



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107735172 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(21)申请号 201680040121.6

帕斯卡尔·戴尔-加洛

(22)申请日 2016.07.04

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

(30)优先权数据

有限公司 11205

1556556 2015.07.10 FR

代理人 杨文娟 臧建明

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.01.05

B01J 19/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2016/051688 2016.07.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/009538 FR 2017.01.19

(71)申请人 乔治洛德方法研究和开发液化空气

有限公司

地址 法国巴黎

(72)发明人 拉斐尔·福尔 索伦尼·瓦伦汀

马蒂厄·弗兰 奥利维尔·迪贝

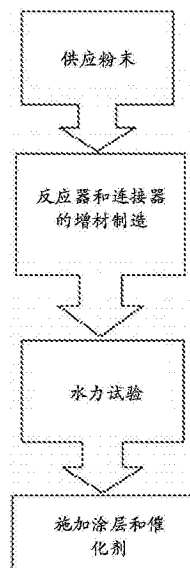
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

## (54)发明名称

包括彼此之间具有薄壁的通道热交换器和/或热交换器-反应器

## (57)摘要

本发明涉及一种热交换器-反应器或热交换器,包括至少三级,在每一级上具有促进热量交换的至少一个毫米级通道区域、以及位于该毫米级通道区域的上游和/或下游的至少一个分配区域。本发明的特征在于:所述热交换器-反应器或热交换器是在不同级之间没有组装界面的部件;并且该毫米级通道区域的通道由厚度小于3mm的壁隔开。



1. 一种交换器-反应器,包括至少3级,在每一级上具有促进热量交换的至少一个毫米级通道区域、以及位于该毫米级通道区域的上游和/或下游的至少一个分配区域,其特征在于:

-所述交换器-反应器或交换器是在不同级之间没有组装界面的部件,并且

-该毫米级通道区域的通道由厚度小于3mm的壁隔开;

并且所述交换器-反应器是催化交换器-反应器并且包括:

-至少一个第一级,该至少一个第一级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使气态流在至少高于700℃的温度下循环,从而使得该第一级供应催化反应所必需热量的一部分;

-至少一个第二级,该至少一个第二级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使气态流反应物在覆盖有催化剂的这些毫米级通道的长度方向上循环,以便致使该气态流进行反应;

-至少一个第三级,该至少一个第三级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使在第二板上产生的气态流循环,从而使得该第三级供应催化反应所必需热量的一部分;

在该第二级和该第三级上具有系统,使得所产生的气态流能够从该第二级循环到该第三级。

2. 如权利要求1所述的交换器-反应器,其特征在于,该毫米级通道区域的通道由厚度小于2mm、优选地小于1.5mm的壁隔开。

3. 如权利要求1和2中任一项所述的交换器-反应器,其特征在于,这些毫米级通道的截面是圆形的。

4. 增材制造方法用于制造如权利要求1至3之一所述的交换器-反应器的用途。

5. 如权利要求4所述的用途,其特征在于,该增材制造方法使用至少一种微米级金属粉末作为基材。

6. 如权利要求4和5中任一项所述的用途,其特征在于,该增材制造方法用于制造该交换器-反应器的连接器。

7. 如权利要求4至6之一所述的用途,其特征在于,该增材制造方法使用至少一个激光器作为能量源。

8. 一种使用如权利要求1至3之一所述的催化反应器来生产合成气的方法。

## 包括彼此之间具有薄壁的通道的热交换器和/或热交换器-反应器

[0001] 本发明涉及交换器-反应器、交换器及其制造方法。

[0002] 更确切地说,本发明涉及在工业过程中使用的毫米级结构交换器-反应器和交换器,这些工业过程要求这种设备在以下条件下运行:

[0003] (i) -高温/高压对,

[0004] (ii) -最小压降以及

[0005] (iii) -使工艺得到加强的条件,例如使用用于产生合成气的催化交换器-反应器、或使用用于对在氧燃烧过程背景下使用的氧进行预热的紧凑型板式热交换器。

[0006] 毫米级结构反应器-交换器是在其中通过通道的几何结构而加强物质和热量的交换的化学反应器,这些通道的特征尺寸(如水力直径)是毫米的量级。构成这些毫米级结构反应器-交换器的几何结构的通道通常被蚀刻到板上,这些板彼此组装在一起,并且每个板构成该设备的一个级。构成同一块板的多个通道通常彼此连接,并且安排有通路,以便允许所采用的流体(气相的或液相的)从一块板转移到另一块板。

