを加熱しているが、本発明は、DOC 4 等の触媒を直接加熱する化学蓄熱装置にも適用可能である。また、本発明は、ディーゼルエンジン 2 の排気系に限られず、ガソリンエンジンの排気系に配設される化学蓄熱装置にも適用可能である。

[0046] また、上記実施形態では、化学蓄熱装置 10 により熱交換器 3 を介して排気ガスを加熱しているが、本発明は、エンジンの排気系以外の加熱対象を加

熱する化学蓄熱装置にも適用可能である。そのような加熱対象としては、エンジンオイル、冷却水または空気等の種々の熱媒体であってもよい。このとき、化学蓄熱装置 10 の反応器 11 を熱媒体が流れる熱媒体流路の外周部（外周部の一部または外周部の全周）に配置して、熱媒体流路そのものを加熱してもよい。また、熱媒体が流れる熱媒体流路に熱交換器を配置して、その熱交換器を介して熱媒体を加熱してもよい。また、反応材を備える反応器と熱交換フィン等の熱交換部とを交互に複数配置した熱交換部一体型の加熱器を構成し、その熱交換部一体型の加熱器を熱媒体が貯蔵されている熱媒体貯蔵部内または熱媒体が流れる熱媒体流路上に配置してもよい。さらに、本発明は、エンジン以外に配設される化学蓄熱装置にも適用可能である。

