(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110382989 A (43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201880010578.1

(22)申请日 2018.02.01

(30)优先权数据 2017-044408 2017.03.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日 2019.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2018/003443 2018.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据 W02018/163676 JA 2018.09.13

(71)申请人 日本碍子株式会社 地址 日本国爱知县

(72)发明人 宫入由纪夫 三轮真一

(74)专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所 (普通合伙)11432

代理人 王轶 郑雪娜

(51)Int.GI. F28D 20/00(2006.01) C09K 5/16(2006.01)

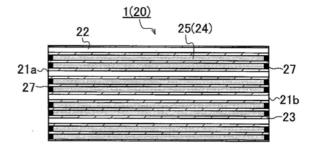
权利要求书1页 说明书15页 附图7页

(54)发明名称

多孔质蜂窝蓄热结构体

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种响应性高的多孔质蜂窝蓄热结构体,所述多孔质蜂窝蓄热结构体,所述多孔质蜂窝蓄热结构体与水等反应介质的扩散性优异、可以抑制局部发热、能够进行迅速的蓄热以及放热。蓄热结构体(1)具备:蜂窝结构体(20),其具有多孔质的隔壁(23),该隔壁(23)区划形成从一个端面(21a)延伸至另一个端面(21b)的多个隔室(22)、并且内部能够流通液体;和蓄热部(25),其是将通过与液体的可逆化学反应进行蓄热以及放热的蓄热材料(24)填充于至少一部分隔室(22)而形成的,在蜂窝结构体(20)的与轴向正交的蜂窝截面上,蓄热部(25)的面积相对于截面积的面积比率为60%~90%的范围。



1.一种多孔质蜂窝蓄热结构体,具备:

蜂窝结构体,所述蜂窝结构体具有多孔质的隔壁,该隔壁区划形成从一个端面延伸至另一个端面的多个隔室、并且内部能够流通反应介质;和

蓄热部,所述蓄热部是将蓄热材料填充于至少一部分所述隔室而形成的,所述蓄热材料通过与所述反应介质的可逆化学反应或物理性吸附脱离进行蓄热以及放热,

在所述蜂窝结构体的与轴向正交的蜂窝截面上,所述蓄热部的面积相对于截面积的面积比率为60%~90%的范围。

2.根据权利要求1所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

进一步具备封孔部,所述封孔部利用封孔材料对所述隔室的所述一个端面以及所述另一个端面进行封孔,从而将所述蓄热材料封入所述隔室,

所述封孔部的气孔率为48%以上。

3.根据权利要求1或2所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

所述隔室构成为包含第一隔室和第二隔室的至少两种隔室,所述第二隔室的形状与所述第一隔室不同,

所述第一隔室以及所述第二隔室根据规定的配设基准进行配设,

在所述第一隔室以及所述第二隔室中的至少任一者形成有所述蓄热部。

4.根据权利要求3所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

将第一隔室总开口率设定为大于第二隔室总开口率,所述第一隔室总开口率表示所述 蜂窝截面中的全部所述第一隔室的合计开口面积相对于所述蜂窝截面的比率,所述第二隔 室总开口率表示所述蜂窝截面中的全部所述第二隔室的开口面积相对于所述蜂窝截面的 比率,

对于所述第一隔室而言,在全部所述第一隔室形成有所述蓄热部,

对于所述第二隔室而言,在全部所述第二隔室或者至少一部分所述第二隔室形成有所述蓄热部。

5.根据权利要求3或4所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

所述多孔质蜂窝蓄热结构体由下述的任一组合形成,所述组合有:所述第一隔室为五边形以及所述第二隔室为四边形、所述第一隔室为八边形以及所述第二隔室为四边形、所述第一隔室为六边形以及所述第二隔室为四边形、或者所述第一隔室为六边形以及所述第二隔室为三角形。

6.根据权利要求1~5中的任意一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中, 所述蜂窝结构体的所述隔壁的热传导率为10W/mK以上。

7.根据权利要求1~6中的任意一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

所述蜂窝结构体的所述隔壁的气孔率为35%~80%的范围。

8.根据权利要求1~7中的任意一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

所述蓄热材料包含碱土金属氧化物以及碱土金属氯化物中的至少任一者作为主成分。

9.根据权利要求1~8中的任意一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,

所述蜂窝结构体是以Si/SiC系陶瓷材料作为主成分而构成的。

多孔质蜂窝蓄热结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔质蜂窝蓄热结构体,进一步详细而言,涉及利用了蓄热材料的多孔质蜂窝蓄热结构体,所述蓄热材料能够通过与反应介质的化学反应或物理性吸附脱离进行响应性特别优异的蓄热以及放热。

背景技术

[0002] 以往,提出了各种关于蓄热结构体(蓄热部件、蓄热系统等)的技术方案,该蓄热结构体利用蓄热材料而对汽车等的废热进行回收以及储藏,并将所储备的热用于下一次引擎启动时的催化剂(废气处理催化剂)的活化(例如参照专利文献1~3)。根据这些技术,将蓄热结构体回收以及储藏的热在适当的时机放出,从而可以迅速地使催化剂升温至催化活性温度,可以缩短显示出高催化活性的时间。

[0003] 由此,可以从引擎刚启动后催化剂就发挥出高催化活性,能够提高废气的净化效率。专利文献1所示的蓄热装置使用了能够进行"蓄热"、进而能够进行将该热释放或放出的"放热"的"化学蓄热材料"作为蓄热材料,该"化学蓄热材料"的"蓄热"是通过与反应介质(水等液体)的可逆化学反应来进行热的回收以及储藏。需要说明的是,也可以使用不属于利用化学反应的蓄热材料的、能够通过物理性吸附以及脱离来进行上述蓄热以及放热的蓄热材料。

[0004] 另外,近年来,为了保护自然环境而积极地进行了大量的努力和活动。例如,为了防止全球气候变暖,在各国的产业活动中要求削减二氧化碳的排放量。

[0005] 为了达成上述目的,尝试了进一步有效地活用通过燃烧煤炭、石油等化石燃料而得到的能量,抑制化石燃料的消耗,直接削减二氧化碳的排放量。在这些努力之中,促进上述蓄热材料的有效利用尤其在汽车领域等中进行了研究,该蓄热材料可以有效地储备热能,而且可以根据需要使用所储备的热能。

[0006] 此处,化学蓄热材料是指,能够通过化学反应进行热的吸收(蓄热)以及放出(放热,发热)的物质或材料。化学蓄热材料能够高效地回收热并长期进行储藏,还能够根据需要将该热释放。进一步,能够可逆地实施该蓄热过程以及放热过程。因此,化学蓄热材料能够反复实行蓄热以及放热,可以在上述的汽车领域中特别有效地使用。

[0007] 关于化学蓄热材料,进一步示例出具体例,例如作为构成该化学蓄热材料的主成分,主要使用碱土金属氧化物等(例如氧化钙(CaO)等)。进一步,使用水(H₂O)等液体作为反应介质,通过使它们互相接触而发生化学反应。该情况下,通过氧化钙以及水的接触而生成氢氧化物(氢氧化钙(Ca(OH)₂))。此时,在生成氢氧化物(生成物)的同时产生热(生成热)。通过利用该产生的热,能够使催化剂等物质的温度上升。

[0008] 另一方面,若从外部对氢氧化物施加热,则会生成氧化钙(CaO)以及水(H₂O),发生吸热反应。此时,所生成的水呈高温,从而相转变为气体(水蒸气)。通过这些原理,化学蓄热材料可以反复进行蓄热过程以及放热过程。

[0009] 另一方面,本申请的申请人对使用了如上所述的化学蓄热材料的新型结构的蓄热

结构体进行了研究,并已提出了技术方案(参照专利文献4)。由此,提出了一种蓄热结构体,其使用了具有隔壁的陶瓷制蜂窝结构体,该隔壁区划形成了作为流体流路的多个隔室,按照每隔一个交替配设的方式向该蜂窝结构体的隔室填充蓄热材料,对填充有蓄热材料的隔室的两端进行封孔,从而将蓄热材料封入一部分隔室。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2011-27311号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2013-112706号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2015-40646号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2013-124823号公报

发明内容

[0016] 对于如上所述的蓄热材料(主要为化学蓄热材料)而言,作为其一般的特性,已知有蓄热以及放热的响应性(或者蓄热放热速度)慢。即,为了使蓄热材料开始蓄热过程以及放热过程,需要从外部施加的热迅速地传递至蓄热材料,或者需要蓄热材料和反应介质(水等)迅速地接触。然而,由于蓄热材料自身的热传导率(或者导热性)低或反应介质相对于蓄热材料的扩散性(或者渗透性等)慢,因此上述响应性不佳成为主要的原因。