[0007] 通过分配器或分配区域向毫米级结构反应器-交换器提供反应物,分配器或分配区域的作用之一是确保反应物均匀分配到所有通道。由收集器收集在毫米级结构反应器-交换器中进行的反应的产物,该收集器允许从设备中运出产物。

[0008] 下文中,将应用以下定义:

[0009] (i) -“级”:定位在同一水平上并发生化学反应或热量交换的通道的集合,

[0010] (ii) -“壁”:将安排在同一级上的两个连续通道隔开的分隔件,

[0011] (iii) -“分配器”或“分配区域”:连接至一组通道并安排在同一级上的容积,并且从反应器-交换器外部输送的反应物在该容积中朝向一组通道循环以及

[0012] (iv) -“收集器”:连接至一组通道并安排在同一级上的容积,并且从这组通道运送的反应产物在该容积中朝向反应器-交换器外部循环。

[0013] 构成反应器-交换器的通道中的一些通道可以填充有固体型材(例如泡沫)以改善交换,和/或填充有呈固体形式或呈沉积物形式的催化剂以覆盖通道的壁和可以填充该通道的元件的壁(如泡沫的壁)。

[0014] 类似于毫米级结构反应器-交换器,毫米级结构交换器是一种特性类似于毫米级结构反应器-交换器的交换器,并且其中再次存在上文中限定的元件,例如,(i)“级”、(ii)“壁”、(iii)“分配器”或“分配区域”、和(iv)“收集器”。这些毫米级结构换热器的通道同样可以填充有诸如泡沫等固体形式,以便改善热量交换。这种设备的热整合可以是大范围优化的主题,使得可能凭借流体在数个级上的空间分布并且使用数个分配器和收集器来优化在不同温度下循环穿过该设备的流体之间的热量交换。例如,提出的用于在玻璃炉中对氧预热的毫米级结构交换器是由安排在不同级上的多个毫米级通路构成、并且是使用彼此连接的通路而形成。可以通过一个或多个分配器为通道供应例如温度在大约700℃至950℃之间的热流体。经冷却和加热的流体由一个或多个收集器输送到设备外部。

[0015] 为了在目标工业过程中充分利用毫米级结构反应器-交换器或毫米级结构交换

器,这种装备需要具有以下特性:

[0016] -它需要能够以较高的“压力×温度”的乘积运行,通常是大于或等于大约 $12 \cdot 10^8 \text{Pa} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $12000 \text{巴} \cdot ^\circ\text{C}$ ),对应于温度大于或等于 $600^\circ\text{C}$ 、并且压力大于 $20 \cdot 10^5 \text{Pa}$  (20巴);

[0017] -它们需要的特征在于表面积与体积之比小于或等于大约 $40000 \text{m}^2/\text{m}^3$ 、并且大于或等于大约 $700 \text{m}^2/\text{m}^3$ ,以便允许在壁处出现现象、尤其热传递的增强;并且

[0018] -它们需要允许在热流体与冷流体之间具有非常低的趋近温度,即,低于 $10^\circ\text{C}$ 、通常低于 $5^\circ\text{C}$ 、并且更优选地低于 $2^\circ\text{C}$ 。

[0019] 一些装备制造商提供毫米级结构反应器-交换器和交换器。设备中的大部分零件是由通过喷雾蚀刻获得的通道组成的板构成的。这种制造方法使得形成通道,这些通道的截面形状接近半圆形,并且由于机加工工艺本身的原因,这些通道的尺寸是近似的、并且从一个制造批次到另一个制造批次不是可严格重复的。具体地说,在蚀刻操作过程中,使用的浴液从板上除去的金属颗粒所污染,并且尽管将该浴再生,但是由于操作成本的原因,当制造大量生产的板时不可能维持相同的效率。在下文中,“半圆形截面”将理解为是指通道的截面,该通道的特性遭受上文中描述的由制造方法(如化学蚀刻和模压)引起的尺寸限制。