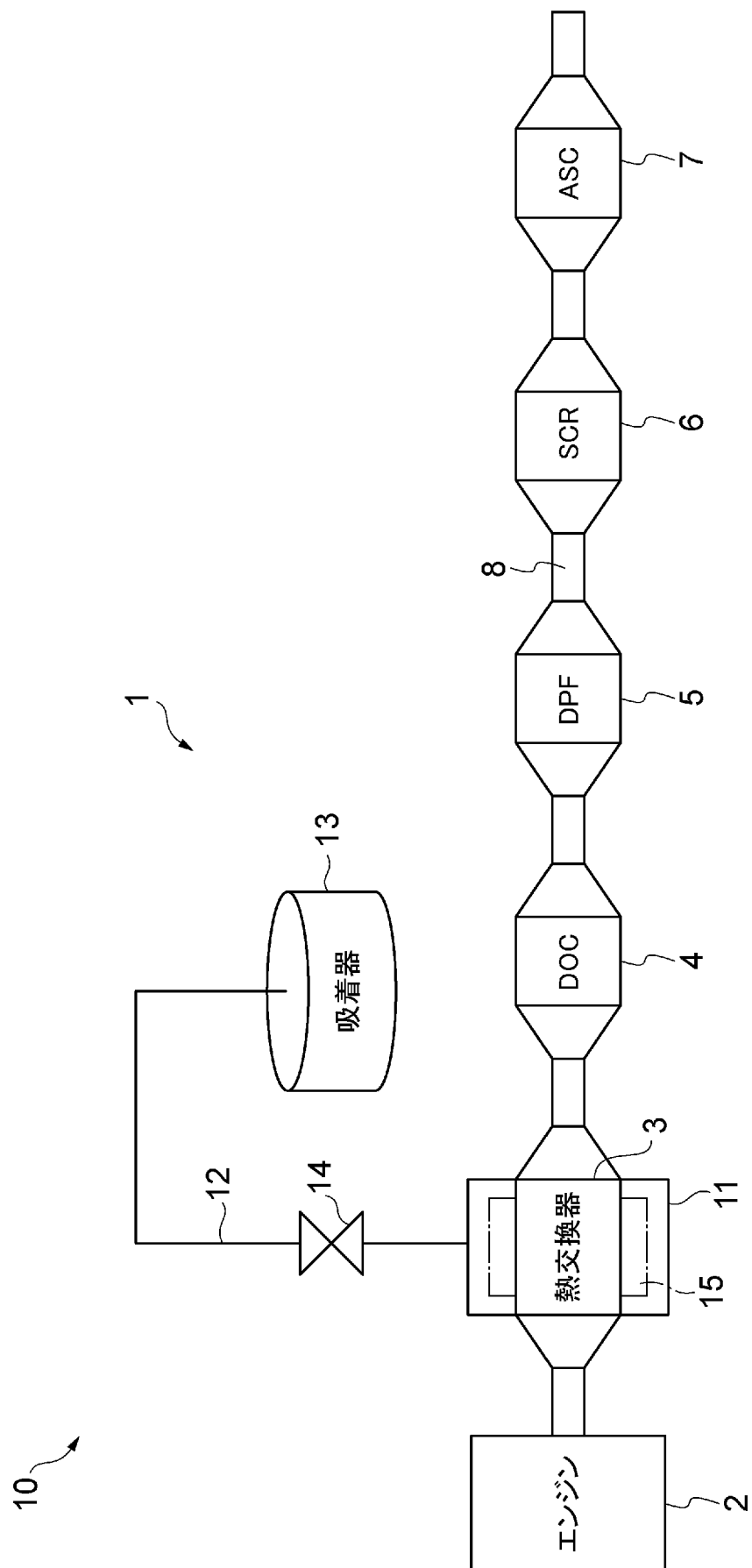
符号の説明

[0047] 10…化学蓄熱装置、11…反応器、13…吸着器（貯蔵器）、15…反応材、16…吸着材、17…容器、18…熱授受材、20…熱授受材。

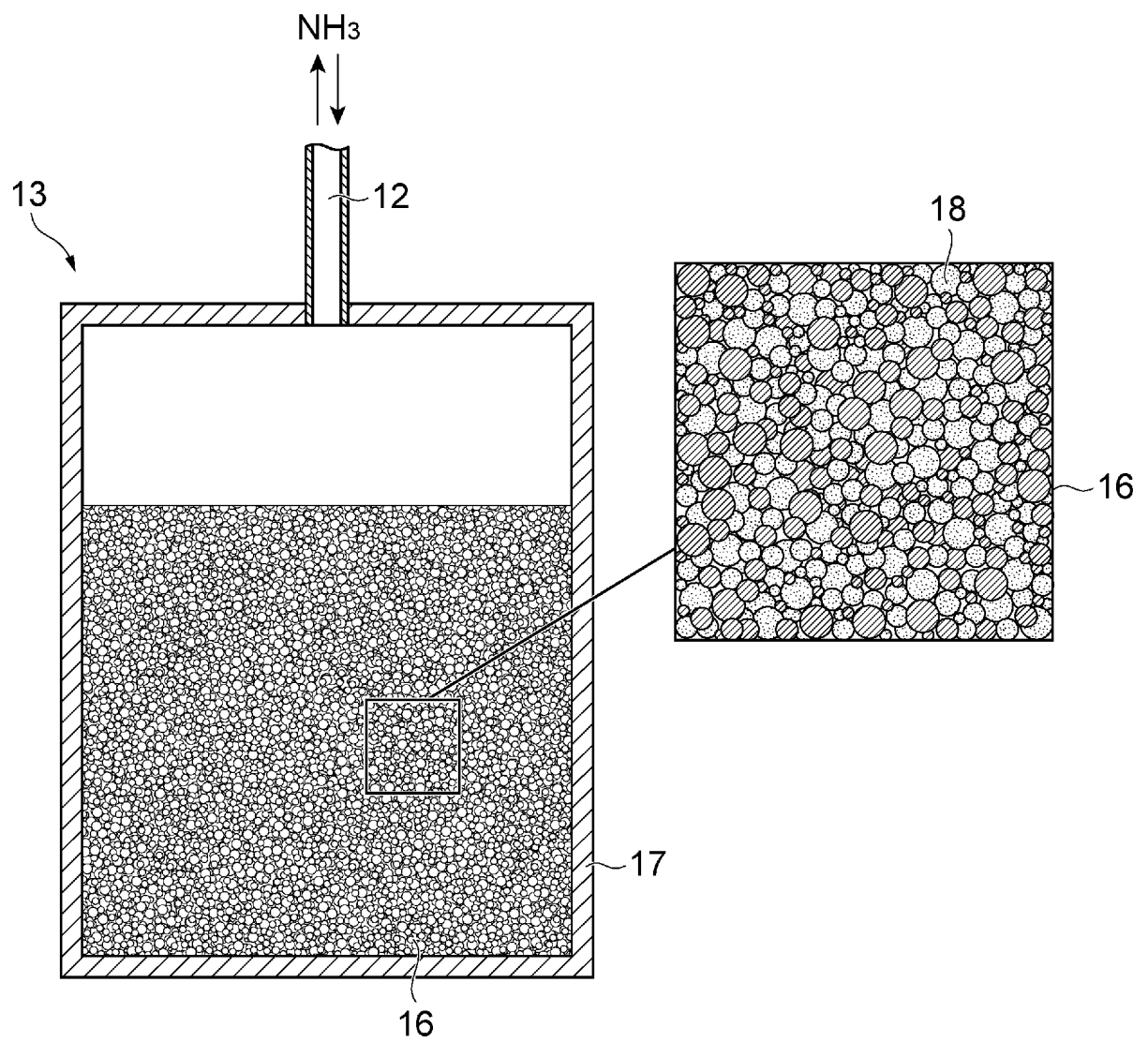
請求の範囲

- [請求項1] 反応媒体との化学反応により発熱すると共に熱が与えられると前記反応媒体が脱離して蓄熱する反応材を有する反応器と、
前記反応器と接続された貯蔵器とを備え、
前記貯蔵器は、前記反応媒体が吸着されると共に前記反応媒体が脱離する吸着材と、前記吸着材を収容する容器とを有し、
前記貯蔵器の前記容器内には、熱伝導率が前記吸着材よりも高く且つ熱容量が前記吸着材よりも大きい熱授受材が前記吸着材と共に混在している、化学蓄熱装置。
- [請求項2] 前記吸着材及び前記熱授受材は、複数の粒子から構成されており、