[0017] 进一步,若反复实施蓄热过程以及放热过程,则因蓄热材料凝集等原因,蓄热材料与反应介质接触的面积(反应面积)有时变小。由此,因反应面积的减少而有可能无法进行良好的蓄热过程等,蓄热性能或放热性能下降。即,对于以往的蓄热结构体而言,缺乏可以耐受反复使用的"反复耐久性",有时在实际使用上会成为问题。

[0018] 此处,上述专利文献4所示的蓄热结构体的情况下,为了提高上述响应性使用了具有多个隔室的蜂窝结构体,从而可以将与反应介质的扩散性等提高至某种程度,发挥一定的效果。然而,反应介质与蓄热材料之间的接触性(扩散性)仍然不佳,响应性有时产生问题。

[0019] 因此,放热所需要的充分量的反应介质扩散到整个蓄热材料花费时间,或者由外部施加的热传递至蓄热材料花费时间。除此之外,有时反应介质在蓄热材料中扩散时的扩散速度存在偏差,在蓄热材料中发生局部性的发热反应,仅一部分达到高温。该情况下,仅发生了发热反应的部分成为热饱和的状态,有时无法将热高效地传递至其周围。

[0020] 除此之外,以往的蓄热结构体的情况下,所使用的蓄热材料自身的热传导率有时低。因此,所产生的热未迅速地传递至外部,无法有效地用于使催化剂等的温度上升,有时在传递过程中大量发生失去热能的热损失。同样,在蓄热过程中,在对由外部施加的热能进行回收以及储藏的过程中也有可能失去热能。

[0021] 其结果,作为蓄热结构体整体,有时发热速度下降、发热效率或蓄热效率下降,无法在不产生热损失的情况下有效地活用由化石燃料等产生的热能。进一步,上述因蓄热材料凝集而导致反应面积减少,使得蓄热效果以及放热效果下降,有时缺乏反复使用的耐久性。

[0022] 另一方面,专利文献4公开的蓄热结构体的情况下,能够发挥一定的效果,但是蓄热结构体的每单位体积(或单位容积)的蓄热材料的使用量低,因此存在着每单位体积的发

热量或蓄热量必然被抑制的可能性。

[0023] 进一步,专利文献4公开的蓄热结构体为了保持在隔室内部所填充的蓄热材料,设置了一对封孔部,该封孔部利用周知的封孔材料分别对作为流体流路的隔室的一个端面以及另一个端面侧进行封孔。该封孔部使用了气孔率较低的材料,有时反应介质和蓄热材料的接触会因该封孔部的构成而受到相当的限制。

[0024] 因此,鉴于上述情况,本发明的主要课题在于提供一种响应性高的多孔质蜂窝蓄热结构体,其与水等反应介质的扩散性优异、可以抑制局部发热、能够进行迅速的蓄热以及放热。

[0025] 进一步,其课题在于提供一种具备耐久性的多孔质蜂窝蓄热结构体,所述多孔质蜂窝蓄热结构体即使在可逆地反复进行蓄热过程以及放热过程的情况下,也能够不使蓄热性能或放热性下降而反复地实施。

[0026] 根据本发明,提供解决了上述课题的多孔质蜂窝蓄热结构体。

[0027] [1]一种多孔质蜂窝蓄热结构体,具备:蜂窝结构体,所述蜂窝结构体具有多孔质的隔壁,该隔壁区划形成从一个端面延伸至另一个端面的多个隔室、并且内部能够流通反应介质;和蓄热部,所述蓄热部是将蓄热材料填充于至少一部分所述隔室而形成的,所述蓄热材料通过与所述反应介质的可逆化学反应或物理性吸附脱离进行蓄热以及放热,在所述蜂窝结构体的与轴向正交的蜂窝截面上,所述蓄热部的面积相对于截面积的面积比率为60%~90%的范围。

[0028] [2]根据上述[1]所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,进一步具备封孔部,所述封孔部利用封孔材料对所述隔室的所述一个端面以及所述另一个端面进行封孔,从而将所述蓄热材料封入所述隔室,所述封孔部的气孔率为48%以上。

[0029] [3]根据上述[1]或[2]所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述隔室构成为包含第一隔室和第二隔室的至少两种隔室,所述第二隔室的形状与所述第一隔室不同,所述第一隔室以及所述第二隔室根据规定的配设基准进行配设,在所述第一隔室以及所述第二隔室中的至少任一者形成有所述蓄热部。

[0030] [4]根据上述[3]所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,将第一隔室总开口率设定为大于第二隔室总开口率,所述第一隔室总开口率表示所述蜂窝截面中的全部所述第一隔室的合计开口面积相对于所述蜂窝截面的比率,所述第二隔室总开口率表示所述蜂窝截面中的全部所述第二隔室的开口面积相对于所述蜂窝截面的比率,对于所述第一隔室而言,在全部所述第一隔室形成有所述蓄热部,对于所述第二隔室而言,在全部所述第二隔室形成有所述蓄热部。

[0031] [5]根据上述[3]或[4]所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述多孔质蜂窝蓄热结构体由下述的任一组合形成,所述组合有:所述第一隔室为五边形以及所述第二隔室为四边形、所述第一隔室为八边形以及所述第二隔室为四边形、所述第一隔室为六边形以及所述第二隔室为四边形、或者所述第一隔室为六边形以及所述第二隔室为三角形。

[0032] [6]根据上述[1] \sim [5]中的任一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述蜂窝结构体的所述隔壁的热传导率为10W/mK以上。

[0033] [7]根据上述[1] \sim [6]中的任一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述蜂窝结构体的所述隔壁的气孔率为35% \sim 80%的范围。

[0034] [8]根据上述[1]~[7]中的任一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述蓄热材料包含碱土金属氧化物以及碱土金属氯化物中的至少任一者作为主成分。

[0035] [9]根据上述[1] \sim [8]中的任一项所述的多孔质蜂窝蓄热结构体,其中,所述蜂窝结构体是以Si/SiC系陶瓷材料作为主成分而构成的。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体,通过设置在具有多孔质的隔壁的蜂窝结构体的多个隔室填充蓄热材料而得的蓄热部,可以使反应介质在隔室以及多孔质的隔壁的内部流通。由此,蓄热部(蓄热材料)和反应介质的接触迅速地进行,使进行蓄热以及放热的响应性优异。进一步,通过较高地设定将蓄热部封入隔室的封孔部的气孔率,反应介质可以通过该封孔部而与蓄热部接触,可以使上述响应性更优异。

[0038] 进一步,通过在多个隔室分别形成蓄热部,即使反复进行蓄热以及放热,也可以限制蓄热部凝集为较大的块状。其结果,反复耐久性优异,即使可逆地反复进行蓄热过程以及放热过程,也不会损害反应介质的扩散性,不存在蓄热性能等下降的风险。

附图说明

[0039] 图1是示意性地表示使用了本实施方式的多孔质蜂窝结构体的蓄热系统中的蓄热 过程的说明图。

[0040] 图2是示意性地表示图1的蓄热系统中的放热过程的说明图。

[0041] 图3是表示多孔质蜂窝蓄热结构体的概略构成的立体图。

[0042] 图4是表示图3的多孔质蜂窝蓄热结构体的概略构成的A-A'线截面图。

[0043] 图5是表示另一例的多孔质蜂窝蓄热结构体的概略构成的立体图。

[0044] 图6是表示图5的多孔质蜂窝蓄热结构体的概略构成的B-B'线截面图。

[0045] 图7是表示图5的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0046] 图8是表示另一例的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0047] 图9是表示改变了隔室填充率的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0048] 图10是表示另一例的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0049] 图11是表示改变了隔室填充率的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0050] 图12是表示另一例的多孔质蜂窝蓄热结构体的蜂窝截面的局部放大截面图。

[0051] 图13是示意性地表示用于测量发热量以及发热峰到达时间的实验装置的说明图。

具体实施方式

[0052] 以下,参照附图,对本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体的实施方式进行说明。需要说明的是,本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体并不限于以下的实施方式,只要不脱离本发明的要旨,可以进行各种设计的变更、修正以及改良等。

[0053] 1. 蓄热系统

[0054] 本发明的一个实施方式的多孔质蜂窝蓄热结构体1(以下简称为"蓄热结构体1")可以作为图1以及图2示意性地表示的蓄热系统2的一部分而被采用并使用。

[0055] 如图1以及图2所示,蓄热系统2主要具备储液罐3、蓄热体4、液体注入机构部5和液体回收机构部6而构成,所述储液罐3暂时存积作为反应介质的液体7,所述蓄热体4包含进行蓄热以及放热的蓄热结构体1,所述液体注入机构部5向蓄热体4注入液体7,所述液体回收机构部6从蓄热体4回收液体7以进行再利用。此处,液体7相当于本发明中的反应介质。