[0020] 尽管从经济的观点来看,这种通道制造方法并不具有吸引力,但是可以想到通过传统机加工方法来制造构成板的通道。在这种情况下,这些通道的截面不会是半圆形的,而将是矩形的,于是这些通道被称为具有“矩形截面”。

[0021] 类似地,这些制造方法也可以用于制造分配区域或收集器,从而赋予它们与通道类似的几何优先级,例如:

[0022] (i)-在通过化学蚀刻或模压进行制造并且尺寸从一个制造批次到另一个制造批次是不可重复的情况下,在通道的底部与其壁之间形成倒圆,或者可替代地

[0023] (ii)-在使用传统机加工方法进行制造的情况下形成直角。

[0024] 由此获得的由半圆形截面或具有直角的截面的通道构成的板通常通过扩散粘结或通过扩散钎焊而彼此组装。

[0025] 这些半圆形或矩形截面设备的尺寸是基于应用ASME(美国机械工程师学会)第VIII部分第1分册附录13.9,其结合了由蚀刻板构成的毫米级结构交换器和/或反应器-交换器的机械设计。图1中表明了为了获得所期望的机械完整性而有待限定的值。在图1中,H表示机加工深度(mm),h表示机加工宽度(mm),t1表示侧边距,t2表示通道底部厚度(mm),t3表示通道之间的壁的厚度(mm)。分配区域和收集器的尺寸是通过有限元计算来确定的,因为ASME规范不提供这些区域的分析尺寸标注。

[0026] 一旦尺寸已经确立,由这种方法限定的设计的法规验证要求进行根据ASME UG 101的爆裂试验。例如,对于在25巴下并且在 $900^\circ\text{C}$ 下运行的通过扩散钎焊组装并由因科镍合金(HR 120)制成的反应器-交换器所预期的爆裂值是在环境温度下3500巴的量级上。这是高度不利的,因为这个试验要求反应器是设计过度的以便符合爆裂试验,因此反应器由于通道壁厚度的增加而失去了紧凑性以及在热传递方面的效率。

[0027] 目前,这些毫米级结构反应器-交换器和/或交换器的制造是根据在图2中描述的七个步骤进行的。在这些步骤中,四个步骤是关键,因为它们可能导致不合规问题,其唯一可能的结果是交换器或反应器-交换器报废、或者即便在制造这种装备的生产线上足够早地检测到这种不合规的情况,构成该压力装备的板也会报废。

[0028] 这四个步骤是：

[0029] -化学蚀刻出通道，

[0030] -通过扩散钎焊或扩散粘结来组装蚀刻板，

[0031] -对连接头进行焊接，焊接的管在这些连接头上将流体供应到分配区域和收集器上或移除，并且最后，

[0032] -在反应器-交换器或交换器的使用引起可能使装备的表面抛光劣化的现象的情况下，进行施加保护性涂层和/或催化剂层的操作。

[0033] 无论用于制造毫米级结构交换器或交换器-反应器的加工方法如何，所获得的通道在化学蚀刻的情况下(图3)具有半圆形截面并由两个直角构成、或者在传统机加工的情况下具有矩形截面并由四个直角构成。这种多角对于获得在整个截面上都是均匀的保护涂层是不利的。这是因为几何不连续的现象(如拐角)增加了产生不均匀沉积物的可能性，这将不可避免地导致基体的表面抛光劣化的现象的开始，该表面抛光本是旨在避免例如像腐蚀、渗碳或渗氮的现象。通过化学蚀刻或传统机加工技术获得的有角通道截面不能使这种组件的机械完整性得到优化。具体地，用于对这些截面的尺寸进行设计以便承受压力的计算具有增加通道的壁厚度和底部厚度的效果，因此该装备失去了其紧凑性，并且在热传递方面也失去了效率。

[0034] 此外，化学蚀刻强加了几何形状方面的限制，使得不可能具有高度大于或等于宽度的通道，这导致了表面积/体积比的限制，从而导致了优化限制。

[0035] 使用扩散粘结组装蚀刻板是通过以下方式获得的：在由蚀刻板的堆叠构成的基体上，在高温下施加由压力机施加的高单轴应力(典型地2MPa至5MPa的量级)，其保持时间持续数小时。这种技术的使用与小尺寸装备项(例如像体积包含在400mm×600mm内的装备)的制造相兼容。在这些尺寸之上，为了维持恒定应力必须施加的力变得太大而不能通过高温压力机来施加。