前記吸着材の粒子のモード径を R_a 、前記熱授受材の粒子のモード径を R_m としたときに、 $0.1 \leq R_m / R_a \leq 10.0$ である、請求項1記載の化学蓄熱装置。
- [請求項3] 前記吸着材及び前記熱授受材は、複数の粒子から構成されており、
前記容器内の前記吸着材の粒子の総体積を V_a 、前記容器内の前記熱授受材の粒子の総体積を V_m としたときに、 $0.1 \leq V_m / V_a \leq 5.0$ である、請求項1または2記載の化学蓄熱装置。
- [請求項4] 前記熱授受材は、板状を呈していると共に、前記容器の内壁面に接触している、請求項1記載の化学蓄熱装置。
- [請求項5] 前記容器は、円筒状に形成されている、請求項1～4の何れか一項記載の化学蓄熱装置。

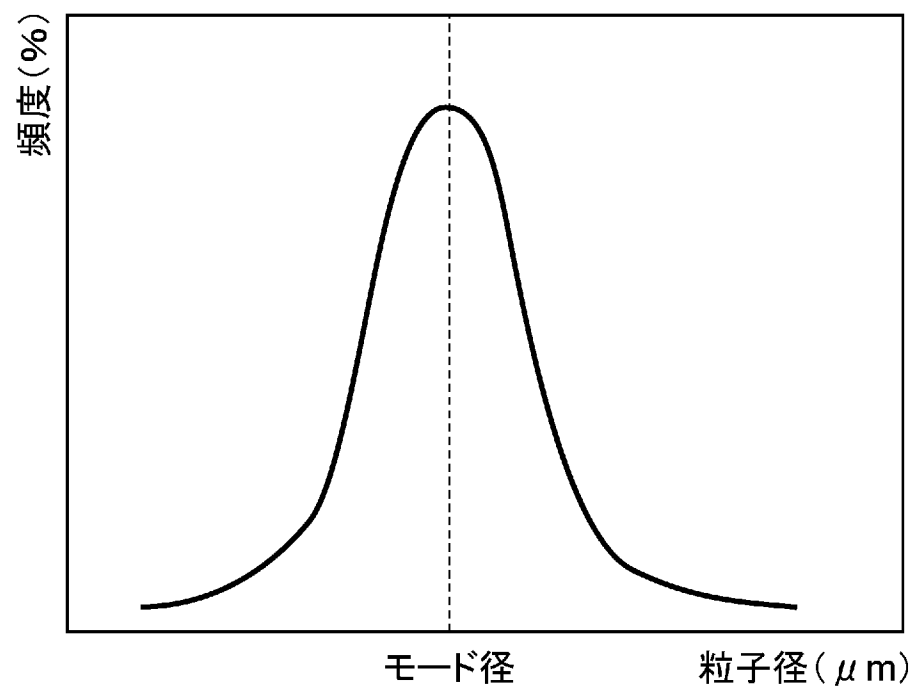
[図1]