[0056] 通过使用上述构成的蓄热系统2,可以利用构成蓄热体4的一部分的本实施方式的蓄热结构体1的化学反应(蓄热反应以及放热反应),进行蓄热过程(参照图1)以及放热过程(参照图2),在蓄热过程中,对从外部施加的热HT进行回收并暂时存积;在放热过程中,通过与液体7的接触,在适当的时机将储存于蓄热结构体1的热HT向外部放出。

[0057] 此处,上述蓄热系统2能够可逆地实施蓄热过程以及放热过程。即,可以反复进行利用了蓄热结构体1的蓄热以及放热。此处,如前文所示,本实施方式的蓄热结构体1使用了通过与液体7的接触发生化学反应而能够进行蓄热以及放热的所谓"化学蓄热材料"。特别是,除非特别限定,以下假设为"化学蓄热材料"来进行说明。

[0058] 进一步,关于上述蓄热系统2的各构成及其作用等,以下进行详细叙述。储液罐3呈在内部设置有能够暂时存积液体7的储液空间8的罐结构或槽结构,所述液体7用于与构成蓄热体4(详细内容在后文进行叙述)的蓄热结构体1发生化学反应。

[0059] 需要说明的是,能够存储于储液空间8的液体7为通过与蓄热结构体1的接触而发生放热反应等的液体即可,例如可以使用周知的"水"作为液体7。通过使用水作为液体7,具有蓄热系统2中的液体7的入手容易性、处理容易性等优点。另外,构建蓄热系统2时,不需要特别的设备,关于泄露时的应对等也可以变得容易,可以实现设备成本或运转成本的降低。

[0060] 此处,使用水作为液体7的情况下,该水的种类没有特别限定。例如,除通常的自来水(出厂水)或井水等之外,还可以适当地使用蒸馏水、离子交换水等。如前文所述,在蓄热系统2中,液体7被回收并再利用。因此,特别优选使用例如离子交换水等,其预先将有机物等成分除去而能够长期使用。

[0061] 由此,抑制了在储液罐3内以及蓄热体4的内部产生有机物等的可能性,可以在较长时间内不进行更换液体7的作业。另外,构成储液罐3的材质没有特别限定,可以为周知的材质,例如具有在通常的使用条件下不会破损的一定程度的强度、且不会发生所储存的液体7漏出到外部的例如金属材料、树脂材料或将这些材料组合而构建的材料。

[0062] 另一方面,蓄热体4主要具备本实施方式的蓄热结构体1(详细内容在后文进行叙述)和大致中空状的反应容器10而构成,所述蓄热结构体1能够通过与液体7的化学反应而进行蓄热以及放热,所述反应容器10在容器内部具有收纳空间9,能够内藏蓄热结构体1。此处,反应容器10可以主要使用例如不锈钢、铁等导热性优异的周知的金属材料来构成。进一步,由于需要在收纳空间9中注入液体7、并且利用液体7将蓄热结构体1的周围填满,因此呈液体7不会漏出的液密结构。

[0063] 另外,在利用蓄热结构体1的蓄热过程中,在收纳空间9中有可能产生水蒸气等气体11。其结果,收纳空间9内的压力上升,将反应容器10的容器壁(未图示)从内部的收纳空间9向外侧强烈地推出、想要使反应容器10膨胀的力发挥作用。因此,优选使用容器壁不会变形且具备耐压性以及耐久性的反应容器10,以便即使发生这种收纳空间9中的压力上升,反应容器10也不会膨胀。

[0064] 另一方面,液体注入机构部5主要具备管状的液体流通管12、和用于通过该液体流

通管12将储液罐3内的液体7送入收纳空间9的机构(注入部)而构成,所述管状的液体流通管12用于将上述的储液罐3以及蓄热体4的反应容器10之间连通并供给液体7。

[0065] 需要说明的是,在使用了本实施方式的蓄热结构体1的蓄热系统2中,作为上述注入部的构成,采用了注入阀门13的构成,该注入阀门13设置于液体流通管12的管路中途,能够任意地控制液体7的注入时机以及注入量等。通过该注入阀门13的打开操作,能够从储液罐3向收纳空间9注入(供给)液体7。

[0066] 在图1等所示的蓄热系统2中,注入阀门13以及蓄热体4被表示在相对于储存在储液罐3的液体7的液面位于下方的位置。因此,通过进行注入阀门13的打开操作,储液罐3内的液体7就会因重力而向下方流下来。其结果,液体7被注入反应容器10的收纳空间9。

[0067] 需要说明的是,除了如上所述的通过重力来注入液体7之外,也可以进一步设置注入部,所述注入部改善对蓄热结构体1的扩散性。例如,可以设置强制注入单元,其根据注入阀门13的打开操作的时机,利用压缩空气等从储液罐3强制性地注入液体7。由此,可以增加液体7的每单位时间的供给量,可以在短时间内利用液体7将收纳空间9内填满。因此,可以迅速地进行蓄热结构体1和液体7的接触,可以改善扩散性以及响应性。

[0068] 通过使用上述蓄热系统2,能够从蓄热系统2刚开始运转就利用蓄热体4进行放热,与以往相比,可以进一步缩短到达使催化剂活化的温度(催化活性温度)为止的温度。此时,注入阀门13的开闭操作例如也可以利用周知的电磁阀等来进行电磁控制。由此,可以精密地调控蓄热系统2的控制时机。需要说明的是,液体注入机构部5并不限于上述构成。

[0069] 另一方面,液体回收机构部6主要具备与反应容器10的收纳空间9连通的管状的排出管14、和冷却回收部15而构成,所述冷却回收部15使因液体7及蓄热结构体1的接触而生成的气体11(例如水蒸气等)从收纳空间9经由排出管14排出、进而对气体11进行冷却,从而以液体7的形式进行回收。

[0070] 需要说明的是,虽未在图1以及图2进行图示,但为了从收纳空间9将气体11强制性地排出,例如可以设置吸入泵(排出泵)等强制排出单元。此处,在图1以及图2的蓄热系统2中使用了以下结构:与反应容器10连接的排出管14的一部分为与所述的液体注入机构部5的液体流通管12的一部分共有的构成,排出管14的中途分支并与冷却回收部15连接。

[0071] 从收纳空间9排出的气体11被送至与排出管14的一端连接的冷却回收部15,在该冷却回收部15被冷却,由此从气体11相转变为液体7。此处,冷却回收部15进一步与储液罐3连接,因此相转变而得的液体7再次储存于储液罐3的储液空间8。

[0072] 冷却回收部15具有将高温的气体11冷却并液化的功能,例如如图1以及图2所示,可以采用通过具备多个放热板15a而增加与外部空气的接触面积由此来进行冷却的空冷方式、和通过与水或其它制冷剂的接触来进行冷却的制冷剂方式等。

[0073] 如此,在蓄热系统2中,可以从外部施加热HT,并将热HT储备在收纳于反应容器10内的蓄热结构体1中(蓄热过程:参照图1),进一步,从储液罐3注入液体7,由此可以通过储备了热HT的蓄热结构体1和液体7的接触将热HT释放或放出(放热过程:参照图2)。蓄热系统2可以反复实施该蓄热过程以及放热过程。

[0074] 进一步,在该过程的反复中,从储液罐3被注入到蓄热体4的液体7在放热过程被消耗,并且在蓄热过程时从反应容器10被排出的气体11相转变为液体7并被回收。即,液体7可以在蓄热系统2中循环并再利用。

[0075] 此处,图1以及图2的蓄热系统2示出了使用氧化钙 (Ca0) 作为蓄热材料、并以水 (H₂0) 作为反应介质的示例的蓄热系统。蓄热材料在蓄热过程中以氢氧化钙 (Ca (0H) $_2$) 的形式存在,在环境温度达到能够蓄热的温度以上的阶段,通过吸热反应 (脱水反应) 而变化为氧化钙 (Ca0) (参照图1的化学式)。在该状态下,氧化钙 (Ca0) 和水 (H₂0) 接触,从而发生发热反应 (水合反应),放出热HT (参照图2的化学式)。

[0076] 该情况下,氧化钙(Ca0)除非与水接触,否则即使温度下降也可以维持原本的状态。因此,不需要特别使反应容器10等为绝热结构。另外,所使用的蓄热材料可以不为一种,可以混合使用多种蓄热材料。