[0036] 某些使用扩散粘结工艺的制造商通过使用所谓的自组装的组件来克服实现高应力的困难。这种技术不能有效地控制施加在装备上的应力，并且可能导致通道被压碎。

[0037] 使用扩散钎焊组装蚀刻板是通过以下方式获得的：在由蚀刻板构成的基体上，在高温下施加由压力机或自组装装备施加的低单轴应力(典型地0.2MPa的量级)，其保持时间持续数小时。在各板之间，使用工业应用方法施加钎焊填充金属，这些方法不能允许保证对这种应用进行完美控制。这种填充金属在钎焊操作期间旨在扩散到基体内以便在板之间形成机械连接。

[0038] 另外，在装备制造时的温度保持期间，钎焊金属的扩散不能被控制，这可能导致钎焊接头不连续，并因此具有损坏装备的机械完整性的效果。举例来说，根据扩散和钎焊方法制造并由所生产的HR 120制成的根据ASME第VIII部分第1分册附录13.9设计的装备已经不能在爆裂试验过程中承受施加 $840 \cdot 10^5 \text{Pa}$  (840巴)的压力。为了克服这种劣化，分配区域的壁厚度和几何结构被适配，以便增加各板之间的接触面积。这具有限制表面积/体积比、增加压降、以及引起装备通道中的不良分配的效果。

[0039] 另外，用于这种类型的钎焊装备的设计的ASME规范第VIII部分第1分册附录13.9不允许使用扩散钎焊技术用于使用含有致命性气体(例如一氧化碳)的流体的装备。因此，通过扩散钎焊组装的装备不能够用于生产合成气。

[0040] 通过扩散钎焊制造的装备最终由蚀刻板堆叠制成,在这些蚀刻板之间安排了钎焊接头。因此,在这种装备的面上进行的各种焊接操作在大多数情况下导致了在受焊接操作影响的热影响区域中钎焊接头的破坏。这种现象沿着钎焊接头扩展并在大多数情况下导致组件分开。为了减轻这个问题,有时候提出在组装钎焊基体时添加厚的增强板,以便提供用于焊接没有钎焊接头的连接器的框架状支撑件。

[0041] 从工艺强化的观点来看,蚀刻板彼此组装的事实意味着该装备需要用二维方式进行设计,这由于这种类型的装备的强制设计限制了换热器或反应器-换热器内的热优化,从而将其自身局限为流体分配的分级方式。

[0042] 从生态制造的观点来看,由于所有这些制造步骤都是由不同的行业来执行的,所以通常由位于不同地理位置的不同分包商来执行。这导致了很长的生产延迟和大量的部件运输。

[0043] 本发明提出了克服与现今制造方法相关联的缺点。

[0044] 本发明的解决方案是一种换热器-反应器,该换热器-反应器包括至少3级,在每一级上具有促进热量交换的至少一个毫米级通道区域、以及位于该毫米级通道区域的上游和/或下游的至少一个分配区域,其特征在于:

[0045] -所述换热器-反应器或换热器是在不同级之间没有组装界面的部件,并且

[0046] -该毫米级通道区域的通道由厚度小于3mm的壁隔开。

[0047] 毫米级通道指的是水力直径为毫米量级(换言之,小于1cm)的通道。优选地,在当前情况下,毫米级通道将具有0.3mm至4mm之间的水力直径(被限定为4倍的通路截面与湿周的比率)、并且将具有10mm至1000mm之间的长度。

[0048] 视情况而定,根据本发明的换热器-反应器或换热器可以表现出以下特征中的一项或多项:

[0049] -该毫米级通道区域的通道由厚度小于2mm、优选地小于1.5mm的壁隔开;

[0050] -这些毫米级通道的截面是圆形的;

[0051] -所述换热器-反应器是催化换热器-反应器并且包括:

[0052] -至少一个第一级,该至少一个第一级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使气态流在至少高于700°C的温度下循环,从而使得该第一级供应催化反应所必需热量的一部分;

[0053] -至少一个第二级,该至少一个第二级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使气态流反应物在覆盖有催化剂的这些毫米级通道的长度方向上循环,以便致使该气态流进行反应;