[図2]

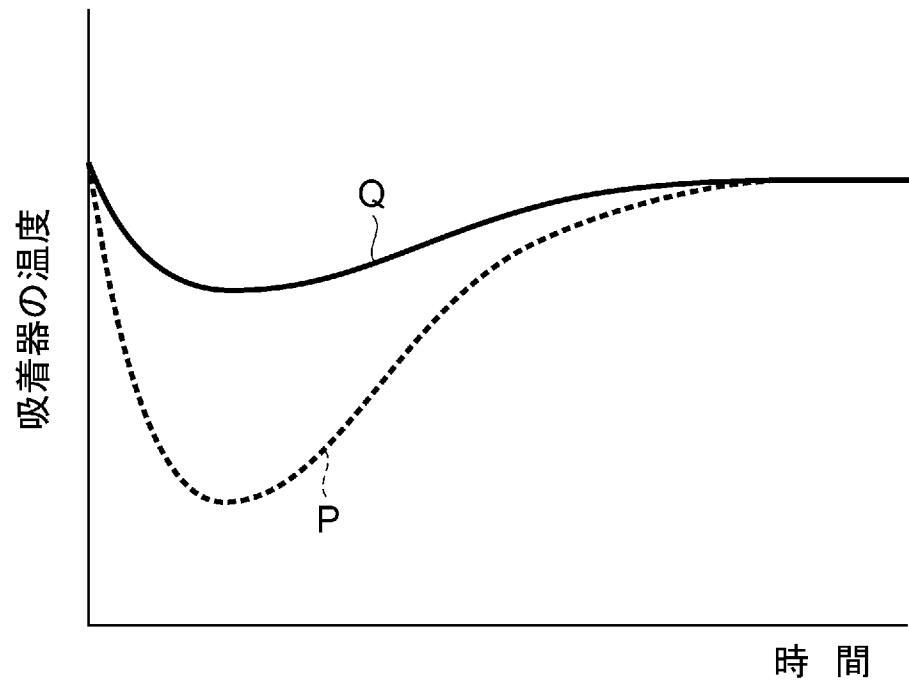


[図3]

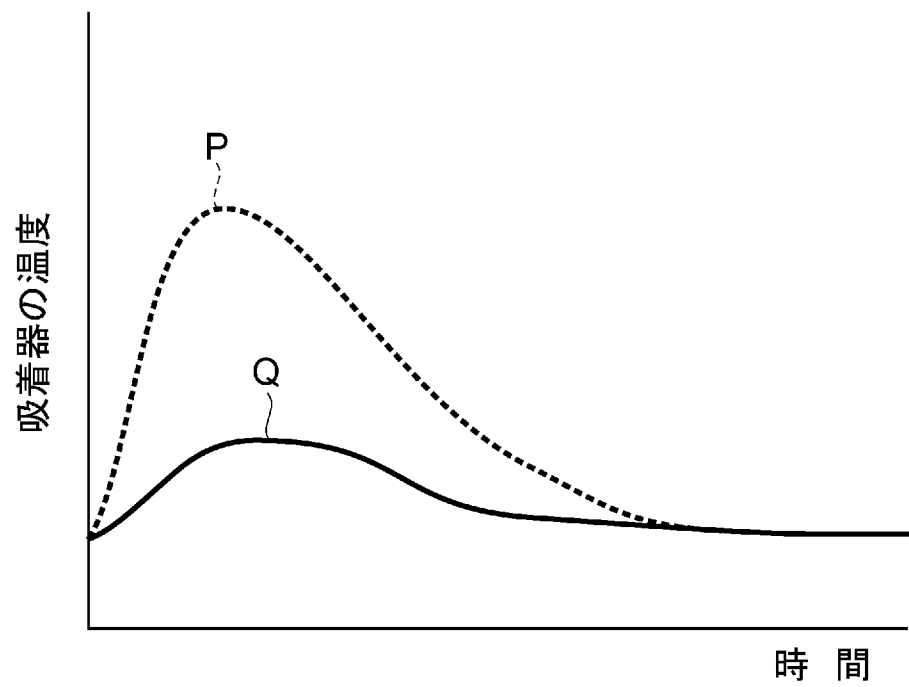


[図4]