[0077] 2. 蓄热结构体

[0078] 接着,对能够用于上述蓄热系统2的、本实施方式的"蓄热结构体1"的构成的详细内容进行说明。如图3以及图4所示,本实施方式的蓄热结构体1主要具备陶瓷制的蜂窝结构体20和蓄热部25而构成,所述蜂窝结构体20具有多孔质的隔壁23,该隔壁23区划形成构成为从一个端面21a延伸至另一个端面21b的空间的多个隔室22、并且液体7(相当于反应介质)能够在内部流通,所述蓄热部25是将能够通过与液体7的可逆化学反应而进行蓄热以及放热的蓄热材料填充于至少一部分隔室22而形成的。

[0079] 蜂窝结构体20的外观形状没有特别限定,例如如图3所示,可以为呈大致棱柱状的结构的外观形状,或者也可以为呈大致圆柱状的结构的外观形状等。可以根据上述的蓄热体4的反应容器10的收纳空间9的形状而任意构成。另外,作为在一个端面21a以及另一个端面21b之间进行流通的空间的隔室形状、亦即隔室22的开口部的形状没有特别限定,可以呈圆形、椭圆形、三角形、四边形以及其它多边形。

[0080] 蜂窝结构体20可以使用耐热性以及耐腐蚀性等优异的、以往所周知的陶瓷材料来构成。关于陶瓷制的蜂窝结构体20的详细内容,以下进行叙述。另外,蜂窝结构体20的隔室密度等没有特别限定,例如特别优选使用100cpsi~900cpsi(Cells per square inches)、换言之15.5隔室/cm²~140隔室/cm²的范围的蜂窝结构体。

[0081] 若隔室密度的值过低,则会引起蜂窝结构体20自身的强度不足,有可能损害作为蓄热结构体1使用时的耐久性。进一步,有效GSA(几何学表面积)不足的可能性也会变高。另一方面,若隔室密度过高,则会导致隔壁23等的致密化,液体7流通时的压力损失有可能变大。因此,特别优选将隔室密度设定为上述范围。

[0082] 进一步,蓄热结构体1设定为蓄热部25所占的面积相对于蜂窝截面26的截面积的比率(以下简称为"蓄热部面积比率")为60%~90%的范围,所述蜂窝截面26为上述蜂窝结构体20的沿着与轴向(图4或者图6中的纸面左右方向)正交的方向(相当于图4或者图6中的纸面上下方向)的切割面。

[0083] 图7是在蜂窝截面26中的全部隔室22设置了蓄热部25的蓄热结构体1a的蜂窝截面26的局部放大截面图。该情况下,在全部隔室22设置了蓄热部25,因此隔室填充率=100%。

[0084] 蓄热部面积比率是指,将设置了蓄热部25的隔室22的开口面积全部相加而得到的蓄热部总面积在蜂窝截面26的截面积(蜂窝截面的截面积)中所占的比率,可以利用"蓄热部面积比率(%)=蓄热部总面积/蜂窝截面的截面积×100"来算出。

[0085] 若蓄热部面积比率的值变大,则表示蓄热结构体1的每单位体积(或单位容积)的蓄热材料24的使用量多。本实施方式的蓄热结构体1设定为该蓄热部面积比率至少为60%

以上,因此,与以往的蓄热结构体相比,使用了较多的蓄热材料24。其结果,可以增大蓄热结构体的每单位容积的吸热发热量。

[0086] 蓄热部面积比率不足60%的情况下,每单位体积的蓄热材料24的使用量变低,因此无法得到充分的蓄热等效果。与此相对,若蓄热部面积比率超过90%,则蓄热部25所占有的区域变多,因此会导致区划形成蜂窝结构体20的隔室22的隔壁23的隔壁厚度变薄、或隔壁23的数量减少。其结果,产生:蜂窝结构体20的强度下降,蓄热结构体1的耐久性下降,蓄热结构体1容易因在使用时等从外部施加的冲击而破损等问题,并且无法充分确保反应物质的通路,因此反应速度下降。所以,将蓄热部25在蜂窝截面26中所占的蓄热部面积比率规定在上述范围内。

[0087] 进一步,本实施方式的蓄热结构体1具备多个封孔部27,该封孔部27利用封孔材料分别对隔室22的一个端面21a侧以及另一个端面21b侧进行封孔,从而将蓄热材料24封入隔室22(参照图3以及图4等)。由此,由填充至隔室22的蓄热材料24形成的蓄热部25不会从该隔室22流出,可以保持被封入的状态。

[0088] 需要说明的是,蓄热材料24相对于隔室22的填充率(或封入体积率)没有特别限定,可以设定为相对于隔室22的空间小于100%、更优选为70%~90%的范围。此处,填充率(封入体积率)是指,蓄热材料24(蓄热部25)的体积在一对封孔部27之间的隔室22的空间的体积中所占的比率。此处,填充率为100%以上的情况下,因放热过程所产生的热使一部分蓄热部25膨胀,有可能将封孔部27从隔室22推出、一部分蓄热部25从隔室22漏出。因此,将填充率设定为上述范围。

[0089] 封孔部27可以采用以往周知的方法而设置于蜂窝结构体20的隔室22。作为一例,将膜分别贴合在蜂窝结构体20的一个端面21a以及另一个端面21b,向与设置封孔部27的隔室22对应的位置照射激光,从而在该膜上设置穿孔部。由此,得到用于形成封孔部27的掩模膜。

[0090] 之后,将作为封孔部27的原料的浆料状封孔材料(未图示)放置于掩模膜上,反复进行数次刮浆,从而将封孔材料填充于与穿孔部相对的位置的隔室22。此时,浆料状的封孔材料中包含在烧成时氧化消失的淀粉、树脂、碳等造孔材料。之后,经干燥等处理,形成与一个端面21a等相距规定的封孔深度的封孔部27。此处,如前文所述,封孔材料可以使用与蜂窝结构体20相同的陶瓷材料作为主成分。

[0091] 如上所述,在一个端面21a侧形成封孔部27后,使该一个端面21a侧朝下而放置蜂窝结构体20。然后,与上述同样,将膜贴合在另一个端面21b,向与设置蓄热部25以及封孔部27的隔室22相对的位置照射激光,在膜上设置穿孔部。由此,完成了掩模膜。之后,从穿孔部将主要被调整为粉末状的蓄热材料24投入隔室22的内部,进行填充。此时,按达到如上所述的填充率对蓄热材料24的填充量进行调整。

[0092] 再之后,与一个端面21a侧同样,将浆料状的封孔材料放置于掩模膜上,进行刮浆,从而将封孔材料填充于与穿孔部相对的位置,形成封孔部27。由此可以得到本实施方式的蓄热结构体1,其形成了对蜂窝结构体20的至少一部分隔室22填充蓄热材料24而得的蓄热部25。

[0093] 此处,对上述隔室22的一个端面21a以及另一个端面21b进行封孔的封孔部27的气孔率设定为48%以上。由此,通过使封孔部27的气孔率为48%以上,作为反应介质的液体7

可以在封孔部27的内部流通。其结果,一部分液体7可以通过封孔部27而到达蓄热部25。由此,可以进一步提高液体7的扩散性。

[0094] 如前文所示,构成蓄热结构体1的蜂窝结构体20的隔壁23也为多孔质的隔壁。因此,从储液罐3经由液体注入机构部5而被注入反应容器10的收纳空间9的液体7的一部分可以在蜂窝结构体20的多孔质的隔壁23的内部流通,并且到达蓄热部25。需要说明的是,关于蜂窝结构体20的气孔率等的详细内容,以下进行叙述。

[0095] 如此,与以往的不具有蜂窝形状的蓄热结构体(蓄热部件)相比,本实施方式的蓄热结构体1的液体7的扩散性特别优异。因此,蓄热过程以及放热过程中的响应性(蓄热放热速度)优异。进一步,在蓄热结构体1的各部位中与液体7的接触不会产生偏差,因此蓄热结构体1的一部分不会局部达到高温。因此,不会发生局部的热HT的饱和,可以进行良好的热HT的传递。

[0096] 如上所述,构成蓄热结构体1的蜂窝结构体20由陶瓷材料构成,区划形成多个隔室22的隔壁23使用了具备多个气孔的多孔质的材料。因此,如上所述,作为反应介质的液体7可以容易地通过隔壁23的内部。因此,即使为位于蜂窝结构体20的隔室22的中央附近(亦即处于分别远离一个端面21a以及另一个端面21b的位置的部位)的蓄热部25(蓄热材料24),与该液体7的接触也是容易的。