[0054] -至少一个第三级,该至少一个第三级包括至少一个分配区域和至少一个毫米级通道区域、用于使在第二板上产生的气态流循环,从而使得该第三级供应催化反应所必需热量的一部分;

[0055] 在该第二级和该第三级上具有系统,使得所产生的气态流能够从该第二级循环到该第三级。

[0056] 本发明的另一个主题是增材制造方法用于制造根据本发明的换热器-反应器或换热器的用途。

[0057] 作为优选,该增材制造方法使用:

[0058] -至少一种微米级金属粉末作为基材,和/或

[0059] -至少一个激光器作为能量源。

[0060] 具体地,该增材制造方法可以采用微米级金属粉末,通过一个或多个激光器将这些微米级金属粉末熔化以制造复杂的三维形状的成品。根据所期望形状的精确度和所期望的沉积速率,逐层构建该产品,这些层具有50 $\mu$ m的量级。待熔化的金属可以作为粉末床或通过喷雾嘴来供应。用于局部熔化粉末的激光器是YAG激光器、纤维激光器或CO<sub>2</sub>激光器,并且在惰性气体(氩气、氦气等)下进行粉末的熔化。本发明不限于单一的增材制造技术,而是适用于所有已知技术。

[0061] 与传统的机加工或化学蚀刻技术不同的是,该增材制造方法有可能形成具有圆柱形截面的通道(图4),这些通道提供以下优点:

[0062] (i)-更好的承受压力的能力,从而使通道壁厚度显著减小,并且

[0063] (ii)-允许使用不需要执行爆裂试验的压力装备设计规则来证明设计的有效性,如ASME规范第VIII第1分册附录13.9所要求的。

[0064] 具体地,通过增材制造生产的、使得有可能形成具有圆柱形截面通道的换热器或反应器-交换器的设计依赖于“常用”压力装备设计规则,其适用于构成毫米级结构反应器-换热器或交换器的具有圆柱形截面的通道、分配器和收集器的尺寸标注。

[0065] 举例来说,根据ASME(美国机械工程师学会)第VIII部分第1分册附录13.9设定尺寸的、由镍合金(HR 120)制成的换热器-反应器的具有矩形截面的直通道的壁的大小(图1中的值t<sub>3</sub>)是1.2mm。通过使用具有圆柱形截面的通道,通过ASME第VIII部分第1分册计算的此壁厚度值则仅为0.3mm,表示承受该压力所需的壁厚度减少了四倍。

[0066] 与这种节省相关联的材料量减少使得可能(i)考虑到实现目标生产能力所需的通道数目较少并因而占用较少空间,因此在相同的生产能力下减小设备的整体尺寸,或者(ii)在保持设备的整体尺寸的同时增加设备的生产能力,从而允许包括更多的通道并因而处理更大的反应物通量。

[0067] 例如,通过增材制造提供的通道形状改变所允许的壁厚度减小可能使得在提供的制氢能力与通过化学机加工板组装制造的换热器-反应器相同时换热器-反应器的总体积减小30%。

[0068] 另外,在高镍含量的贵金属合金制造的毫米级结构换热器-反应器或交换器的情况下,所需的材料的减少倾向于对环境有益的生态设计而同时减少原材料的成本。

[0069] 增材制造技术最终可能获得所谓的“固体”产品,与组装技术(如扩散钎焊或扩散粘结)不同,这些产品在各蚀刻板之间没有组装界面。这种特性有助于通过构造来消除弱点线的存在并由此通过消除潜在的失效源来改善设备的机械整体性。

[0070] 通过增材制造并消除扩散钎焊或扩散粘结界面而获得固体部件使得可能考虑许多设计可能性,而限于被设计为限制可能的组装缺陷(如在钎焊接头或扩散粘结界面中的不连续)的壁的几何结构。

[0071] 增材制造使得可以形成使用不可被传统制造方法设想的形状,并且因此毫米级结构换热器-反应器或交换器的连接器的制造可以与设备本体的制造一起连续地进行。这使得可以不必进行将连接器焊接到本体上的操作,从而可以消除对装备的结构完整性的损害源。