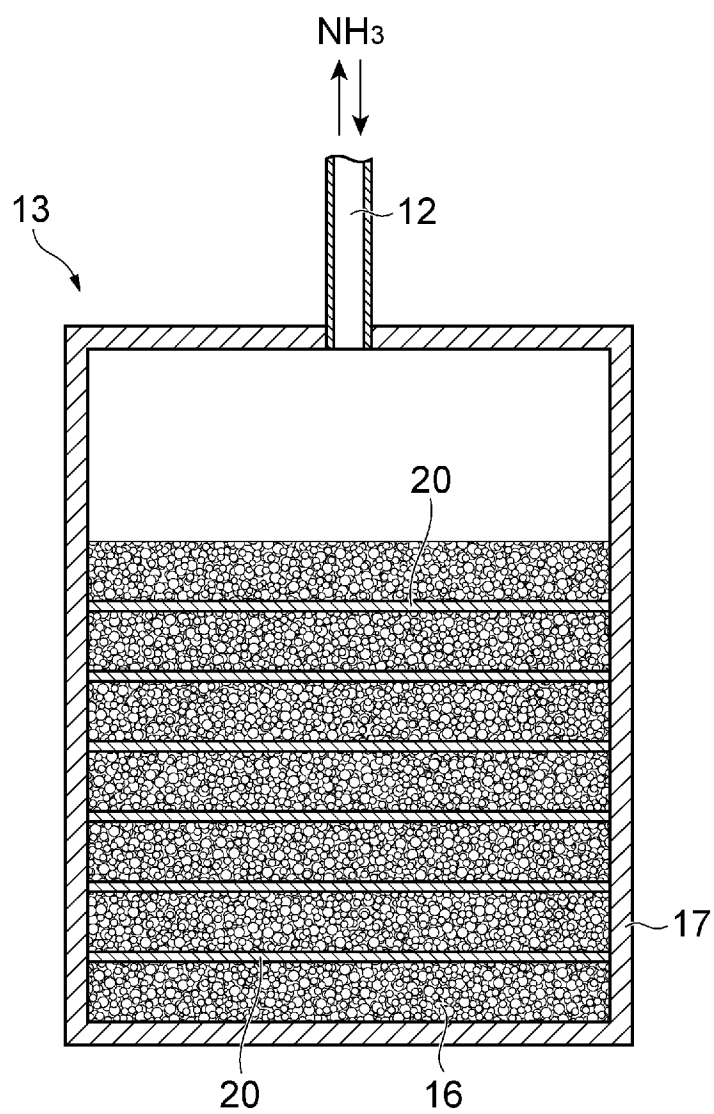
(a)



(b)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	JP 2014-092348 A (Toyota Industries Corp.), 19 May 2014 (19.05.2014), paragraphs [0019] to [0036]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-024231 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraphs [0055] to [0078]; fig. 3 to 6 & WO 2004/109200 A1 & US 2005/0188718 A1 paragraphs [0130] to [0156]; fig. 3 to 6 & EP 1632734 A1 & CN 1701208 A	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
05 August 2016 (05.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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/JP2016/065193

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 2010-522852 A (Amminex A/S), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraphs [0060] to [0069]; fig. 1 to 4 & US 2010/0021780 A1 paragraphs [0073] to [0085]; fig. 1 to 4 & WO 2008/119492 A1 & EP 1977817 A1 & DE 602007010728 D & CN 101678275 A & AT 489158 T & ES 2355274 T	4-5

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

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

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	JP 2014-092348 A（株式会社豊田自動織機）2014.05.19, 段落[0019] - [0036], [図1] - [図4]（ファミリーなし）	1 - 5
Y	JP 2005-024231 A（松下電器産業株式会社）2005.01.27, 段落[0055] - [0078], [図3] - [図6] & WO 2004/109200 A1 & US 2005/0188718 A1, 段落[0130]-[0156], 第3-6図 & EP 1632734 A1 & CN 1701208 A	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

05.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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）

安島 智也

3M

9741

電話番号 03-3581-1101 内線 3377

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	JP 2010-522852 A (アムミネクス・アー／エス) 2010.07.08, 段落 [0060] - [0069], [図1] - [図4] & US 2010/0021780 A1, 段落[0073]-[0085], 第1-4 図 & WO 2008/119492 A1 & EP 1977817 A1 & DE 602007010728 D & CN 101678275 A & AT 489158 T & ES 2355274 T	4 - 5