[0097] 此处,蜂窝结构体20的隔壁23的气孔率可以为35%~80%的范围。由此,可以使液体7在隔壁23的内部的流通(或扩散性)良好。即,通过具备35%以上的气孔率,液体7向隔壁23的内部的渗透、浸入变得容易。由此,与蓄热材料24等的接触变得良好。另一方面,气孔率超过80%的情况下,隔壁23的强度有可能下降。其结果,蜂窝结构体20整体或蓄热结构体1整体的强度下降,面对来自外部的冲击等有可能变得极其脆弱。因此,为了确保充分的气孔率、并具备能够对抗来自外部的冲击等的实用方面充分的强度,气孔率的上限值设定为80%。需要说明的是,隔壁23的气孔率以及之前所示的封孔部27的气孔率等可以利用以往周知的方法(例如水银压入法)等来进行测量。

[0098] 并且,该隔壁23(蜂窝结构体20)的热传导率的值只要为4W/mK以上即可,特别优选设定为10W/mK以上。由此,蓄热部25进行蓄热以及放热时,位于其周围的隔壁23的导热性良好,因此能够进行迅速的热HT的移动。其结果,使用上述的蓄热系统2,例如能够迅速地使用于废气净化的催化剂上升至催化活性温度,此外,即使是从外部施加热HT的情况下也能够以良好的效率进行热HT的回收、储藏。即,可以在蓄热以及放热的过程中减少热损失。

[0099] 作为构成蜂窝结构体20的材料,可以使用例如以硅(Si)或碳化硅(SiC)等作为主成分的Si/SiC系陶瓷材料、或以堇青石作为主成分的堇青石系陶瓷材料作为骨料。此外,也可以使用金属结合SiC或氮化硅(Si₃N₄)以及金属复合氮化硅作为主成分的陶瓷材料。进一步,作为金属结合SiC等,可以例示出金属含浸SiC、Si结合SiC、以及通过金属Si和其它金属结合而成的SiC等,作为其它金属,可以使用铝(Al)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、铍(Be)、镁(Mg)以及钛(Ti)等。

[0100] 另外,之前所示的用于构成封孔部27的封孔材料也可以使用包含如上所述的Si/SiC系陶瓷材料等作为主成分的材料。需要说明的是,"主成分"是指,构成蜂窝结构体20或封孔部27的主要成分,例如可以定义为包括相对于材料整体为50质量%以上的硅以及碳化硅(或堇青石)等的成分,或者成分比最高的成分等。

[0101] 进一步,收纳在收纳空间9的蓄热结构体1和反应容器10的内壁面(未图示)之间可以设置缓冲材料或间隔件等(未图示),所述缓冲材料或间隔件等使蓄热结构体1的收纳状态稳定、对施加于反应容器10的冲击进行缓和或吸收。

[0102] 另一方面,构成蓄热部25的蓄热材料24利用了能够通过与液体7的接触而发生化学反应、进行放出热HT的放热(发热反应)以及吸收热HT的蓄热(吸热反应)的材料。需要说明的是,除化学反应之外,也可以为能够通过物理性吸附以及脱离而进行放热以及蓄热的材料。

[0103] 作为构成蓄热材料24的蓄热材料,可以使用例如氧化钡(Ba0)、氧化镁(Mg0)、氧化钙(Ca0)以及氧化锶(Sr0)等碱土金属氧化物;氯化钙(CaCl2)等碱土金属氯化物;或选自它们之中的混合物。进一步,在这些碱土金属氧化物或碱土金属氯化物等蓄热材料中混合各种粘合剂等来形成蓄热材料24。此处,作为液体7选择水、作为蓄热材料24选择氧化钙(Ca0)的情况下,蓄热以及放热中的化学反应式示于图1以及图2。

[0104] 3. 蓄热部的配设基准

[0105] 在本实施方式的蓄热结构体1中,用于从多个隔室22中选择性地设置蓄热部25以及用于将其封入的封孔部27的配设基准没有特别限定。此处,在图3以及图4所示的蓄热结构体1中如下设定:在包括纵向4个隔室×横向4个隔室22的单位区域R(参照图3中的双点划线框内)中,针对11个隔室22设置蓄热部25(封孔部27),在5个隔室22未设置蓄热部25(封孔部27)。重复该配设基准,从而构建了图3以及图4所示的本实施方式的蓄热结构体1。

[0106] 上述配设基准为一例,除此之外可以任意地设定。例如,在图5~7所示的另一例构成的蓄热结构体1a的情况下,针对蜂窝结构体20中区划形成的多个隔室22全部设置蓄热部25(封孔部27)。此处,在图5~7的蓄热结构体1a中,关于与已说明的蓄热结构体1(参照图3、4)相同的构成,赋予相同的符号并省略详细的说明。通过针对全部隔室22形成蓄热部25,与蓄热结构体1相比,可以增加每单位体积的蓄热材料24的使用量。该情况下,隔室填充率为100%。由此,可以提高基于蓄热材料24以及蓄热部25的蓄热效果以及放热效果。

[0107] 另一方面,由于在蜂窝结构体20的全部隔室22中填充蓄热材料24,并通过蓄热部25以及封孔部27进行封堵,因此液体7的扩散性有可能低于之前所示的蓄热结构体1,随之导致响应性也会变低。因此,可以根据使用状况等分别将蓄热结构体1或蓄热结构体1a区分使用。

[0108] 如上所示,本实施方式的蓄热结构体1、1a设置了在蜂窝结构体20的至少一部分隔室22填充蓄热材料24而成的蓄热部25,从而可以得到液体7的扩散性优异、蓄热以及放热的响应性良好的蓄热结构体。进一步,通过设置48%以上的高气孔率的封孔部27,液体7从蜂窝结构体20的一个端面21a侧以及另一个端面21b侧的流通变得容易,并且可以防止封入隔室22的蓄热材料24(蓄热部25)从该隔室22流出。

[0109] 另外,通过为针对至少一部分的隔室22未设置蓄热部25的构成,可以在一个端面21a以及另一个端面21b之间确保液体7流通的流路,可以缩短液体7的供给或者注入时间。可以得到反应响应性优异的蓄热结构体1。特别是,通过使蓄热部25在蓄热结构体1的蜂窝截面26中所占的面积比率为至少60%以上,能够使每单位体积(每单位容积)的发热量足够高,可以缩短使催化剂到达催化活性温度为止的时间。

[0110] 4.不同的隔室形状的组合

[0111] 本发明的蓄热结构体并不限于如上所示的由蜂窝截面的隔室形状相同的隔室构成的蓄热结构体。例如,如图8所示,可以为以下的蓄热结构体:包含隔室形状以及隔室的开口面积(隔室开口率)等分别不同的至少两种以上的第一隔室32a以及第二隔室32b,并根据规定的配设基准来配设这些隔室32a、32b。此处,隔室的开口面积是指,各隔室32的开口部在蜂窝截面36(参照图8)中的面积。该情况下,在第一隔室32a以及第二隔室32b中的至少任一者形成上述蓄热部25即可。即,可以是在第二隔室32b完全没有形成蓄热部25的蓄热结构体。

[0112] 例如,如图8所示,可以由五边形的本垒型的第一隔室32a、和隔室截面形状与第一隔室32a不同的四边形的第二隔室32b的组合来构成蜂窝结构体31的隔室32,根据规定的配设基准来配置这两种隔室32a、32b。此处,图8是表示使用了蜂窝结构体31的蓄热结构体30a的蜂窝截面36的局部放大截面图,所述蜂窝结构体31具有区划形成上述的第一隔室32a以及第二隔室32b的组合的隔壁33。

[0113] 若进一步具体说明,则图8所示的蓄热结构体30a的蜂窝截面36配置为以一个正四边形的第二隔室32b为中心、在其周围组合了八个第一隔室32a。此处,表示蜂窝截面36中的全部第一隔室32a的合计开口面积相对于蜂窝截面36的比率的第一隔室总开口率的值设定为大于表示蜂窝截面36中的全部第二隔室32b的合计开口面积相对于蜂窝截面36的比率的第二隔室总开口率的值(条件A)。此处,由图8等可知,在蓄热结构体30a中,满足"第一隔室总开口率>第二隔室总开口率"的条件A。进一步,对于判定为隔室总开口率大的全部第一隔室32a,形成有蓄热部35(条件B)。

[0114] 即,蓄热结构体30a构成为同时满足上述条件A以及条件B。需要说明的是,对于第二隔室32b而言,关于是否形成蓄热部35,可以任意设定。因此,也可以针对如图8所示那样在第二隔室32b完全不具有蓄热部35的蓄热结构体30b,制成如图9所示那样根据规定的配设基准在一部分第二隔室32b设置蓄热部35而得的蓄热结构体30b。