[0072] 使用增材制造来控制通道的几何形状允许形成具有圆形截面的通道,除了该形状带来的良好的压力完整性之外,还使其可以具有对于沿着通道的整个长度都是均匀的保护涂层和催化涂层的沉积而言最佳的通道形状。

[0073] 通过使用这种增材制造技术,还可以通过减少制造步骤的数目而允许在生产率方面有所增益。具体地,使用增材制造形成反应器的步骤从七个步骤减到四个步骤(图5)。对于可能导致整个设备或构成反应器的板报废的关键步骤在使用通过组装化学蚀刻板的常规制造技术时为四个,通过采用增材制造则减到两个。因此,仅有的要保留的步骤是增材制造步骤以及施加涂层和催化剂的步骤。

[0074] 举例来说,根据本发明的反应器-交换器可以用于生产合成气。此外,根据本发明的交换器可以用于氧燃烧过程而用于对氧进行预热。

[0075] 在氢气产量小于 $5\text{Nm}^3/\text{h}$ 的情况下,考虑具有以下尺寸性质的交换器-反应器的实例:

[0076] -镍基材料(因科镍合金601-625-617-690)

[0077] -用于“反应物”通道和“返回”通道的直径2mm的通道

[0078] -用于“供热”通道的直径1mm的通道

[0079] -壁厚度0.4mm

[0080] -通道的有效长度288mm

[0081] -“反应物”通道的数目432

[0082] -“返回”通道的数目216

[0083] -“供热”通道的数目918

[0084] -交换器-反应器的宽度66mm

[0085] -交换器-反应器的整体长度350mm

[0086] -交换器-反应器的高度95mm

[0087] -“反应物”通道和“返回”通道被涂覆以保护免受腐蚀

[0088] -“反应物”通道用催化剂涂覆

[0089] 来自以下输入条件:

		反应物气体	热传递流体
流速	$\text{Nm}^3/\text{h}$	7.70	43
温度	$^{\circ}\text{C}$	519.22	822.18
压力	巴	11	11
[0090]	组成	$\text{CH}_4$	0
		$\text{H}_2\text{O}$	0
		$\text{CO}_2$	0
		$\text{H}_2$	0
		$\text{CO}$	0
		$\text{N}_2$	1
			0.0000

[0091] 上述装备允许实现以下性能：

		产生的气体	烟道气
流速	Nm <sup>3</sup> /h	10.24	43
温度	°C	<b>585.15</b>	<b>610.8</b>
压力	巴	11	11
[0092] 组成 (摩尔基 础)	CH <sub>4</sub>	0.02	0
	H <sub>2</sub> O	0.31	0
	CO <sub>2</sub>	0.06	0
	H <sub>2</sub>	0.51	0
	CO	0.1	0
	N <sub>2</sub>	0.0000	1
	压降	毫巴	<b>1.05</b>

[0093] 对于展现出与实例的特性相同并根据化学机加工和通过钎焊或通过扩散焊接进行组装的常规技术制造的等效部件,尤其被机械强度约束强加的部件尺寸将是350mm×126mm×84mm。与使用常规制造方法生产的等效换热器-反应器相比,通过增材制造生产的部件的总体积因而显著减小。