[0115] 通过像蓄热结构体30a、30b这样组合隔室形状互不相同的第一隔室32a以及第二隔室32b,可以任意地调整蓄热部35相对于蜂窝截面36的截面积的面积比率,可以得到强度足够的蜂窝结构体31。进一步,通过任意地设定在隔室总开口率小的第二隔室32b侧所设置的蓄热部35,也能够对通过蓄热结构体30a、30b的内部的液体7的扩散性进行调整。

[0116] 进一步,如图10所示,由八边形的第一隔室42a、和隔室截面形状与第一隔室42a不同的四边形的第二隔室42b的组合来构成蜂窝结构体41的隔室42,根据规定的配设基准配置这两种隔室42a、42b,由此也可以构成另一例构成的蓄热结构体40a。此处,图10是表示使用了蜂窝结构体41的蓄热结构体40a的蜂窝截面46的局部放大截面图,所述蜂窝结构体41具有区划形成上述第一隔室42a以及第二隔室42b的组合的隔壁43。

[0117] 若进一步具体表示,则图10所示的蓄热结构体40a的蜂窝截面46配置为以一个正四边形的第二隔室42b为中心、在其周围组合了四个八边形的第一隔室42a。另外,由图10可知,第一隔室42a的第一隔室总开口率大于第二隔室42b的第二隔室总开口率。因此,满足上述条件A,并且,针对隔室总开口率大的全部第一隔室42a形成有蓄热部45(条件B)。

[0118] 进一步,对于第二隔室42b而言,关于是否设置蓄热部45,可以任意设定。因此,也可以针对如图10所示那样在第二隔室42b完全没有形成蓄热部45的蓄热结构体40a,制成如图11所示那样根据规定的配设基准在一部分第二隔室42b形成蓄热部45而得的蓄热结构体

40b。

[0119] 进一步,作为另一例构成的蓄热结构体50,如图12所示,由六边形的第一隔室52a、和隔室形状与第一隔室52a不同的三角形状的第二隔室52b的组合来构成蜂窝结构体51的隔室52,根据规定的配设基准配置这两种隔室52a、52b,由此也可以构成另一例构成的蓄热结构体50。此处,图12是表示使用了蜂窝结构体51的蓄热结构体50的蜂窝截面56的局部放大截面图,所述蜂窝结构体51具有区划形成上述第一隔室52a以及第二隔室52b的组合的隔壁53。蓄热结构体50根据规定的配设基准在一部分第二隔室52b设置有蓄热部55。

[0120] 如上所示,组合至少两种以上的隔室形状不同的隔室、并且确保了能够流通液体7的流路的结构就可以作为蓄热结构体使用。

[0121] 以下,对本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体的实施例进行说明,但本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体(蓄热结构体)并不限于这些实施例。

[0122] 实施例

[0123] 1.蜂窝结构体的制作

[0124] 调制以Si/SiC系陶瓷材料为主成分的坯土,通过挤出成型形成具有隔壁的蜂窝成形体,所述隔壁区划形成了多个隔室。之后,在规定的烧成温度且不活泼气体气氛下进行烧成,得到了实施例1~11以及比较例2~4的蜂窝结构体。需要说明的是,蜂窝成形体的形成以及蜂窝结构体的制造方法由于是周知的,因此省略详细的说明。另外,比较例1为使用了Si/SiC系陶瓷材料的以往的块状(Block Shape)的蓄热结构体,其不呈蜂窝结构。

[0125] 此处,通过变更安装于对坯土进行挤出成型的挤出成型机的口模的种类,可以形成蜂窝结构体的任意的隔室形状。此处,实施例1~6为具有四边形的隔室的蜂窝结构体(参照图3~7),实施例7、8、11为组合五边形的第一隔室以及四边形的第二隔室而构成的蜂窝结构体(图8、9),实施例9、10为组合八边形的第一隔室以及四边形的第二隔室而构建的蜂窝结构体(参照图10、11)。

[0126] 2. 蓄热部及封孔部的形成

[0127] 根据规定的配设基准将蓄热材料填充至由上述1分别得到的蜂窝结构体的隔室,进一步在一个端面以及另一个端面形成封孔部,由此设置了在隔室内部封入有蓄热材料的蓄热部。蓄热部以及封孔部的形成的详细内容已经进行了说明,因此此处省略详细的说明。 [0128] 此处,实施例1~3中改变了设置蓄热部的隔室的数量,亦即改变了隔室填充率。此处,实施例1中,相对于蜂窝截面中的全部隔室个数,在80%的隔室设置了蓄热部(隔室填充率=80%),实施例2使隔室填充率为75%,实施例3在全部隔室设置了蓄热部(隔室填充率=100%)。实施例4~6使隔室填充率为100%并且改变了蜂窝结构体的隔室密度、隔壁厚度。另外,在实施例1~6中,仅实施例5的封孔部的气孔率为48%,其它示例将气孔率设定为63%。

[0129] 实施例7具有五边形的第一隔室以及四边形的第二隔室(四边隔室),仅第一隔室设置蓄热部,在四边形的第二隔室未设置蓄热部(四边隔室的隔室填充率=0%);实施例8将四边隔室的隔室填充率设定为50%。进一步,实施例9具有八边形的第一隔室以及四边形的第二隔室(四边隔室),仅第一隔室设置蓄热部,在四边形的第二隔室未设置蓄热部(四边隔室的隔室填充率=0%);实施例10将四边隔室的隔室填充率设定为50%;实施例11与实施例8相同,具有四边隔室,将隔室填充率设定为50%,并且热传导率的值为11W/mK。

[0130] 另一方面,比较例2使用与实施例6同样的蜂窝结构体,并且使蓄热部的面积比率 为31.40%;比较例3使用与实施例1~3同样的蜂窝结构体,并且使蓄热部的面积比率小于 60%;以及比较例4是在实施例1中使封孔部的气孔率为35%而得到的。

[0131] 如上所述,通过改变蓄热部相对于隔室的隔室填充率,可以改变蓄热部在蜂窝截 面中的面积比率。将实施例1~11以及比较例1~4中的蓄热结构体的蜂窝结构体的隔壁厚 度、隔壁的热传导率、隔壁的气孔率、隔室密度、封孔部的气孔率、蜂窝的开口率以及蓄热部 面积比率汇总示于下述表1。需要说明的是,所得到的实施例1~11以及比较例1~4的蓄热 结构体的尺寸为直径35mm×长50mm的大致圆柱状。

[0132] 【表1】

[0133]

| | 爾金 換元奉 | 参考附围 | 隔壁厚度 | 隔壁的热传导率 | 福 他 光 举 | 隔室密度 | 卦孔率的 气孔率 | 棒窝的开 | 酵热 虫 由积比单 | 重复三次后 的发热量 (良好: 0.5kJ/L) 0.8kJ/L) | :次币 热量:5kJ/L~//L) | 次法本(政方: | 发热峰到达时间 (良好: 3008以下) | 综合评价 |
|-------|------------|--|------|---------|------------------|--------------------|-------------|-------|---------------------|--|----------------------|---------|--------------------------|------|
| | % | , | mm | W/mK | % | 隔室/cm ² | % | % | % | kJ/L | 平价 | sec | 评价 | |
| 实施例1 | 80 | 图3,4 | 0.10 | 4 | 63 | 62.0 | 63 | 84.60 | 89'29 | 0.61 | 良好 | 280 | 良好 | 良好 |
| 实施例2 | 75 | 图3,4 | 0.10 | 4 | 63 | 62.0 | 63 | 84.60 | 63.45 | 0.57 | 良好 | 200 | 良好 | 良好 |
| 实施例3 | 100 | 图5,6,7 | 0.10 | 4 | 63 | 62.0 | 63 | 84.60 | 84.60 | 92.0 | 良好 | 260 | 良好 | 良好 |
| 实施例4 | 100 | 图5,6,7 | 80.0 | 4 | 63 | 93.0 | 63 | 85.80 | 85.80 | 0.77 | 良好 | 260 | 良好 | 良好 |
| 实施例5 | 100 | 图5,6,7 | 90.0 | 4 | 63 | 140.0 | 63 | 85.60 | 85.60 | 0.77 | 良好 | 260 | 良好 | 良好 |
| 实施例6 | 100 | 图5,6,7 | 0.31 | 4 | 63 | 46.5 | 48 | 62.80 | 62.80 | 0.57 | 良好 | 220 | 良好 | 良好 |
| 实施例7 | .0 | 8 54 | 0.23 | 4 | 63 | 21.1 | 63 | 79.40 | 00.09 | 0.54 | 良好 | 160 | 良好 | 良好 |
| 实施例8 | 50* | 6 H | 0.23 | 4 | 63 | 21.1 | 63 | 79.40 | 70.00 | 6.63 | 良好 | 180 | 良好 | 良好 |
| 实施例9 | ,0 | 图10 | 0.20 | 4 | 63 | 46.5 | 63 | 74.20 | 61.00 | 0.55 | 良好 | 180 | 良好 | 良好 |
| 实施例10 | 50* | 图11 | 0.20 | 4 | 63 | 46.5 | 63 | 74.20 | 77.00 | 69.0 | 良好 | 190 | 良好 | 良好 |
| 实施例11 | ,0S | 图9 | 0.23 | 11 | 63 | 21.1 | 63 | 79.40 | 70.00 | 08.0 | 良好 | 140 | 良好 | 良好 |
| 比較例1 | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | 0.90 | *** | 009 | 莱 | 瀬 |
| 比较例2 | 1 | - | 0.31 | 4 | 60 | 46.5 | 35 | 62.80 | 31.40 | 0.28 | 凝 | 250 | 良好 | 英 |
| 比較例3 | 99 | 1 | 0.10 | 4 | 60 | 62.0 | 63 | 84.60 | 54.99 | 0.49 | æĄ | 200 | 良好 | 凝 |
| 比较例4 | 80 | - | 0.10 | 4 | 99 | 62.0 | 35 | 84.60 | 89.79 | 0.40 | 凝 | 200 | 凝 | 凝 |
| ** | 4 5 m 4 88 | 本本打印 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | ا | | | | | | | | | | | |

"表示相对于四边隔室的填充率。

[0134] 3. 蓄热结构体的评价

[0135] 构建了如图13所示的实验装置60,对由上述1以及2制作的实施例1~11以及比较例1~4的蓄热结构体进行了评价。此处,在图13中,关于与已说明的蓄热系统(图1以及图2)相同的构成赋予相同的符号,并省略详细的说明。在实验装置60中,测量发热量以及发热峰到达时间的实施例1~11以及比较例1~4的测定试料S以分别收纳在反应容器10的内部的状态被组装。需要说明的是,对于测定试料S,在多个部位安装有热电偶62,从而可以分别测量蓄热过程以及放热过程中的各部位的温度。

[0136] 4.发热量的评价

[0137] 4.1发热量的测量的准备

[0138] 首先,使第一阀门64为闭合状态、使第二阀门65为打开状态。然后,使加热器61运转,操作空气气瓶63,以0.02MPa的压力流通干燥空气66,开始对收纳于反应容器10内的测定试料S(本发明的蓄热结构体)进行加热。加热器61的热慢慢传递至测定试料S,测定试料S的温度上升。其结果,测定试料S中含有的水变成气体11(水蒸气)并通过排出管14而被放出到反应容器10的外部。之后,使第一阀门64维持闭合状态、使第二阀门65维持打开状态,持续流通干燥空气66,在该状态下停止加热器61的运转。由此,将测定试料S冷却至常温(蓄热过程)。

[0139] 4.2发热量的测量

[0140] 如上所述,对于停止了加热器61的运转而冷却至常温的测定试料S,使第二阀门65为闭合状态,另一方面,使第一阀门64为打开状态。在该状态下,操作空气气瓶63,以0.02MPa的压力使干燥空气66流向储液罐3。由此,包含液体7(水)以及干燥空气66的饱和水蒸气67从储液罐3被送至反应容器10。此时,干燥空气66的温度设定为25℃。饱和水蒸气67在反应容器10内的测定试料S的内部扩散。由此,测定试料S(蓄热结构体)和饱和水蒸气67中的液体7发生接触,通过与填充于蜂窝结构体的蓄热材料的化学反应产生热(放热过程)。此时,对于发热量,基于利用在测定试料S的多个部位所安装的热电偶62所测量的温度的平均值(平均温度)、和蜂窝结构体以及填充于该蜂窝结构体的蓄热材料各自的热容量,进行计算。具体而言,利用下述的算式求出。

[0141] <算式>

[0142] 发热量=热电偶的平均温度×(蜂窝结构体的热容量+蓄热材料的热容量)

[0143] 求出了重复进行三次上述4.1以及4.2中的蓄热过程以及放热过程后的蓄热结构体(测定试料S)的发热量。将其结果示于表1。此处,发热量的值为0.5kJ/L以上且0.8kJ/L以下的情况为"良好"、发热量的值不在上述范围的情况为"差"。

[0144] 5. 发热峰到达时间的测量

[0145] 在使用了图13所示的实验装置60的上述发热量的测量中,利用安装于多个部位的热电偶62对开始供给包含液体7的饱和水蒸气67后的测定试料S的温度变化进行测量。此时,对从饱和水蒸气67的供给开始至到达最高温度为止的时间(发热峰到达时间)进行测量。将测量结果示于表1。此处,发热峰到达时间为300s以下的情况为"良好"、超过300s的情况为"差"。

[0146] 6.评价

[0147] 6.1重复三次后的发热量的评价

[0148] 如表1所示,实施例1~11中,重复三次后的发热量的值均处于0.5kJ/L~0.8kJ/L的范围,显示出了良好的结果。即,确认到具有蓄热过程以及放热过程的重复耐久性。与此相对,在隔室不具有蓄热部的比较例2显示重复三次后的发热量明显低(0.28kJ/L),进一步确认到蓄热部面积比率低的比较例3以及封孔部的气孔率低的比较例4的重复三次后的发热量均低于基准范围。因此,确认了需要使蓄热部面积比率为60%以上、并且以高气孔率(48%以上)形成封孔部。

[0149] 6.2发热峰到达时间的评价

[0150] 由发热峰到达时间的测量确认到,实施例1~11均在300s以内到达最高温度,特别是具有互为不同的隔室形状的实施例7~10均示出了200s以下的好结果。即,确认到如本发明的蓄热结构体那样具备具有区划形成隔室的隔壁的蜂窝结构体、和填充于隔室的蓄热部的方案是有效的。另外,如实施例1以及实施例2、实施例7以及实施例8、或者实施例9以及实施例10所示,确认到隔室填充率低、亦即在蜂窝截面未填充蓄热部的隔室多的情况下,发热峰到达时间变短。由此表明,隔室填充率低者,液体的扩散性良好。该倾向在上述6.1的发热量的评价中也显示出同样的结果。

[0151] 另一方面,在不具有本发明方案的、由以往的陶瓷材料形成的块状的蓄热结构体的情况下(比较例1),显示出发热峰到达时间显著变长。进一步,如比较例4所示,封孔部的气孔率低的情况下(35%),同样显示出发热峰到达时间变长的结果。由此确认到隔室的有无以及封孔部的气孔率非常有助于液体的扩散性、换而言之蓄热结构体的响应性。

[0152] 7.综合评价

[0153] 对于上述6.1以及6.2的各评价结果,双方均为"良好"的情况在综合评价中标记为"良好",至少任一者为"差"的情况在综合评价中标记为"差"。由此确认到实施例1~11作为蓄热结构体在实用方面具有充分的性能。

[0154] 工业实用性

[0155] 本发明的多孔质蜂窝蓄热结构体可用于搭载在汽车等的蓄热系统,该蓄热系统对废气的热进行回收并储藏,将所储备的热用于下一次引擎启动时的催化剂活化。

[0156] 符号说明

[0157] 1,1a,30a,30b,40a,40b,50:蓄热结构体(多孔质蜂窝蓄热结构体)、2:蓄热系统、3:储液罐、4:蓄热体、5:液体注入机构部、6:液体回收机构部、7:液体(反应介质、水)、8:储液空间、9:收纳空间、10:反应容器、11:气体、12:液体流通管、13:注入阀门、14:排出管、15:冷却回收部、20,31,41,51:蜂窝结构体、21a:一个端面、21b:另一个端面、22,32,42,52:隔室、23,33,43,53:隔壁、24:蓄热材料、25,35,45,55:蓄热部、26,36,46,56:蜂窝截面、27:封孔部、32a,42a,52a:第一隔室、32b,42b,52b:第二隔室、60:实验装置、61:加热器、62:热电偶、63:空气气瓶、64:第一阀门、65:第二阀门、66:干燥空气、67:饱和水蒸气、HT:热、R:单位区域、S:测定试料。