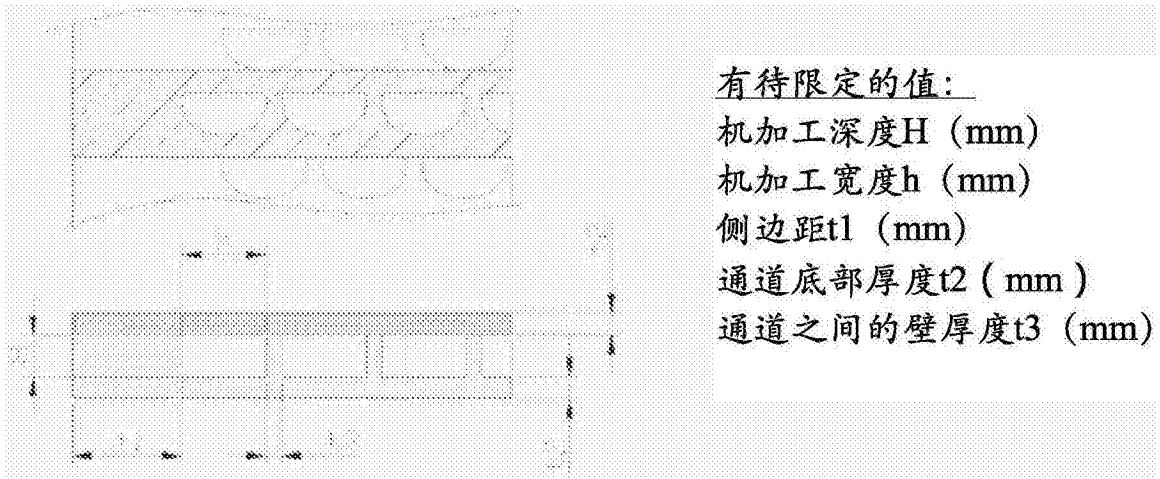


图1



图2

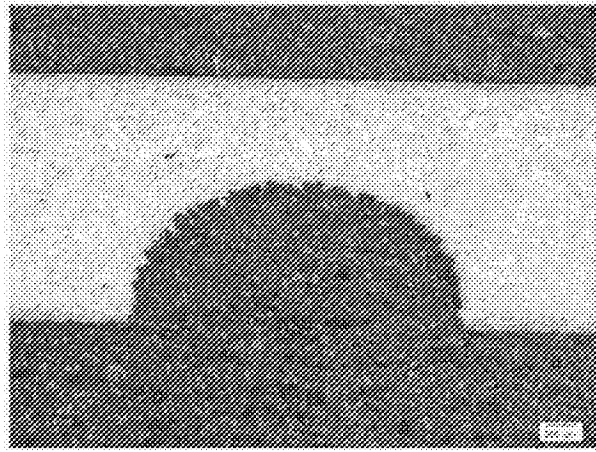


图3

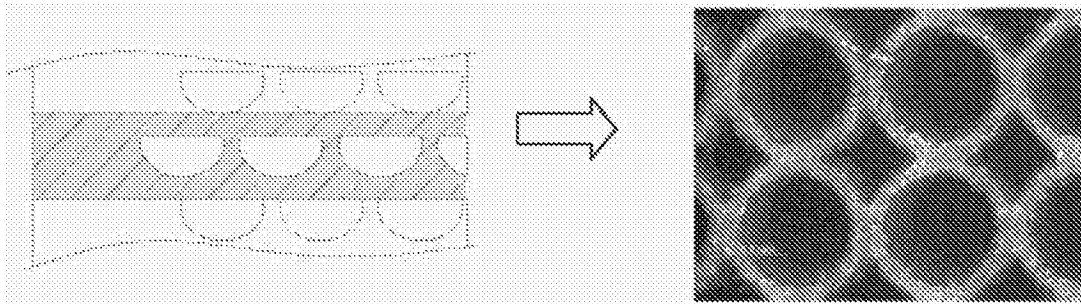


图4

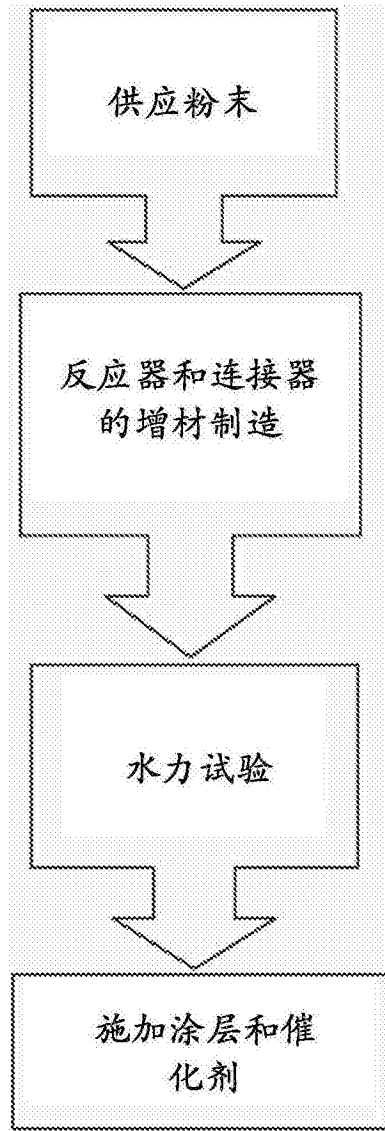


图5