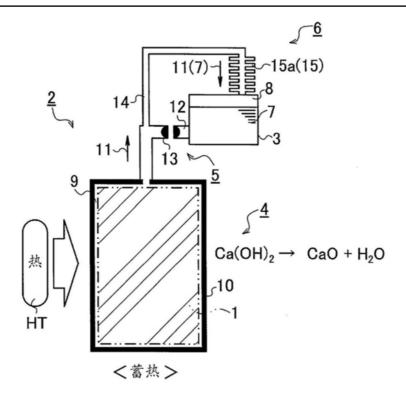


图1

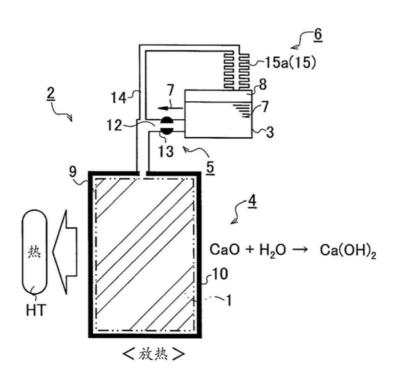


图2

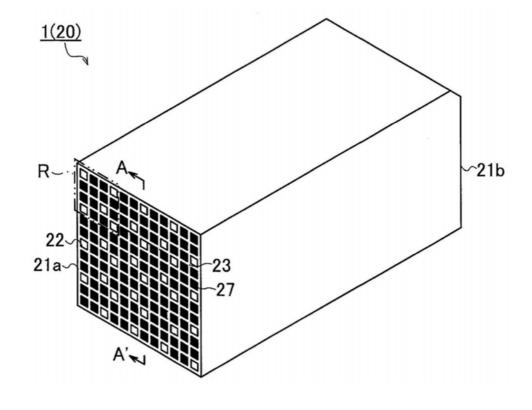


图3

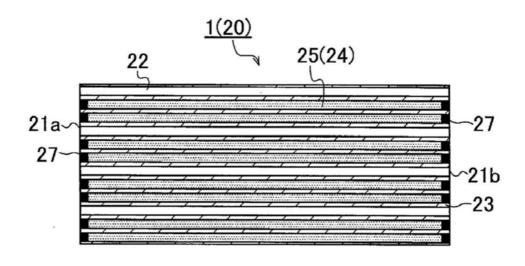
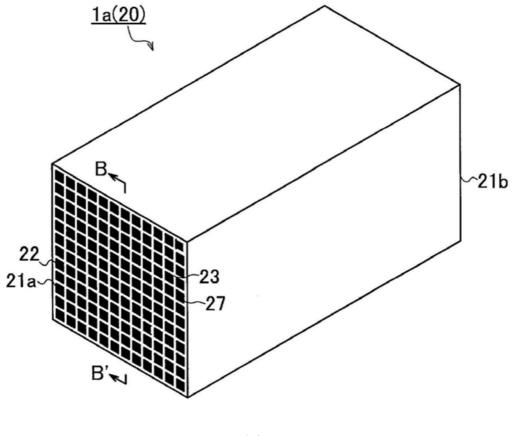


图4





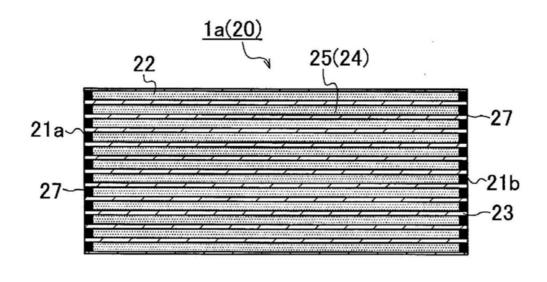


图6

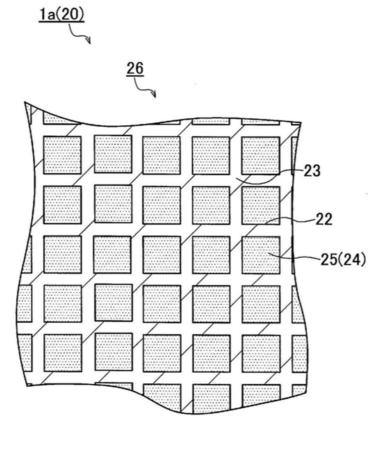


图7

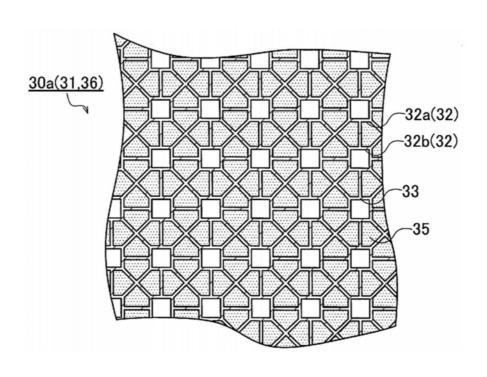


图8

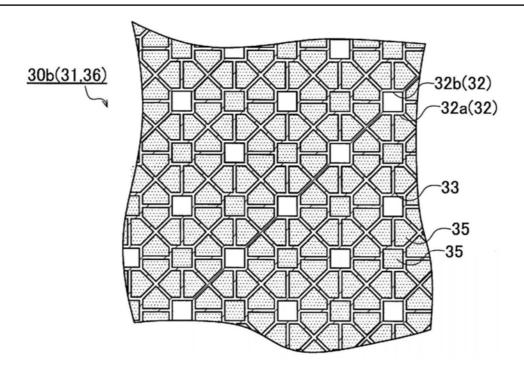


图9

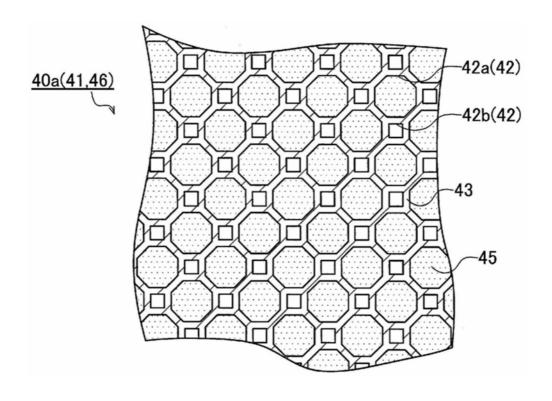


图10

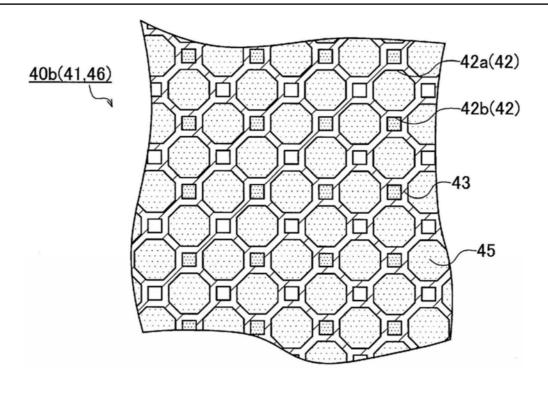


图11

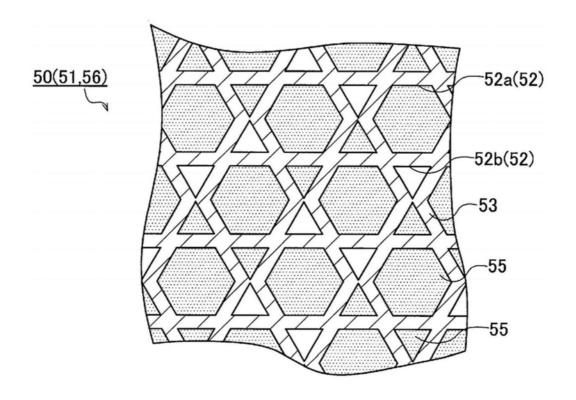


图12

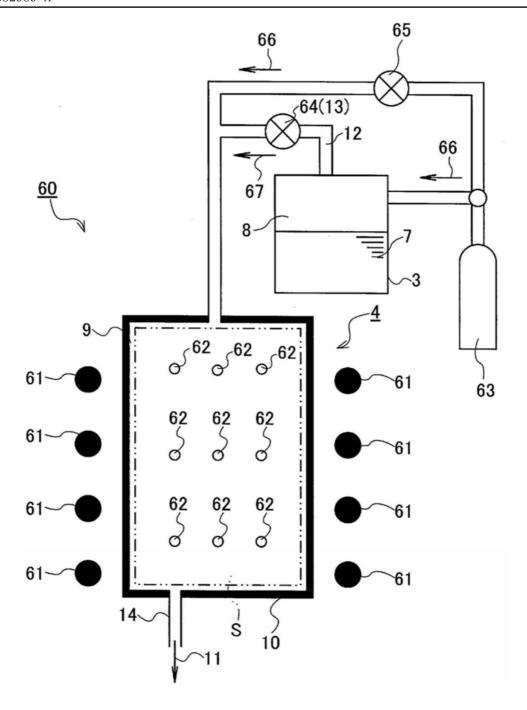


图13